

Universidad de Guadalajara
CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOSISTEMAS MAGNETOLUMINISCENTES DOPADOS
CON EUROPIO Y ERBIO”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS CON
ORIENTACIÓN EN NANOCIENCIAS.

PRESENTA

M. en C. Karely Chamé Fernández.

Director: Dr. Celso Velásquez Ordóñez.

Ameca, Jal. Marzo 2018.



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES

Departamento de Ciencias Naturales y Exactas

Ameca, Jalisco a 02 de Marzo del 2018

**Junta Académica del Programa
Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas
del Centro Universitario de los Valles**

Presente:

En mi carácter de Director del trabajo recepcional titulado: **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOSISTEMAS MAGNETOLUMINISCENTES DOPADOS CON EUROPIO Y ERBIO**", que presenta la **Mtra. Karely Chamé Fernández** con código **215323779** expongo que lo he revisado y que a mi juicio cumple con los requisitos metodológicos y de contenido, para que pueda ser sometida al examen recepcional correspondiente al Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas con orientación en Nanociencias.

Por lo antes expuesto, me permito emitir el presente oficio de liberación del trabajo recepcional, con la finalidad de que pueda llevarse a cabo la defensa del mismo.

Atentamente

Dr. Celso Velásquez Ordóñez
Profesor Investigador Titular "C",
Universidad de Guadalajara



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

Coordinación del Posgrado en Nanotecnología
Departamento de Física



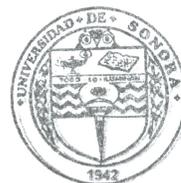
Hermosillo, Sonora, a 07 de marzo del 2018

**Junta Académica del Programa
Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas
del Centro Universitario de los Valles
Presente. -**

En mi carácter de lector de tesis del trabajo recepcional titulado: **"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOSISTEMAS MAGNETOLUMINISCENTES DOPADOS CON EUROPIO Y ERBIO"**, que presenta la Mtra. Karely Chamé Fernández con código 215323779 expongo que lo he revisado y que a mi juicio cumple con los requisitos metodológicos y de contenido, para que pueda ser considerado y programado para el examen recepcional correspondiente al Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas con orientación en Nanociencias.

Atentamente

Dr. Mario Enrique Alvarez Ramos
Coordinador del Posgrado en Nanotecnología



El saber de mis hijos
hará mi grandeza
**POSGRADO EN
NANOTECNOLOGÍA
DEL DEPARTAMENTO
DE FÍSICA**

Ameca, Jalisco a 07 de Marzo del 2018

**Junta Académica del Programa
Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas
del Centro Universitario de los Valles**

Presente:

En mi carácter de lector del trabajo recepcional titulado: **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOSISTEMAS MAGNETOLUMINISCENTES DOPADOS CON EUROPIO Y ERBIO**", que presenta la **Mtra. Karely Chamé Fernández** con código **215323779** expongo que lo he revisado y que a mi juicio cumple con los requisitos metodológicos y de contenido, para que pueda ser sometida al examen recepcional correspondiente al Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas con orientación en Nanociencias.

Por lo antes expuesto, me permito emitir el presente oficio de liberación del trabajo recepcional, con la finalidad de que pueda llevarse a cabo la defensa del mismo.

Atentamente

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Mario Eduardo Caño González', is written over a circular stamp. The signature is fluid and cursive.

Dr. Mario Eduardo Caño González

Profesor Investigador Asociado "C",

Universidad de Guadalajara



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES

Departamento de Ciencias Naturales y Exactas

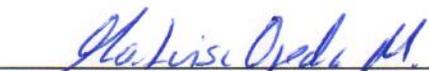
Ameca, Jalisco a 02 de Marzo del 2018

**Junta Académica del Programa
Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas
del Centro Universitario de los Valles**

Presente:

En nuestro carácter de lectores de tesis del trabajo recepcional titulado: **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOSISTEMAS MAGNETOLUMINISCENTES DOPADOS CON EUROPIO Y ERBIO”**, que presenta la Mtra. Karely Chamé Fernández con código 215323779 exponemos que lo hemos revisado y que a nuestro juicio cumple con los requisitos metodológicos y de contenido, para que pueda ser turnado y programado para el examen recepcional correspondiente al Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas con orientación en Nanociencias.

Atentamente


Dra. María Luisa Ojeda Martínez
Profesora Investigadora Titular “A”,
Universidad de Guadalajara


Dr. Víctor Manuel Rentería Tapia
Profesor Investigador Titular “A”,
Universidad de Guadalajara



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES

COORDINACION DE DOCTORADO EN CIENCIAS FISICO MATEMATICAS

Oficio DCFM/026/2018

Mtro. Abraham Vega Tapia.
Coordinador Control Escolar
CUVALLES

PRESENTE

Por este medio se hace de su conocimiento que el trabajo de tesis presentado por el **Mtra. Karely Chamé Fernández** con código 215323779 para optar por el grado de Doctor en Ciencias Físico Matemáticas con Orientación en; Nanociencias con el tema titulado: "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOSISTEMAS MAGNETOLUMINISCENTES DOPADOS CON EUROPIO Y ERBIO".

SÍ CUMPLE con los requerimientos exigidos por la Junta Académica para su presentación en examen de grado.

Por tal motivo, le informamos que el examen de grado se efectuará el día 21 de Marzo del 2018 a las 12.30 hrs en la sala de Gobierno, ubicado en el edificio académico. Al respecto le solicitamos atentamente la elaboración del acta correspondiente.

Asimismo le comunico sobre la designación del jurado de examen de grado.

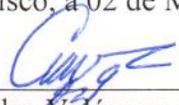
- **Dra. María Luisa Ojeda Martínez. (Presidente)**
- **Dr. Víctor Manuel Rentería Tapia. (Secretario)**
- **Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos. (Vocal)**
- **Dr. Mario Eduardo Cano González. (vocal)**
- **Dr. Celso Velásquez Ordóñez. (Vocal)**

Sin otro particular aprovechamos la oportunidad para reiterarle mi atenta y distinguida consideración.



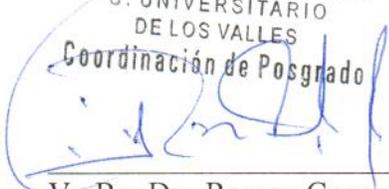
ATENTAMENTE
"PIENSA Y TRABAJA"

Ameca, Jalisco, a 02 de Marzo de 2018


Dr. Celso Velásquez Ordóñez
Coordinador de Doctorado en
Ciencias Físico Matemáticas.

UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
C. UNIVERSITARIO
DE LOS VALLES

Coordinación de Posgrado


Vo.Bo. Dr. Ramon Goyas Mejía
Coordinador de Posgrado
c.c.p Archivo



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
C. UNIVERSITARIO
DE LOS VALLES
Coordinación de Doctorado
en Ciencias Físico Matemáticas

DEDICATORIA.

**A mi esposo Octavio por todo su
apoyo incondicional, su
comprensión y por alentarme a
conseguir mis sueños.**

**A mis padres Esther y José Luis por
enseñarme a no darme por vencida y
luchar por mis sueños a pesar de la
distancia.**

**A mis hermanos Brenda y Alexander
por todo su apoyo incondicional.**

**En memoria de mi abuelita Ma.
Luisa por todas sus enseñanzas y su
eterno amor.**

AGRADECIMIENTOS.

A Dios.

A mi asesor el doctor Celso Velásquez por su apoyo incondicional y orientación en la realización de este trabajo.

Un agradecimiento especial a la doctora Ma. Luisa Ojeda y a los doctores Federico González, Antonio Muñoz y Pedro Coutiño por su paciencia y enseñanzas.

A la Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de los Valles.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante la realización de este proyecto de doctorado.

ÍNDICE.

ÍNDICE DE FIGURAS.....	I
ÍNDICE DE TABLAS.	VI
GLOSARIO.....	VII
I. RESUMEN.	XI
II. JUSTIFICACIÓN.	XII
III. HIPÓTESIS.....	XII
IV. OBJETIVOS.	XIII
CAPÍTULO 1 ESTADO DEL ARTE.	1
1.1. Nanomateriales multifuncionales.....	4
1.1.1. Propiedades de los nanomateriales.	4
1.1.2. Efecto del tamaño.	5
1.1.3. Superparamagnetismo.	8
1.2. Aplicaciones biomédicas de nanopartículas magnéticas.	9
1.3. Propiedades ópticas.....	10
1.3.1. Estados electrónicos excitados.	12
1.3.2. Centro luminiscente.....	12
1.3.3. Luminiscencia por transferencia de carga.	12
1.3.4. Luminiscencia debida a europio y erbio.	13
1.3.5. Upconversion.....	15
1.3.6. Teoría de upconversion.	19
1.4. Propiedades magnéticas.....	21
1.4.1. Magnetismo.	21
1.4.2. Momento magnético.	22
1.4.3. Permeabilidad magnética.....	22
1.4.4. Magnetización.	23
1.4.5. Susceptibilidad magnética.....	23
1.4.6. Tipos de magnetismo.	24
1.4.6.1. Diamagnetismo.....	24
1.4.6.2. Paramagnetismo.	26

1.4.6.3.	Ferromagnetismo.....	27
1.4.6.4.	Antiferromagnetismo.	28
1.4.6.5.	Ferrimagnetismo.....	29
1.4.7.	Ciclo de histéresis.....	30
1.4.8.	Nanomateriales magnéticos.	32
 CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.		36
2.1.	Reactivos, materiales y técnicas de caracterización.	36
2.1.1.	Reactivos y materiales.	36
2.1.2.	Técnicas de caracterización.	36
2.2.	Síntesis de nanopartículas de magnetita.	37
2.3.	Síntesis de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	39
2.4.	Síntesis de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$	40
2.5.	Síntesis de nanopartículas de $\text{Ag}^0@\text{Fe}_3\text{O}_4$ con diversas cantidades de plata.	41
2.6.	Síntesis de $\text{Ag}^0@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	43
2.7.	Recubrimiento de $\text{Ag}^0@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$	44
 CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIONES.		46
3.1.	Sistema de Fe_3O_4	48
3.1.1.	Caracterización estructural.	48
3.1.1.1.	Difracción de rayos X.	48
3.1.2.	Espectroscopía vibracional.	49
3.1.2.1.	Espectroscopía de infrarrojo de la transformada de Fourier.	49
3.1.2.2.	Espectroscopía Raman.	49
3.1.3.	Espectroscopía de absorción y emisión.	50
3.1.3.1.	Ultravioleta-visible.....	50
3.1.4.	Ciclo de histéresis.....	50
3.2.	Síntesis de $\text{Ag}^0@\text{Fe}_3\text{O}_4$ para diversas cantidades de plata.	52
3.2.1.	Mecanismo de formación de nanopartículas de $\text{Ag}^0@\text{Fe}_3\text{O}_4$	52
3.2.2.	Caracterización estructural.	52
3.2.2.1.	Difracción de rayos X.	52
3.2.2.2.	Microscopía electrónica de barrido.....	53
3.2.3.	Espectroscopía vibracional.	54
3.2.3.1.	Espectroscopía de infrarrojo de la transformada de Fourier.	54
3.2.3.2.	Espectroscopía Raman.	55
3.2.4.	Espectroscopía de absorción y emisión.	56
3.2.4.1.	Ultravioleta-visible.....	56

3.2.5.	Ciclo de histéresis.....	57
3.3.	Sistemas con núcleo de Fe_3O_4 y sistema con núcleo de $\text{Ag}^0@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ con una coraza de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ para diversas cantidades de europio.	59
3.3.1.	Mecanismo de formación de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	59
3.3.2.	Mecanismo de formación de nanopartículas de $\text{Ag}^0@ \text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	59
3.3.3.	Caracterización estructural.	60
3.3.3.1.	Difracción de Rayos X.	60
3.3.4.	Microscopía electrónica de barrido.....	61
3.3.5.	Espectroscopía vibracional.	65
3.3.5.1.	Espectroscopía Raman.	67
3.3.6.	Espectroscopía de absorción y emisión.	68
3.3.6.1.	Ultravioleta-visible.....	68
3.3.6.2.	Espectro de excitación.	69
3.3.6.3.	Espectro de emisión.	70
3.3.6.4.	Tiempo de vida media.	72
3.3.7.	Ciclo de histéresis.....	74
3.4.	Sistemas con núcleo de Fe_3O_4 y sistema con núcleo de $\text{Ag} @ \text{Fe}_3\text{O}_4$ con una coraza de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}_2\text{O}_3$, para diversas cantidades de plata.	77
3.4.1.	Mecanismo de formación de nanopartículas de $\text{Ag} @ \text{Fe}_3\text{O}_4$ con una coraza de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$. 77	
3.4.2.	Caracterización estructural.	78
3.4.2.1.	Difracción de Rayos X.	78
3.4.2.2.	Microscopía electrónica de barrido.....	79
3.4.2.3.	Microscopía electrónica de transmisión de barrido de campo oscuro anular de ángulo alto. 81	
3.4.3.	Espectroscopía vibracional.	83
3.4.3.1.	Espectroscopía de infrarrojo de la transformada de Fourier.	83
3.4.3.2.	Espectroscopía Raman.	83
3.4.4.	Espectroscopía de absorción y emisión.	84
3.4.4.1.	Espectro de excitación.	84
3.4.4.2.	Espectro de emisión.	85
3.4.4.3.	Tiempo de vida media.	86
3.4.5.	Up conversión.....	88
3.4.6.	Ciclo de histéresis.....	90
	CONCLUSIONES.....	92
	PERSPECTIVAS.....	94
	BIBLIOGRAFÍA.	95
	ANEXO A. APLICACIONES BIOMÉDICAS.....	106

ANEXO B. ESPECTROSCOPIA Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL.112

ANEXO C. ARTÍCULOS PUBLICADOS.120



ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1-1 Representación esquemática del tipo de magnetismo asociado al diámetro de la partícula, conocido como el efecto del tamaño. Así como algunos ciclos de histéresis representativos de cada uno. [55].	9
Figura 1-2 Clasificación de algunas aplicaciones biomédicas divididas en dos vertientes principales: in vivo e in vitro. [34]	10
Figura 1-3 Diagrama de los principales niveles de energía del europio. Se destacan las transiciones radiativas más importantes.	13
Figura 1-4 Diagrama de los niveles de energía para el erbio. Se destacan las transiciones radiativas más importantes. Dichas transiciones se describen en el texto.	15
Figura 1-5 Diagrama descriptivo del proceso de emisión Raman anti-Stokes.	16
Figura 1-6 Diagrama del proceso de absorción de dos fotones.	17
Figura 1-7 Diagrama del proceso de generación del segundo armónico.	17
Figura 1-8 Diagrama del proceso de luminiscencia cooperativa.	18
Figura 1-9 Diagrama del proceso de sensibilización cooperativa.	18
Figura 1-10 Diagrama de los procesos de absorción del estado fundamental y absorción del estado excitado.	19
Figura 1-11 Diagrama de transferencia de energía de upconversion.	20
Figura 1-12 Diagrama de transferencia de energía por el proceso de relajación cruzada.	20
Figura 1-13 Representación del comportamiento de los dipolos magnéticos dentro de un material. En el lado izquierdo la orientación de los dipolos es aleatoria debido a la ausencia de un campo magnético. En el lado derecho los dipolos magnéticos se alinean por la presencia de un campo externo.	22
Figura 1-14 Representación de un material diamagnético que es repelido al contacto con un imán. La fuerza magnética resultante es de repulsión como se muestra.	25
Figura 1-15 Esquema de la alineación de los dipolos dentro de un material al aplicarle un campo magnético externo.	26
Figura 1-16 Esquema de la alineación de los momentos dipolares magnéticos en materiales ferromagnéticos.	27
Figura 1-17 Esquema de la alineación de los momentos dipolares magnéticos en presencia de un campo externo. Esta alineación persiste aun en ausencia de dicho campo.	28
Figura 1-18 Esquema de la alineación de los momentos dipolares magnéticos en materiales antiferromagnéticos.	29
Figura 1-19 Esquema de la alineación de los momentos dipolares magnéticos en materiales ferrimagnéticos.	30
Figura 1-20 Ciclo de histéresis ferromagnético que muestra el efecto del campo magnético sobre la inducción magnética o la magnetización. El alineamiento dipolar lleva a la saturación de la magnetización (3), a una remanencia (4) y a un punto coercitivo (5). Finalmente el incremento en la intensidad de la inducción magnética alinea los dominios hacia la saturación en dirección opuesta (6) [73].	31

Figura 2-1 Esquema del proceso de síntesis vía hidrotermal. Se ilustran a) la adición de los compuestos, b) la agitación en la platina y adición de PEG, c) la mezcla homogénea se transfiere al reactor y d) el calentamiento de la solución en el reactor.	38
Figura 2-2 Esquema del proceso de recubrimiento de nanopartículas de óxido de hierro con cloruro de gadolinio y cloruro de europio por el método hidrotermal. Se ilustran a) la adición de Fe_3O_4 , b) la adición de cloruro de europio, cloruro de gadolinio y urea, c) la mezcla en ultrasonido, d) la mezcla se transfiere a el reactor y se calienta y e) el proceso de calcinación.	40
Figura 2-3 Esquema del recubrimiento de nanopartículas de óxido de hierro con cloruro de gadolinio y nitrato de erbio por método hidrotermal. Se ilustran a) la adición de Fe_3O_4 , b) la adición de cloruro de gadolinio, nitrato de erbio y urea, c) la mezcla en ultrasonido, d) la mezcla se transfiere a el reactor y se calienta y e) el proceso de calcinación.....	41
Figura 2-4 Esquema del proceso de síntesis de nanopartículas de óxido de hierro recubiertas con nanopartículas de plata. Se ilustran a) la adición de los compuestos, b) la agitación en la platina, c) la mezcla homogénea se transfiere al reactor y d) el calentamiento de la solución en el reactor. .	42
Figura 2-5 Esquema del proceso de recubrimiento de nanopartículas con núcleo de plata y óxido de hierro recubiertas con óxido de gadolinio y europio por el método de síntesis hidrotermal. Se ilustran a) la adición de $Ag@Fe_3O_4$, b) la adición de cloruro de gadolinio, cloruro de europio y urea, c) la mezcla en ultrasonido, d) la mezcla se transfiere a el reactor y se calienta y e) el proceso de calcinación.....	43
Figura 2-6 Esquema del proceso de recubrimiento de nanopartículas con núcleo de plata y óxido de hierro recubiertas con óxido de gadolinio y erbio por el método de síntesis hidrotermal. Se ilustran a) la adición de $Ag@Fe_3O_4$, b) la adición de cloruro de gadolinio, nitrato de erbio y urea, c) la mezcla en ultrasonido, d) la mezcla se transfiere a el reactor y se calienta y e) el proceso de calcinación.....	44
Figura 3-1 Nomenclatura utilizada para las diversas muestras a base de óxido de hierro. Primero se exhibe la etiqueta correspondiente a cada una y entre paréntesis la abreviatura que se emplea a lo largo de este trabajo. La flecha roja indica que esa muestra fue empleada como núcleo en otros compuestos.	46
Figura 3-2 Nomenclatura utilizada para las diversas muestras con un núcleo de plata y recubrimiento de óxido de hierro. Un segundo recubrimiento a base de óxido de gadolinio-europio es realizado. Primero se exhibe la etiqueta correspondiente a cada una y entre paréntesis la abreviatura que se emplea a lo largo de este trabajo. La flecha roja indica que esa muestra fue empleada como núcleo en otros compuestos.	47
Figura 3-3 Nomenclatura utilizada para las diversas muestras con un núcleo de plata y recubrimiento de óxido de hierro. Un segundo recubrimiento a base de óxido de gadolinio-erbio es realizado. Primero se exhibe la etiqueta correspondiente a cada una y entre paréntesis la abreviatura que se emplea a lo largo de este trabajo. La flecha roja indica que esa muestra fue empleada como núcleo en otros compuestos.	47
Figura 3-4 De lado izquierdo de la imagen se muestran el espectro de difracción de rayos X para la muestra a) F_3 . Los picos asignados corresponden al óxido de hierro en su fase magnetita. Del lado derecho se muestra el esquemas que ilustra la obtención de algunos de los parámetros de la ecuación de Scherrer a partir del pico de rayos X más intenso en a') F_3	48

Figura 3-5 Espectro FT-IR de la muestra F ₃ . La asignación de los picos se describe en el texto.	49
Figura 3-6 Espectro Raman de la muestra F ₃ . La asignación de los picos se describe en el texto. ...	50
Figura 3-7 Espectro UV-vis de la muestra F ₃ . Presenta una banda ancha de absorción asociada al óxido de hierro.	50
Figura 3-8 Ciclos de histéresis de la muestra F ₃ tomados a 50 y 300 K. En el recuadro de la figura se observa un acercamiento a la región de campo magnético cero.	51
Figura 3-9 Esquema representativo del mecanismo de formación de nanopartículas de Ag@Fe ₃ O ₄ . Los pasos detallados se encuentra en el texto.	52
Figura 3-10 Patrón de difracción de rayos X para las muestras a) A ₁ F, b) A ₂ F y c) A ₃ F. La asignación de los picos se proporciona en el texto.	53
Figura 3-11 Imagen SEM de la muestra A ₃ F. El diámetro promedio de las nanopartículas es de 58 nm.	53
Figura 3-12 Análisis elemental de la muestra A ₃ F. Se incluye el porcentaje en peso de cada elemento.	54
Figura 3-13 Espectro FT-IR correspondiente a la muestra A ₃ F. Presenta un pico intenso en 547 cm ⁻¹ correspondiente al enlace Fe-O.	55
Figura 3-14 Espectros Raman para las muestras: a) A ₁ F, b) A ₂ F, c) A ₃ F y d) A ₄ F. En todas se observa un pico intenso alrededor de 671 cm ⁻¹ asignado al modo de vibración A _{1g}	55
Figura 3-15 Espectro UV-vis correspondiente a la muestra A ₃ F. La asignación de los picos se proporciona en el texto.	56
Figura 3-16 Ciclos de histéresis de las muestras de A ₁ F, A ₂ F, A ₃ F y A ₄ F realizados a temperaturas de: a) 300 K y b) 50 K. En el recuadro se hace un acercamiento a la región de campo magnético cero.	57
Figura 3-17 Esquema descriptivo del mecanismo de formación de los compuestos de Fe ₃ O ₄ @Gd ₂ O ₃ : Eu ³⁺	59
Figura 3-18 Esquema descriptivo del mecanismo de formación de los compuestos de Ag@Fe ₃ O ₄ @GdEu ³⁺	60
Figura 3-19 Espectro de difracción de rayos X correspondiente a F ₃ U. La asignación de los picos se proporciona en el texto.	61
Figura 3-20 Patrón de difracción de rayos X para las muestras: a) A ₃ FU ₁ y b) A ₃ FU ₂ . La asignación de los picos se proporciona en el texto.	61
Figura 3-21 Imagen SEM correspondiente a la muestra F ₃ U donde se observa el contraste entre el núcleo y el recubrimiento de las nanopartículas.	62
Figura 3-22 Imagen SEM de la muestra F ₃ U con forma semiesférica.	62
Figura 3-23 Análisis EDX para una sola nanopartícula de F ₃ U. Se incluyen los porcentajes en peso de cada elemento.	63
Figura 3-24 Imagen SEM correspondiente a la muestra A ₃ FU ₂ donde se observa que las partículas presentan una forma tipo arroz.	63
Figura 3-25 Imagen SEM con acercamiento de la muestra A ₃ FU ₂ donde se logran apreciar la forma y el tamaño de las partículas.	64
Figura 3-26 Análisis EDX de la muestra A ₃ FU ₂ . Se incluyen los porcentajes en peso de cada elemento.	64

Figura 3-27 Imagen SEM correspondiente a la muestra A ₃ FU ₂ . En a) se observa el acercamiento a una de las partículas donde se muestra que la estructura está conformada por capas; en b) se observa una de las capas que está conformada por esferas.	65
Figura 3-28 Análisis EDX de la muestra A ₃ FU ₂ en: a) Las capas de la partícula y b) las esferas dentro de las capas.	65
Figura 3-29 Espectro FT-IR correspondiente a la muestra F ₃ U donde se observa un pico intenso en 574 cm ⁻¹ confirmando el enlace Gd-O.	66
Figura 3-30 Espectro FT-IR de las muestras: a) A ₃ FU ₁ , b) A ₃ FU ₂ y c) A ₃ FU ₃ . La asignación de los picos se proporciona en el texto.	66
Figura 3-31 Espectro Raman de la muestra F ₃ U. La asignación de los picos se proporciona en el texto.	67
Figura 3-32 Espectro Raman correspondiente a las muestras: a) A ₃ FU ₁ , b) A ₃ FU ₂ y c) A ₃ FU ₃ . En el recuadro se observa el incremento del pico 476 cm ⁻¹ a medida que se incrementa la cantidad de EuCl ₂	68
Figura 3-33 Espectro UV-vis de las muestras a) F ₃ U, b) A ₃ FU ₁ , c) A ₃ FU ₂ y d) A ₃ FU ₃ . La asignación de los picos se proporciona en el texto.	69
Figura 3-34 Espectro de excitación de las muestras A ₃ FU ₁ , A ₃ FU ₂ y A ₃ FU ₃ . Se observa que las muestras presentan un pico intenso en 230 nm. Además A ₃ FU ₂ tiene la mayor excitación, mientras que la muestra A ₃ FU ₃ posee la menor.	70
Figura 3-35 Espectro de emisión de F ₃ U con una longitud de onda de excitación de 230 nm. La asignación de los picos se proporciona en el texto. En el recuadro se muestra la luminiscencia a simple vista usando una longitud de excitación de 254 nm.	71
Figura 3-36 Espectro de emisión de las muestras: a) A ₃ FU ₁ , A ₃ FU ₂ y A ₃ FU ₃ con una longitud de excitación de 230 nm. La asignación de los picos se proporciona en el texto. Se aprecia que la muestra A ₃ FU ₂ tiene la mayor emisión mientras que A ₃ FU ₃ presenta la menor intensidad.	72
Figura 3-37 Del lado izquierdo de la imagen se observa la respuesta magnética de las partículas sintetizadas de A ₃ FU ₂ al ser atraídas hacia el imán. Del lado derecho se aprecia la luminiscencia emitida por la muestra bajo luz UV a 254 nm.	72
Figura 3-38 Curvas de decaimiento para las muestras a) F ₃ U (■) y A ₃ FU ₂ (▲). b) Curvas de decaimiento para A ₃ FU ₁ (▲), A ₃ FU ₂ (■) y A ₃ FU ₃ (◄).	74
Figura 3-39 Ciclos de histéresis de las muestras F ₃ U y A ₃ FU ₂ realizadas a una temperatura de: a) 300 K y b) 50 K. En el recuadro se hace un acercamiento a la región de campo magnético cero....	75
Figura 3-40 Respuesta magnética de las muestras: a) F ₃ , b) F ₃ U, c) A ₃ F, d) A ₃ FU ₁ , e) A ₃ FU ₂ y f) A ₃ FU ₃ ante la acción de un campo externo.	76
Figura 3-41 Esquema representativo del mecanismo de formación para compuestos de Ag@Fe ₃ O ₄ @GdEr ³⁺	77
Figura 3-42 Espectros de difracción de rayos X para las muestras: a) F ₃ R, b) A ₁ FR, c) A ₂ FR, d) A ₃ FR y e) A ₄ FR. La asignación de los picos se proporciona en el texto.	78
Figura 3-43 Imagen SEM correspondiente a la muestra F ₃ R donde es posible apreciar la forma cilíndrica de los compuestos sintetizados.	79
Figura 3-44 Análisis EDX de las muestras F ₃ R. Se incluye el porcentaje en peso de cada elemento.	79

Figura 3-45 Imagen SEM de A ₃ FR mostrando una estructura cilíndrica. Las dimensiones promedio calculadas son 3.8 μm de largo y 1.2 μm de ancho.	80
Figura 3-46 Análisis EDX de la muestra A ₃ FR. Se incluye el porcentaje en peso de cada elemento.	80
Figura 3-47 Imagen SEM de la muestra A ₃ FR tomada desde una perspectiva lejana.....	81
Figura 3-48 Imagen TEM de la muestra A ₃ FR. En a) se observa el núcleo de plata (zonas más oscuras) y el recubrimiento de óxido de hierro (zonas más claras). En b) se muestra la estructura final del compuesto sintetizado incluyendo el recubrimiento de óxido de gadolinio-erbio.	82
Figura 3-49 a) Imagen HAADF-STEM de A ₃ FR. Mapeos HAADF-STEM de b) la distribución de átomos de hierro, c) distribución de los átomos de gadolinio y d) distribución de los átomos de oxígeno en la muestra.....	82
Figura 3-50 Espectro FT-IR de las muestras: a) F ₃ R, b) A ₁ FR, c) A ₂ FR, d) A ₃ FR y e) A ₄ FR. La asignación de los picos de proporciona en el texto.	83
Figura 3-51 Espectro Raman de compuestos presentes en la gráfica. La asignación de picos se presenta en el texto.	84
Figura 3-52 Espectro de excitación de las muestras F ₃ R, A ₁ FR, A ₂ FR, A ₃ FR y A ₄ FR. Se observa que las muestras presentan un pico intenso en 379 nm. Además A ₃ FR tiene la mayor intensidad, mientras que A ₂ FR tiene la menor.	85
Figura 3-53 Espectro de emisión de las muestras F ₃ R, A ₁ FR, A ₂ FR, A ₃ FR y A ₄ FR con una longitud de excitación de 379 nm. La asignación de los picos se proporciona en el texto. Se aprecia que la muestra A ₃ FR tiene la mayor emisión mientras que A ₂ FR presenta la menor intensidad.	86
Figura 3-54 Curvas de decaimiento para las muestras a) F ₃ R (♦) y A ₃ FR (★). b) Curvas de decaimiento para A ₁ FR (▲), A ₂ FR (◆) y A ₄ FR (◆).	87
Figura 3-55 Upconversion para la muestra A ₃ FR con una longitud de excitación de 980 nm.	88
Figura 3-56 Diagrama de energía para la representación esquemática del proceso de upconversion.	89
Figura 3-57 Ciclos de histéresis de las muestras: a) F ₃ R, A ₁ FR, A ₂ FR, A ₃ FR y A ₄ FR realizados a 300 K. b) F ₃ R, A ₁ FR, A ₂ FR y A ₄ FR a 50 K. En el recuadro se hace un acercamiento a la región del campo magnético cero.....	90

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1-1 Nomenclatura de algunos tipos de nanopartículas de acuerdo al rango de tamaños de su diámetro total.	7
Tabla 1-2 Tipos de luminiscencia principales y los mecanismos de excitación que los producen....	11
Tabla 1-3 Propiedades magnéticas de algunas nanopartículas de hierro. Se incluye si el material es biocompatible o no.	35
Tabla 2-1 Cantidad de nitrato de plata usada en cada una de las muestras sintetizadas.	42
Tabla 2-2 Concentraciones de cloruro de europio utilizadas en cada una de las muestras sintetizadas.....	43
Tabla 2-3 Cantidad de nitrato de plata usada para las distintas muestras sintetizadas.....	45
Tabla 3-1 Valores obtenidos de saturación máxima, fuerza coercitivo y remanencia obtenidos mediante el ciclo de histéresis para la muestra F ₃	51
Tabla 3-2 Valores obtenidos para la saturación máxima, fuerza coercitiva y remanencia en los ciclos de histéresis para las muestras de Ag@Fe ₃ O ₄ con diferentes cantidades de plata.	58
Tabla 3-3 Frecuencia Raman y modos de vibración asignados de algunos de los compuestos sintetizados.	68
Tabla 3-4 Valores obtenidos para A ₁ , A ₂ , τ ₁ , τ ₂ mediante el ajuste de una función doble exponencial.	73
Tabla 3-5 Tiempo de vida promedio para las diversas muestras.	74
Tabla 3-6 Valores obtenidos de la saturación máxima, fuerza coercitiva y remanencia en los ciclos de histéresis para las muestras de F ₃ U y A ₃ FU ₂	76
Tabla 3-7 Valores obtenidos para A ₁ , A ₂ , A ₃ , τ ₁ , τ ₂ , τ ₃ mediante el ajuste de una función triple exponencial.	87
Tabla 3-8 Tiempo de vida promedio para las diversas muestras.....	88
Tabla 3-9 Valores obtenidos de la saturación máxima, fuerza coercitiva y remanencia en los ciclos de histéresis para las muestras de F ₃ R, A ₁ FR, A ₂ FR, A ₃ FR y A ₄ FR.	91

GLOSARIO.

Abreviatura	Significado
Å	Angstrom
A ₁ F	Ag ⁰ @Fe ₃ O ₄ _0.016
A ₁ FR	Ag ⁰ @Fe ₃ O ₄ @GdEr_0.016 de Ag
A ₂ F	Ag ⁰ @Fe ₃ O ₄ _0.042
A ₂ FR	Ag ⁰ @Fe ₃ O ₄ @GdEr_0.042 de Ag
A ₃ F	Ag ⁰ @Fe ₃ O ₄ _0.080
A ₃ FR	Ag ⁰ @Fe ₃ O ₄ @GdEr_0.080 de Ag
A ₃ FU ₁	Ag ⁰ @Fe ₃ O ₄ @GdEu_0.074 de Eu
A ₃ FU ₂	Ag ⁰ @Fe ₃ O ₄ @GdEu_0.150 de Eu
A ₃ FU ₃	Ag ⁰ @Fe ₃ O ₄ @GdEu_0.300 de Eu
A ₄ F	Ag ⁰ @Fe ₃ O ₄ _0.160
A ₄ FR	Ag ⁰ @Fe ₃ O ₄ @GdEr_0.160 de Ag
Ag	Plata
AgNO ₃	Nitrato de plata
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio
Au	Oro
Cd	Cadmio
Co	Cobalto
CR	Relajación cruzada
Dy	Disprosio
EDX	Dispersión de energía de rayos X
EG	Etilenglicol
Er	Erbio
Er(NO ₃) ₃	Nitrato de erbio
ESA	Absorción del estado excitado
ETU	Transferencia de energía de upconversion
Eu	Europio
Eu(DBM ₃)	Dibenzoylmetano de europio
EuCl ₂	Cloruro de europio

eV	Electrón-volts
F ₁	Fe ₃ O ₄ _1
F ₂	Fe ₃ O ₄ _2
F ₃	Fe ₃ O ₄ _3
Fe	Hierro
Fe(NO ₃) ₃	Nitrato de hierro
Fe ⁰	Hierro metálico
Fe ₂ O ₃	Hematita
Fe ₃ O ₄	Óxido de hierro en fase magnetita
FeCl ₃	Cloruro férrico
FeO	Óxido de hierro
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo de la transformada de Fourier
GaN	Nitruro de galio
Gd	Gadolinio
Gd ₂ O ₃	Óxido de gadolinio
GdCl ₃	Cloruro de gadolinio
GSA	Absorción del estado fundamental
GSH	Formación de imágenes de glutatión
HAADF-STEM	Microscopio electrónico de transmisión de barrido de campo oscuro anular de ángulo alto
Ho	Holmio
IDA	Anemia por deficiencia de hierro
IR	Infrarrojo
ITO	Óxido de indio estaño
KBr	Bromuro de potasio
Li	Litio
MCs	Microcistinas
MION	Sunconjunto de las USPIONs
MRI	Imágenes de resonancia magnética
NaAc	Acetato de sodio
NaYF ₄	Fluoruro de itrio sodio

NCs	Nanocompuestos
Nd	Neodimio
Ni	Níquel
NiF ₂	Fluoruro de níquel
NIR	Infrarrojo cercano
nm	Nanómetros
NMs	Nanomateriales
NO	Óxido de nitrógeno
NO ₂	Dióxido de nitrógeno
NPs	Nanopartículas
OLED	Dispositivos orgánicos emisores de luz
Pb	Plomo
Pd	Paladio
PEG	Poli etilenglicol
Pt	Platino
PVP	Polivinilpirrolidona
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SHG	Generación de segundo armónico
SiO ₂	Dióxido de silicio
SPIONs	Nanopartículas superparamagnéticas de óxido de hierro
SSPIONs	Nanopartículas superparamagnéticas estándar de óxido de hierro
Tm	Tulio
TPA	Absorción de dos fotones
TRC	Tubo de rayos catódicos
UC	Upconversion
USPIONs	Nanopartículas superparamagnéticas ultra pequeñas de óxido de hierro
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta-visible
XRD	Difracción de rayos X

Y_2O_3	Óxido de itrio
Yb	Iterbio
$Y_2P_2O_7$	Fosfato de itrio
YVO_4	Ortovanadato de itrio
ZVI	Hierro de valencia cero
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	Óxido de bismuto
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Óxido de hierro en fase maghemita

I. Resumen.

En este trabajo se describen la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades físicas de nuevos nanocompuestos multifuncionales. En particular sintetizamos nanocompuestos magnetoluminiscentes con estructura núcleo-recubrimiento, que combinan interesantes propiedades magnéticas y luminiscentes que por sí solas no existen en la naturaleza. El método de síntesis empleado para la obtención de los nanocompuestos es el método hidrotermal.

Los materiales sintetizados pueden dividirse en dos grupos: en el primero se tienen los compuestos con un núcleo de óxido de hierro. El segundo grupo consta de los compuestos cuyo núcleo está formado de plata recubierta con óxido de hierro. En ambos casos los núcleos están recubiertos de óxido de gadolinio-europio u óxido de gadolinio-erbio.

Los compuestos se caracterizaron estructuralmente por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. La caracterización vibracional fue obtenida mediante espectroscopía Raman e infrarrojo de transformada de Fourier. Las propiedades ópticas de los materiales fueron analizadas mediante la medición de los espectros de excitación, emisión y upconversion, también se analizó el tiempo de vida media. Además, mediante espectrofluorimetría ultravioleta visible se midieron los espectros de emisión y de absorción. Finalmente las propiedades magnéticas fueron medidas en un magnetómetro de muestra vibrante obteniendo los ciclos de histéresis correspondientes.

Los resultados muestran la formación de nanocompuestos que presentan una forma tipo arroz, con un núcleo de hierro con recubrimiento de gadolinio-europio o gadolinio-erbio. Así mismo se obtuvieron compuestos en forma de semi alambres con un núcleo formado de plata recubierto de óxido de hierro y a su vez estos compuestos se recubrieron con gadolinio-europio y gadolinio-erbio.

Debido a la adición de plata las muestras que están recubiertas con gadolinio-europio presentan un pequeño desplazamiento en el pico 475 cm^{-1} en la espectroscopía

Raman. Además la emisión luminiscente aumenta al incrementar la concentración de europio.

Todas las muestras poseen propiedades magnéticas y luminiscentes, estas características son útiles para aplicaciones biomédicas. Adicional a esto, las muestras con recubrimiento de gadolinio-erbio poseen además de las propiedades magnéticas y luminiscentes propiedades de upconversion útiles en aplicaciones de celdas solares.

El presente trabajo se estructura de la siguiente manera. El primer capítulo describe el estado del arte de nanomateriales multifuncionales, así como los fundamentos más importantes para el entendimiento de los fenómenos del magnetismo y la luminiscencia. Adicionalmente se describen las técnicas de caracterización. El segundo capítulo se describe el método hidrotermal, el cual fue utilizado para la obtención de las diferentes muestras que se analizaron en esta tesis. El tercer capítulo presenta el análisis de las propiedades estructurales, luminiscentes y magnéticas para las diferentes muestras sintetizadas. El cuarto capítulo presenta las conclusiones generadas mediante este trabajo. Por último, el capítulo cinco presenta las posibles rutas de continuidad de este trabajo.

II. Justificación.

Los compuestos multifuncionales se encuentran en creciente auge en diversas áreas científicas y tecnológicas. En este trabajo se planteó la obtención de compuestos que respondan adecuadamente a la influencia de un campo magnético, que sean capaces de emitir luz al excitarlos con alguna fuente y además posibles propiedades bactericidas. Se tiene el interés de poder dirigirlos a un área específica y que emitan en el espectro visible lo cual los hace útiles en aplicaciones biomédicas o fotovoltaicas.

III. Hipótesis.

Es posible obtener nanopartículas estables y multifuncionales compuestas de un núcleo de óxido de hierro o de un núcleo de plata y recubrimiento de óxido de hierro con tamaño entre 50 y 100 nm y un segundo recubrimiento de óxido de gadolinio-europio u óxido de gadolinio-erbio.

IV. Objetivos.

OBJETIVO GENERAL.

Sintetizar y caracterizar nanomateriales magnetoluminiscentes con óxido de gadolinio-europio y óxido de gadolinio-erbio.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

1. Sintetizar nanomateriales magnéticos de óxido de hierro por el método hidrotermal.
2. Sintetizar nanomateriales magnéticos de óxido de hierro con un tamaño entre 10-100 nm.
3. Sintetizar nanopartículas de plata recubiertas con óxido de hierro mediante el método hidrotermal.
4. Recubrir las nanopartículas magnéticas con un recubrimiento con especies luminiscentes tales como óxido de europio y óxido de erbio.
5. Sintetizar nanomateriales magnéticos con núcleo de plata y óxido de hierro y recubiertos con óxido de gadolinio y óxido de europio.
6. Sintetizar nanomateriales magnéticos con núcleo de plata y óxido de hierro y recubiertos con óxido de gadolinio y óxido de erbio.
7. Optimizar la ruta de síntesis para mejorar las propiedades luminiscentes y magnéticas.
8. Caracterizar los materiales obtenidos mediante diferentes técnicas espectroscópicas como son: ultravioleta-visible, fluorescencia, infrarrojo de transformada de Fourier, espectroscopía Raman y difracción de rayos X.
9. Caracterizar por microscopía electrónica de barrido los materiales obtenidos.
10. Caracterizar las propiedades magnéticas de los materiales mediante un magnetómetro de muestra vibrante.

CAPÍTULO 1 ESTADO DEL ARTE.

Por muchos años se ha investigado ampliamente el tema de las nanopartículas (NPs) de óxido de hierro (Fe_3O_4). Debido a sus fuertes propiedades magnéticas, baja toxicidad y bajo costo pueden ser usadas en muchas aplicaciones, especialmente en el área biomédica, tales como la liberación controlada de fármacos, separación magnética, imágenes de resonancia magnética (MRI) y agentes de contraste [1, 2].

A continuación mencionaremos algunas de las aplicaciones biomédicas de las partículas magnéticas de Fe_3O_4 que se han reportado en la literatura y que consideramos de mayor interés. En un estudio de investigación se han diseñado biosensores visuales que permiten la detección de la dopamina mediante el uso de estas partículas [3]. También se ha estudiado la entrega de genes funcionales en los tejidos, donde se evalúa la eficacia de la transferencia de células madre neuronales de ratas al utilizar poli-L-lisina bromhidrato con un revestimiento de NPs de Fe_3O_4 súper paramagnéticas [4]. Además se ha diseñado una estrategia para la determinación selectiva de biotioles moleculares aplicada a sistemas biológicos como la formación de imágenes de glutatión (GSH) intracelular en células vivas. Para ello se ha utilizado isotiocianato de fluoresceína modificado con un núcleo magnético de Fe_3O_4 y un recubrimiento con NPs de plata [5]. En el año 2010 se sintetizaron y caracterizaron NPs de Fe_3O_4 modificadas con dextran para la investigación de enfermedades como el Alzheimer y la diabetes tipo II [6]. Así mismo se han generado nanoestructuras superparamagnéticas no tóxicas que pueden ser utilizadas en aplicaciones biomédicas como MRI y terapia termal [7]. En otro trabajo se sintetizaron NPs magnéticas de óxido de itrio (Y_2O_3) dopadas con europio (Eu) las cuales presentaron un comportamiento superparamagnético así como una emisión característica lo cual permitiría hacer imágenes bajo radiación ultravioleta (UV) [8].

Como se ha mencionado, las NPs magnéticas tienen un gran potencial en aplicaciones biomédicas. En particular, las NPs multifuncionales (compuestas de dos o más partes: típicamente una propiedad magnética y otra de diferente tipo) recientemente han generado gran interés debido a sus múltiples aplicaciones en esta área [9]. Por ejemplo se han sintetizado NPs híbridas de fosfato de itrio (YPO_4) con

Fe_3O_4 con una parte luminiscente y una parte magnética para aplicaciones biomédicas como la hipertermia [10]. En otro estudio se emplearon microesferas superparamagnéticas para la remoción eficiente y rápida de microcistinas (MCs) así como para la liberación controlada de fármacos. Dichas microesferas se sintetizaron con un núcleo de dióxido de silicio (SiO_2) y Fe_3O_4 y con un recubrimiento de SiO_2 mesoporoso[11]. También se ha desarrollado una propuesta para la fabricación de NPs bifuncionales (magnetoluminiscentes) con excelentes propiedades magnéticas y luminiscentes y que poseen el potencial para poder ser usadas en aplicaciones biomédicas [12]. Por otro lado, se sintetizaron NPs magneto-fluorescentes de dibenzoylmetano de $\text{Eu}(\text{Eu}(\text{DBM})_3)$ con Fe_3O_4 y SiO_2 que pueden ser captadas por células HeLa sin reacción adversa celular para ser usadas en bioimágenes y diagnóstico médico [13]. En otro estudio se sintetizaron NPs multifuncionales (magnetoluminiscentes) de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Y_2O_3:\text{Eu}^{3+}$ que podrían ser utilizadas en separación celular, bioimágenes y marcadores biológicos [14]. También se han sintetizado nanocompuestos (NCs) magneto-luminiscentes de ortovanadato de itrio (YVO_4) con Fe_3O_4 y Eu^{3+} para aplicaciones biomédicas [15]. Así mismo se sintetizaron NCs con un núcleo de $Y_2O_3:\text{Eu}^{3+}$ y un recubrimiento de $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4@Y_2O_3:\text{Eu}^{3+}$ con posible aplicación como marcadores de medicamentos, en separación de células y bioimágenes [16]. Otro trabajo reporta la síntesis de NCs magnéticos multifuncionales de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Y_2O_3:\text{Eu}^{3+}$ con la finalidad de ser empleados como marcadores, separación de células y bioimágenes [17]. Se han presentado también NCs magnéticos multifuncionales de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@Y_2O_3:\text{Eu}^{3+}$ con baja toxicidad que pueden ser utilizados como sensores bioquímicos, en nanoelectrónica, bioanálisis y aplicaciones biomédicas [18]. Además, se ha reportado la obtención de NCs de Fe_3O_4 en una matriz de un polímero u oligómero semiconductor con propiedades magnéticas y fluorescentes [19]. Otra investigación detalla la implantación de erbio (Er) y Eu en nanotubos de óxido de bismuto ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$). Estos materiales pueden ser considerados para aplicaciones en optoelectrónica ya que presentan una emisión luminiscente estable y eficiente a temperatura ambiente [20].

De igual manera se han sintetizado mesopartículas con núcleo magnético de Fe_3O_4 y coraza luminiscente de upconversion (UC) compuesta por fluoruro de lantano (LaF_3),

iterbio (Yb) o Er^{3+} . Debido a su buen magnetismo, luminiscencia y dispersibilidad tienen potencial para diversos diagnósticos médicos y en imágenes [21]. Por otro lado se han sintetizado materiales macroporosos con propiedades magnéticas (Fe_3O_4 /poliestireno) y emisión de UC (Er^{3+}) con posible utilización en telecomunicaciones [22]. En otro reporte se sintetizó una película delgada de quitosana dopada con Er^{3+} la cual presentó buena estabilidad térmica, lo que la hace útil como material emisor en el infrarrojo cercano (NIR) en dispositivos orgánicos emisores de luz (OLED) o como dopante en aplicaciones bioanalíticas [23]. También se logró mejorar la emisión de UC en una película de óxido de aluminio (Al_2O_3) dopada con Er^{3+} al adicionar partículas de plata (Ag) [24]. Otro trabajo reporta NPs bifuncionales compuestas de un núcleo de Fe_3O_4 , una capa intermedia de SiO_2 y una coraza de óxido de gadolinio (Gd_2O_3) dopada con Er e Yb que pueden ser utilizadas en MRI, biomarcadores y bioimágenes [25]. Fue posible sintetizar NCs magneto-ópticos con núcleo de Fe_3O_4 y recubrimiento de gadolinio (Gd) codopados con Er^{3+} y litio (Li) por el método de precipitación. Se espera que puedan emplearse como marcadores fluorescentes, en liberación de fármacos, separación de células y análisis de diagnósticos [26]. Se presentó una revisión detallada de fósforos dopados con Er^{3+} , tulio (Tm^{3+}), holmio (Ho^{3+}), neodimio (Nd^{3+}), disprosio (Dy^{3+}) y Eu^{3+} para la detección óptica de temperatura a partir de espectros dependientes de la temperatura [27]. Mediante la síntesis de NCs con núcleo de fluoruro de itrio sodio (NaYF_4) con Yb, Er y SiO_2 y una coraza de NPs de Ag se demostró su potencial aplicación como agentes de formación de imágenes biológicas mediante el uso de células B16F0 [28]. Otro trabajo explica que se sintetizaron nanotubos de Y_2O_3 dopados con Er^{3+} los cuales son prometedores como amplificadores ópticos planares, láseres y guías de ondas en telecomunicaciones [29]. Tras sintetizar nanomateriales de $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ y $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} mediante combustión, lograron emitir en la región verde debido a la transición de emisión del Er^{3+} bajo excitaciones infrarroja (IR) y UV, haciéndolos interesantes para aplicaciones como biomarcadores luminiscentes [30]. Se investigaron las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de una película de Gd_2O_3 dopada con diferentes concentraciones de Er^{3+} encontrando que al aumentar la temperatura la emisión verde decrecía. Sin embargo poseía menor variación que la película de nitruro de galio (GaN) dopada con Er^{3+} lo cual puede proporcionar una nueva visión para aplicaciones

optoelectrónicas [31]. Finalmente al preparar NPs de Gd_2O_3 y nanotubos de $Er^{3+}:Gd_2O_3$ por la técnica de coprecipitación se encontró que los nanotubos podrían ser útiles como dispositivos ópticos avanzados [32].

1.1. Nanomateriales multifuncionales.

El estudio de las propiedades de la materia a escala nanométrica ha permitido encontrar nuevos fenómenos inexistentes a escalas mayores lo cual ha generado muchas expectativas en cuanto al impacto de sus aplicaciones, especialmente en el área biomédica.

Los materiales multifuncionales son materiales compuestos con diversas propiedades y su rápido crecimiento ha sido muy influenciado por los requisitos del diseño multifuncional [33]. Entre las ventajas de tales materiales se encuentran la multifuncionalidad, la aplicabilidad única y las posibles propiedades novedosas.

En esta sección se analizarán los nanomateriales (NMs) bifuncionales magnético-luminiscente que son particularmente atractivos debido a su luminiscencia y magnetismo únicos, propiedades que pueden conducir a una posible aplicación en el campo de las ciencias médicas, la biología y la química [12].

1.1.1. Propiedades de los nanomateriales.

La búsqueda constante por contar con materiales de menor tamaño y que exhiban propiedades adecuadas para ciertas aplicaciones, así como el desarrollo de nuevas herramientas tecnológicas que puedan satisfacer o mejorar las necesidades de la actualidad ha dado paso a la nanotecnología. Dentro de la nanotecnología la fabricación de NMs y NPs ha ido en aumento, así como la búsqueda de nuevas propiedades y la aplicación de las mismas en diversas áreas: industriales, biomédicas, ópticas y electrónicas. Aun cuando es imposible dar una definición única y universal que sea aceptada en cualquier contexto, en esta sección proporcionaremos algunas definiciones generales sobre los materiales en la nanoescala. En este trabajo haremos énfasis en los tres siguientes términos: nanopartícula, nanomaterial y nanocompuesto.

Entenderemos por nanopartícula a aquella que tenga las tres dimensiones externas menores a 100 nm. A diferencia de los materiales en bulto cuyas propiedades no dependen del tamaño, en el caso de las NPs sus propiedades sí pueden presentar esta dependencia en lo que se conoce como efecto de tamaño. En términos generales su preparación se realiza a partir de dos esquemas: el método de arriba hacia abajo en cuyo caso se parte de un material de escala mayor reduciéndolo a escala nanométrica, y el método de abajo hacia arriba en cuyo caso se parte de átomos que son ensamblados hasta obtener partículas en la escala nanométrica [34-37].

Un nanomaterial es aquel que posee al menos una de sus dimensiones en el rango de 1-100 nanómetros (nm). Tiene propiedades únicas como resultado de su tamaño y posee características estructurales y morfológicas que lo hace ideal para cierto tipo de aplicaciones [38]. De acuerdo a la organización nacional para la estandarización (ISO) un NM es un material con cualquier dimensión externa en la nanoescala, o bien cualquier material que tiene una estructura interna o superficial en la nanoescala [39].

Por último un nanocompuesto será aquel que tiene al menos una de sus fases en una dimensión nanométrica (38). Puede decirse en el sentido más amplio que casi todos los NMs son de una forma u otra NCs. Por ejemplo uno o más NMs incrustados dentro de una matriz de otro material, o bien una nanocapa de partículas de silicio sobre un sustrato de ITO (óxido de indio estaño) sería también un NC [40].

1.1.2. Efecto del tamaño.

A finales de 1959, en la reunión anual de la American Physical Society, Richard Feynman pronunció un famoso discurso en el Instituto Tecnológico de California, titulado “There is plenty of room at the bottom” (Abajo hay espacio de sobra), en el cual invitaba a entrar en un nuevo campo de la física: el estudio de los materiales de unos pocos nanómetros de tamaño. Esta conferencia se considera el nacimiento de la nanociencia y la nanotecnología [41-43]. El interés por estudiar materiales a escala nanométrica reside en que es posible encontrar nuevas propiedades físicas asociadas al tamaño [44], y en consecuencia se pueden encontrar múltiples aplicaciones presentes y futuras, las más interesantes quizás en el campo de la biomedicina [45].

El origen de las propiedades que presentan las NPs se debe a los cambios en los niveles electrónicos y al incremento de los átomos de superficie respecto a los de volumen. La energía superficial se vuelve el factor dominante pues define la interacción con otros medios. Esto permite varias aplicaciones pero también promueve la aglomeración de NPs modificando sus propiedades y reduciendo las potenciales aplicaciones [43,46]. A diferencia del material masivo o en bulto, que se emplea para el mismo tipo de aplicaciones, las NPs poseen una gran variedad de aplicaciones dependiendo de su diámetro (conocido como efecto de tamaño). Los cambios en los niveles electrónicos de las NPs modifican las propiedades ópticas, luminiscentes y de transporte de carga. Quizás el ejemplo más atractivo es la capacidad de sintonización del color de la señal emitida por NPs semiconductoras como función del tamaño. La emisión se desplaza más hacia el azul a menor diámetro de la NP, mientras que en el caso contrario si se incrementa el diámetro el desplazamiento es hacia menores energías (rojo) [47, 48]. Además, es posible introducir defectos en la estructura cristalina de las NPs, lo que significa introducir estados intermedios localizados dentro de la banda prohibida y que da lugar a nuevas señales luminiscentes independientes del tamaño de la partícula, pero dependientes del proceso de fabricación [47, 48]. También se han reportado propiedades ópticas y luminiscentes de NPs de oro (Au) empleadas en biomedicina en detección, imagen y terapia fototérmica ([49]).

Durante las dos últimas décadas se han estudiado las propiedades magnéticas presentes en un tipo de partículas denotadas como “nanoiron”. Este término tiene un significado integral e involucra todas las NPs a base de hierro (Fe), tales como las NPs de Fe metálico (Fe^0) o valencia cero (ZVI) y las NPs superparamagnéticas de óxido de Fe (SPIONs) [50].

El efecto de tamaño en las NPs magnéticas de Fe determina sus posibles aplicaciones. Las NPs ZVI son sintetizadas mediante diversas técnicas logrando un tamaño menor a 100 nm. Estas NPs exhiben típicamente una morfología núcleo-recubrimiento, donde el núcleo está compuesto de Fe^0 y el recubrimiento se conforma de Fe_3O_4 . Actualmente se están utilizando como tratamiento para combatir la contaminación del suelo y subsuelos. Estas NPs causan degradación de varios contaminantes como los solventes orgánicos, pesticidas y tintes. Pueden removerse rápidamente y reducir los iones

inorgánicos como cadmio (Cd), níquel (Ni), y plomo (Pb). También es conocido que las NPs exhiben propiedades antimicrobianas contra el Gram-Positivo (bacilos y estafilococos) y Gram-Negativo (E. Coli y pseudomonas) [51].

Típicamente las SPIONs contienen dos componentes: un núcleo de óxido de hierro de uno o más cristales incrustados y el recubrimiento. El núcleo de las SPIONs puede estar compuesto por magnetita (Fe_3O_4) o maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). La maghemita es la forma cúbica ferrimagnética del óxido de hierro III y difiere de la estructura de espín inversa de la magnetita a través de vacancias en el sublátice del catión.

Las NPs superparamagnéticas se caracterizan por tener mayor susceptibilidad magnética (en el rango de 0.01 hasta 1.0) comparada con los materiales paramagnéticos cuando se alinean completamente con el campo aplicado debido a que poseen un dominio único.

El tamaño de las SPIONs determina la función que pueden tener en el organismo. Debido a esta importante contribución las SPIONs pueden clasificarse de acuerdo a su diámetro total (incluyendo el núcleo y el recubrimiento) como se muestra en la Tabla 1.1 [50].

Las NPs de óxido de hierro son ampliamente estudiadas en un gran número de aplicaciones biomédicas, debido a su estabilidad química y baja toxicidad. SPIONs con la química de superficie adecuada se pueden utilizar para numerosas aplicaciones in vivo, tales como la mejora de contraste de MRI, la hipertermia, la administración de fármacos, la reparación de tejidos, el inmunoensayo, la desintoxicación de fluidos biológicos, y la separación de células. Además las SPIONs se utilizan para el tratamiento de la anemia por deficiencia de hierro (IDA) [52].

Nombre	Tamaño
SPIONs micrométricas	Entre 300 nm y 3.5 μm
SPIONs pequeña o estándar (SSPIONs)	Aproximadamente entre 60 y 150 nm
SPIONs ultra pequeñas (USPIONs)	Entre 10-50 nm
NPs de óxido de hierro nanocristalinas (MION subconjunto de USPIONs)	Aproximadamente 10-30 nm

Tabla 1-1 Nomenclatura de algunos tipos de nanopartículas de acuerdo al rango de tamaños de su diámetro total.

1.1.3. Superparamagnetismo.

Las NPs superparamagnéticas presentan un alto grado de magnetismo, poseen una amplia variedad de aplicaciones. Las propiedades magnéticas únicas de los SPIONs provienen de una combinación de su composición atómica, la estructura cristalina y el efecto del tamaño. El superparamagnetismo exhibe un comportamiento similar al paramagnetismo, donde el material se magnetiza en presencia de un campo magnético y se desmagnetiza en su ausencia, pero su intensidad es mucho mayor.

Las partículas superparamagnéticas se definen como aquellas partículas magnéticas que poseen un dominio único. Este dominio único se presenta por debajo de un cierto diámetro crítico. Las partículas que poseen un diámetro superior al diámetro crítico se consideran como multidominios. El diámetro crítico, definido como el tamaño al cual las fronteras de dominio dejan de ser energéticamente favorables, es altamente dependiente de la anisotropía de las partículas, y varía para diferentes materiales. En la Figura 1.1 las NPs con diámetro entre 1-10 nm presentan superparamagnetismo debido al dominio único presente para ese tamaño, lo cual provoca una curva de histéresis cerrada. Se caracterizan por tener una remanencia igual a cero y una alta saturación de magnetización. Materiales comerciales basados en magnetita poseen valores de saturación de magnetización entre 50 y 100 kOe [52, 53].

Otro factor importante en el superparamagnetismo es la temperatura. Por encima de la temperatura de Curie (856 K para la magnetita) la energía térmica es suficiente para superar las fuerzas de acoplamiento, provocando que los momentos magnéticos se alineen al azar [53].

La energía necesaria para cambiar la dirección de la magnetización de los cristales se denota como energía de anisotropía cristalina y depende de las propiedades del material y del tamaño de los cristales. A medida que el tamaño de los cristales disminuye, también lo hace la energía de anisotropía cristalina, lo que provoca una disminución de la temperatura a la cual el material se convierte en superparamagnético [54, 55].

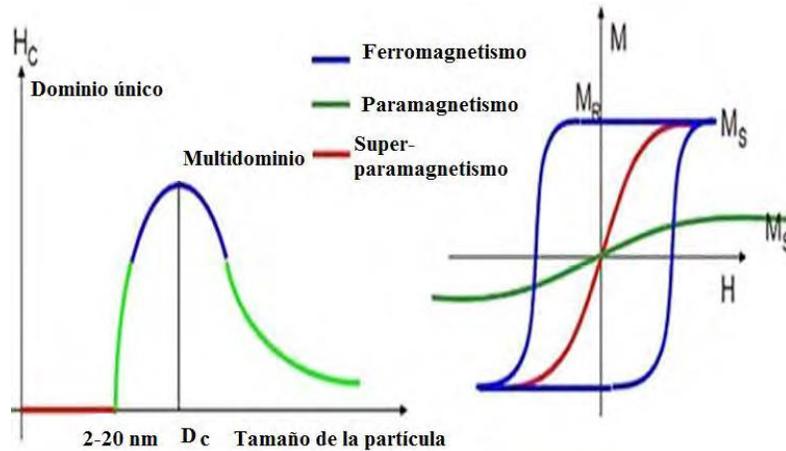


Figura 1-1 Representación esquemática del tipo de magnetismo asociado al diámetro de la partícula, conocido como el efecto del tamaño. Así como algunos ciclos de histéresis representativos de cada uno. [55].

1.2. Aplicaciones biomédicas de nanopartículas magnéticas.

Las NPs magnéticas tienen diversas aplicaciones: tintas, altavoces, códigos de barras, almacenamiento de datos, biosensores y aplicaciones biomédicas, entre otras, siendo estas últimas las más importantes [56; 57].

Se hizo una revisión de la física relevante de los materiales magnéticos así como su respuesta a la aplicación de los campos magnéticos a partir de conceptos básicos y basándose en ejemplos de la biología y la biomedicina. La forma en que estas propiedades son controladas y utilizadas se ilustra de la siguiente manera [58].

- (i) Separación magnética de células marcadas y otras entidades biológicas.
- (ii) Transporte de medicamentos terapéuticos o de radioisótopos.
- (iii) Destrucción de tumores a través de hipertermia.
- (iv) Agentes de contraste en aplicaciones de resonancia magnética.

Las NPs magnéticas de Fe_3O_4 y Fe^0 actualmente están atrayendo la atención debido a su enorme utilidad en medicina. Estas NPs pueden utilizarse tanto para aplicaciones in vitro como en aplicaciones in vivo. Ver Figura 1.2.

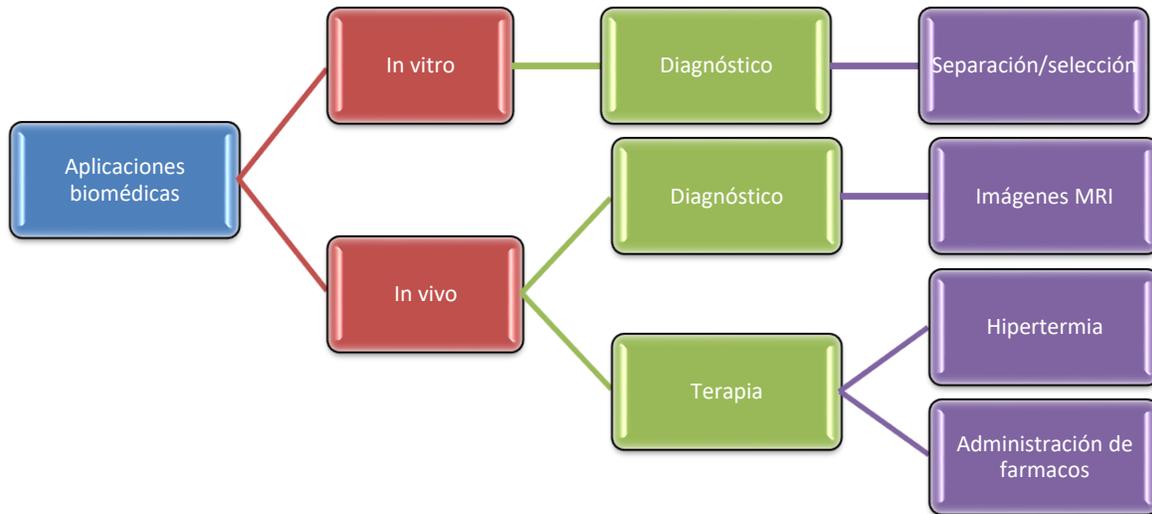


Figura 1-2 Clasificación de algunas aplicaciones biomédicas divididas en dos vertientes principales: in vivo e in vitro. [34].

En el anexo A se describen a detalle algunas de las aplicaciones biomédicas representativas tanto in vitro como in vivo.

1.3. Propiedades ópticas.

Los materiales luminiscentes también llamados fósforos son en su mayoría materiales inorgánicos sólidos que contienen una matriz o “host” dopada con impurezas. La concentración de impurezas generalmente es baja debido a que a mayores concentraciones el proceso de luminiscencia disminuye. La absorción de energía que se utiliza para excitar la luminiscencia se lleva a cabo por la red acogida o por las impurezas dopadas intencionalmente. En la mayoría de los casos la emisión tiene lugar sobre los iones de las impurezas que cuando también generan la emisión deseada se les llama iones activadores. Cuando los iones activadores muestran una absorción débil se puede añadir un segundo tipo de impureza (sensibilizadores) el cual absorbe la energía y posteriormente la trasfiere a los iones activadores [59].

La luminiscencia es la emisión de luz de un sistema que fue previamente excitado. Comúnmente esta excitación se da como consecuencia de la absorción de radiación. Existen distintos tipos de luminiscencia (Tabla 1.2), como se detalla a continuación.

La *fotoluminiscencia* ocurre después de la excitación con luz. La luminiscencia también puede ser producida bajo excitación con un haz de electrones llamada *catoluminiscencia*. Esta técnica es utilizada para caracterizar especímenes así como impurezas, trazas y defectos en la red. Excitación por radiación electromagnética de alta energía (también conocida como radiación ionizante) tales como rayos X, rayos α (núcleos de helios), rayos β (electrones) o rayos γ producen un tipo de luminiscencia llamada *radioluminiscencia*. Los contadores de centellos se basan en este mecanismo de luminiscencia. En un fotomultiplicador se detecta la luminiscencia producida por rayos energéticos (radiación radioactiva) que excitan al cristal. La *termoluminiscencia* ocurre cuando una sustancia emite luz como resultado de la liberación de energía almacenada en trampas por calentamiento térmico. La termoluminiscencia es utilizada para fechar minerales y cerámicas antiguas. La *electroluminiscencia* es el resultado de la corriente eléctrica a través de un material como en paneles nocturnos. La *triboluminiscencia* es la producción de luz por una perturbación mecánica como la luz que emerge cuando se desenrollan algunas cintas adhesivas. Las ondas acústicas (sonido) pasando a través de un líquido pueden producir *sonoluminiscencia*. La *quimioluminiscencia* aparece como resultado de una reacción química y es utilizada en la detección y medición de concentración de algunos contaminantes atmosféricos como el óxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂).

Nombre	Mecanismo de excitación
Fotoluminiscencia	Luz
Catodoluminiscencia	Electrones
Radioluminiscencia	Rayos X, α -, β - o rayos γ
Termoluminiscencia	Calor
Electroluminiscencia	Campo eléctrico o corriente
Triboluminiscencia	Energía mecánica
Sonoluminiscencia	Ondas sonoras en líquido
Quimioluminiscencia y bioluminiscencia	Reacciones químicas

Tabla 1-2 Tipos de luminiscencia principales y los mecanismos de excitación que los producen.

1.3.1. Estados electrónicos excitados.

Cuando un material gana energía por la absorción de un fotón en alguna longitud de onda, ocurre una transición desde el nivel energético más bajo hasta el nivel energético más alto. Esto puede ser descrito como una transición del estado fundamental a un estado excitado de un átomo o molécula, o de la banda de valencia a la banda de conducción de un cristal semiconductor o polímero (creación electrón-hueco). El sistema experimenta una relajación interna no radiativa que involucra interacción con modos rotacionales y vibracionales cristalinos o moleculares, y el electrón excitado se mueve a un nivel excitado más estable, tal como el fondo de la banda de conducción o el estado molecular vibracional más bajo. Después de un tiempo de vida característico en el estado excitado el electrón regresará al estado fundamental. En los materiales luminiscentes alguna o toda la energía liberada durante esta transición final es en forma de luz (relajación radiativa). La longitud de onda de la luz emitida es mayor que la de la luz incidente. Debe notarse que dependiendo del tiempo de vida característico de la emisión, fotoluminiscencia rápida (con tiempos de vida menores a microsegundos) es también llamada fluorescencia, mientras que la fotoluminiscencia lenta, 10^{-4} hasta 10 s, es referida como fosforescencia [60].

1.3.2. Centro luminiscente.

La emisión en el caso de los centros luminiscentes es generada por un centro óptico. Este puede ser llevado a cabo por un ion o un conjunto de iones moleculares.

1.3.3. Luminiscencia por transferencia de carga.

La transición óptica es llevada a cabo entre diferentes tipos de orbitales o entre estados electrónicos de diferentes iones. La excitación altera fuertemente la distribución de la carga en el centro óptico provocando que el enlace químico cambie considerablemente. En este caso se esperan espectros de emisiones amplios.

1.3.4. Luminiscencia debida a europio y erbio.

El europio es un elemento químico perteneciente a la serie de los lantánidos cuyo símbolo es Eu y su número atómico es 63. Posee una masa atómica de 151.96 u, estados de oxidación +2 y +3 y radios atómico y covalente de 180 y 198 pm, respectivamente. Este elemento metálico pertenece al grupo de las tierras raras y se encuentra en la naturaleza en dos formas más estables: Eu 153 (52%) y Eu 151 (48%). En los últimos años se ha producido un considerable aumento en los estudios referentes a compuestos de europio debido a sus buenas propiedades luminiscentes [61].

Cuando un material dopado con europio es excitado con una longitud de onda comprendida entre 350 y 405 nm, dicho material absorbe energía y la transfiere de los ligandos o de la matriz hacia el átomo de Eu. Las emisiones de luz dependerán del estado de oxidación. Para el estado de oxidación II (Eu^{2+}) el material emitirá en 448 nm (región azul del espectro) y para el estado III (Eu^{3+}) lo hará en torno a los 612 nm (banda roja) [61].

Para el caso del Eu (III), la transferencia de energía se lleva a cabo desde los estados triplete T_n del ligando hacia los niveles de energía $5D_n$ del átomo de Eu. La desexcitación radiativa se lleva a cabo de $5D_0$ hacia $7F_n$ como se muestra en la Figura 1.3. La transición más intensa se observa en $5D_0-7F_2$ (612 nm) [61].

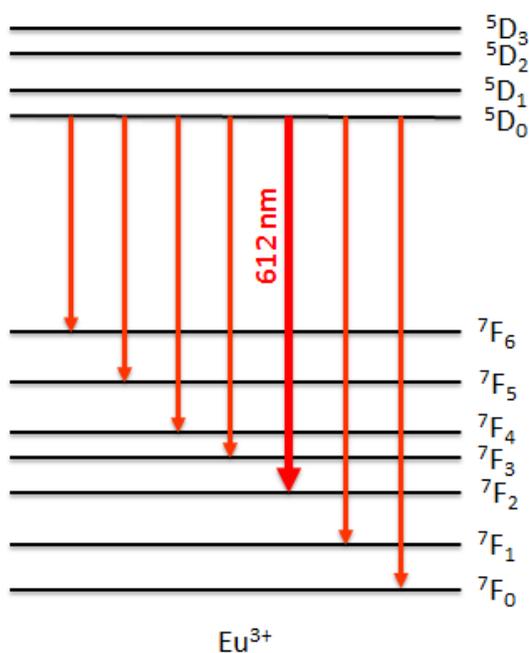


Figura 1-3 Diagrama de los principales niveles de energía del europio. Se destacan las transiciones radiativas más importantes.

Las transiciones ${}^5D_0-{}^7F_1$ y ${}^5D_0-{}^7F_3$ son de particular interés ya que proporcionan una visión del entorno del Eu^{3+} . La transición (${}^5D_0-{}^7F_1$) es dipolo-magnética y por lo tanto su intensidad muestra una pequeña variación con la fuerza del campo cristalino alrededor del Eu^{3+} . Por otro lado la transición hipersensible (${}^5D_0-{}^7F_3$) cumple la regla de selección ($\Delta J = 2$) y es permitida, así su dipolo-eléctrico también es permitido. Además su intensidad es sensible al entorno cristalino local que actúa sobre el Eu^{3+} [12, 62, 63].

El erbio es un elemento químico perteneciente a la serie de los lantánidos cuyo símbolo es Er y su número atómico es 68. Posee una masa atómica de 167.26 u, un estado de oxidación +3 y radios medio y de Bohr de 175 y 226 pm, respectivamente. Los iones de Er (Er^{3+}) han sido ampliamente utilizados como dopantes de otros materiales, en particular en el área de las telecomunicaciones debido a su emisión relativamente intensa alrededor de 1.5 μm , que coincide con la ventana de menores pérdidas en fibras estándar de silicio [64].

A continuación se presentan las longitudes de onda de emisión más importantes del erbio, así como las transiciones asociadas. ${}^4I_{15/2}$ es el estado fundamental [30, 65-67].

- 1527 nm (infrarrojo cercano) debido a la transición ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
- 982 nm (infrarrojo cercano) debido a ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
- 811 nm (infrarrojo cercano) debido a ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
- 660 nm (rojo) debido a ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
- 546 nm (verde) debido a ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
- 520 nm (verde) debido a ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
- 492 nm (verde) debido a ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
- 455 nm (azul) debido a ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
- 448 nm (azul) debido a ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
- 408 nm (azul) debido a ${}^2G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
- 378 nm (ultravioleta) debido a ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

En la Figura 1.4 se presenta un diagrama de niveles de energía para el erbio en donde se ilustran las transiciones correspondientes a los picos medidos en algunas de nuestras muestras mediante un espectrofotómetro.

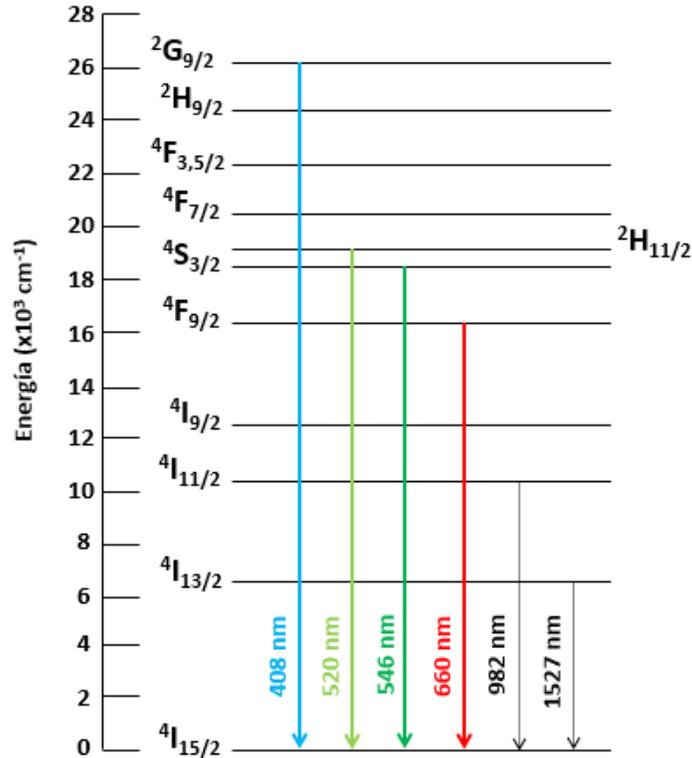


Figura 1-4 Diagrama de los niveles de energía para el erbio. Se destacan las transiciones radiativas más importantes. Dichas transiciones se describen en el texto.

1.3.5. Upconversion.

La luminiscencia que se lleva a cabo mediante el mecanismo de UC en los iones lantánidos del IR al visible ha sido estudiada con mayor interés en los últimos años debido a la disponibilidad de diodos de láser IR de alta potencia a bajos costos. Esto ha llevado al desarrollo de nuevas aplicaciones en particular para los NMs como la detección de pH, dispositivos de seguridad e imágenes celulares [68]. Así mismo las investigaciones sobre UC en nanocristales han tenido un avance significativo, particularmente en el ámbito de las bioaplicaciones tales como imágenes, detección y terapia de cáncer debido a la capacidad de emisión multicolor bajo excitación de una sola longitud de onda, baja toxicidad y estabilidad química y fotoquímica [69].

Los fósforos que son capaces de absorber fotones de una cierta energía E_1 y emiten fotones con otra energía E_2 tal que E_2 es mayor que E_1 son conocidos como fósforos de UC. Éstos son capaces de convertir la radiación en longitud de onda del NIR a longitudes de ondas visibles, aunque la aplicabilidad real dependerá del mecanismo de conversión.

Debido a la multitud de procesos que resultan de la conversión de fotones de una longitud de onda dada en longitudes de ondas más cortas, los procesos que llevan al efecto de UC pueden dividirse en forma directa en dos tipos: procesos de fotón único o de fotones múltiples.

El proceso más conocido de fotón único es la emisión anti-Stokes, donde un fotón es absorbido y posteriormente emitido a mayor energía. La energía adicional es proporcionada por la red, a través de la aniquilación de los fonones. En el proceso de fotones múltiples, dos o más fotones incidentes se convierten en un fotón emitido de mayor energía. Existen varios procesos, sin embargo los más conocidos se describirán brevemente a continuación.

La emisión Raman anti-Stokes (Figura 1.5) se realiza a partir de uno de los estados vibracionales excitados que forman parte del estado fundamental. Durante la absorción el ion se traslada de este nivel a un estado virtual. Posteriormente la emisión es producida desde dicho estado virtual hasta el nivel fundamental real. La energía de emisión se encuentra en un nivel más alto que la energía de excitación y la diferencia entre ambas se atribuye al espectro del fonón en el material.

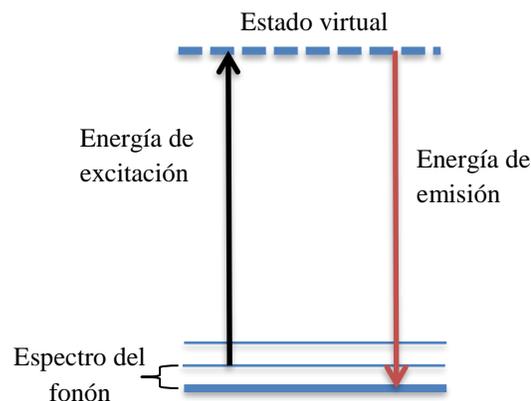


Figura 1-5 Diagrama descriptivo del proceso de emisión Raman anti-Stokes.

El proceso de absorción de dos fotones (TPA) ocurre cuando un solo fotón de excitación no es capaz de unir los estados fundamental y excitado pero dos fotones sí pueden hacerlo ver Figura 1.6. Estos iones no requieren tener la misma longitud de onda o ser coherentes,

aunque frecuentemente es el caso. Para la absorción de los dos iones es requerida una excitación muy intensa y es menos eficiente que la absorción de un solo fotón.

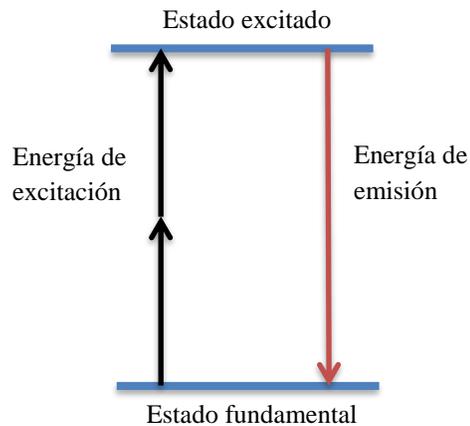


Figura 1-6 Diagrama del proceso de absorción de dos fotones.

La generación del segundo armónico (SHG) se lleva a cabo cuando dos fotones de excitación logran unir el estado fundamental (real) y el estado excitado (virtual). En este caso los dos fotones de excitación deben coincidir y ser coherentes. Ver Figura 1.7. Además de estos requisitos la resistencia del oscilador es muy baja. Debido a que el estado excitado es virtual, la vida útil del estado excitado será cero (dentro del principio de incertidumbre).

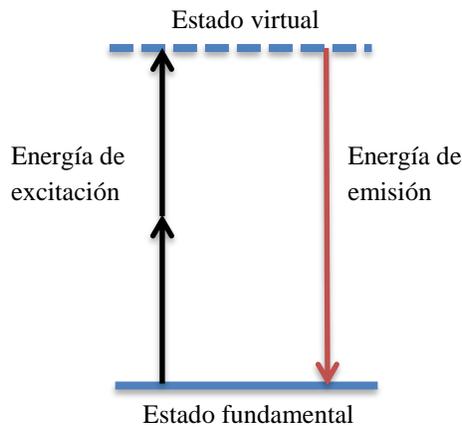


Figura 1-7 Diagrama del proceso de generación del segundo armónico.

El proceso de luminiscencia cooperativa (Figura 1.8) sucede cuando dos fotones de excitación son absorbidos secuencialmente por dos iones activos diferentes (no necesitan ser de la misma especie o estar en el mismo estado excitado), llevando a ambos al estado excitado. Los iones decaen al estado fundamental emitiendo la energía combinada de

ambos iones. Esta emisión ocurre desde un estado virtual produciendo que la probabilidad de emisión sea bastante baja.

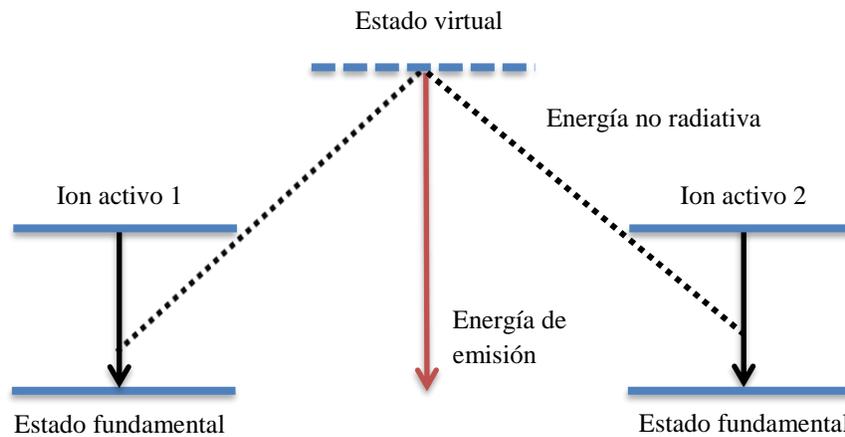


Figura 1-8 Diagrama del proceso de luminiscencia cooperativa.

La sensibilización cooperativa es un proceso muy similar al proceso de luminiscencia cooperativa. Sin embargo la diferencia recae en que, para este efecto la energía combinada que fue absorbida por dos iones es transferida a un tercer ion promoviéndolo desde su estado fundamental hacia un estado excitado. La energía resultante del tercer ion es igual a la suma de ambas energías de excitación. Este proceso es más eficaz que la luminiscencia cooperativa. Figura 1.9.

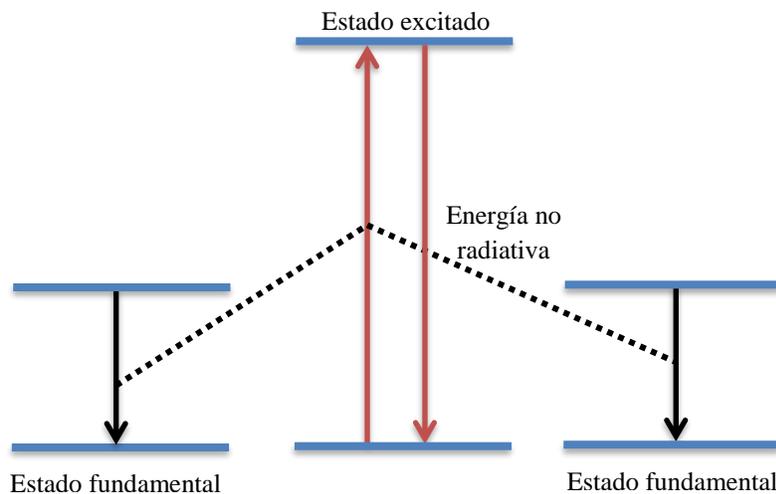


Figura 1-9 Diagrama del proceso de sensibilización cooperativa.

1.3.6. Teoría de upconversion.

Normalmente se distinguen dos tipos diferentes de UC: el proceso de absorción del estado excitado de ion único y el proceso de UC por transferencia de energía de dos iones (sensibilizado). Para ambos tipos de UC el fotón tiene que absorber secuencialmente dos fotones de excitación, seguido por la emisión de un fotón de mayor energía. Esto no implica que el ion absorba sólo dos fotones de excitación antes de cualquier emisión de un fotón debido a que generalmente existen estados intermedios de relajación (no radiativos) entre estos dos procesos.

Existen cuatro procesos principales para la transferencia de energía en UC. Éstos son: absorción del estado fundamental (GSA), absorción del estado excitado (ESA), transferencia de energía de upconversion (ETU) y relajación cruzada (CR).

En el proceso GSA el fotón de excitación es absorbido por el estado fundamental y permite poblar algún estado intermedio. Si el tiempo de vida media es lo suficientemente grande se puede absorber un segundo fotón incidente, estimulando aún más el ion desde dicho estado intermedio hasta otro estado excitado de mayor energía de donde surge la luminiscencia por UC, a este proceso se le conoce como ESA [70]. Estos procesos se pueden apreciar en la Figura 1.10.

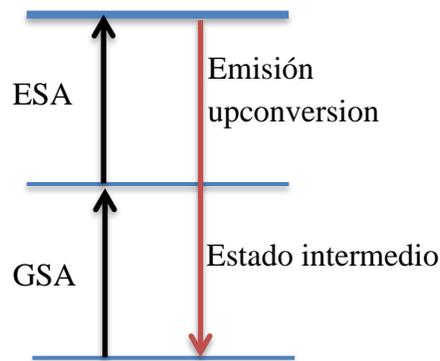


Figura 1-10 Diagrama de los procesos de absorción del estado fundamental y absorción del estado excitado.

La ETU se lleva a cabo cuando dos iones están en un estado excitado. Como resultado de este proceso un ion es desexcitado a un estado de energía más bajo (no necesariamente el estado fundamental), mientras que el segundo es excitado a un estado de energía más alto. Este proceso se puede observar en la Figura 1.11.

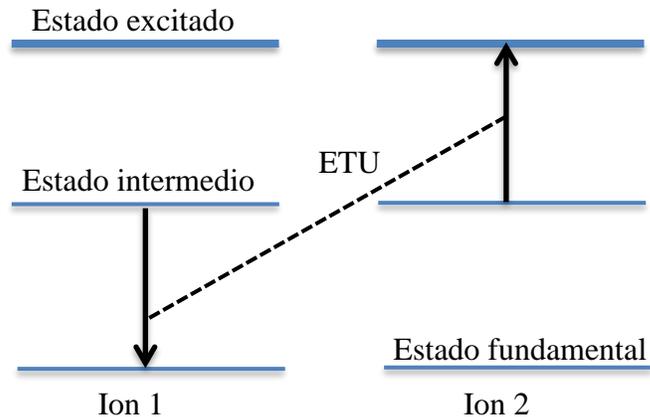


Figura 1-11 Diagrama de transferencia de energía de upconversion.

La CR es el inverso de la transferencia de energía de UC Figura 1.12. Un ion es excitado desde el estado fundamental a un estado de mayor energía, mientras que el segundo ion es desexcitado desde un estado excitado a un estado de menor energía (no necesariamente el estado fundamental) al ceder la mitad de su energía al ion que se encontraba en el estado fundamental. Ambos iones terminan en algún nivel intermedio de energía, desde el cual se relajan rápidamente hasta el estado fundamental a través de la relajación no radiactiva.

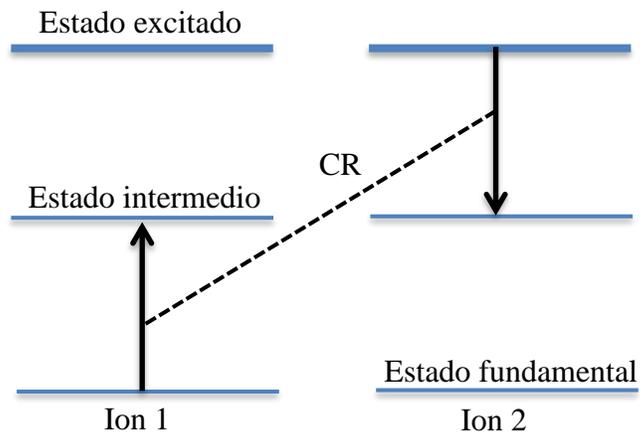


Figura 1-12 Diagrama de transferencia de energía por el proceso de relajación cruzada.

La distinción entre estos dos últimos estados depende del estado excitado más alto, si después del proceso uno de los iones se encuentra en un estado excitado más alto que cualquiera de los iones antes del proceso se habla de ETU. Si éste no es el caso, se trata de CR. Para ambos procesos no es necesario que los dos iones sean idénticos, pero deben de estar en estrecha proximidad entre sí.

1.4. Propiedades magnéticas.

Desde tiempos remotos el hombre se dio cuenta de que la magnetita (o imán) tenía la peculiar propiedad de atraer el Fe. Sin embargo los principios y mecanismos que explican el fenómeno magnético son complejos y su entendimiento fue eludido hasta tiempos relativamente recientes. Muchos de nuestros dispositivos modernos cuentan con materiales magnéticos, éstos incluyen generadores eléctricos y transformadores, motores eléctricos, radio, televisión, teléfonos, computadoras y componentes de sistemas de reproducción de sonido y video.

El Fe, algunos aceros y la magnetita son ejemplos bien conocidos de materiales que exhiben propiedades magnéticas. Las propiedades magnéticas no son exclusivas de una parte de la materia, sino que están presentes en todos los materiales o sustancias, aunque en algunos en mayor grado que en otros.

A continuación se describirán las definiciones básicas para el entendimiento de las propiedades magnéticas. Estas propiedades permiten describir el comportamiento de las NPs magnéticas bajo la acción de un campo magnético.

1.4.1. Magnetismo.

El magnetismo es un fenómeno que se manifiesta en los materiales como una fuerza atractiva o repulsiva. Las propiedades magnéticas de un material son el resultado de la interacción de su estructura atómica con el campo magnético. En la actualidad las aplicaciones del magnetismo se encuentran en plena expansión y permiten que sea uno de los pilares más importantes de la ciencia y la tecnología modernas [71].

Los dipolos magnéticos atómicos presentes en una sustancia inducen los fenómenos magnéticos en ésta. Estos dipolos son el resultado del movimiento de los electrones alrededor de su núcleo atómico y de los momentos magnéticos de los núcleos atómicos [72]. El campo exterior alinea los dipolos magnéticos según su dirección, como se muestra en la Figura 1.13. Es posible caracterizar el grado de alineación de los dipolos por el momento magnético total por unidad de volumen del material, siendo este momento magnético total la suma vectorial de los momentos individuales. Esta magnitud es denominada magnetización del material (la cual se aborda en la sección 1.4.1.3).

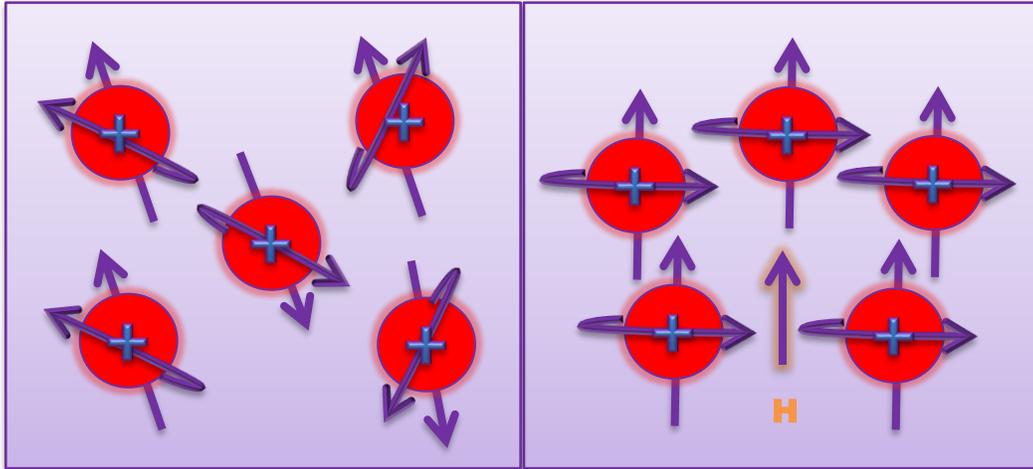


Figura 1-13 Representación del comportamiento de los dipolos magnéticos dentro de un material. En el lado izquierdo la orientación de los dipolos es aleatoria debido a la ausencia de un campo magnético. En el lado derecho los dipolos magnéticos se alinean por la presencia de un campo externo.

1.4.2. Momento magnético.

En un átomo cada electrón tiene dos momentos magnéticos. El momento magnético es el grado de alineación entre los momentos dipolares magnéticos dentro del material y el campo magnético externo aplicado. Este momento, llamado magnetón de Bohr es:

$$\mu_B = \frac{qh}{4\pi m_e}, \dots\dots\dots(1.1)$$

donde q es la carga del electrón, h la constante de Planck y m_e la masa del electrón. Los momentos magnéticos se deben al movimiento del electrón alrededor del núcleo y al giro del propio electrón sobre sí mismo también llamado espín [73].

1.4.3. Permeabilidad magnética.

La permeabilidad magnética (μ) expresa la capacidad de un material o medio para atraer o hacer pasar a través de él las líneas de fuerza de un campo magnético. Esto provoca que cuando un material permeable se coloca en un campo magnético, concentre un mayor número de líneas de flujo por unidad de área y aumente el valor de la densidad del flujo magnético [74]. De esta forma, cuando se coloca un material en un campo magnético, la inducción magnética o densidad de flujo magnético está expresada por la ecuación,

$$B = \mu H, \dots\dots\dots(1.2)$$

donde B representa la inducción magnética en Gauss, μ la permeabilidad magnética absoluta del material situado en el campo, cuyas unidades son Gauss/Oersteds (Oe) y H la intensidad del campo magnético en Oe. La permeabilidad magnética define la capacidad de un material a ser magnetizado como respuesta al campo magnético aplicado. Es decir, una permeabilidad magnética alta (de 10^4 o más) significa que el material puede ser mayormente magnetizado [53]. Con el propósito de comparar entre sí diferentes materiales, se define la permeabilidad magnética absoluta $\mu = \mu_r \mu_0$, en términos de la permeabilidad del vacío (μ_0) y de la permeabilidad relativa (μ_r), correspondiente a un material específico.

1.4.4. Magnetización.

La magnetización (M), también conocida como imantación o imanación, corresponde a la densidad de momentos dipolares magnéticos y ocurre cuando los dipolos magnéticos inducidos o permanentes de un material o sustancia se encuentran orientados por su interacción con el campo magnético. La magnetización incrementa la influencia del campo magnético, permitiendo una mayor capacidad para almacenar energía. Esta energía puede ser almacenada permanente o temporalmente y utilizarse para realizar trabajo [73]. La magnetización se relaciona con la intensidad del campo magnético H a través de la susceptibilidad magnética.

1.4.5. Susceptibilidad magnética.

La susceptibilidad magnética (χ_m) es el grado de magnetización presente en un material en respuesta a un campo magnético. Dado que la imantación de un material magnético es proporcional al campo aplicado, el factor de proporcionalidad denotado χ_m se define como:

$$\chi_m = \frac{M}{H}, \dots\dots\dots(1.3)$$

donde M representa la magnetización del material y H representa la intensidad del campo magnético externo aplicado. La susceptibilidad magnética depende generalmente de la temperatura.

1.4.6. Tipos de magnetismo.

Los materiales magnéticos han sido divididos de acuerdo a sus propiedades magnéticas y a los momentos dipolares magnéticos de los átomos e interacciones entre átomos de la siguiente manera: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos. A continuación se describe cada uno de ellos.

1.4.6.1. Diamagnetismo.

Las sustancias diamagnéticas son aquellas que al ser colocadas en un campo magnético orientan sus dipolos en sentido contrario al del campo aplicado, es decir, se oponen, obteniendo así un campo final de menor valor que el inicial. Estos materiales resultan de los momentos magnéticos negativos inducidos en todas las sustancias por la aplicación de un campo magnético externo. Se caracterizan por presentar susceptibilidad magnética negativa aproximadamente en el rango (-10^{-2} hasta -10^{-1}) y que es independiente de la temperatura [72, 73, 75-77]. En este caso el campo magnético se debilita en presencia del material.

El campo magnético en el interior de un material diamagnético será menor que el campo aplicado. El sentido opuesto de la magnetización al campo aplicado hace que los materiales diamagnéticos sean repelidos por los imanes, siendo ésta la característica principal que los identifica. Si suponemos una partícula diamagnética situada encima del polo norte de un imán, el campo H aplicado va hacia arriba, por lo que el momento μ de la partícula va hacia abajo. Al acercarse el polo norte del imán con el correspondiente polo norte de la partícula, la partícula es repelida, el mismo efecto se presenta en el polo sur, como se muestra en la Figura 1.14.

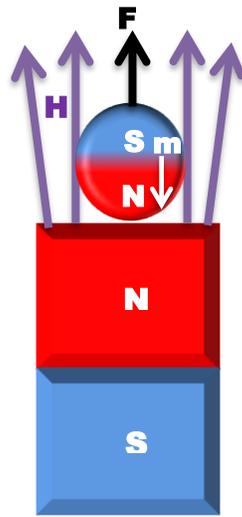


Figura 1-14 Representación de un material diamagnético que es repelido al contacto con un imán. La fuerza magnética resultante es de repulsión como se muestra.

En los materiales diamagnéticos los electrones de los átomos están apareados, lo que produce un momento magnético neto igual a cero. Sin embargo, existen átomos (moléculas, defectos de la red cristalina) con un número impar de electrones. Así, el espín total no puede ser cero, lo cual provoca un momento magnético permanente neto. El diamagnetismo implica momentos magnéticos inducidos que son independientes de la orientación de los átomos. Para los materiales diamagnéticos la susceptibilidad magnética permanece constante al variar la temperatura, por lo que se deduce que todos los materiales se hacen diamagnéticos por encima de una temperatura límite, conocida como temperatura de Curie [72].

Algunos metales son diamagnéticos pero también hay paramagnéticos. La susceptibilidad neta en los metales está formada por las contribuciones de los electrones de conducción y de los iones metálicos de la red. De la misma manera que hay un término diamagnético debido a los electrones de conducción, también hay una contribución paramagnética de los espines electrónicos que compensan al término diamagnético. Dada la variedad de términos que intervienen en la susceptibilidad de un metal, resulta difícil predecir si un metal presentará un comportamiento magnético o diamagnético [72].

1.4.6.2. Paramagnetismo.

Los materiales paramagnéticos presentan una susceptibilidad magnética positiva aproximadamente en el rango (10^{-4} hasta 10^{-2}), la cual proviene de los dipolos magnéticos permanentes que son capaces de ordenarse bajo la influencia de un campo externo. Sin embargo, debido a que los dipolos no interactúan o están débilmente acoplados, se requieren campos magnéticos extremadamente grandes para llevar a cabo dicha alineación. Algunos dipolos se alinean en posiciones paralelas y otros en posiciones anti-paralelas con respecto al campo, como se ilustra en la Figura 1.15. Entre más grande sea el campo magnético aplicado los dipolos tienden a alinearse con mayor precisión, provocando un mayor momento magnético neto por unidad de volumen, que es precisamente la magnetización. Sin embargo, en ausencia de campo externo los dipolos se orientan al azar. Es decir, los materiales paramagnéticos son atraídos por imanes, pero no se convierten en materiales permanentemente magnetizados [72, 75-77].

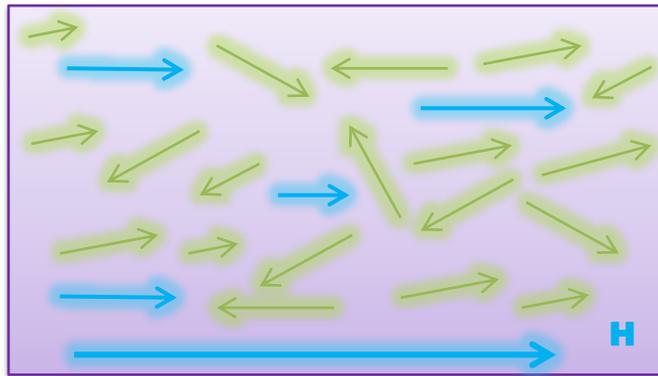


Figura 1-15 Esquema de la alineación de los dipolos dentro de un material al aplicarle un campo magnético externo.

Así, la magnetización para una temperatura y un campo magnético dados depende del exceso en el número de dipolos magnéticos alineados paralelamente al campo respecto al número de los que están alineados anti-paralelamente. Este exceso de dipolos alineados paralelamente viene dado por una fracción (f) del total. Esto se expresa como:

$$f = \frac{P_m B}{3kT} \dots \dots \dots (1.4)$$

donde P_m representa el momento magnético dipolar, B la inducción magnética, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

En la ecuación 1.4 el numerador está relacionado con la energía de orientación de los dipolos en el campo externo, y el denominador refiere a la energía térmica de la sustancia. Así, cuanto mayor sea la temperatura, las vibraciones térmicas dificultan en mayor grado la orientación y más pequeña es la fracción en exceso de dipolos orientados paralelamente.

1.4.6.3. Ferromagnetismo.

Este efecto magnético data de los orígenes históricos del estudio del magnetismo debido a que es fácilmente observable. De hecho el nombre, ferromagnetismo, proviene de haber sido observado en Fe^0 y algunos compuestos de Fe [72]. El ferromagnetismo está presente en aquellos materiales que se imantan fuertemente al ser colocados en un campo magnético. Los materiales ferromagnéticos poseen altos valores de susceptibilidad magnética, aproximadamente en el rango (1 hasta 10^7). Se caracterizan por retener su magnetización aun en ausencia de un campo externo, lo cual es la base de los imanes permanentes. Sin embargo aun cuando el material puede poseer una magnetización permanente grande, puede presentar también un estado en el que tiene poca o ninguna magnetización permanente.

El origen de los momentos magnéticos en las sustancias ferromagnéticas resulta ser (como era en las sustancias paramagnéticas) debido a los momentos magnéticos asociados al espín de los electrones. Sin embargo, la diferencia importante es que en las sustancias ferromagnéticas existen fuertes interacciones entre los espines que los hacen alinearse paralelamente unos a otros. Ver Figura 1.16.

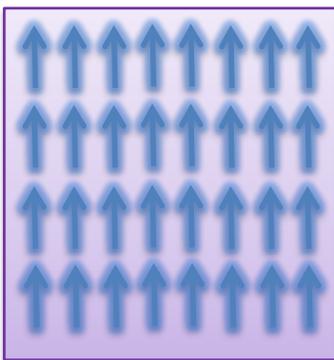


Figura 1-16 Esquema de la alineación de los momentos dipolares magnéticos en materiales ferromagnéticos.

A temperaturas ordinarias los pares orientadores son tan grandes que las vibraciones térmicas no pueden destruir esta alineación. Por lo que la magnetización en los materiales ferromagnéticos es máxima, la cual se presentaría en los materiales paramagnéticos si todos

los dipolos estuvieran perfectamente orientados en una dirección dada [72, 75, 76]. Ver Figura 1.17.

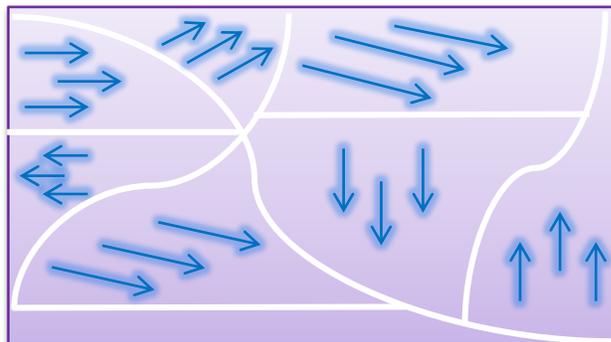


Figura 1-17 Esquema de la alineación de los momentos dipolares magnéticos en presencia de un campo externo. Esta alineación persiste aun en ausencia de dicho campo.

Los dipolos están forzados a mantener una orientación paralela. Sin embargo, cuando se calienta la sustancia ferromagnética a una temperatura muy elevada los movimientos térmicos son capaces de destruir la alineación haciendo que el material cambie su comportamiento al de una sustancia paramagnética [72].

Además del efecto de la temperatura, los materiales ferromagnéticos pueden presentarse en un estado no-magnetizado, debido a que la sustancia presenta una gran tendencia a desdoblarse en dominios (regiones en que todos los dipolos están alineados), cada uno con una dirección de magnetización distinta, lo cual resulta en una magnetización neta igual a cero.

1.4.6.4. Antiferromagnetismo.

En los materiales antiferromagnéticos los momentos magnéticos producidos en los dipolos circundantes se alinean oponiéndose unos a otros en el campo magnético, teniendo una magnetización nula. La diferencia entre el antiferromagnetismo y el ferromagnetismo es la interacción entre los dipolos circundantes, ya sea que se refuercen o se opongan entre sí, ver Figura 1.18 [73].

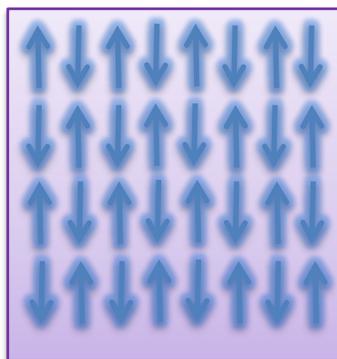


Figura 1-18 Esquema de la alineación de los momentos dipolares magnéticos en materiales antiferromagnéticos.

En las sustancias antiferromagnéticas los momentos magnéticos pueden dividirse en dos subredes, que se interpenetran mutuamente, en la que todos los dipolos asociados a una de las subredes son paralelos entre sí mientras que son antiparalelos con respecto a los dipolos de otra subred. Como los efectos de las dos subredes se compensan, no dan lugar a campos magnéticos exteriores y el campo magnético es cero [73]. La susceptibilidad magnética de estos materiales es positiva y muy cercana a cero. Algunos ejemplos de antiferromagnéticos son compuestos como la hematita (Fe_2O_3), el fluoruro de níquel (NiF_2) o el óxido de hierro (FeO) [77].

1.4.6.5. Ferrimagnetismo.

En un campo magnético los dipolos de un ion A pueden alinearse con el campo mientras que los dipolos de un ion B se oponen al campo. Debido a que la resistencia de los dipolos no es igual resulta una magnetización neta. Los materiales ferrimagnéticos pueden proporcionar una buena intensificación del campo aplicado. Los momentos magnéticos están en posiciones anti-paralelas y tienen distintas magnitudes, ver Figura 1.19 [73].

La susceptibilidad magnética en estos materiales es grande y positiva, son de valor comercial considerable debido a su gran resistencia eléctrica y pueden emplearse para altas frecuencias sin pérdidas provocadas por las llamadas corrientes parásitas [77].

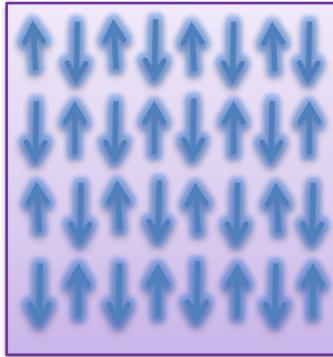


Figura 1-19 Esquema de la alineación de los momentos dipolares magnéticos en materiales ferrimagnéticos.

1.4.7. Ciclo de histéresis.

Los dominios son regiones en el material donde todos los dipolos se encuentran alineados, si un material no ha sido expuesto a un campo magnético los dominios se encuentran alineados en forma aleatoria. Estos dominios individuales son separados por las llamadas paredes de Bloch, que son zonas estrechas donde la dirección del momento magnético cambia continuamente de un dominio al siguiente. Cuando se aplica un campo magnético al material, los dominios que están alineados con el campo crecen a expensa de los dominios no alineados. Para que los dominios crezcan, deben desplazarse las paredes de Bloch. El campo magnético aplicado proporciona la fuerza requerida para que las paredes logren desplazarse. Mientras mayor sea el campo, los dominios crecen y aumenta la magnetización neta. La mayor cantidad de magnetización que puede tener un material se produce cuando los dominios están orientados apropiadamente, a esta magnetización se le conoce como *magnetización de saturación*. Cuando el campo es suprimido, la resistencia de las paredes de los dominios impide el nuevo crecimiento de los dominios en orientaciones aleatorias. Como resultado de esto, muchos de los dominios permanecen orientados en la dirección del campo original y se presenta en el material una magnetización residual conocida como *remanencia* que actúa como un imán permanente. Si aplicamos un campo magnético en la dirección opuesta, los dominios crecen ahora con una alineación en dicha dirección. Por lo tanto, para forzar a los dominios a orientarse aleatoriamente y cancelar los efectos entre sí es necesario aplicar un campo opuesto llamado *campo coercitivo* (H_c). Finalmente, un mayor incremento en la intensidad de este campo alinea los dominios hacia la saturación en dirección opuesta como se muestra en la Figura 1.20 que exhibe además diferentes etapas en el ciclo de histéresis [73].

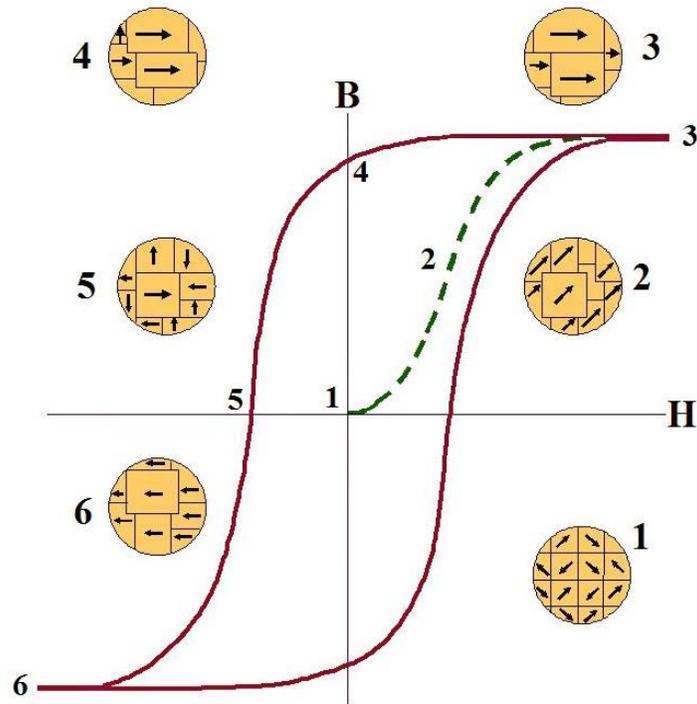


Figura 1-20 Ciclo de histéresis ferromagnético que muestra el efecto del campo magnético sobre la inducción magnética o la magnetización. El alineamiento dipolar lleva a la saturación de la magnetización (3), a una remanencia (4) y a un punto coercitivo (5). Finalmente el incremento en la intensidad de la inducción magnética alinea los dominios hacia la saturación en dirección opuesta (6) [73].

Dentro del ciclo de histéresis magnético se distinguen los siguientes puntos básicos, numerados en la Figura 1.20 [78].

Punto 1. Inicio del ciclo de histéresis debido a la aplicación de un campo magnético externo.

Punto 2. Curva de primera imantación la cual crece desde cero hasta la saturación máxima.

Punto 3. Inducción magnética de saturación, es el valor límite de $B - \mu_0 H$ para valores grandes de campo magnético; este valor es la suma de la imanación de saturación en el material más el campo aplicado.

Punto 4. Inducción magnética remanente, es el valor de B para $H = 0$. En este punto toda la inducción magnética presente es debida a la imanación remanente en el material.

Punto 5. Conocido como campo coercitivo, es definido como el campo necesario para anular la inducción magnética o magnetización remanente del material.

Punto 6. El incremento de la intensidad alinea los dominios hacia la saturación en dirección opuesta.

Si el campo aplicado se alterna continuamente, la relación de magnetización con el campo permite trazar una curva de histéresis. La histéresis sucede cuando un material o sustancia adquiere una propiedad por estímulos externos y, al retirarle dicho estímulo, continúa manteniendo cierta magnitud o cantidad de esa propiedad generada. La causa de este ciclo es la dificultad que presenta el desplazar las paredes entre dominios. Las imperfecciones del cristal tienden a anclar las paredes, que como consecuencia no se mueven suavemente con el campo aplicado. Esta histéresis, cuando es muy grande, permite la existencia de imanes permanentes [72].

El ciclo de histéresis es una representación gráfica de los estados por los que pasa un material a lo largo del ciclo de trabajo. De acuerdo al ciclo de histéresis que presentan los materiales éstos pueden utilizarse en aplicaciones específicas. Un ciclo de histéresis que presenta una curva ancha resulta adecuado para equipos de memoria magnética e imanes permanentes ($H_c > 400$ kOe). Un ciclo de histéresis con una curva en el rango medio (se magnetiza y desmagnetiza con mayor facilidad) se puede utilizar en memorias de computadora (10 kOe $< H_c < 400$ kOe). Finalmente, un ciclo de histéresis estrecho (implica una pequeña cantidad de energía disipada, invirtiendo repetidamente la magnetización) es útil en transformadores y otros dispositivos de corriente alterna, donde una histéresis nula sería óptima ($H_c < 10$ kOe) [53].

1.4.8. Nanomateriales magnéticos.

La creación de nuevos materiales se ha desarrollado en forma más práctica que teórica. En la actualidad la situación se ha invertido debido al resurgimiento de un área del conocimiento que trata de las características, propiedades y aplicaciones de la materia. Esta tiene como objetivo correlacionar la estructura de la materia con sus propiedades macroscópicas y microscópicas de acuerdo con los principios de la física y la química [79, 80].

Hoy en día comienzan a utilizarse de modo habitual técnicas experimentales que permiten fabricar, caracterizar y manipular partículas magnéticas que pueden encontrar potenciales aplicaciones en diferentes áreas que incluye el almacenamiento de información, remediación ambiental y aplicaciones biomédicas [50-52]. En este último, la utilización de NPs magnéticas tiene una incidencia trascendental en fenómenos como la hipertermia, el

transporte selectivo de fármacos y otras aplicaciones más que se discutirán con más detalle en el anexo A [80].

Existen en la actualidad diversos tipos de NPs magnéticas entre las que podemos mencionar el Fe, Au, platino (Pt), cobalto (Co), y paladio (Pd). Todas estas NPs tienen diversas aplicaciones siendo las más prometedoras las NPs de óxido de hierro y ZVI, ver Tabla 1.3.

El Au es un metal noble que apenas reacciona con el medio que lo rodea aunque se vuelve más activo mientras más pequeña sea la NP, presenta una gran capacidad de funcionalización con agentes químicos o biológicos a través de los fuertes enlaces que forman con el grupo tiol.

Tradicionalmente, para las aplicaciones biomédicas se han utilizado NPs formadas por un núcleo de Fe_3O_4 o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con un recubrimiento biocompatible. Con esta premisa las partículas de Au y Fe podrían ser una alternativa a las tradicionales NPs de Fe_3O_4 , ya que el Au presenta la propiedad de ser detectable ópticamente. El hecho de combinar la detección óptica con el magnetismo conduciría a obtener un material multifuncional aunque esto aún se encuentra en fase de investigación. Pese a estas cualidades que presenta el AuFe encontramos que la manipulación de las NPs es complicada y en muchas ocasiones hay que diluirlas nuevamente en disolventes orgánicos [42]. Las pequeñas modificaciones en el entorno alteran significativamente las propiedades magnéticas, por lo cual se requiere de un método de síntesis con un control exacto de las características de las NPs, así como de la interacción con el medio adyacente [42].

Las NPs de FePt poseen buena estabilidad química, se utilizan para aplicaciones biomédicas y como sensores. El hecho de que el Pt es un elemento poco abundante en la naturaleza así como la alta temperatura requerida para su síntesis hace que el precio sea elevado [49, 56, 81-83].

La aleación de FeCo presenta buena coercitividad con valores alrededor de 152 Oe, estabilidad térmica y buena magnetización de saturación en torno a 201 emu/g. Se han sintetizado NPs para aplicaciones biotecnológicas y varios campos de la industria. Sin embargo, el Co carece de una distribución homogénea (amplia distribución de tamaño), su

método de síntesis es tardado y requiere de alta temperatura. Actualmente la principal aplicación del FeCo es el almacenamiento de datos [83-85].

El FePd disminuye la saturación de magnetización, además de que el Pd es caro y tóxico para la salud. Posee estabilidad química y alta anisotropía magnética. Su principal aplicación está orientada a imanes permanentes de alto desempeño y almacenamiento de datos de alta densidad [86, 87].

Las NPs de óxido de hierro (magnetita y maghemita) se caracterizan por su paramagnetismo y gran susceptibilidad magnética, con magnetización que carece de histéresis, lo que las hace ideales para aplicaciones biomédicas. Este tipo de NPs encuentran aplicaciones en distintas áreas ya que muestran propiedades interesantes asociadas al tamaño. Como ejemplo se puede mencionar que una partícula de 16 nm a 27 °C permite que los espines se acoplen y generen un momento total mayor, logrando así que la partícula se mueva libremente. Las NPs con un tamaño mayor a 50 nm son útiles para la detección mediante imágenes de tumores de hígado y metástasis [49,88].

En los últimos años se ha prestado atención a las NPs ZVI debido a sus propiedades magnéticas y gran potencial en múltiples aplicaciones, incluyendo ferrofluidos, agentes de contraste en MRI, medios de grabación magnética, catalizadores heterogéneos y remediación ambiental [89]. Un problema crucial en la obtención de ZVI es su alta energía superficial y reactividad, lo que provoca fácilmente su oxidación, haciéndolo un inconveniente para las aplicaciones prácticas [89]. Sin embargo, las ZVI se están convirtiendo en una opción cada vez más popular para el tratamiento de los desechos peligrosos y tóxicos (contaminación del suelo y el agua), así como para la remediación de sitios contaminados. Estas NPs también presentan propiedades antimicrobianas [50, 90, 91]. La mejor comprensión de las NPs magnéticas permite la adaptación como agentes de contraste, tal es el caso de las NPs de óxido de hierro que pueden mejorar la funcionalidad en el contraste de imágenes [92].

Material	Propiedades magnéticas	Biocompatibilidad
Fe ₃ O ₄	Superparamagnetismo y gran susceptibilidad magnética, con magnetización que carece de histéresis.	Si
FeAu	Mantienen un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente.	Si
FePt	Cuentan con un amplio rango de propiedades magnéticas.	Si
FePd	Disminuyen la saturación de magnetización.	No
Fe ⁰	Superparamagnetismo, magnetización con histéresis pequeña.	Si
FeCo	Alta anisotropía, alta coercitividad, magnetización de saturación moderada.	No

Tabla 1-3 Propiedades magnéticas de algunas nanopartículas de hierro. Se incluye si el material es biocompatible o no.

CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

En este capítulo se presentan los principales métodos de síntesis utilizados para la elaboración de compuestos con estructura núcleo-recubrimiento. Dos núcleos diferentes fueron propuestos: óxido de hierro y plata-óxido de hierro, ambos con un recubrimiento de gadolinio-europio y gadolinio-erbio.

2.1. Reactivos, materiales y técnicas de caracterización.

2.1.1. Reactivos y materiales.

Todos los reactivos utilizados en la síntesis de los compuestos son de grado analítico. Cloruro férrico (FeCl_3) 97%, polietilenglicol (PEG), etilenglicol (EG) 99.8%, polivinilpirrolidona (PVP), cloruro de europio (EuCl_3) 99.99%, cloruro de gadolinio (GdCl_3) 99%, nitrato de erbio ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3$) 99.9%, nitrato de hierro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 97%, hexano 95% y urea se adquirieron de Sigma-Aldrich. Acetato de sodio (NaAc) 99% y nitrato de plata (AgNO_3) fueron adquiridos de Baker Analyzed.

2.1.2. Técnicas de caracterización.

Los patrones de difracción de rayos (XRD) fueron llevados a cabo en un difractómetro Bruker D8 Advance operando a 40 kV y 35 MA. La FT-IR fue realizada en un espectrómetro Varian 660-IR. Para esta caracterización todas las muestras fueron preparadas con una mezcla con KBr. Las mediciones mediante espectroscopía Raman fue realizada en un equipo Raman Thermo Scientific instrument con un láser de 633 nm. Las imágenes SEM y la dispersión de energía de rayos X (EDX) fueron obtenidas de un microscopio de barrido electrónico JSM 6610LV operando a 30 kV con un aumento x 5 a x 300,000 (128 mm x 96 imagen-tamaño). También se obtuvieron imágenes y mapeo EDX utilizando un microscopio electrónico de transmisión de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF-STEM).

El ultravioleta-visible (UV-vis) fue realizado en un equipo marca Varian modelo Cary 300 Bio con esfera de integración y reflectancia difusa.

Las mediciones de fotoluminiscencia fueron realizadas en un espectrofotómetro Varian Cary Eclipse fluorescence equipado con una lámpara de xenón. Los tiempos de vida media fueron realizados en un espectrómetro Edinburgh Instruments LP920.

Finalmente las mediciones de magnetización fueron realizadas en un magnetómetro de muestra vibrante Versa Lab a temperaturas de 300 y 50 K.

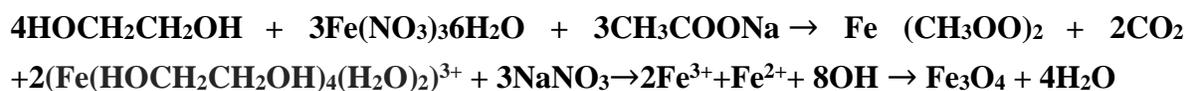
2.2. Síntesis de nanopartículas de magnetita.

En la literatura se reportan diversos tipos de síntesis para la obtención de NPs magnéticas de Fe₃O₄. En este trabajo se realizó la síntesis mediante el proceso hidrotermal la cual se describe a continuación.

Este experimento consiste en colocar un vaso de precipitados con 80 ml de EG. Se agregaron 2.72 g (10.0 x 10⁻³ mol) de FeCl₃ y 7.20 g (52.91 x 10⁻³ mol) de NaAc. Posteriormente se colocaron en una platina con agitación moderada constante y se agregaron 1.0 g de PEG. Una vez que la mezcla estuvo homogénea y amarilla se transfirió al reactor y se calentó hasta 180 °C por 6 horas. Un diagrama esquemático de este proceso se presenta en la Figura 2.1.

Transcurrido este tiempo la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se lavó cuatro veces con etanol. Entonces se calentó a 60 °C por 2 horas y se lavó cuatro veces con agua tridestilada [13]. Por último, se almacenó la muestra con la etiqueta F₃.

Químicamente la reacción para la muestra F₃ se realiza de la siguiente manera:



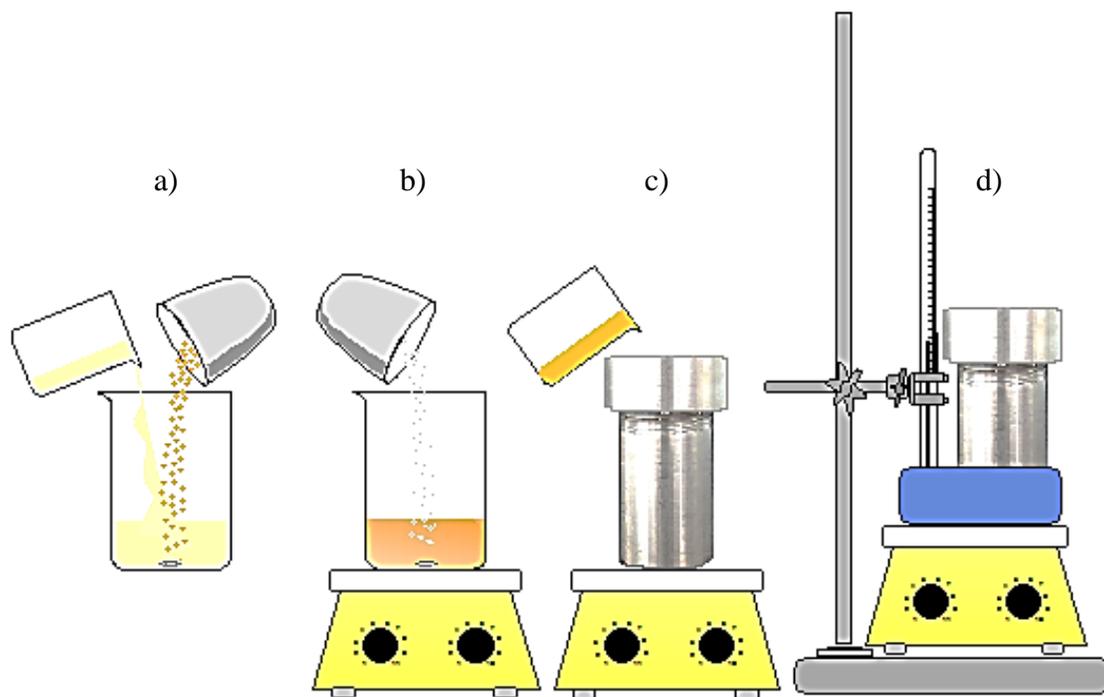


Figura 2-1 Esquema del proceso de síntesis vía hidrotermal. Se ilustran a) la adición de los compuestos, b) la agitación en la platina y adición de PEG, c) la mezcla homogénea se transfiere al reactor y d) el calentamiento de la solución en el reactor.

2.3. Síntesis de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

El recubrimiento de Fe_3O_4 se llevó a cabo con GdCl_3 y EuCl_3 . La razón por la cual se empleó esta combinación es debido a que el Gd_2O_3 es un material que puede hospedar iones de tierras raras como el Eu^{3+} [62]. Además, el Gd_2O_3 dopado con iones de Eu posee fuertes propiedades fluorescentes, una banda de transferencia de carga intensa y potencial para aplicaciones en biología y química [62, 63, 93].

La síntesis de un núcleo de Fe_3O_4 con revestimiento de EuCl_2 y GdCl_3 se llevó a cabo en dos etapas: la primera consistió en la obtención de Fe_3O_4 y la segunda en su recubrimiento. El compuesto utilizado como núcleo fue **F3**.

La segunda etapa consistió en agregar un recubrimiento mediante el método hidrotermal, siguiendo los siguientes pasos: en un matraz de Erlenmeyer con 25 ml de agua destilada se agregaron 16.5 mg de **F3**, 14.30 ml (0.2 M) de GdCl_3 , 0.75 ml (0.2 M) de EuCl_3 y 12 ml (0.5 M) de urea. La urea se usa como agente precipitante, este se descompone a través del calentamiento y genera O-H^- y CO_3^{2-} . Estos aniones pueden precipitarse con los iones de Gd y Eu por lo que $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se deposita uniformemente en las NPs de Fe_3O_4 [63].

Posteriormente la mezcla se colocó en ultrasonido por 20 minutos. Una vez que la mezcla fue sonicada se transfirió al reactor, se calentó y se mantuvo a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 18 horas.

A continuación, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se lavó tres veces con etanol y tres veces con agua destilada. Se dejó secar aproximadamente 12 horas y se calcinó durante 2 horas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmósfera de nitrógeno [12]. Finalmente se guardó el producto con la etiqueta **F3U**. Un diagrama esquemático de este proceso se presenta en la Figura 2.2.

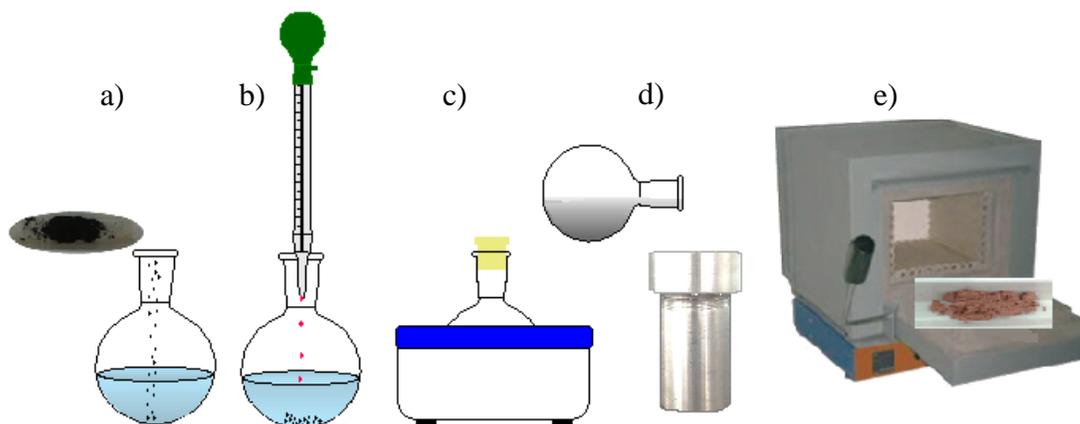


Figura 2-2 Esquema del proceso de recubrimiento de nanopartículas de óxido de hierro con cloruro de gadolinio y cloruro de europio por el método hidrotérmal. Se ilustran a) la adición de Fe_3O_4 , b) la adición de cloruro de europio, cloruro de gadolinio y urea, c) la mezcla en ultrasonido, d) la mezcla se transfiere a el reactor y se calienta y e) el proceso de calcinación.

2.4. Síntesis de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$.

Esta síntesis se llevó a cabo de la misma manera que el punto 2.4. Primero se realizó la síntesis del núcleo de Fe_3O_4 . Entonces se procedió a agregar un recubrimiento mediante el método hidrotérmal, siguiendo los siguientes pasos: en un matraz de Erlenmeyer con 25 ml de agua destilada se agregaron 16.50 mg de Fe_3O_4 , 14.30 ml (0.2 M) de GdCl_3 , 0.75 ml (0.2 M) de $(\text{Er}(\text{NO}_3)_3)$ y 12 ml (0.5 M) de urea. Posteriormente la mezcla se colocó en ultrasonido por 20 minutos. Una vez que la mezcla fue sonicada se transfirió al reactor, se calentó y se mantuvo a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 18 horas.

A continuación, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se lavó tres veces con etanol y tres veces con agua destilada. Se dejó secar aproximadamente 12 horas y se calcinó durante 2 horas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmósfera de nitrógeno [12]. Finalmente se guardó el producto con la etiqueta F_3R . Se presenta un diagrama esquemático de este proceso en la Figura 2.3.

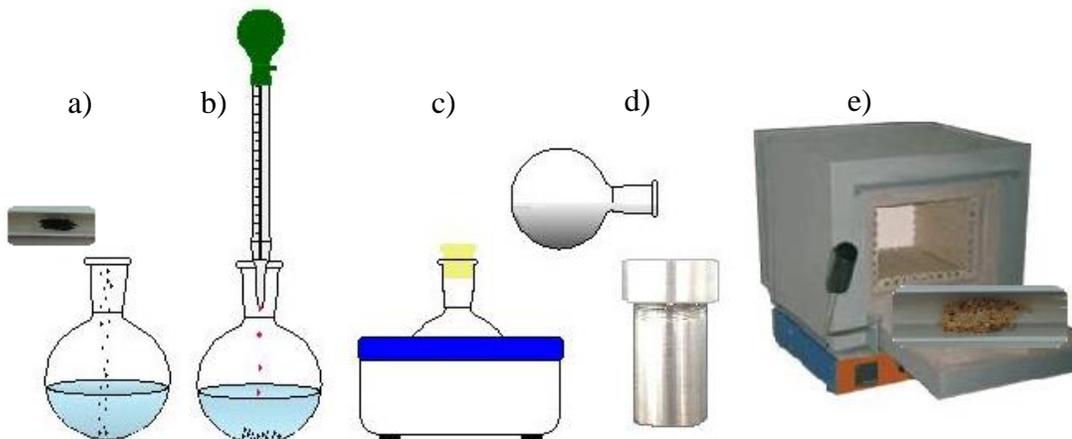


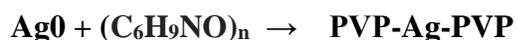
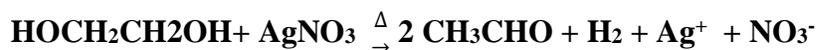
Figura 2-3 Esquema del recubrimiento de nanopartículas de óxido de hierro con cloruro de gadolinio y nitrato de erbio por método hidrotérmico. Se ilustran a) la adición de Fe_3O_4 , b) la adición de cloruro de gadolinio, nitrato de erbio y urea, c) la mezcla en ultrasonido, d) la mezcla se transfiere a el reactor y se calienta y e) el proceso de calcinación.

2.5. Síntesis de nanopartículas de $\text{Ag}^0@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ con diversas cantidades de plata.

Los compuestos de $\text{Ag}^0@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ se obtuvieron mediante el método hidrotérmico. En una platina se colocó un vaso de precipitados con un agitador magnético. A continuación, se agregaron 16 ml de EG, seguido de 404 mg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 544 mg de NaAc, 166 mg de PEG, 200 mg de PVP y 16 mg de AgNO_3 . Se mantuvo con agitación vigorosa hasta que la solución quedó homogénea. Entonces se trasladó al reactor, se elevó y mantuvo la temperatura a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas [94]. El procedimiento se puede observar en la Figura 2.4.

El producto final fue guardado con la etiqueta **A₁F**. Adicional a esta síntesis se realizaron tres síntesis más variando la concentración de AgNO_3 como se muestra en la Tabla 2.1.

Químicamente la reacción para la muestra **A₁F** se realiza de la siguiente manera:



Debido al potencial redox se forma primero las NPS de Ag después se forma la magnetita.

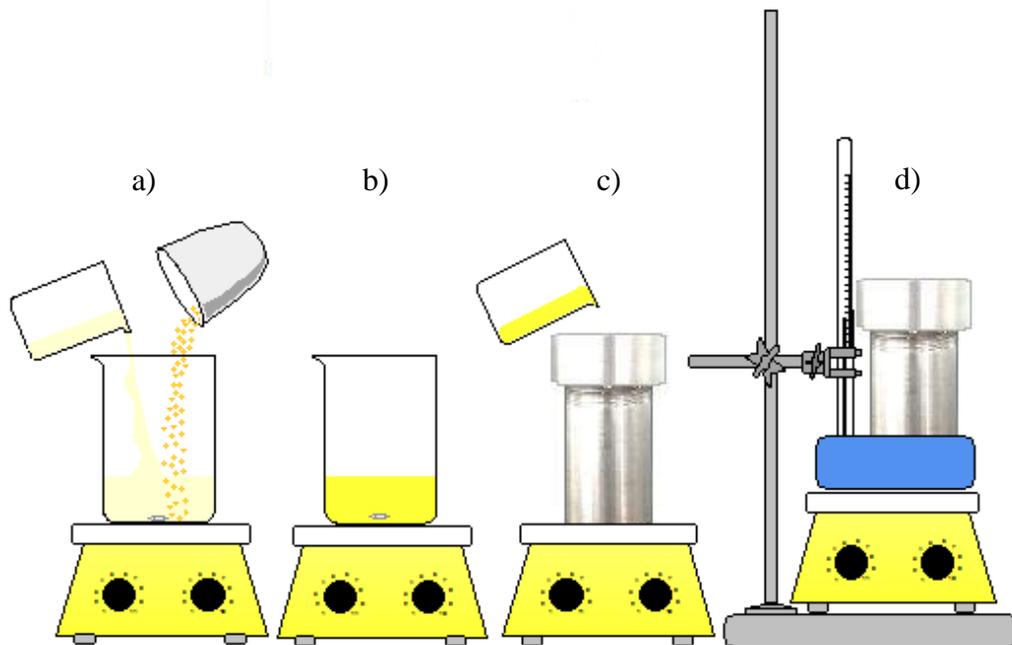
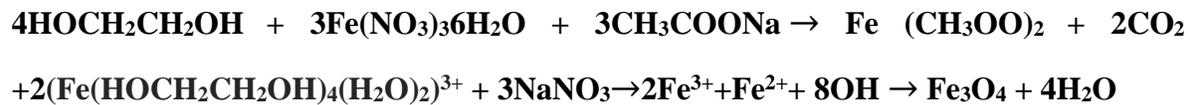


Figura 2-4 Esquema del proceso de síntesis de nanopartículas de óxido de hierro recubiertas con nanopartículas de plata. Se ilustran a) la adición de los compuestos, b) la agitación en la platina, c) la mezcla homogénea se transfiere al reactor y d) el calentamiento de la solución en el reactor.

Muestra	Masa [mg] de Ag (NO ₃)
A ₁ F	16
A ₂ F	42
A ₃ F	84
A ₄ F	160

Tabla 2-1 Cantidad de nitrato de plata usada en cada una de las muestras sintetizadas.

2.6. Síntesis de $\text{Ag}^0@Fe_3O_4@Gd_2O_3:Eu^{3+}$.

Para el recubrimiento de A_3F con $GdCl_3$ y $EuCl_2$ se usó el procedimiento señalado en la segunda etapa de la sección 2.4 con una modificación: se colocaron 16.5 mg de NPs de A_3F en lugar de las NPs de F_3 . Un diagrama esquemático se presenta en la Figura 2.5.

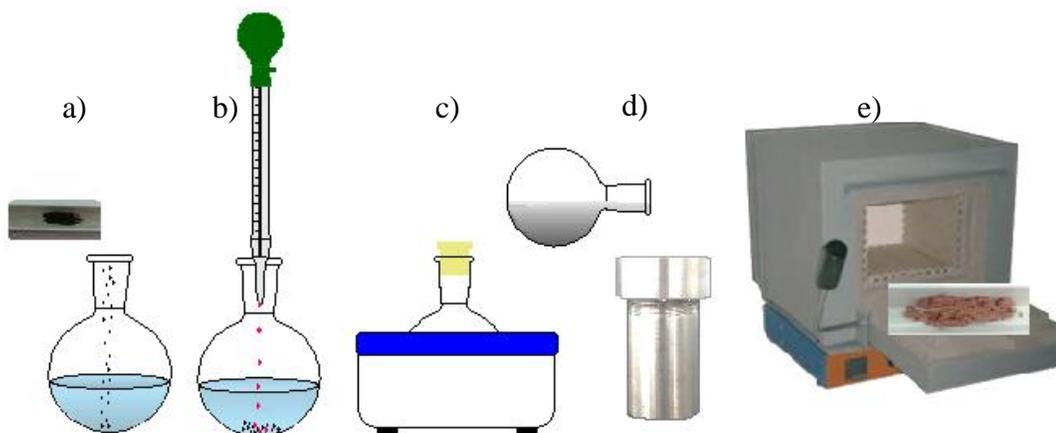


Figura 2-5 Esquema del proceso de recubrimiento de nanopartículas con núcleo de plata y óxido de hierro recubiertas con óxido de gadolinio y europio por el método de síntesis hidrotermal. Se ilustran a) la adición de $Ag@Fe_3O_4$, b) la adición de cloruro de gadolinio, cloruro de europio y urea, c) la mezcla en ultrasonido, d) la mezcla se transfiere a el reactor y se calienta y e) el proceso de calcinación.

El producto final fue guardado con la etiqueta A_3FU_2 . Con la finalidad de estudiar el comportamiento y encontrar la cantidad óptima de $EuCl_3$ en el compuesto de A_3FU_2 se sintetizaron dos muestras adicionales con cantidades una arriba y otra debajo de la propuesta. Esto se esquematiza en la Tabla 2.2.

Muestra	mL	Concentración [mmolar] de $EuCl_3$
A_3FU_1	0.37	0.074
A_3FU_2	0.75	0.150
A_3FU_3	1.5	0.300

Tabla 2-2 Concentraciones de cloruro de europio utilizadas en cada una de las muestras sintetizadas.

2.7. Recubrimiento de $\text{Ag}^0@Fe_3O_4@Gd_2O_3:Er^{3+}$.

El recubrimiento de las muestras **A1F**, **A2F**, **A3F** y **A4F** con $GdCl_3$ y $Er(NO_3)_3$ se llevó a cabo por el método hidrotérmal como se describe en [12] con ligeras modificaciones. En un matraz de Erlenmeyer con 25 ml de agua destilada se agregaron 12.4 mg de NPs de **A_xF**. En donde **A_xF** denota a sólo una de las cuatro muestras (**A1F**, **A2F**, **A3F** o **A4F**). A continuación se vertieron 14.30 ml (0.2 M) de $GdCl_3$, 0.75 ml (0.2 M) de $Er(NO_3)_3$ y 12 ml (0.5 M) de urea.

Posteriormente se colocó la mezcla en ultrasonido por 20 minutos. Una vez que la mezcla fue sonicada se transfirió al reactor, se calentó y se mantuvo a 180 °C por 18 horas.

La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente, se lavó 3 veces con etanol y 3 veces con hexano. Finalmente se dejó secar aproximadamente 12 horas y se calcinó durante 2 horas a 700 °C, ver Figura 2.6. Las muestras obtenidas son etiquetadas como se resume en la Tabla 2.3.

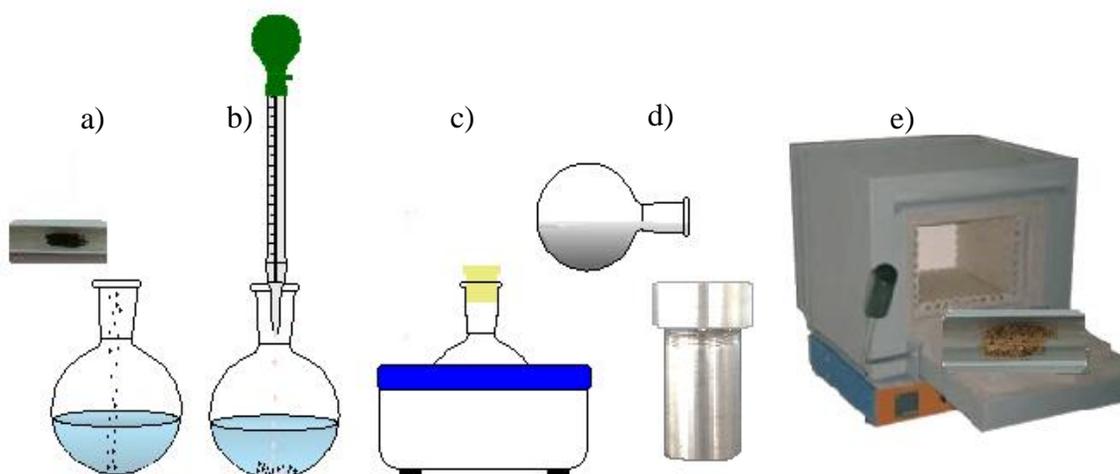


Figura 2-6 Esquema del proceso de recubrimiento de nanopartículas con núcleo de plata y óxido de hierro recubiertas con óxido de gadolinio y erbio por el método de síntesis hidrotérmal. Se ilustran a) la adición de $Ag@Fe_3O_4$, b) la adición de cloruro de gadolinio, nitrato de erbio y urea, c) la mezcla en ultrasonido, d) la mezcla se transfiere a el reactor y se calienta y e) el proceso de calcinación.

Muestra	Masa [mg] de Ag(NO ₃)
A ₁ FR	16
A ₂ FR	42
A ₃ FR	84
A ₄ FR	160

Tabla 2-3 Cantidad de nitrato de plata usada para las distintas muestras sintetizadas.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIONES.

Una vez que los materiales fueron sintetizados se caracterizaron por diferentes técnicas espectroscópicas como: XRD, SEM, EDX, espectroscopia Raman, espectrometría IR, UV-vis, fluorescencia y tiempos de vida media.

Las muestras fueron etiquetadas como se exhibe en los diagramas de las figuras 3.1, 3.2 y 3.3. Las muestras que se eligieron en este trabajo y además han sido utilizadas como núcleos están señaladas con una flecha en color rojo.

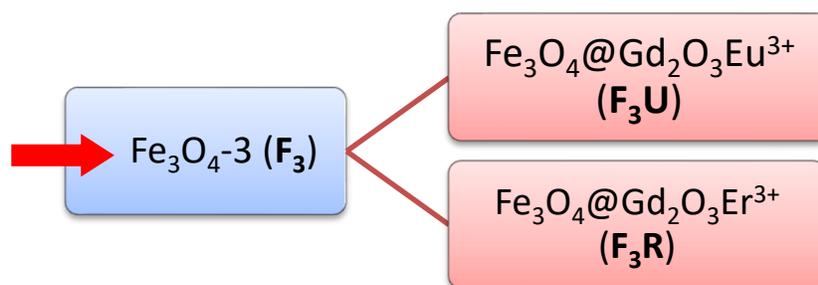


Figura 3-1 Nomenclatura utilizada para las diversas muestras a base de óxido de hierro. Primero se exhibe la etiqueta correspondiente a cada una y entre paréntesis la abreviatura que se emplea a lo largo de este trabajo. La flecha roja indica que esa muestra fue empleada como núcleo en otros compuestos.

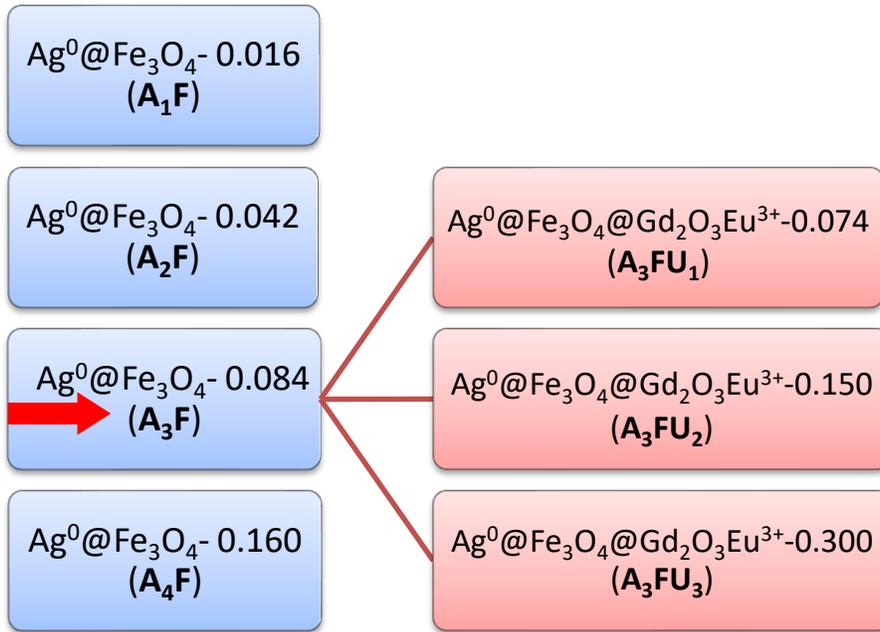


Figura 3-2 Nomenclatura utilizada para las diversas muestras con un núcleo de plata y recubrimiento de óxido de hierro. Un segundo recubrimiento a base de óxido de gadolinio-europio es realizado. Primero se exhibe la etiqueta correspondiente a cada una y entre paréntesis la abreviatura que se emplea a lo largo de este trabajo. La flecha roja indica que esa muestra fue empleada como núcleo en otros compuestos.

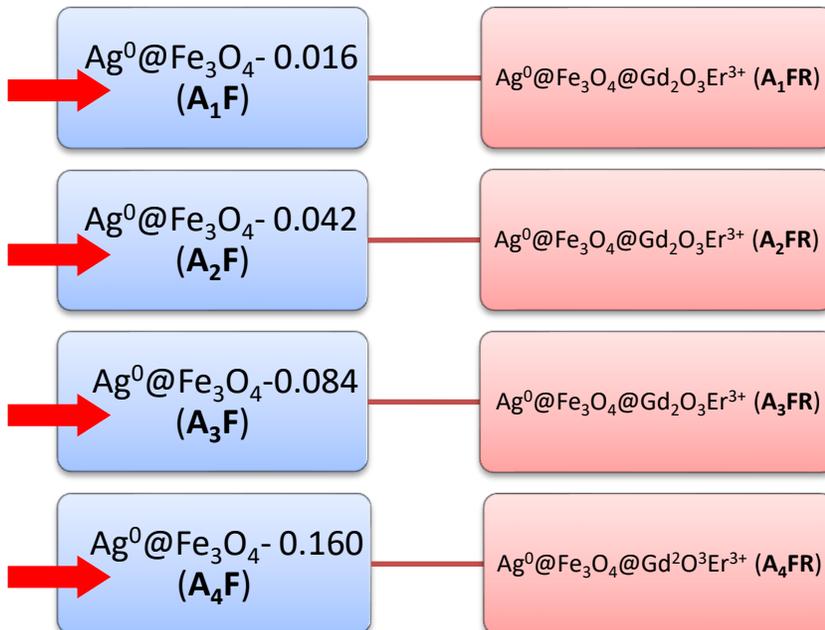


Figura 3-3 Nomenclatura utilizada para las diversas muestras con un núcleo de plata y recubrimiento de óxido de hierro. Un segundo recubrimiento a base de óxido de gadolinio-erbio es realizado. Primero se exhibe la etiqueta correspondiente a cada una y entre paréntesis la abreviatura que se emplea a lo largo de este trabajo. La flecha roja indica que esa muestra fue empleada como núcleo en otros compuestos.

3.1. Sistema de Fe₃O₄.

3.1.1. Caracterización estructural.

3.1.1.1. Difracción de rayos X.

En la Figura 3.4 a) se muestra el espectro de XRD para la muestra F₃ sin recubrimiento obteniéndose la magnetita como fase única. En esta figura se observan picos de intensidad alrededor de $2\theta = 30^\circ, 35^\circ, 43^\circ, 53^\circ, 57^\circ$ y 62° presentando una fase libre de impurezas [95, 96].

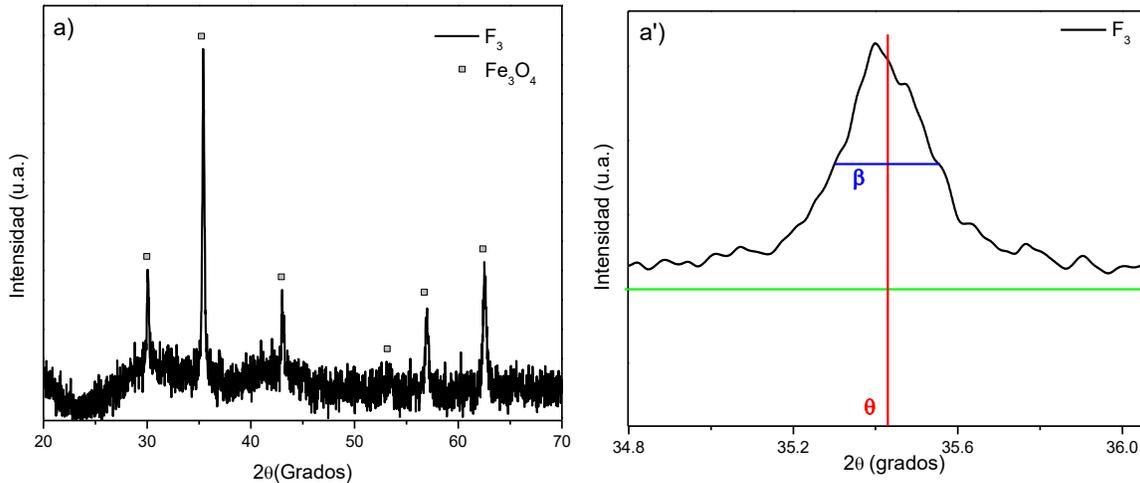


Figura 3-4 De lado izquierdo de la imagen se muestran el espectro de difracción de rayos X para la muestra a) F₃. Los picos asignados corresponden al óxido de hierro en su fase magnetita. Del lado derecho se muestra el esquemas que ilustra la obtención de algunos de los parámetros de la ecuación de Scherrer a partir del pico de rayos X más intenso en a') F₃.

Aplicando la ecuación de Scherrer (Ec. 3.1) en el pico más intenso (311) se calculó el promedio del tamaño del cristal para la muestra F₃, encontrando un tamaño de 63.66 nm [60].

En la Figuras 3.4 a' es posible observar la aplicación de la ecuación de Scherrer para la muestra F₃.

Calculo para la obtención del tamaño del cristal:

Muestra F₃.

$$t = \frac{(0.89 \text{ rad})(0.154 \text{ nm})}{(2.26 \times 10^{-3} \text{ rad}) \cos(17.71^\circ)} = 63.66 \text{ nm} \dots\dots\dots(3.1)$$

3.1.2. Espectroscopía vibracional.

3.1.2.1. Espectroscopía de infrarrojo de la transformada de Fourier.

El espectro FT-IR mostrado en la Figura 3.5 para la muestra **F₃** exhibe un pico intenso en 573 cm^{-1} debido a la vibración del estiramiento asociado a la banda de absorción de metal-oxígeno (Fe-O en la red cristalina de Fe_3O_4), los picos entre 1000 y 1700 cm^{-1} muestran una vibración de flexión O-H propia de la molécula de agua, un pico en 873 cm^{-1} perteneciente también al enlace O-H [97, 98]. Finalmente en el espectro se encuentra la presencia del CO_2 (2343 cm^{-1}), suponemos proveniente del ambiente al realizar las caracterizaciones.

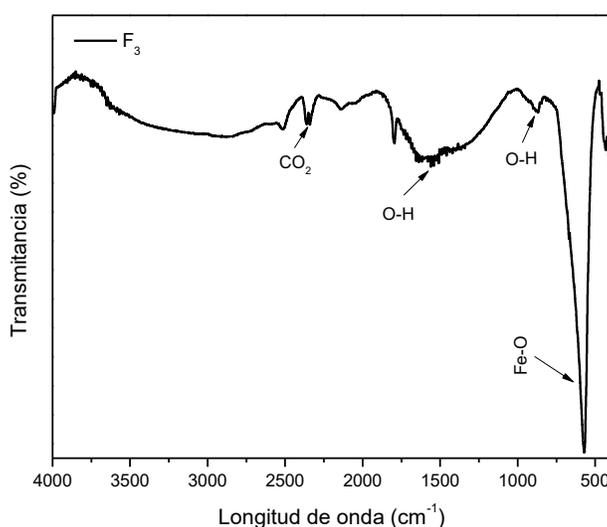


Figura 3-5 Espectro FT-IR de la muestra **F₃**. La asignación de los picos se describe en el texto.

3.1.2.2. Espectroscopía Raman.

El espectro Raman obtenido para la muestra de **F₃** es mostrado en la Figura 3.6. En el espectro podemos observar una señal fuerte alrededor de 670 cm^{-1} asignada al modo de vibración A_{1g} (estiramiento simétrico de átomos de oxígeno a lo largo del enlace Fe-O) y un pico en 218 cm^{-1} asignado al modo T_{2g} atribuido al movimiento de traslación de toda la unidad Fe_3O_4 [99-101].

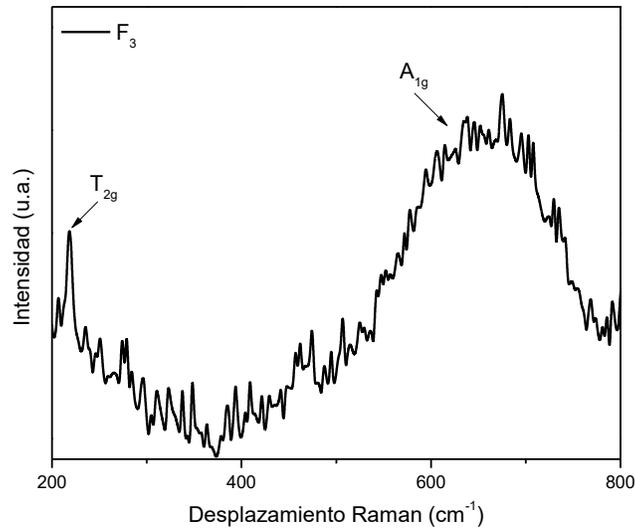


Figura 3-6 Espectro Raman de la muestra F₃. La asignación de los picos se describe en el texto.

3.1.3. Espectroscopía de absorción y emisión.

3.1.3.1. Ultravioleta-visible.

El espectro de absorción UV-vis mostrado en la Figura 3.7 revela una absorbancia en la región de 200-700 nm que se origina principalmente de la absorción y esparcimiento de la radiación UV por las NPs de Fe₃O₄ [102].

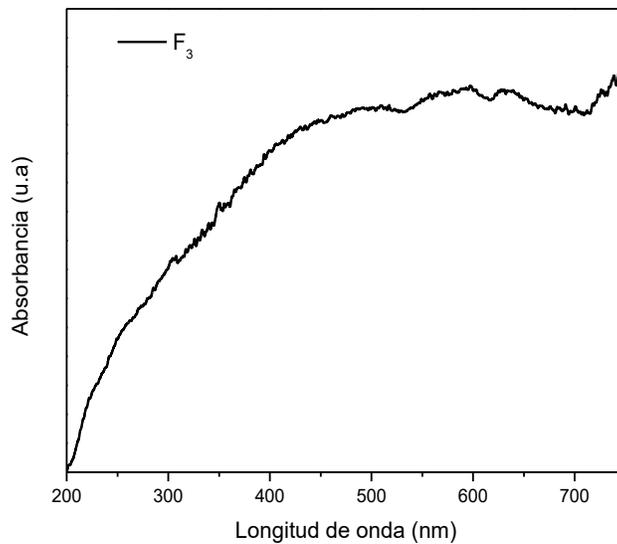


Figura 3-7 Espectro UV-vis de la muestra F₃. Presenta una banda ancha de absorción asociada al óxido de hierro.

3.1.4. Ciclo de histéresis.

El ciclo de histéresis para la muestra F₃ es mostrado en la Figura 3.8. Las curvas de histéresis fueron obtenidas a 300 y 50 K. Se incluye un recuadro donde se realiza un acercamiento alrededor de la región de campo magnético cero con la finalidad de mostrar a detalle el grosor del ciclo.

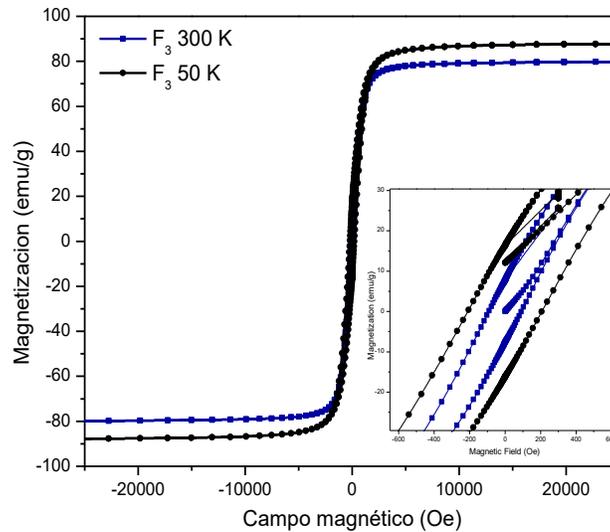


Figura 3-8 Ciclos de histéresis de la muestra F_3 tomados a 50 y 300 K. En el recuadro de la figura se observa un acercamiento a la región de campo magnético cero.

En la Figura 3.11 se puede observar que la curva de histéresis tomada a una temperatura de 50 K es mayor que la de 300 K. Esto se atribuye a que cuando se eleva la temperatura, la energía térmica añadida reduce la magnetización y permite a los dominios orientarse aleatoriamente. En consecuencia la magnetización, remanencia y campo coercitivo se reducen bajo la acción de altas temperaturas [73]. Los valores para la saturación máxima (μ_s), fuerza coercitiva (H_c) y remanencia (μ_r) se presentan en la Tabla 3.1.

Temperatura (K)	μ_s (emu/g)	H_c (Oe)	μ_r (emu/g)
300	79.68	91.61	7.75
50	87.14	236.82	16.22

Tabla 3-1 Valores obtenidos de saturación máxima, fuerza coercitivo y remanencia obtenidos mediante el ciclo de histéresis para la muestra F_3 .

De la tabla se observa que los valores obtenidos para la muestra analizada a 50 K son mayores en comparación con los correspondientes a 300 K. Esto se atribuye al gran ordenamiento de los dominios a temperaturas extremadamente bajas como es el primer caso. También puede observarse que μ_s a temperatura de 300 K es 79.68 emu/g, valor cercano a lo reportado en la literatura indicando que el material tiene una tendencia de comportamiento ferromagnético [9, 12, 53].

3.2. Síntesis de $\text{Ag}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ para diversas cantidades de plata.

3.2.1. Mecanismo de formación de nanopartículas de $\text{Ag}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

En la figura 3.9 se puede observar el mecanismo de formación de NPs de $\text{Ag}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Estas NPs fueron sintetizadas por el método hidrotermal.

Los iones de Fe^{3+} y Ag^+ se encuentran dispersados entre sí. Al agregar EG son formadas NPs de Fe_3O_4 y Ag^0 , respectivamente. Ag^+ se reduce primero a NPs de Ag^0 por EG y se estabilizan con las partículas de Fe_3O_4 cristalizadas para formar NCs monodispersos de $\text{Ag}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Esta reducción se llevó a cabo por el potencial $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$ que cuenta con un potencial estándar de 0.80 eV. El cual es mayor que $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ 0.77 eV [103, 104].

El PVP ayuda a las NPs de Ag^0 y Fe_3O_4 a juntarse para formar NCs monodispersos de $\text{Ag}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$. El no añadir PVP podría hacer que las NPs de Ag^0 y Fe_3O_4 se agreguen aleatoriamente.

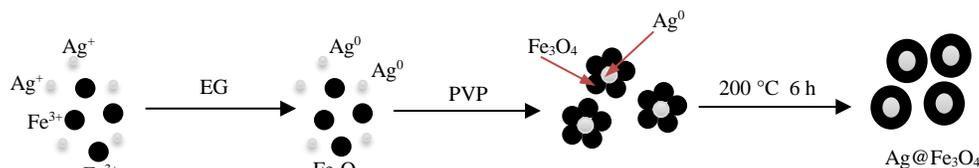


Figura 3-9 Esquema representativo del mecanismo de formación de nanopartículas de $\text{Ag}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Los pasos detallados se encuentra en el texto.

3.2.2. Caracterización estructural.

3.2.2.1. Difracción de rayos X.

En la Figura 3.10 a), b), y c) se muestran los patrones de XRD para los compuestos A_1F , A_2F y A_3F , respectivamente. Se exhiben la posición y la intensidad relativa de todos los picos del Fe_3O_4 (■) correspondiente a la fase magnetita con picos de difracción de rayos en $2\theta = 30^\circ, 35^\circ, 53^\circ, 57^\circ$ y 63° , con fase cristalina, estructura espinela cúbica y libre de impurezas. Además se presentan picos correspondientes a la Ag (●) en $2\theta = 38^\circ, 44^\circ$ y 64° con fase cúbica centrada en la cara [94, 105, 106].

Se puede observar cómo los picos de Ag aumentan su intensidad a medida que la concentración de Ag aumenta (A_2F y A_3F). Por el contrario los picos de Fe_3O_4 comienzan a

disminuir a medida que la Ag^0 se va adicionando. Los picos correspondientes al Fe_3O_4 en 53° casi desaparecen en las muestras A_2F y A_3F .

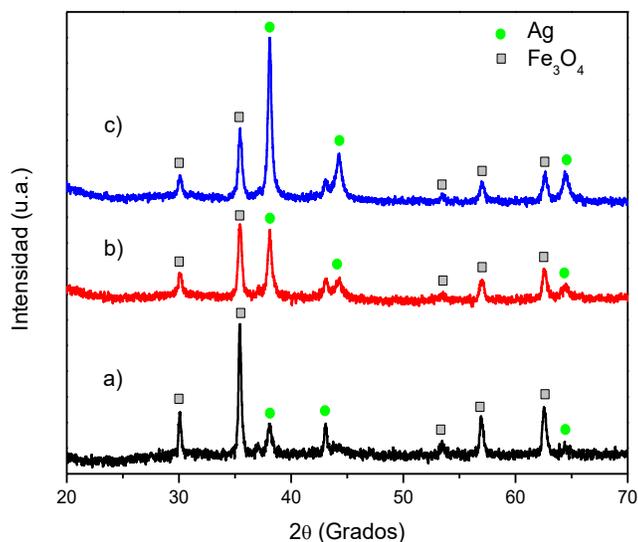


Figura 3-10 Patrón de difracción de rayos X para las muestras a) A_1F , b) A_2F y c) A_3F . La asignación de los picos se proporciona en el texto.

3.2.2.2. Microscopía electrónica de barrido.

La figura 3.11 muestra NPs de A_3F con una forma esférica y una distribución de tamaños estrecha con un diámetro promedio de 58 nm. Estas NPs presentan aglomeración posiblemente para minimizar su energía superficial. También puede deberse a la presencia de residuos orgánicos que actúan como aglutinantes de los cristalitas [46, 107].

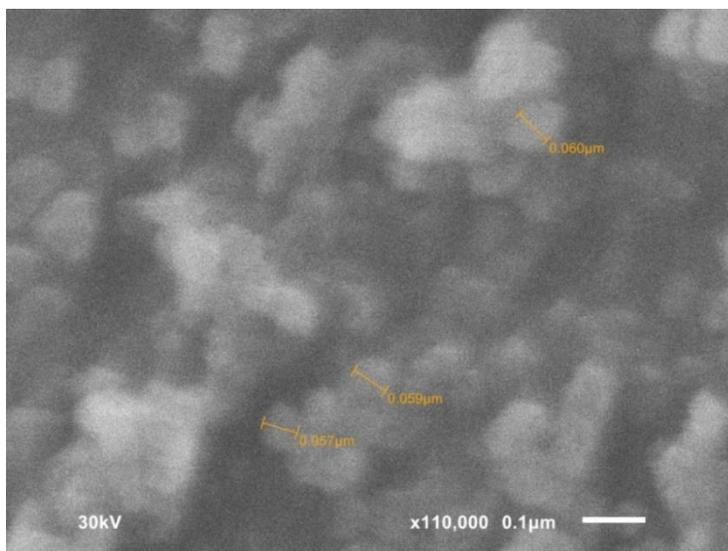


Figura 3-11 Imagen SEM de la muestra A_3F . El diámetro promedio de las nanopartículas es de 58 nm.

El análisis EDX es mostrado en la Figura 3.12 sugiriendo que las NPs poseen Ag en una concentración de 1.6% y Fe en una concentración de 3.6%. Ag y Fe fueron también encontrados en el patrón de XRD presentado en la Figura 3.10. El carbono en las muestras es debido a la cinta donde se coloca la muestra para su análisis.

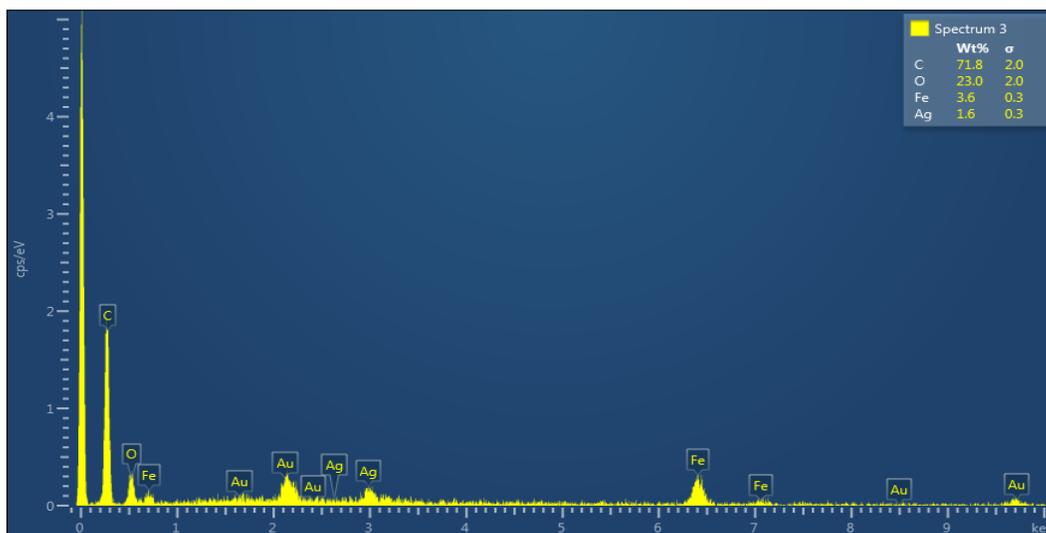


Figura 3-12 Análisis elemental de la muestra A₃F. Se incluye el porcentaje en peso de cada elemento.

3.2.3. Espectroscopía vibracional.

3.2.3.1. Espectroscopía de infrarrojo de la transformada de Fourier.

La figura 3.13 presenta el espectro FT-IR de la muestra A₃F exhibiendo un pico intenso en 547 cm⁻¹ debido a la vibración del estiramiento asociado a la banda de absorción de metal-oxígeno (Fe-O). El pico en 1040 cm⁻¹ es asociado a la vibración de flexión y estiramiento típica de la molécula de agua. Además los picos en 1645 y 2104 cm⁻¹ pueden ser asociados al modo de estiramiento en el enlace C-O [98, 106]. En 2343 cm⁻¹ se encuentra la presencia de CO₂ proveniente de la atmósfera donde se realizó la caracterización.

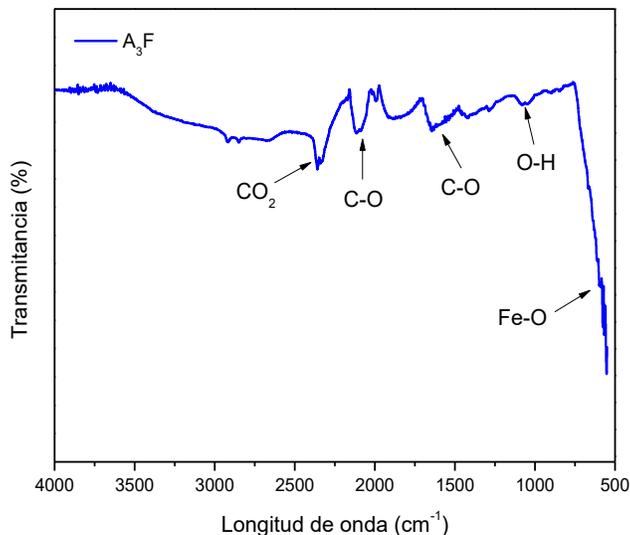


Figura 3-13 Espectro FT-IR correspondiente a la muestra A_3F . Presenta un pico intenso en 547 cm^{-1} correspondiente al enlace Fe-O.

3.2.3.2. Espectroscopía Raman.

En la Figura 3.14 es posible observar los espectros Raman de las muestras A_1F , A_2F , A_3F y A_4F con diversas cantidades de $AgNO_3$. Los espectros presentan un pico alrededor de 670 cm^{-1} , una señal fuerte asignada al modo de vibración A_{1g} (estiramiento simétrico de átomos de oxígeno a lo largo del enlace Fe-O) [106, 108].

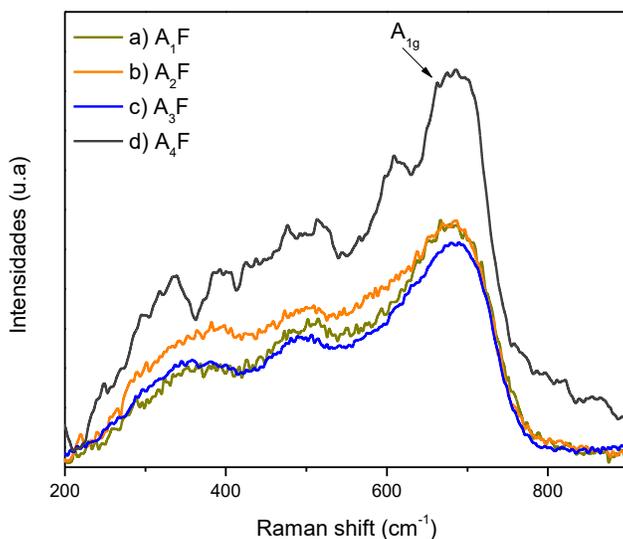


Figura 3-14 Espectros Raman para las muestras: a) A_1F , b) A_2F , c) A_3F y d) A_4F . En todas se observa un pico intenso alrededor de 671 cm^{-1} asignado al modo de vibración A_{1g} .

3.2.4. Espectroscopía de absorción y emisión.

3.2.4.1. Ultravioleta-visible.

La posición y forma de la absorción del plasmón en nanoestructuras de Ag^0 está fuertemente dependiente del tamaño de las partículas, del medio dieléctrico y de las especies adsorbidas en la superficie. De acuerdo a la teoría de Mie, sólo una banda de resonancia de plasmón superficial es esperada en los espectros de absorción de NPs metal esférico, mientras que las partículas anisotrópicas dan lugar a dos o más bandas de resonancia de plasmón superficial dependiendo de la forma de las partículas [105, 109].

El pico de resonancia del plasmón superficial, centrado alrededor de 400 nm (la absorción es llevada a cabo en agua), para el caso de partículas con un diámetro de 40 nm posee una contribución dominante dipolar, mientras que el efecto de los multipolos de orden superior es despreciable. Cuando las partículas crecen más allá de un cierto diámetro se presenta un corrimiento de los picos hacia los niveles menos energéticos (corrimiento hacia el rojo) debido al retraso y la excitación de los multipolos de orden superior [109, 110].

En la Figura 3.15 se exhibe el espectro de absorción UV-vis para la muestra A_3F . Se observa que hay picos en la región de menos energía (alrededor de 502, 562, 628 y 733 nm) lo cual es consistente con los diámetros medidos mediante SEM (58 nm, ver figura 3.14).

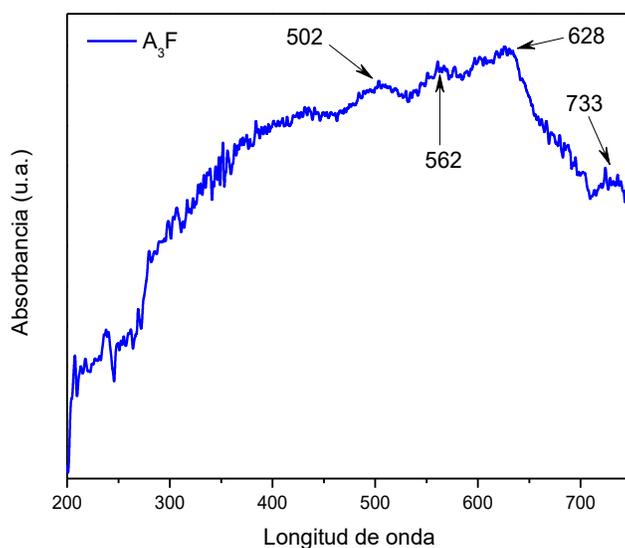


Figura 3-15 Espectro UV-vis correspondiente a la muestra A_3F . La asignación de los picos se proporciona en el texto.

Dado que los metales de Ag libres en nuestros compuestos tienen un pico de absorbancia en 410 nm, este espectro confirma que las NPs de Ag están unidas correctamente a la superficie de la magnetita [111]. Además, el pico de absorción en 733 nm que se encuentra en la región del NIR ha sido reportado recientemente [112].

3.2.5. Ciclo de histéresis.

En la Figura 3.16 se presentan los ciclos de histéresis para las muestras A_1F , A_2F , A_3F y A_4F obtenidos a: a) 300 K y b) 50 K. Se incluye un recuadro donde se realiza un acercamiento alrededor de la región de campo magnético cero con la finalidad de mostrar a detalle el grosor del ciclo.

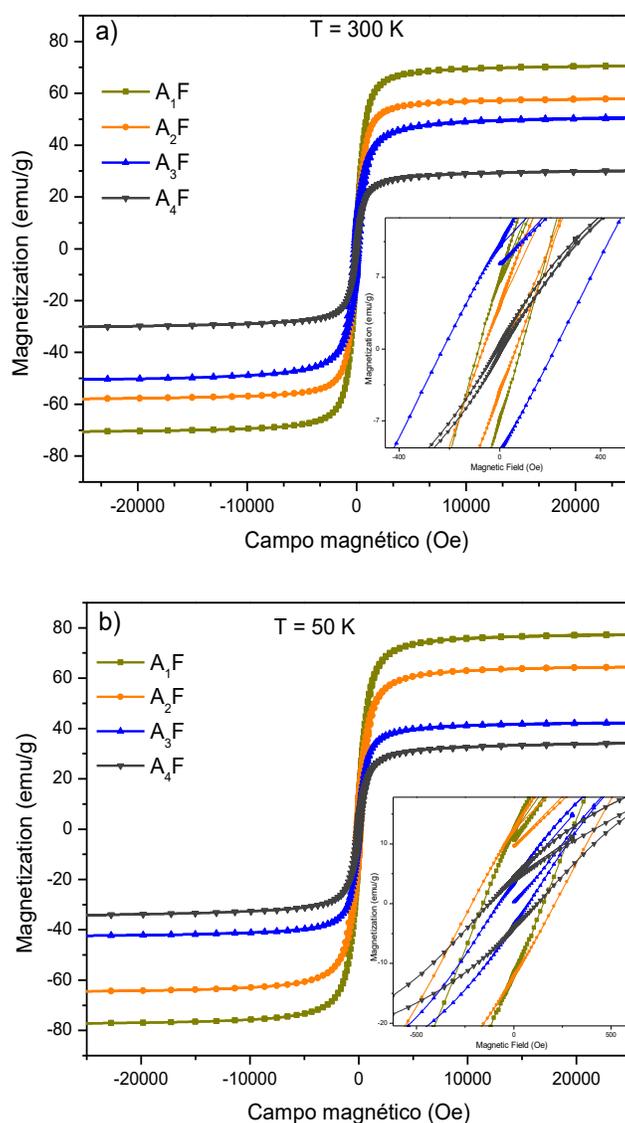


Figura 3-16 Ciclos de histéresis de las muestras de A_1F , A_2F , A_3F y A_4F realizados a temperaturas de: a) 300 K y b) 50 K. En el recuadro se hace un acercamiento a la región de campo magnético cero.

En la figura se observa que la muestra con menor cantidad de Ag^0 (**A₁F**) presenta la curva con mayor saturación mientras que **A₃F** posee la mayor fuerza coercitiva y **A₂F** la mayor remanencia. Cabe destacar además que a medida que la concentración de Ag aumenta los parámetros antes mencionados disminuyen. Todos los valores obtenidos para μ_s , H_c y μ_r se proporcionan en la Tabla 3.2.

Muestra	Temperatura (K)	μ_s (emu/g)	H_c (Oe)	μ_r (emu/g)
A₁F	300	70.33	83.73	6.84
	50	76.94	152.42	12.14
A₂F	300	57.56	64.18	4.16
	50	64.21	213.41	12.70
A₃F	300	41.81	76.03	3.43
	50	49.96	218.14	10.20
A₄F	300	29.88	8.41	0.42
	50	33.98	120.60	4.17

Tabla 3-2 Valores obtenidos para la saturación máxima, fuerza coercitiva y remanencia en los ciclos de histéresis para las muestras de $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4$ con diferentes cantidades de plata.

De la tabla se observa que los valores obtenidos de saturación, remanencia y coercitividad son mayores en las muestras analizadas a una temperatura de 50 K respecto a sus contrapartes a 300 K. Esto se atribuye al mayor orden, y por tanto, mayor orientación de los dominios cuando se trabaja a temperaturas tan bajas. Por otro lado a temperatura ambiente el calor provoca que la orientación de dichos dominios sea aleatoria, disminuyendo así la magnitud de los valores antes mencionados.

Además como puede verse en ambas gráficas la magnetización de saturación disminuye a medida que la concentración de las NPs de Ag^0 se incrementa. Este comportamiento es claramente debido a la concentración masiva de las NPs de Ag^0 respecto a la masa total de la muestra [113]. También puede atribuirse al comportamiento diamagnético de la plata (de acuerdo al valor de susceptibilidad magnética $-19.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$) que contrarresta el comportamiento ferromagnético de Fe_3O_4 . Para la muestra **A₄F** el valor de μ_r es casi el 1.5% de la μ_s , además el valor de la H_c es menor a 10 Oe esto indica que probablemente se tiene un estado superparamagnético.

3.3. Sistemas con núcleo de Fe_3O_4 y sistema con núcleo de $\text{Ag}^0@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ con una coraza de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ para diversas cantidades de europio.

3.3.1. Mecanismo de formación de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

En la Figura 3.17 se esquematiza el proceso de formación de las NPs desde la creación del núcleo a base de Fe_3O_4 hasta la posterior adición del recubrimiento de Gd y Eu. Las NPs de Fe_3O_4 fueron sintetizadas por el método hidrotermal. Inicialmente estas NPs se hallan monodispersas entre sí. A continuación se agrega PEG, el cual permite que sus grupos hidroxilos (-OH) interactúen con la superficie del Fe_3O_4 . Además el PEG como surfactante podría evitar la aglomeración de NPs de Fe_3O_4 debido a su atracción magnética.

En este punto los grupos hidroxilos de las NPs de Fe_3O_4 se conectan con los iones ($\text{O}-\text{Gd}_2\text{O}_3(\text{Eu}^{3+})$) por medio del enlace coordinado. Finalmente debido a las propiedades magnéticas y los grupos hidroxilos superficiales, el óxido de Gd-Eu es atraído con éxito a la superficie de los núcleos, formando las NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [12].

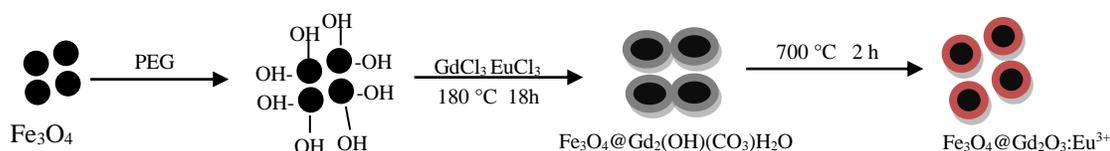


Figura 3-17 Esquema descriptivo del mecanismo de formación de los compuestos de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

3.3.2. Mecanismo de formación de nanopartículas de $\text{Ag}^0@ \text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

En la figura 3.18 se esquematiza el proceso de formación del compuesto de $\text{Ag}^0@ \text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ desde la creación del núcleo a base de Ag^0 recubierta con Fe_3O_4 hasta la posterior adición del recubrimiento de Gd y Eu. Las NPs de $\text{Ag}^0@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ fueron sintetizadas por el método hidrotermal, su mecanismo de formación se puede observar en la sección 3.2.1.

Inicialmente las NPs de $\text{Ag}^0@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ se encuentran monodispersas entre sí. A continuación se agrega PEG, el cual permite que sus grupos hidroxilos (-OH) interactúen

con la superficie del Fe_3O_4 . Además el PEG como surfactante podría evitar la aglomeración de NPs de Fe_3O_4 debido a su atracción magnética.

En este punto los grupos hidroxilos de las NPs de Fe_3O_4 se conectan con los iones (O-Gd-Eu^{3+}) por medio del enlace coordinado. Finalmente debido a las propiedades magnéticas y los grupos hidroxilos superficiales, el óxido de Gd-Eu es atraído con éxito a la superficie de los núcleos, formando los compuestos de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Gd_2O_3:Eu^{3+}$ [12].

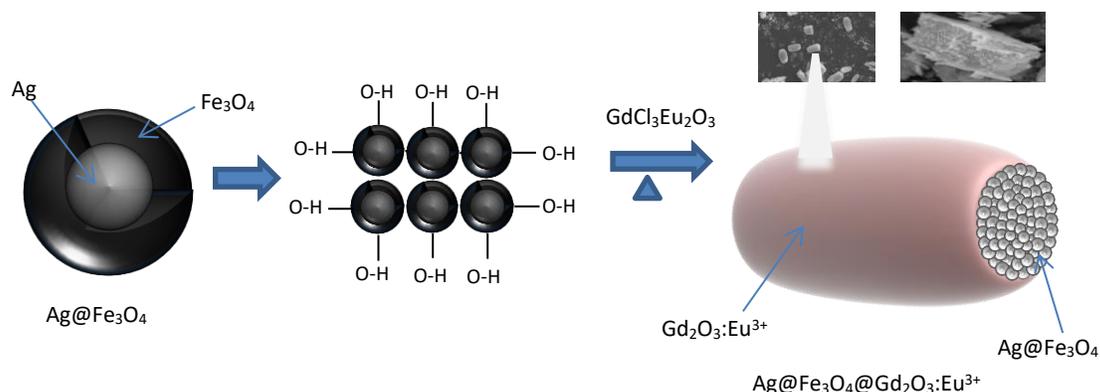


Figura 3-18 Esquema descriptivo del mecanismo de formación de los compuestos de $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4@GdEu^{3+}$.

3.3.3. Caracterización estructural.

3.3.3.1. Difracción de Rayos X.

En la Figura 3.19 se muestran los patrones de XRD correspondientes al compuesto F_3U . El espectro exhibe los picos característicos de difracción del Gd_2O_3 (*) en $2\theta = 20^\circ, 28^\circ, 32^\circ, 47^\circ$ y 58° con una fase cúbica. Así mismo presenta picos de difracción en $2\theta = 35^\circ, 42^\circ, 55^\circ$ y 57° correspondientes al Fe_3O_4 (■), sugiriendo que un compuesto bifuncional de Fe_3O_4 y $\text{Gd}_2\text{O}_3:Eu^{3+}$ se ha formado [12, 62, 63, 93]. No se encontraron picos extras debido a la adición de Eu_2O_3 en la XRD, dado que la cantidad de dopante es baja. Además debido a que el radio atómico del Eu (1.01 \AA) es similar al del Gd (1.00 \AA) no hay desplazamiento en los picos [62]. Es importante mencionar que la estructura cúbica de Eu_2O_3 es estable para temperaturas menores a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ como es el caso de nuestros materiales [114].

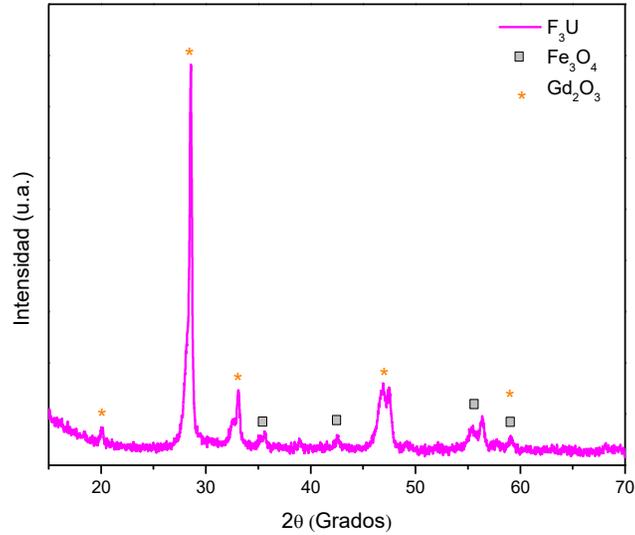


Figura 3-19 Espectro de difracción de rayos X correspondiente a F_3U . La asignación de los picos se proporciona en el texto.

En la Figura 3.20 se muestran los patrones de XRD para los compuestos a) A_3FU_1 y b) A_3FU_2 . En ambos espectros se observan picos correspondientes al Gd_2O_3 (*) en $2\theta = 20^\circ$, 28° , 34° , 47° y 58° , picos correspondiente al Fe_3O_4 (■) en $2\theta = 35^\circ$ y 43° . Finalmente picos característicos de la Ag (●) en $2\theta = 38^\circ$ y 44° [12, 62, 63, 93, 94].

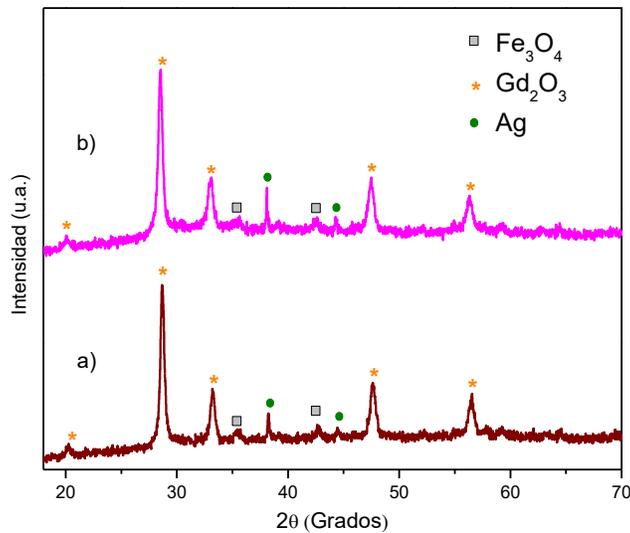


Figura 3-20 Patrón de difracción de rayos X para las muestras: a) A_3FU_1 y b) A_3FU_2 . La asignación de los picos se proporciona en el texto.

3.3.4. Microscopía electrónica de barrido.

La Figura 3.21 muestra la imagen SEM de NPs de F_3U con una forma casi esférica presentando cierta aglomeración. Esta aglomeración es probablemente para minimizar su

energía superficial. También puede deberse a la presencia de residuos orgánicos que actúan como aglutinantes de los cristalitas [46, 107].

Así mismo podemos observar el contraste de color entre el núcleo y el recubrimiento confirmando la estructura núcleo-recubrimiento. El diámetro del núcleo es de aproximadamente 71 nm.

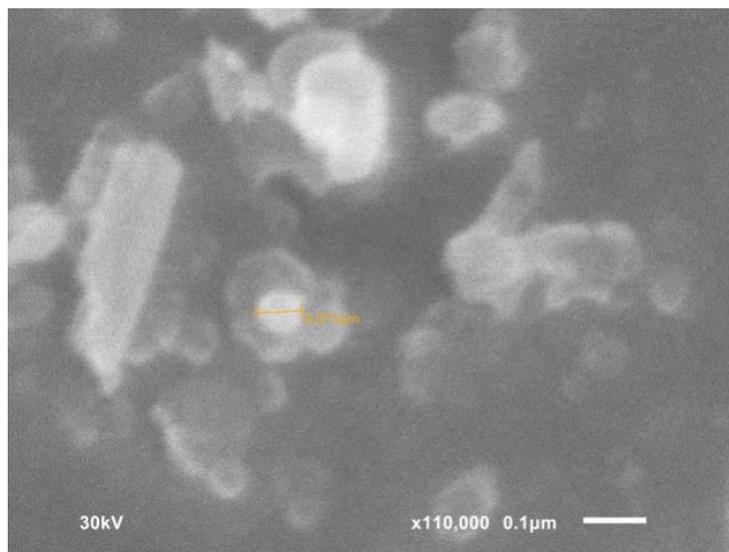


Figura 3-21 Imagen SEM correspondiente a la muestra F₃U donde se observa el contraste entre el núcleo y el recubrimiento de las nanopartículas.

En la imagen 3.22 se puede observar nuevamente NPs de F₃U con una forma casi esférica. El diámetro promedio del recubrimiento es de aproximadamente 202 nm. Teniendo un rango de tamaño de NPs de 66 a 202 nm.

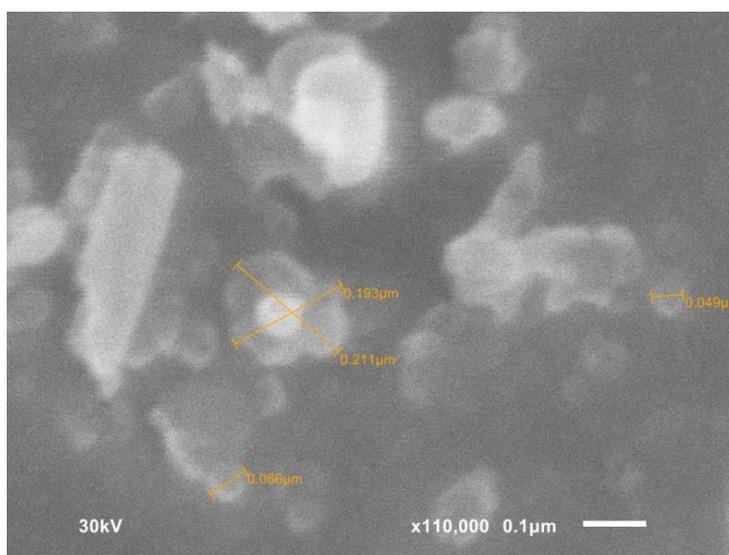


Figura 3-22 Imagen SEM de la muestra F₃U con forma semiesférica.

En la figura 3.23 se muestra el análisis por EDX de la muestra **F₃U**. Este espectro fue llevado a cabo aislando una sola NP. Se observan Gd, Eu y Fe con porcentajes atómicos de 17.8, 1.3 y 0.8, respectivamente. Estos compuestos se encuentran presentes en las imágenes de XRD mostradas en la Figura 3.19. El níquel presente en la imagen EDS puede atribuirse a impurezas.

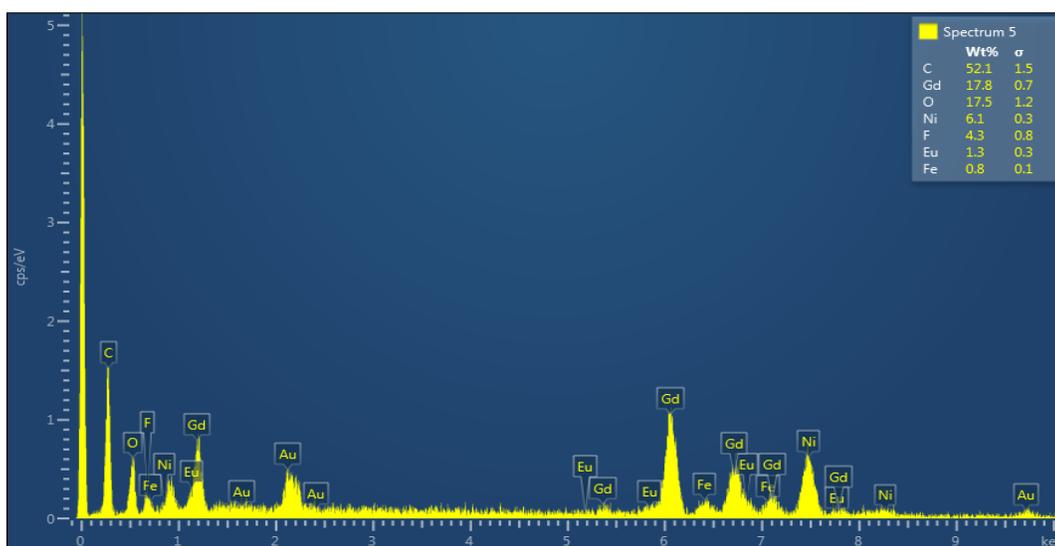


Figura 3-23 Análisis EDX para una sola nanopartícula de **F₃U**. Se incluyen los porcentajes en peso de cada elemento.

Por otra parte en la imagen 3.24 se observan partículas de la muestra **A₃FU₂** distribuidas de manera aleatoria. Estas partículas presentan una forma tipo arroz.

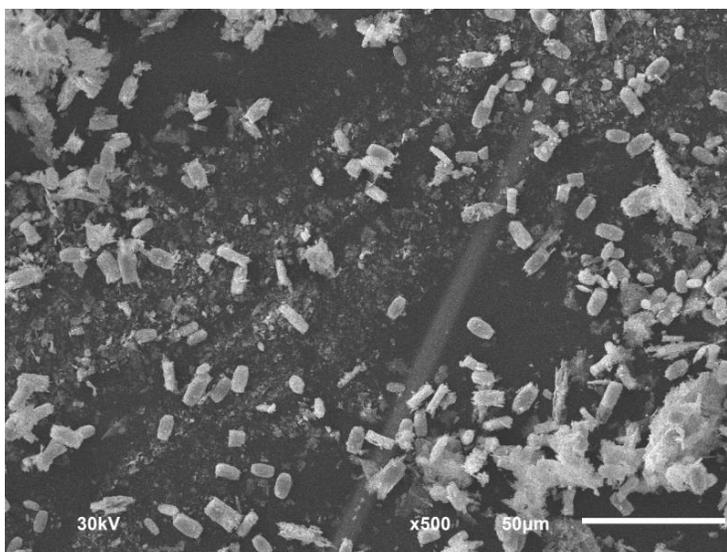


Figura 3-24 Imagen SEM correspondiente a la muestra **A₃FU₂** donde se observa que las partículas presentan una forma tipo arroz.

La imagen 3.25 muestra partículas de A_3FU_2 con un diámetro promedio a lo largo de 8.99 μm y a lo ancho de 5.55 μm .

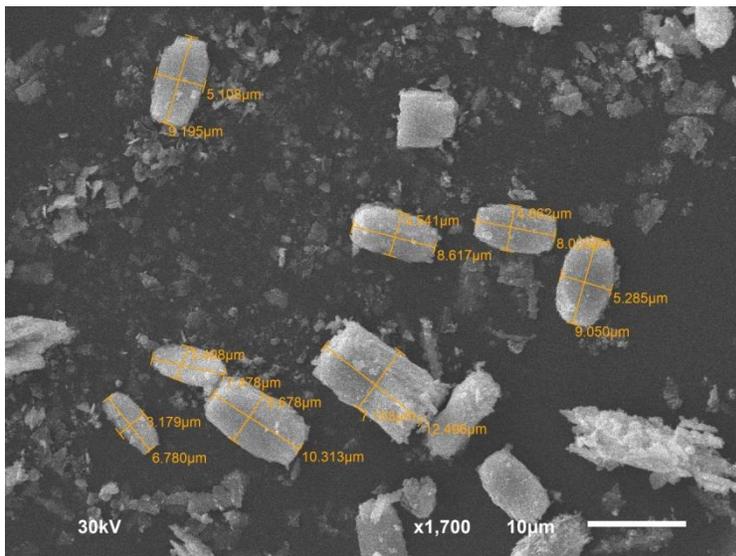


Figura 3-25 Imagen SEM con acercamiento de la muestra A_3FU_2 donde se logran apreciar la forma y el tamaño de las partículas.

En la imagen 3.26 se presenta el análisis EDX de la muestra A_3FU_2 . Se encontraron Ag en 1.6%, Eu en 3.0%, Fe en 4.1% y Gd en 30.6%. Se puede confirmar esta composición con la XRD de la imagen 3.20.

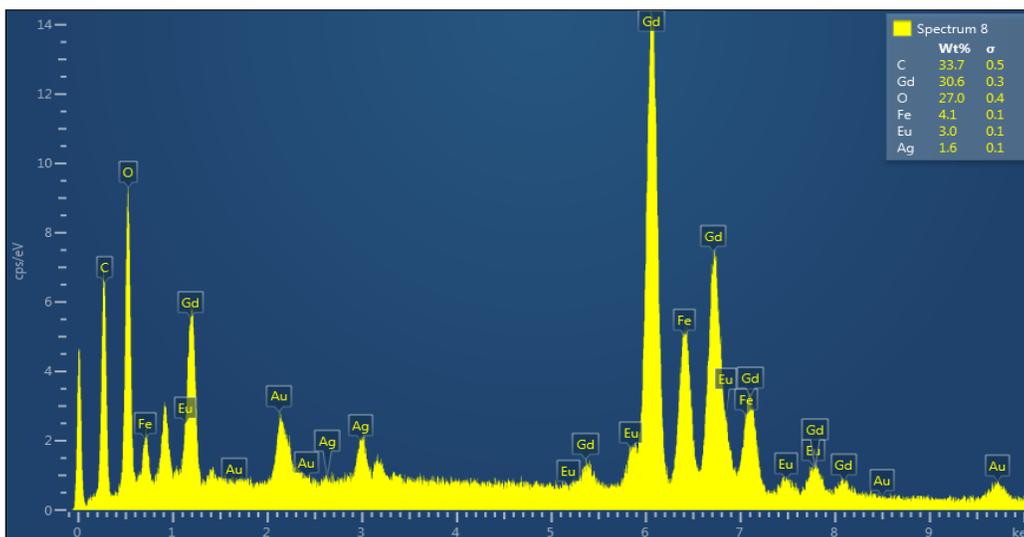


Figura 3-26 Análisis EDX de la muestra A_3FU_2 . Se incluyen los porcentajes en peso de cada elemento.

En la imagen 3.27a se observa una partícula de A_3FU_2 que presenta una forma tipo arroz compuesta por capas. En 3.27b se hace un acercamiento a una de estas capas y se observa que a su vez está formada por esferas.

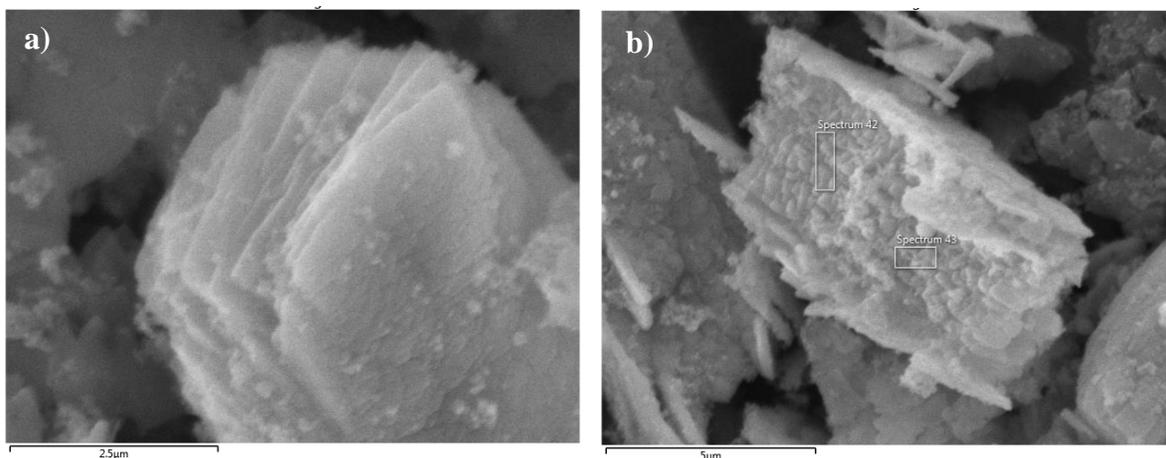


Figura 3-27 Imagen SEM correspondiente a la muestra A_3FU_2 . En a) se observa el acercamiento a una de las partículas donde se muestra que la estructura está conformada por capas; en b) se observa una de las capas que está conformada por esferas.

Los EDX mostrados en la Figura 3.28 exhiben el porcentaje de los elementos presentes en la muestra A_3FU_2 . En 3.28a se detallan los elementos propios para las capas mientras que en 3.28b los correspondientes para las esferas.

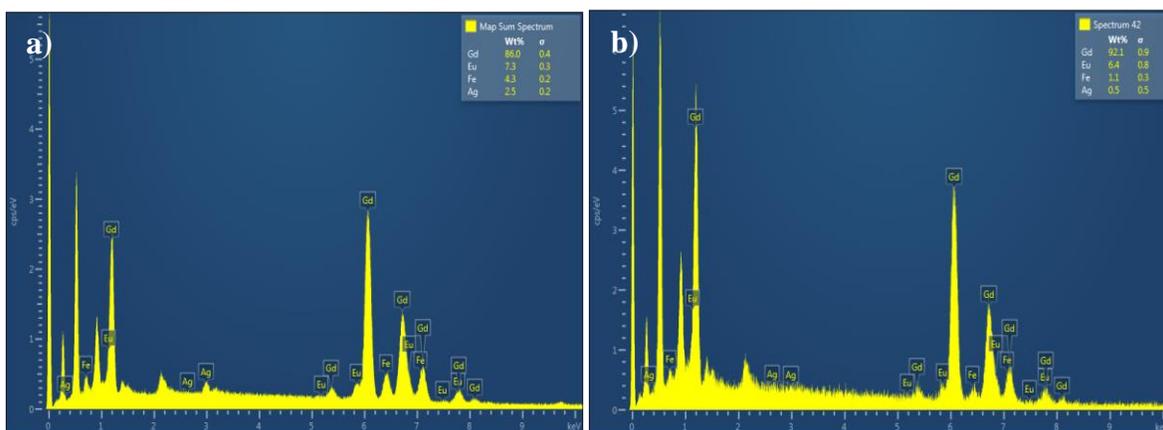


Figura 3-28 Análisis EDX de la muestra A_3FU_2 en: a) Las capas de la partícula y b) las esferas dentro de las capas.

3.3.5. Espectroscopía vibracional.

El espectro FT-IR de la muestra F_3U se presenta en la Figura 3.29. En el espectro se puede observar un pico intenso alrededor de 547 cm^{-1} confirmando el enlace Gd-O [62, 63]. Picos entre 1000 y 1500 cm^{-1} que muestran una vibración de flexión O-H propia de la molécula

de agua. Además, se encuentra la presencia del CO_2 (2343 cm^{-1}), proveniente de la atmósfera donde se realizaron la caracterización.

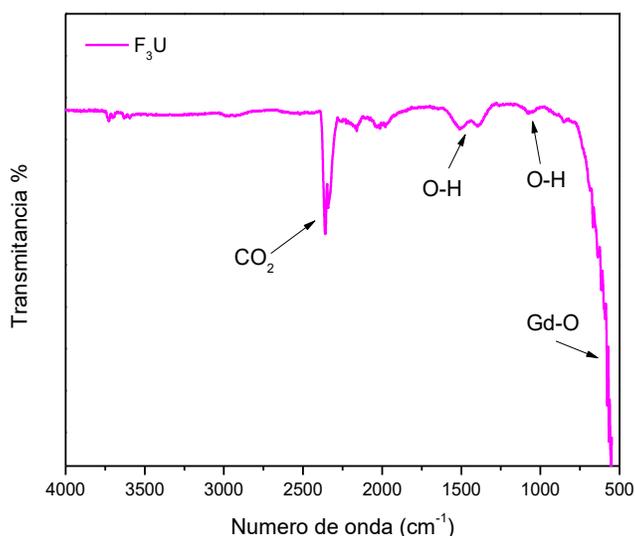


Figura 3-29 Espectro FT-IR correspondiente a la muestra F_3U donde se observa un pico intenso en 574 cm^{-1} confirmando el enlace Gd-O.

La Figura 3.30 exhibe los espectros FT-IR para las muestras a) A_3FU_1 , b) A_3FU_2 y c) A_3FU_3 con diferentes cantidades de EuCl_2 . En todos los espectros se exhibe un pico intenso alrededor de 547 cm^{-1} confirmando el enlace Gd-O [62; 63]. Picos en 853, 1000 y 1700 cm^{-1} que muestran una vibración de flexión O-H propia de la molécula de agua [97]. Así mismo en todos los espectros se encuentra la presencia del CO_2 (2343 cm^{-1}), suponemos que proveniente de la atmósfera donde se realizaron las caracterizaciones.

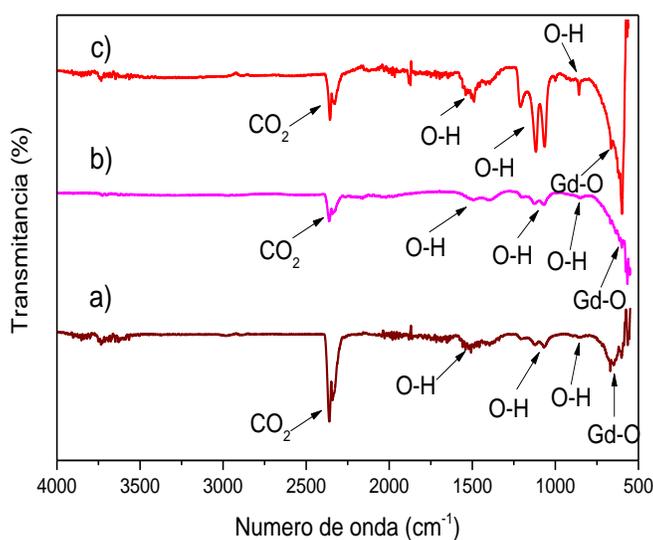


Figura 3-30 Espectro FT-IR de las muestras: a) A_3FU_1 , b) A_3FU_2 y c) A_3FU_3 . La asignación de los picos se proporciona en el texto.

3.3.5.1. Espectroscopía Raman.

El espectro Raman obtenido para la muestra **F₃U** es mostrado en la Figura 3.31. En el espectro se puede observar una señal fuerte alrededor de 670 cm^{-1} asignada al modo de vibración A_{1g} (estiramiento simétrico de átomos de oxígeno a lo largo del enlace Fe-O) y un pico en 218 cm^{-1} asignado al modo T_{2g} atribuido al movimiento traslación de toda la unidad Fe_3O_4 [99, 115, 116]. Además se observa un pico en 476 cm^{-1} asignado al modo de vibración A_g , el cual esté probablemente relacionado a la fase hexagonal del $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [117-119]. También hay señales débiles en 353 y 403 cm^{-1} que corresponden a los átomos de Eu y Gd respectivamente, las cuales son propias de los modos de vibración F_g+A_g indicando un cambio de polarizabilidad durante la vibración [116-118].

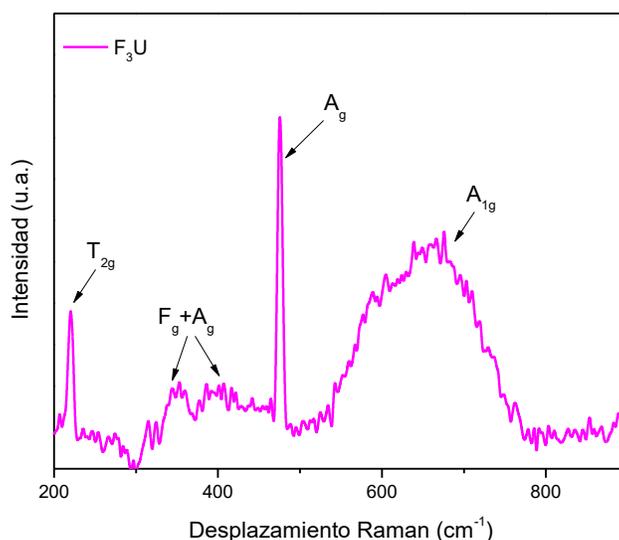


Figura 3-31 Espectro Raman de la muestra **F₃U**. La asignación de los picos se proporciona en el texto.

Con la finalidad de analizar el espectro Raman con respecto a la concentración del Eu se obtuvo la siguiente gráfica mostrada en la Figura 3.32. Las muestras analizadas fueron a) **A₃FU₁**, b) **A₃FU₂** y c) **A₃FU₃**. En el recuadro se exhibe la comparación del pico en 476 cm^{-1} , donde se observó que el incremento de la concentración del Eu produce una intensidad Raman más alta. Suponemos que este comportamiento se debe al desplazamiento del Gd por el Eu en la red cristalina de Gd_2O_3 [119, 120].

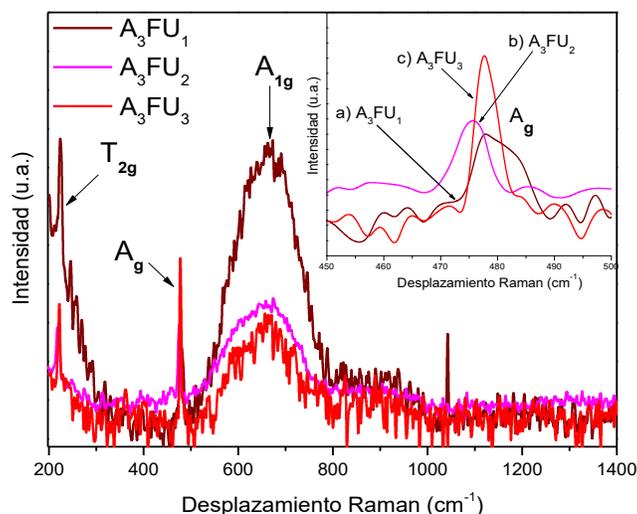


Figura 3-32 Espectro Raman correspondiente a las muestras: a) A_3FU_1 , b) A_3FU_2 y c) A_3FU_3 . En el recuadro se observa el incremento del pico 476 cm^{-1} a medida que se incrementa la cantidad de EuCl_2 .

Para presentar de forma sintetizada los picos encontrados en la espectroscopía Raman, éstos se muestran en la Tabla 3.3, la cual incluye los modos de vibración y la frecuencia Raman.

3.3.6. Espectroscopía de absorción y emisión.

Frecuencia Raman (cm^{-1})									Modos de vibración
Fe_3O_4	Ag	Ag@ Fe_3O_4	Eu_2O_3	Gd_2O_3	F_3U	A_3FU_1	A_3FU_2	A_3FU_3	
218	215	215	-	-	218	220	218	220	T_{2g}
-	276	276	-	-	-	-	-	-	Ag-N
-	-	-	354	-	352	-	-	-	$F_g + A_g$
-	382	382	-	-	-	-	-	-	No asignada
-	-	-	-	398	401	-	-	-	T_g
-	-	-	480	-	476	476	477	476	A_g
670	-	670	-	-	670	670	670	670	A_{1g}

Tabla 3-3 Frecuencia Raman y modos de vibración asignados de algunos de los compuestos sintetizados.

3.3.6.1. Ultravioleta-visible.

El espectro de absorción UV-vis para F_3U es presentado en la Figura 3.33a). Muestra una fuerte banda de absorción en el rango 350-550 nm. Esta absorción se debe a la transición f-f de los iones de Eu. [121].

La Figura 3.33b) muestra el espectro de absorción UV-vis de **A₃FU₁**. Exhibe un pico suave en 430 nm y se asocia con la formación de NPs con un máximo de absorción del plasmón en 435 nm [122]. Así mismo es posible observar un pico de absorción en 608 nm atribuido también al plasmón de las NPs de Ag⁰ [112]. El espectro también muestra una banda de absorción en el rango 350-400 nm. Esta absorción se debe a la transición f-f de los iones de Eu. [121].

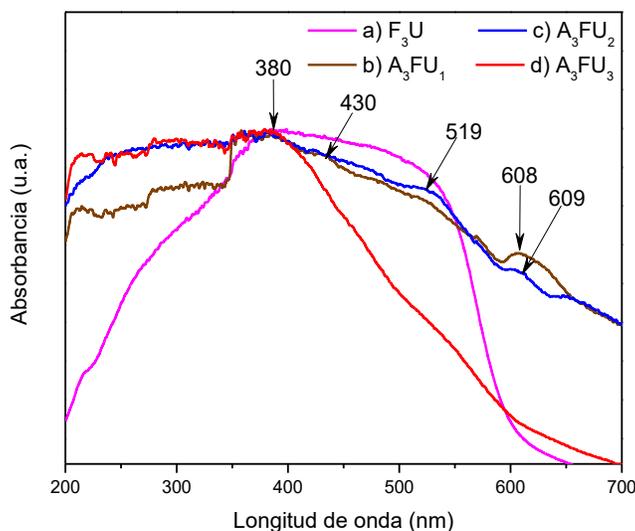


Figura 3-33 Espectro UV-vis de las muestras a) F₃U, b) A₃FU₁, c) A₃FU₂ y d) A₃FU₃. La asignación de los picos se proporciona en el texto.

En la Figura 3.33c) se presenta el espectro UV-vis de la muestra **A₃FU₂**. En el espectro se observan picos débiles alrededor de 380, 519 y 609 nm. Los picos de absorción alrededor de 380 y 609 nm están asignados a la banda de resonancia del plasmón superficial de NPs de Ag [109, 112, 123- 125].

En la figura 3.33d) se presenta el espectro UV-vis de la muestra correspondiente a **A₃FU₃**. En dicho espectro se exhibe un pico en 380 nm este pico es asignado a la banda de resonancia del plasmón superficial de NPs de Ag [109].

3.3.6.2. Espectro de excitación.

El espectro de excitación de las muestras **A₃FU₁**, **A₃FU₂** y **A₃FU₃** con diversas cantidades de Eu se muestra en la Figura 3.34. Los espectros se componen principalmente de dos picos: 230 y 254 nm asignados a la transferencia de carga entre las transiciones de los iones de O²⁻ y Eu³⁺. En concentraciones bajas de Eu³⁺ (**A₃FU₁** 0.74 x 10⁻⁴ mol) suponemos que el

Eu reemplaza los átomos de Gd en la red cristalina mientras que en el caso de la muestra con 3.0×10^{-4} mol de concentración de Eu (A_3FU_3) producen un cambio en la estructura cristalina.

Debido al cambio de estructura algunos picos cercanos a 612 nm ($^5D_0-^7F_2$) fueron encontrados. Suponemos que esos picos están relacionados con la transferencia de energía del Eu hacia otros átomos. Como resultado se observó la disminución del espectro de emisión con la consecuente disminución del tiempo de vida media de la muestra [12, 62, 63].

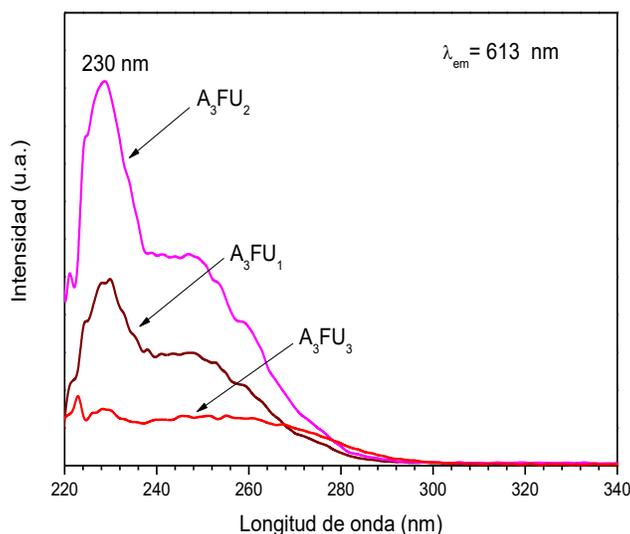


Figura 3-34 Espectro de excitación de las muestras A_3FU_1 , A_3FU_2 y A_3FU_3 . Se observa que las muestras presentan un pico intenso en 230 nm. Además A_3FU_2 tiene la mayor excitación, mientras que la muestra A_3FU_3 posee la menor.

3.3.6.3. Espectro de emisión.

El espectro de emisión de F_3U exhibe fluorescencia en la región UV-vis. Dicha fluorescencia depende del tiempo de vida de la emisión [60].

El espectro de emisión del compuesto F_3U es mostrado en la Figura 3.35. La longitud de excitación del espectro de emisión es de 230 nm. En la Figura 3.35 se observa un pico principal en 613 nm debido a $^5D_0-^7F_2$, característico de la emisión del color rojo del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$. Se observan también otros picos asociados a las transiciones $^5D_0-^7F_1$ (590 nm), $^5D_0-^7F_3$ (629 y 651 nm) y $^5D_0-^7F_4$ (694 nm) del Eu^{3+} [62, 63, 93].

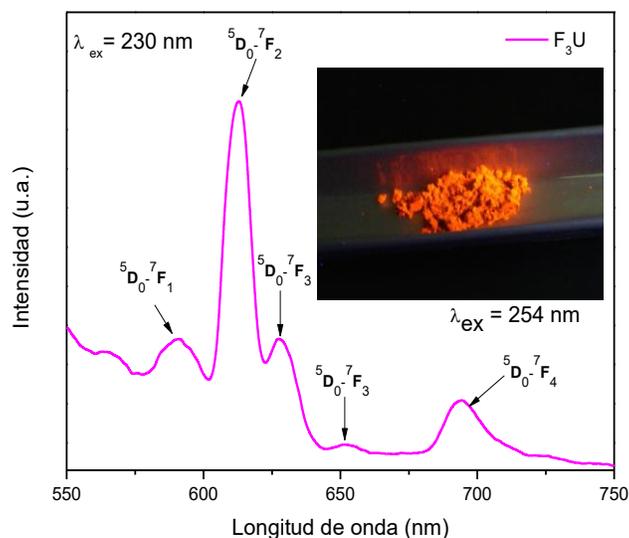


Figura 3-35 Espectro de emisión de F_3U con una longitud de onda de excitación de 230 nm. La asignación de los picos se proporciona en el texto. En el recuadro se muestra la luminiscencia a simple vista usando una longitud de excitación de 254 nm.

Los espectros de emisión de a) A_3FU_1 , b) A_3FU_2 y c) A_3FU_3 con diferentes concentraciones de Eu son mostrados en la Figura 3.36. La longitud de excitación del espectro de emisión es de 230 nm. En los espectros de emisión de la Figura 3.36a y 3.36b se observa un pico principal en 613 nm debido a la transición dipolo-eléctrica del Eu^{3+} ($^5D_0-^7F_2$), característico de la emisión en color rojo del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$. Los picos en 590, 629 y 694 nm corresponden a las transiciones luminiscentes $^5D_0-^7F_1$, $^5D_0-^7F_3$ y $^5D_0-^7F_4$, respectivamente [62, 63, 93, 126].

Finalmente en el espectro 3.36c se observa la disminución del pico principal en 613 nm. Esto puede atribuirse a la adición de Ag^0 lo cual resulta de la interacción entre el núcleo de Ag^0 y la coraza de la magnetita y la fase activa luminosa de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$. Sin embargo estos resultados indican que los compuestos de núcleo-cáscara A_3FU_2 tienen una buena respuesta luminiscente, a pesar de la parcial disminución de la fluorescencia del núcleo Ag^0 y la cáscara de la magnetita [14, 116, 127].

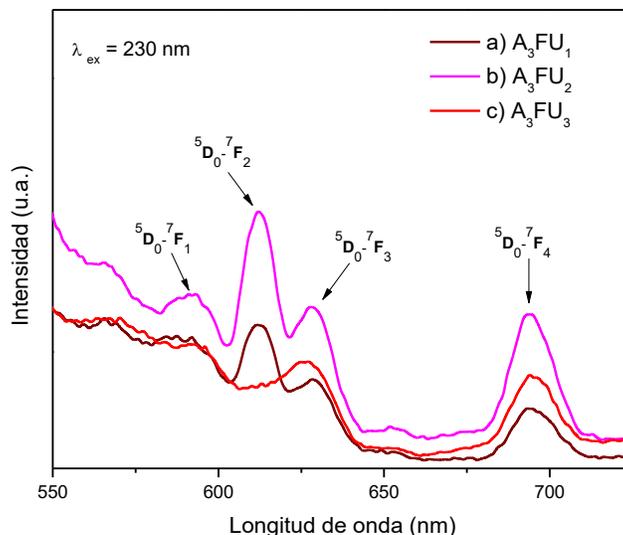


Figura 3-36 Espectro de emisión de las muestras: a) A_3FU_1 , A_3FU_2 y A_3FU_3 con una longitud de excitación de 230 nm. La asignación de los picos de proporcióna en el texto. Se aprecia que la muestra A_3FU_2 tiene la mayor emisión mientras que A_3FU_3 presenta la menor intensidad.

La Figura 3.37 muestra compuestos de A_3FU_2 . El lado izquierdo de la imagen muestra las NPs sometidas a un campo magnético (imán) y en presencia de luz visible mientras que el lado derecho de la imagen muestra NPs sin el campo magnético pero irradiado por una fuente de luz UV a 254 nm.

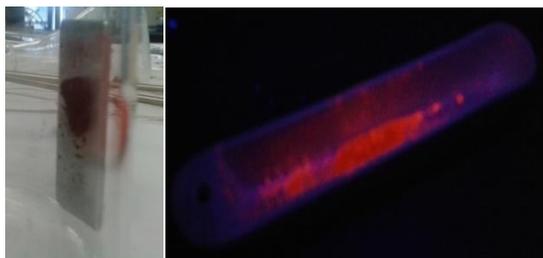


Figura 3-37 Del lado izquierdo de la imagen se observa la respuesta magnética de las partículas sintetizadas de A_3FU_2 al ser atraídas hacia el imán. Del lado derecho se aprecia la luminiscencia emitida por la muestra bajo luz UV a 254 nm.

3.3.6.4. Tiempo de vida media.

En la Figura 3.38 se muestran las curvas de decaimiento de emisión de la transición $^5D_0-^7F_2$ del Eu^{3+} . La medición fue realizada a temperatura ambiente. La curva de decaimiento luminiscente correspondiente al Eu^{3+} en F_3U y A_3FU_2 puede observarse en la imagen 3.38a, ambas contienen 1.5×10^{-4} mol de Eu^{3+} . Así mismo el efecto de concentración Eu^{3+} en las curvas de decaimiento luminiscente fue analizado (Figura 3.38b). Las curvas de

decaimiento no son exponenciales para todas las muestras (no lineal en la gráfica de la Figura 3.38) indicando una desexcitación dinámica acompañada por un proceso de transferencia de energía entre iones de Eu^{3+} y también del Eu^{3+} hacia la Ag. Estos procesos son responsables de la extinción de la luminiscencia de Eu^{3+} . Con el objetivo de sustentar esta afirmación el tiempo de vida media fue calculado. Los perfiles de desintegración de emisión se ajustaron adecuadamente con una función doble exponencial expresada por la ecuación [128, 129]:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \dots\dots\dots(3.2)$$

donde I es la intensidad de luminiscencia, t es el tiempo, τ_1 y τ_2 son los componentes lento y rápido de los tiempos de vida de desintegración y finalmente A_1 y A_2 son los parámetros de ajuste.

En la Tabla 3.4 se pueden observar los parámetros de ajuste obtenidos para la curva de decaimiento.

Muestra	A_1	A_2	$\tau_1(\mu\text{s})$	$\tau_2(\mu\text{s})$
F3U	1160	2094	441 ± 17	1131 ± 7
A3FU1	1771	1368	470 ± 11	1136 ± 10
A3FU2	1662	1548	293 ± 7	974 ± 6
A3FU3	2148	1635	164 ± 4	619 ± 4

Tabla 3-4 Valores obtenidos para A_1 , A_2 , τ_1 , τ_2 mediante el ajuste de una función doble exponencial.

El tiempo de vida promedio τ_{avg} del Eu^{3+} fue calculado usando la siguiente ecuación [128]:

$$\tau_{avg} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}, \dots\dots\dots(3.3)$$

La adición de Ag contribuye a la extinción de la luminiscencia para la muestra que contiene 1.5×10^{-4} mol de Eu^{3+} en la Figura 3.38. Debido a la transferencia de energía del Eu^{3+} a la Ag^0 se genera un canal de relajación no radiativa y esto conlleva al acortamiento de la vida media del Eu^{3+} . El tiempo de vida media de la muestra sin Ag^0 es de 1000 μs mientras que el de la muestra que contiene Ag^0 es de 800 μs . Nuevamente en las muestras que contienen

Ag^0 , el aumento en la cantidad de Eu^{3+} resulta en la extinción de la luminiscencia y como consecuencia la reducción de la vida media (Figura 3.39b) cuyos valores son de 900, 800 y 500 μs para las muestras **A₃FU₁**, **A₃FU₂** y **A₃FU₃**, respectivamente.

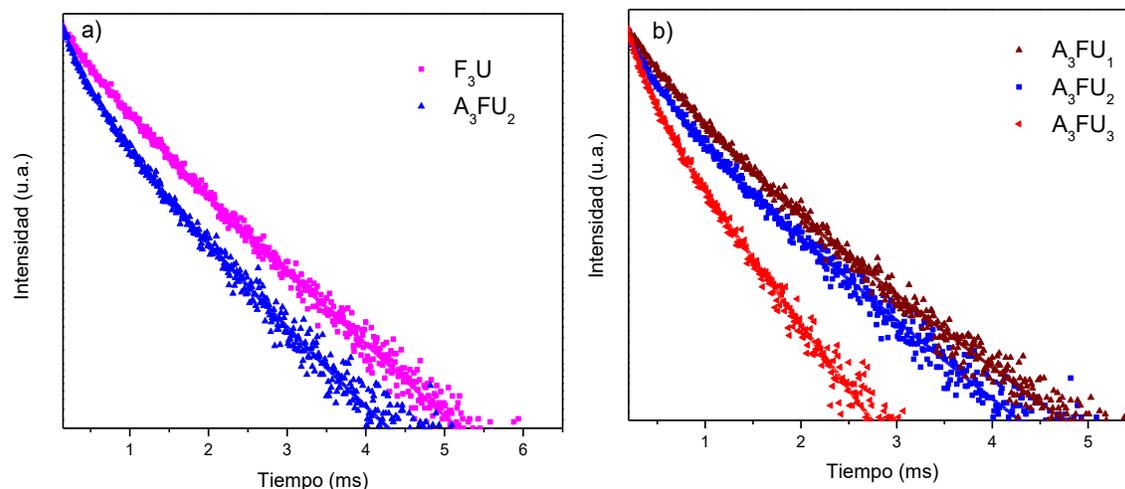


Figura 3-38 Curvas de decaimiento para las muestras a) F_3U (■) y A_3FU_2 (▲). b) Curvas de decaimiento para A_3FU_1 (▲), A_3FU_2 (■) y A_3FU_3 (◄).

El tiempo de vida promedio de las muestras con y sin Ag^0 es reportado en la Tabla 3.5

Muestra	t_{avg} (μs)
F_3U	1000
A_3FU_1	900
A_3FU_2	800
A_3FU_3	500

Tabla 3-5 Tiempo de vida promedio para las diversas muestras.

3.3.7. Ciclo de histéresis.

Los ciclos de histéresis para las muestras **F₃U** y **A₃FU₂** obtenidos a: a) 300 y b) 50 K son mostrados en la Figura 3.39. En el recuadro se observa un acercamiento a la zona de campo magnético cero a fin de mostrar el grosor del ciclo con mayor detalle. Las curvas de histéresis presentadas fueron previamente procesadas.

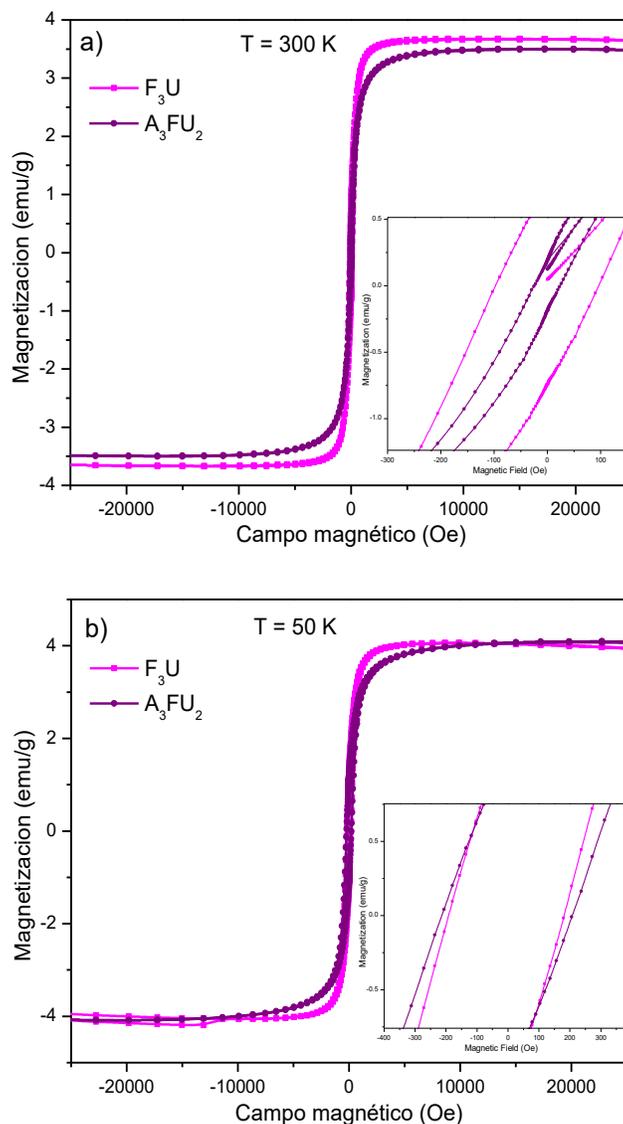


Figura 3-39 Ciclos de histéresis de las muestras F_3U y A_3FU_2 realizadas a una temperatura de: a) 300 K y b) 50 K. En el recuadro se hace un acercamiento a la región de campo magnético cero.

En 3.39a se observa que el ciclo de histéresis de F_3U es mayor al de A_3FU_2 . Esto puede atribuirse a que la muestra A_3FU_2 posee Ag^0 en una cantidad no ideal. Como se vio en los ciclos de histéresis de la Figura 3.16 la muestra A_1F posee la cantidad óptima de Ag^0 . Dado que A_3FU_2 tiene como núcleo a A_3F (muestra que posee una cantidad de Ag^0 mayor a la óptima y posee un comportamiento diamagnético) esto hace que la magnetización disminuya. Además suponemos que adicionalmente al comportamiento diamagnético de la Ag^0 al agregar Eu y Gd que cuentan con una susceptibilidad de 10100×10^{-6} y $53200 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$, respectivamente mostrando una tendencia paramagnética disminuyen el comportamiento ferromagnético del Fe_3O_4 .

Por otro lado, en 3.39b inicialmente la muestra F_3U es dominante. Sin embargo tras estabilizarse y alcanzar su valor máximo de magnetización A_3FU_2 adquiere una amplitud ligeramente mayor (4.07 contra 4.05 emu/g). Suponemos que este hecho es debido a que la muestra con Ag^0 posee una mayor cantidad de Fe, lo cual se corrobora en el análisis de EDX, en donde el porcentaje en peso del Fe en A_3FU_2 es de 4.1% mientras que en F_3U es sólo del 0.8%. En la Tabla 3.6 se exhiben los valores para μ_s , H_c y μ_r de ambas muestras.

Muestra	Temperatura (K)	μ_s (emu/g)	H_c (Oe)	μ_r (emu/g)
F_3U	300	3.66	102.93	0.74
	50	4.05	189.32	1.22
A_3FU_2	300	3.49	24.44	0.17
	50	4.07	211.15	1.05

Tabla 3-6 Valores obtenidos de la saturación máxima, fuerza coercitiva y remanencia en los ciclos de histéresis para las muestras de F_3U y A_3FU_2 .

La figura 3.40 presenta diversas muestras en presencia del campo magnético de un imán. Cuando el imán se coloca cerca de los viales, las NPs son atraídas hacia éste.

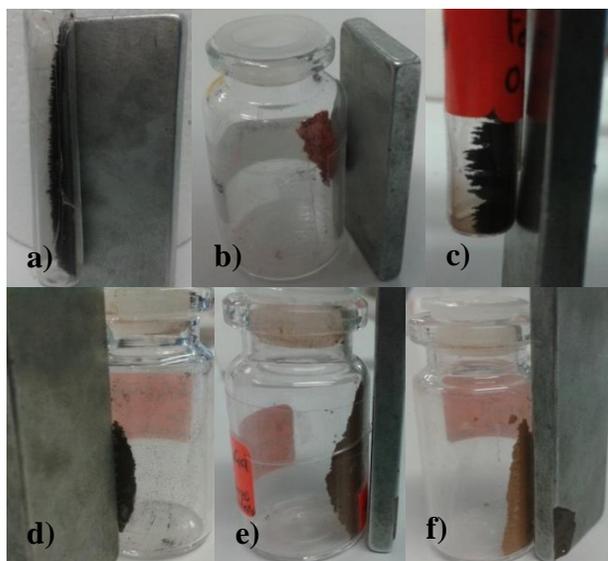


Figura 3-40 Respuesta magnética de las muestras: a) F_3 , b) F_3U , c) A_3F , d) A_3FU_1 , e) A_3FU_2 y f) A_3FU_3 ante la acción de un campo externo.

3.4. Sistemas con núcleo de Fe_3O_4 y sistema con núcleo de $\text{Ag}@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ con una coraza de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}_2\text{O}_3$, para diversas cantidades de plata.

3.4.1. Mecanismo de formación de nanopartículas de $\text{Ag}@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ con una coraza de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$.

En la Figura 3.41 se observa el mecanismo de formación de los compuestos $\text{Ag}@ \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ desde la creación del núcleo a base de Ag^0 recubierta con Fe_3O_4 hasta la posterior adición del recubrimiento de Gd y Er. En la Las sección 3.2.1. se detalló el mecanismo de formación de las NPs de $\text{Ag}^0@\text{Fe}_3\text{O}_4$ que conforman el núcleo.

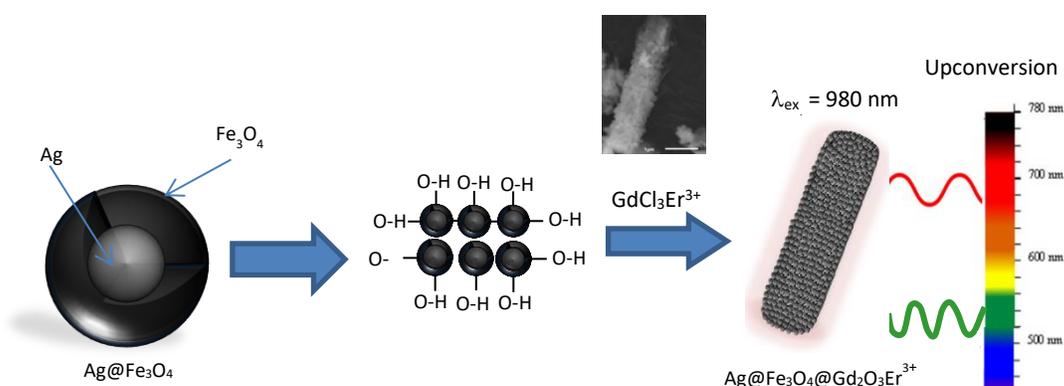


Figura 3-41 Esquema representativo del mecanismo de formación para compuestos de $\text{Ag}@ \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GdEr}^{3+}$.

En su estado inicial las NPs se encuentran dispersadas. Al agregar el PEG, los grupos hidroxilos ($-\text{OH}$) interactúan con la superficie del Fe_3O_4 . Además el PEG, cuando actúa como surfactante, podría evitar la aglomeración de NPs de Fe_3O_4 debido a su atracción magnética. Entonces los grupos hidroxilos de las NPs de Fe_3O_4 se conectan con los grupos ($\text{O}-\text{Gd}_2\text{O}_3$ y $\text{O}-\text{Er}_2\text{O}_3$) por medio del enlace coordinado. Finalmente debido a las propiedades magnéticas y los grupos hidroxilos superficiales, el óxido de Gd-Er es atraído con éxito a la superficie de los núcleos, formando así las NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ [12].

3.4.2. Caracterización estructural.

3.4.2.1. Difracción de Rayos X.

En la Figura 3.42 se muestran los patrones de XRD para los compuestos correspondientes a **F₃R** sin Ag y **A₁FR**, **A₂FR**, **A₃FR** y **A₄FR** con diversas concentraciones de Ag⁰ calcinados a 700 °C por 2 horas.

La Figura 3.42a muestra el patrón para **F₃R**. Se presentan picos correspondientes al Gd₂O₃ (*) con fase cúbica en 2θ = 19°, 28°, 32° y 47°. También se exhiben picos del Fe₃O₄ (■) correspondientes a la fase magnetita con picos de difracción en 2θ = 30°, 41°, 53°, 57° y 59° con fase cristalina, estructura espinela cúbica y libre de impurezas.

En las Figuras 3.42b, 3.42c y 3.42d se exhiben los patrones para las muestras **A₁FR**, **A₂FR**, **A₃FR** con cantidades de 16, 48 y 84 mg de Ag⁰, respectivamente. En estos espectros se logran observar picos propios del Gd₂O₃ (*) en 2θ = 19°, 28°, 32° y 47°. Picos representativos del Fe₃O₄ (■) en 2θ = 30°, 57° y 59° y un pico correspondiente a Ag (●) en 2θ = 38° con fase cúbica centrada en la cara para el espectro 3.42d. En la Figura 3.42e aparecen picos en 2θ = 28°, 32° y 47° representativos del Gd₂O₃ (*). También se muestran la posición y la intensidad relativa de los picos del Fe₃O₄ (■) en 2θ = 57° y 59° y un pico correspondiente a la Ag (●) en 2θ = 38°. [12, 62, 63, 93]. No se encontraron picos extras debido a la adición de Er₂O₃ en la XRD, dado que la cantidad de dopante es baja.

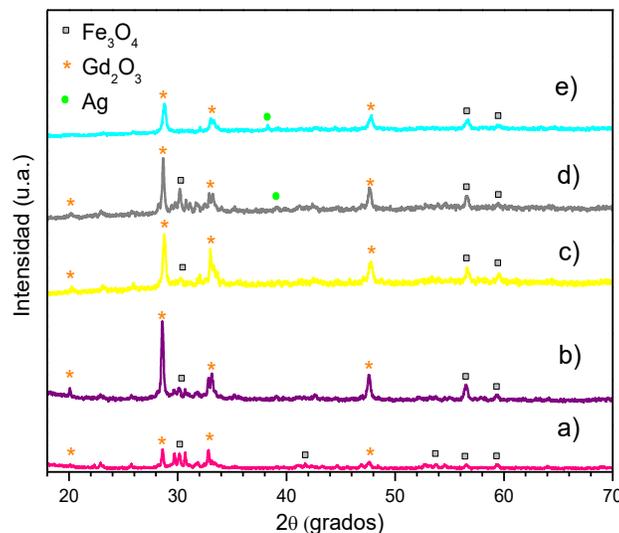


Figura 3-42 Espectros de difracción de rayos X para las muestras: a) **F₃R**, b) **A₁FR**, c) **A₂FR**, d) **A₃FR** y e) **A₄FR**. La asignación de los picos se proporciona en el texto.

3.4.2.2. Microscopía electrónica de barrido.

La Figura 3.43 muestra compuestos de F_3R con una estructura cilíndrica y una distribución de tamaños estrecha con un diámetro promedio de 301 nm a lo ancho y 890 nm a lo largo. El respectivo EDX es mostrado en la figura 3.44. Incluye los porcentajes atómicos de 86.9, 7.1 y 6.0 para el Gd, Fe y Er, respectivamente.

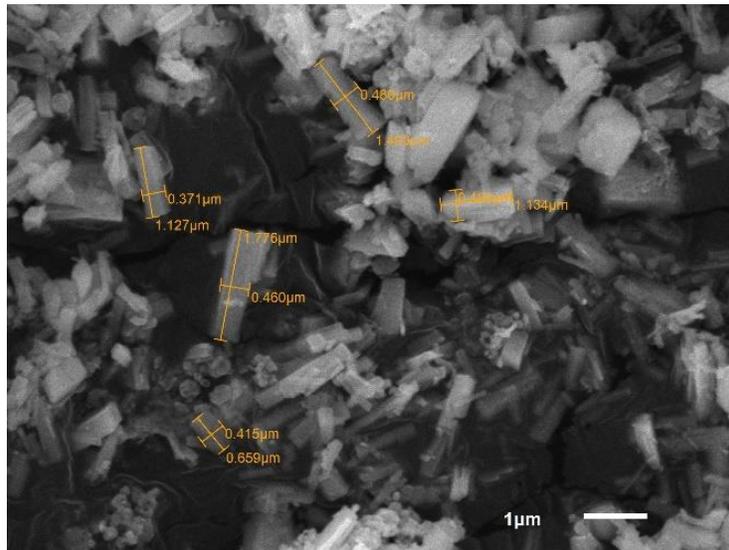


Figura 3-43 Imagen SEM correspondiente a la muestra F_3R donde es posible apreciar la forma cilíndrica de los compuestos sintetizados.

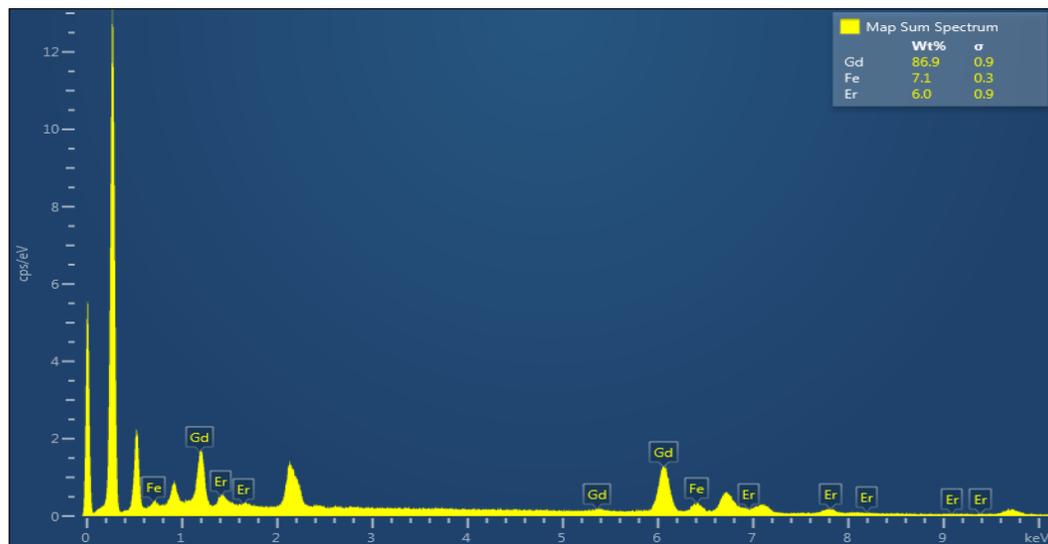


Figura 3-44 Análisis EDX de la muestras F_3R . Se incluye el porcentaje en peso de cada elemento.

En la Figura 3.45 se observa la estructura cilíndrica en los compuestos de A_3FR con un diámetro promedio de $1.2 \mu m$ a lo ancho y de $3.8 \mu m$ a lo largo. El espectro EDX es mostrado en la Figura 3.46 presentando 88.2% de Gd, 6.1% de Fe, 5.4% de Er y 0.3% de Ag.

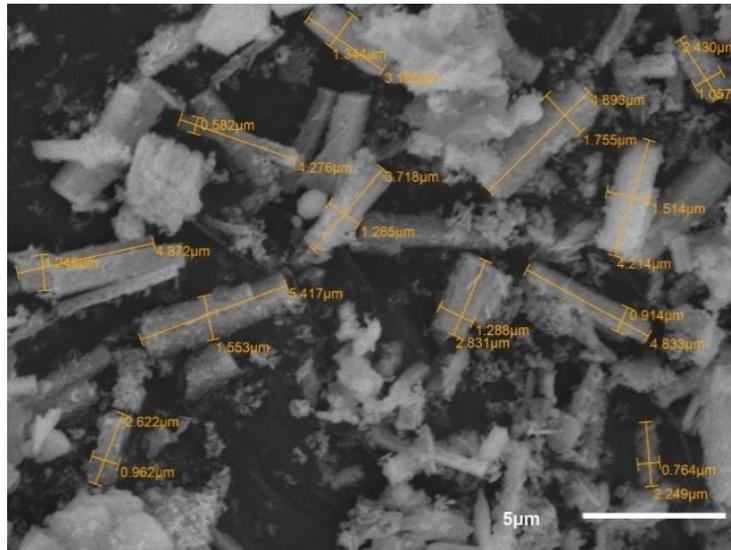


Figura 3-45 Imagen SEM de A_3FR mostrando una estructura cilíndrica. Las dimensiones promedio calculadas son $3.8 \mu m$ de largo y $1.2 \mu m$ de ancho.

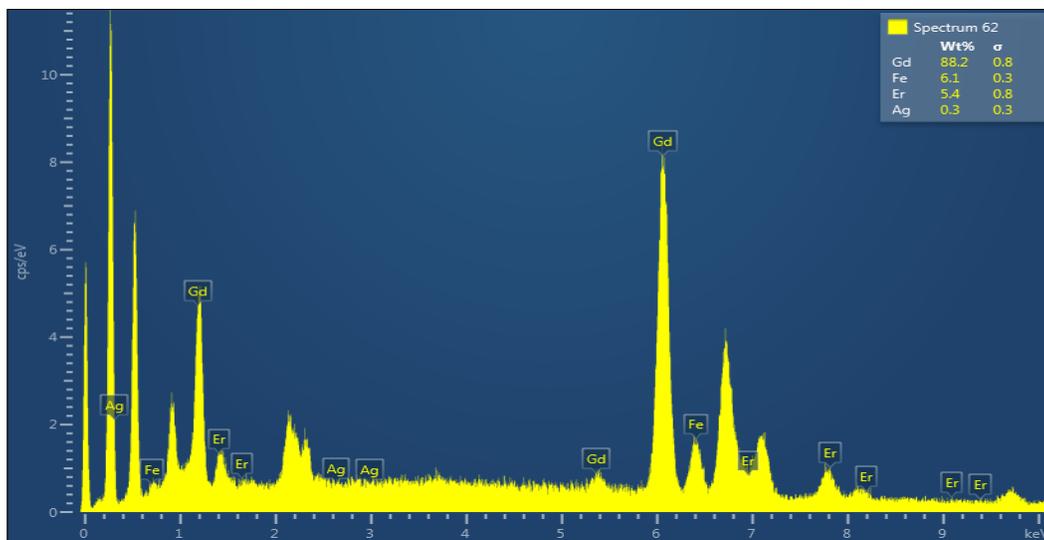


Figura 3-46 Análisis EDX de la muestra A_3FR . Se incluye el porcentaje en peso de cada elemento.

En una perspectiva lejana de **A₃FR** (20 μm de escala) en la Figura 3.47 es posible observar a los compuestos en forma cilíndrica, con secciones aglomeradas y una mayoría dispersada.

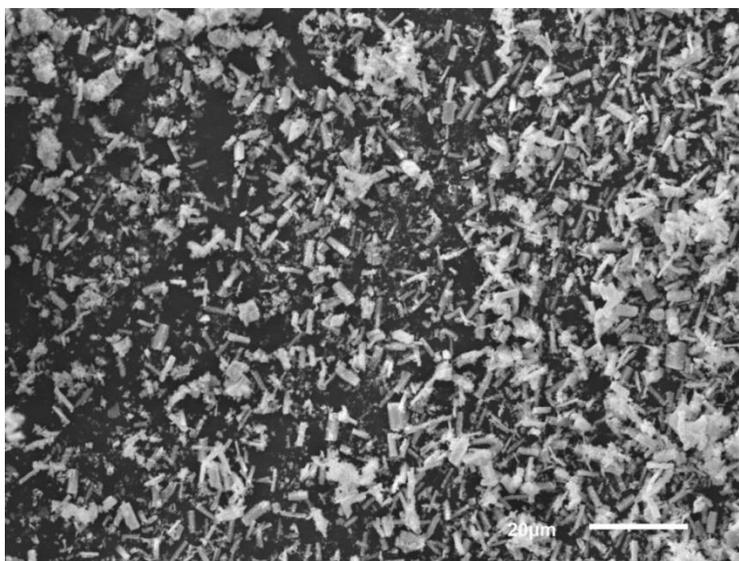


Figura 3-47 Imagen SEM de la muestra **A₃FR** tomada desde una perspectiva lejana.

3.4.2.3. Microscopía electrónica de transmisión de barrido de campo oscuro anular de ángulo alto.

La Figura 3.48 exhibe microfotografías de las muestras a) **A₃F** y b) **A₃FR**. En la Figura 3.48a se puede observar un núcleo color negro correspondiente a la Ag^0 con un diámetro promedio de 45 nm. La formación de las NPs de Ag^0 fue obtenida debido a la reducción de Ag^+ con EG. Esta reducción se llevó a cabo por el potencial $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} (\text{s})$ con un potencial estándar de 0.80 eV el cual es mayor que $\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$ 0.77 eV [103; 104]. El recubrimiento color gris irregular está compuesto por Fe_3O_4 . En la Figura 3.48b se observa el compuesto obtenido. Primero se inicia con la formación del núcleo $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ en el que los grupos hidroxilos se agregan a la superficie de la cubierta. Posteriormente los grupos O-Gd-Er se unen dando como resultado la formación de **A₃FR**.

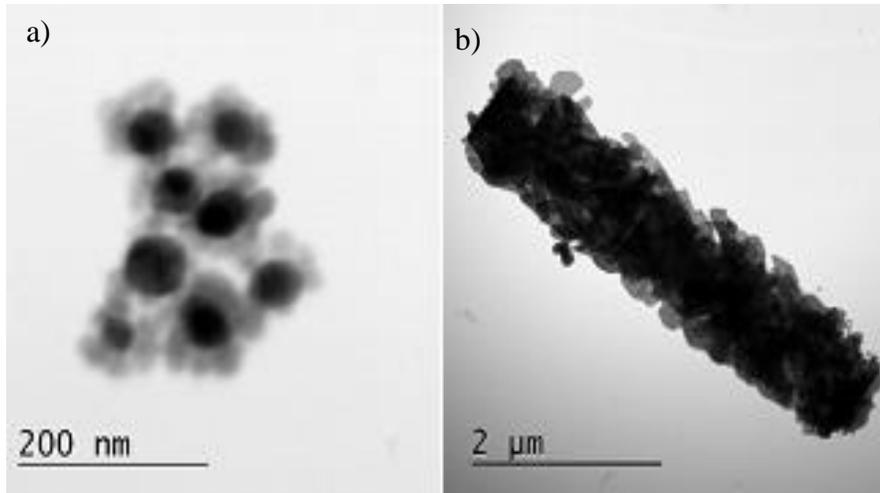


Figura 3-48 Imagen TEM de la muestra A₃FR. En a) se observa el núcleo de plata (zonas más oscuras) y el recubrimiento de óxido de hierro (zonas más claras). En b) se muestra la estructura final del compuesto sintetizado incluyendo el recubrimiento de óxido de gadolinio-erbio.

En la Figura 3.49 se observa la distribución de los átomos de Fe, Gd y O en el núcleo-recubrimiento de los alambres al ser analizados por HAADF-STEM.

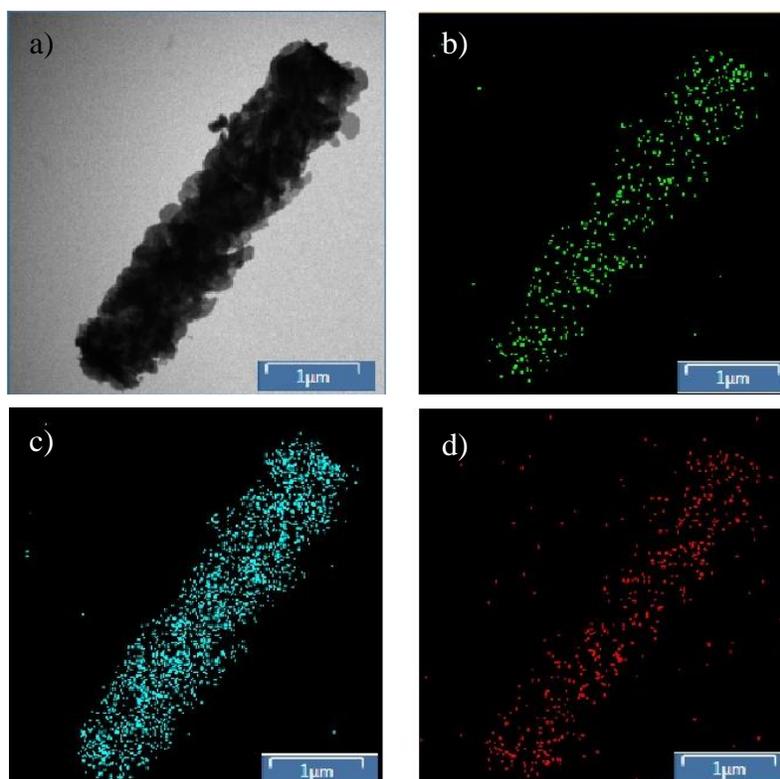


Figura 3-49 a) Imagen HAADF-STEM de A₃FR. Mapeos HAADF-STEM de b) la distribución de átomos de hierro, c) distribución de los átomos de gadolinio y d) distribución de los átomos de oxígeno en la muestra.

3.4.3. Espectroscopía vibracional.

3.4.3.1. Espectroscopía de infrarrojo de la transformada de Fourier.

Los espectros de FT-IR de las muestras **F₃R**, **A₁FR**, **A₂FR**, **A₃FR** y **A₄FR** son mostrados en la figura 3.50. Todos exhiben un pico intenso alrededor de 546 cm⁻¹ indicando la existencia del enlace Gd-O. Picos alrededor de 1056 y 1642 cm⁻¹ podrían ser asociados al modo de estiramiento del enlace C-O y a las vibraciones de estiramiento y flexión O-H típicas de la molécula de agua, respectivamente. La banda presente en 2358 cm⁻¹ puede ser atribuida al CO₂ procedente de la atmósfera donde fueron realizadas las mediciones [62, 63, 97].

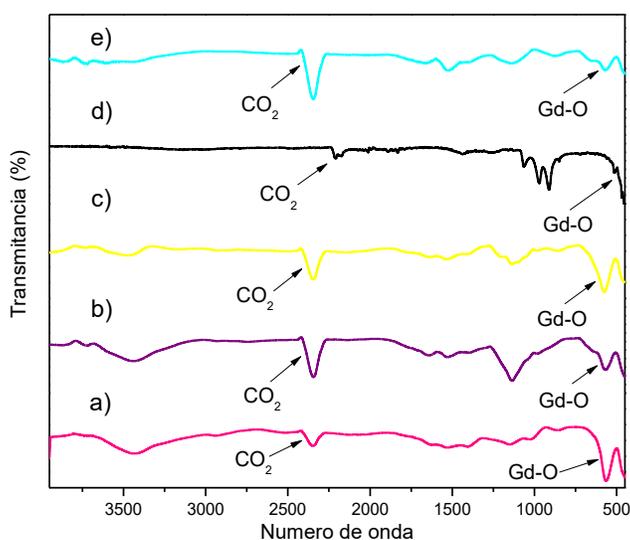


Figura 3-50 Espectro FT-IR de las muestras: a) **F₃R**, b) **A₁FR**, c) **A₂FR**, d) **A₃FR** y e) **A₄FR**. La asignación de los picos de proporcióna en el texto.

3.4.3.2. Espectroscopía Raman.

En la Figura 3.51 se muestran los compuestos de **F₃R**, **A₁FR**, **A₂FR**, **A₃FR** y **A₄FR**. Se observa que la muestra sin Ag⁰ (**F₃R**) presenta una señal de baja intensidad. En todos los espectros se encuentra un pico en 678 cm⁻¹ asignado al modo de vibración A_{1g} (estiramiento simétrico de átomos de oxígeno a lo largo del enlace Fe-O), señales alrededor de 473 cm⁻¹ asignados al modo de vibración T_{2g} (flexión simétrica y asimétrica del oxígeno respecto al Fe), un pico principal alrededor de 522 cm⁻¹ atribuido al modo T_{2g} para la magnetita sugiriendo la presencia de Fe₃O₄ [99, 102, 116, 117]. Los picos en 388 y 562 cm⁻¹ pueden ser asignados al modo T_g del Gd₂O₃ [116, 118]. Además los picos en el rango de 400-700 nm se asocian a la emisión debido al Er³⁺ [130].

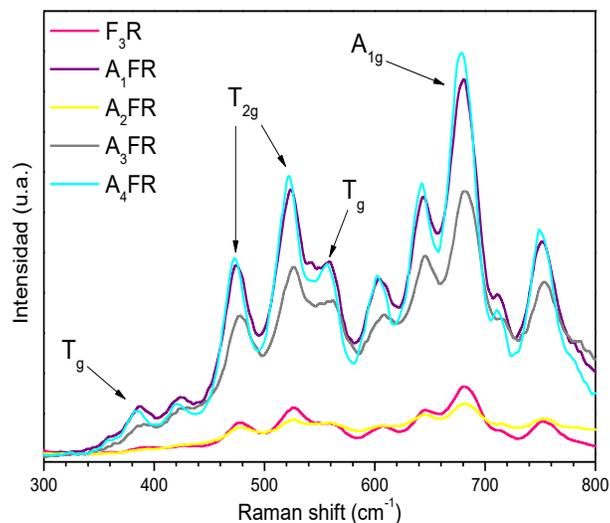


Figura 3-51 Espectro Raman de compuestos presentes en la gráfica. La asignación de picos se presenta en el texto.

3.4.4. Espectroscopía de absorción y emisión.

3.4.4.1. Espectro de excitación.

En la Figura 3.52 se pueden observar los espectros de excitación para las muestras **F3R**, **A1FR**, **A2FR**, **A3FR** y **A4FR** con una longitud de emisión de 562 nm. Los espectros de excitación de los compuestos exhiben un pico principal en 379 nm y otros picos localizados en 366, 389 y 408 nm. Los picos en 379 y 389 nm son atribuidos a la transición ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ mientras los picos en 366 y 408 nm corresponden a ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2K_{15/2}$ y ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$, respectivamente [30].

En la gráfica de la Figura 3.52 se puede observar que la adición de la Ag^0 contribuye significativamente a la intensidad de la excitación. Al agregar 16 mg de Ag^0 (**A1FR**) la intensidad aumenta en comparación con la muestra que no tiene Ag^0 (**F3R**). Al adicionar 42 mg de Ag^0 (**A2FR**) la intensidad disminuye a su mínimo valor. Al agregar 84 mg de Ag^0 (**A3FR**) la intensidad aumenta alcanzando su máxima amplitud. Finalmente con 160 mg de Ag^0 (**A4FR**) la intensidad es más alta que la muestra **A2FR** pero sin llegar a la amplitud máxima [24, 26, 131]. Creemos que la disminución es debido al contacto entre en el núcleo de $Ag@Fe_3O_4$ y el recubrimiento de $Gd_2O_3:Er^{3+}$.

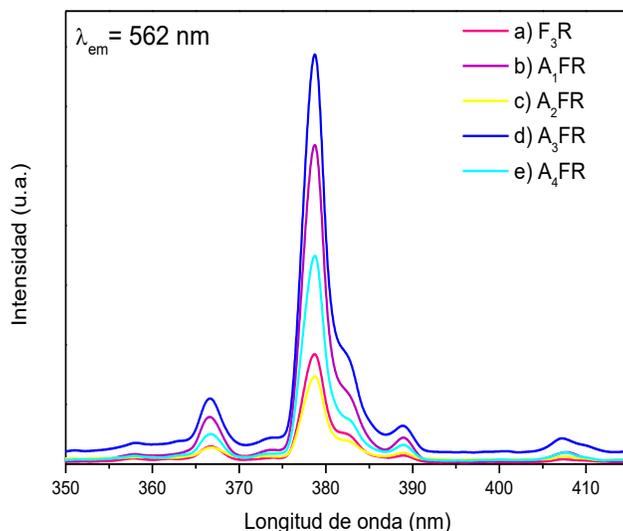


Figura 3-52 Espectro de excitación de las muestras F_3R , A_1FR , A_2FR , A_3FR y A_4FR . Se observa que las muestras presentan un pico intenso en 379 nm. Además A_3FR tiene la mayor intensidad, mientras que A_2FR tiene la menor.

3.4.4.2. Espectro de emisión.

Los espectros de emisión de F_3R , A_1FR , A_2FR , A_3FR y A_4FR son mostrados en la Figura 3.53. La longitud de excitación del espectro de emisión es de 379 nm. En el espectro de emisión de la Figura 3.53 se observa un pico principal en 562 nm. Las emisiones en los rangos 526-538 y 548-562 nm corresponden a las transiciones $^2H_{11/2}$ y $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de los iones de Er^{3+} , respectivamente. La banda de emisión verde puede ser atribuida a la recombinación de un electrón deslocalizado cerca de la banda de conducción con un solo estado cargado de la vacancia de oxígeno superficial [30, 31, 132]. La emisión débil en la región roja de 650-683 nm corresponde a la transición $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [30, 31].

Es posible observar cómo la intensidad de la emisión mejora al agregar Ag a la muestra F_3R . La intensidad de la luminiscencia es baja para el primer compuesto (A_1FR). Después al agregar 16 mg de Ag^0 se incrementa rápidamente. Al adicionar 42 mg de Ag^0 decrece un poco. Posteriormente al adicionar 84 mg de Ag^0 se incrementa y alcanza el punto máximo. Al agregar 160 mg de Ag^0 se incrementa un poco respecto a la muestra A_2FR , pero sin llegar a la amplitud máxima. No existe un comportamiento lineal al incrementar el Ag^0 , sin embargo la mejor muestra es A_3FR con una cantidad de 80 mg de Ag^0 , mientras que la muestra con 42 mg de Ag^0 (A_2FR) presenta el espectro con menor emisión [24, 26, 131]. Creemos que la disminución de la luminiscencia es debido al contacto directo entre $Ag^0@Fe_3O_4$ y $Gd_2O_3:Er^{3+}$.

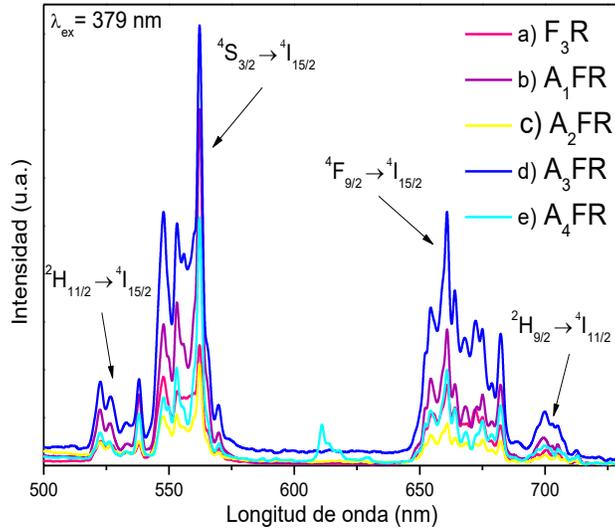


Figura 3-53 Espectro de emisión de las muestras F₃R, A₁FR, A₂FR, A₃FR y A₄FR con una longitud de excitación de 379 nm. La asignación de los picos se proporciona en el texto. Se aprecia que la muestra A₃FR tiene la mayor emisión mientras que A₂FR presenta la menor intensidad.

3.4.4.3. Tiempo de vida media.

La Figura 3.54 muestra las curvas de emisión de decaimiento a temperatura ambiente. En 3.54a se presentan las respectivas curvas para F₃R y A₃FR (con 80 mg de Ag⁰). En 3.54b las correspondientes a) A₁FR, A₂FR y A₃FR (con diferentes cantidades de Ag⁰). Los perfiles de decaimiento de emisión fueron ajustados con una función triple exponencial [129, 133] mediante la ecuación:

$$I(t) = A_1 e^{-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)} + A_2 e^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)} + A_3 e^{-\left(\frac{t}{\tau_3}\right)}, \dots\dots\dots(3.4)$$

donde I es la intensidad de la luminiscencia, t es el tiempo, τ_1 , τ_2 y τ_3 son los componentes lento, medio y rápido de los tiempos de vida de decaimiento respectivamente y finalmente A₁, A₂ y A₃ son parámetros de ajuste.

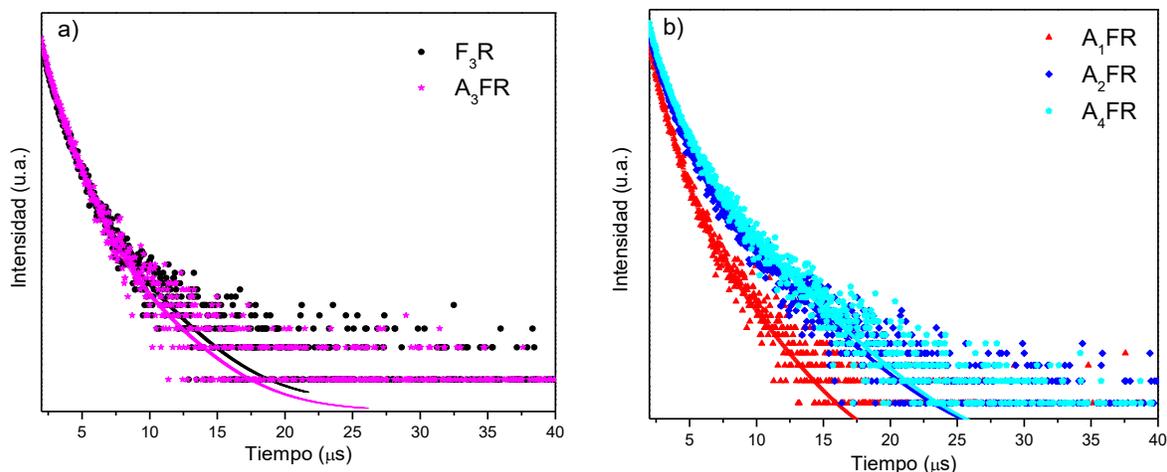


Figura 3-54 Curvas de decaimiento para las muestras a) F_3R (♦) y A_3FR (*). b) Curvas de decaimiento para A_1FR (▲), A_2FR (◆) y A_4FR (●).

En la Tabla 3.7 se muestran los mejores ajustes para A_1 , A_2 y A_3 , τ_1 , τ_2 y τ_3 para la curva de decaimiento.

	A_1	A_2	A_3	τ_1 (μs)	τ_2 (μs)	τ_3 (μs)
F_3U	2872.85	1895.01	110.91	3.30 ± 0.16	10.49 ± 0.44	31.20 ± 2.90
A_1FR	2896.77	2053.40	185.82	3.309 ± 0.18	10.23 ± 0.499	29.72 ± 2.19
A_2FR	2419.86	2164.83	243.31	3.85 ± 0.21	12.78 ± 0.45	41.37 ± 1.65
A_3FR	2909.13	2076.02	80.09	3.607 ± 0.17	10.879 ± 0.397	31.812 ± 3.24
A_4FR	2514.02	2387.52	324.98	3.96 ± 0.21	13.12 ± 0.45	40.09 ± 1.20

Tabla 3-7 Valores obtenidos para A_1 , A_2 , A_3 , τ_1 , τ_2 , τ_3 mediante el ajuste de una función triple exponencial.

El tiempo de vida promedio τ_{avg} de Eu^{3+} fue calculado usando la ecuación [133]:

$$\tau_{avg} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2 + A_3\tau_3^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + A_3\tau_3} \dots\dots\dots(3.5)$$

El tiempo de vida promedio de las muestras con y sin Ag^0 es reportado en la Tabla 3.8

Muestra	τ_{avg} (μ s)
F ₃ U	10.6
A ₁ FR	11.3
A ₂ FR	17.1
A ₃ FR	10.2
A ₄ FR	17.9

Tabla 3-8 Tiempo de vida promedio para las diversas muestras.

3.4.5. Up conversión.

La muestra **A₃FR** fue radiada a una longitud de onda de 980 nm produciendo emisión de luminiscencia verde y roja por el proceso de UC como se muestra en la figura 3.55.

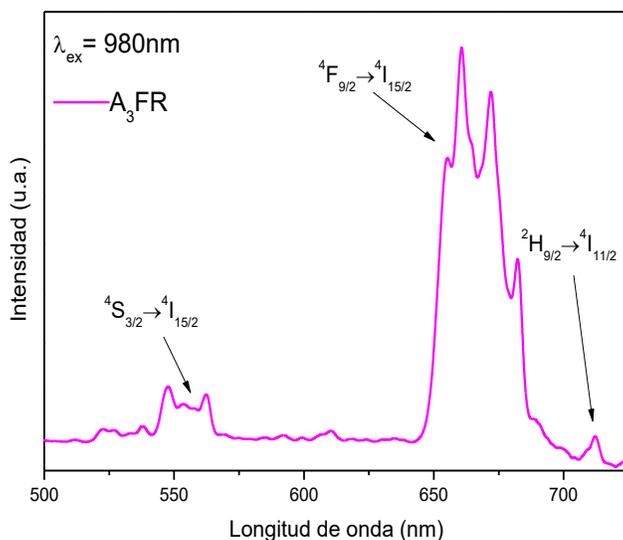


Figura 3-55 Upconversion para la muestra A₃FR con una longitud de excitación de 980 nm.

Bajo luz de excitación a 980 nm, las formas y posiciones de las bandas de emisión fueron muy similares a las obtenidas bajo luz de excitación a 379 nm (Figura 3.53). Sin embargo, como resultado del UC, la razón de intensidad de emisión (R:V) del rojo (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ y ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) al verde (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ y ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) se incrementó y la emisión roja domina sobre su contraparte verde. Estas observaciones estuvieron en concordancia con resultados previos reportados en la literatura, los cuales han sido interpretados en términos de un delicado equilibrio entre los procesos de ESA, ETU y CR en nuestras muestras [65].

La Figura 3.56 ilustra un modelo para el proceso de UC donde los iones excitados hacia el estado intermedio $^4I_{11/2}$, mediante GSA a 980 nm, son promovidos al estado $^4F_{7/2}$ por mecanismos ESA o ETU. Entonces, el incremento en la razón de intensidad rojo a verde observada en la fig. 3.55 es debido a CR, la cual es responsable de poblar el nivel $^4F_{9/2}$ (el cual sobrepasa los estados emisores verde en la fig. 3.56 mediante dos transiciones: $^4F_{7/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ y $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$) [65]. En un delicado equilibrio, decaimientos multifonón no radiativos del estado excitado $^4F_{7/2}$ fueron también responsables de poblar los estados $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ y $^4F_{9/2}$.

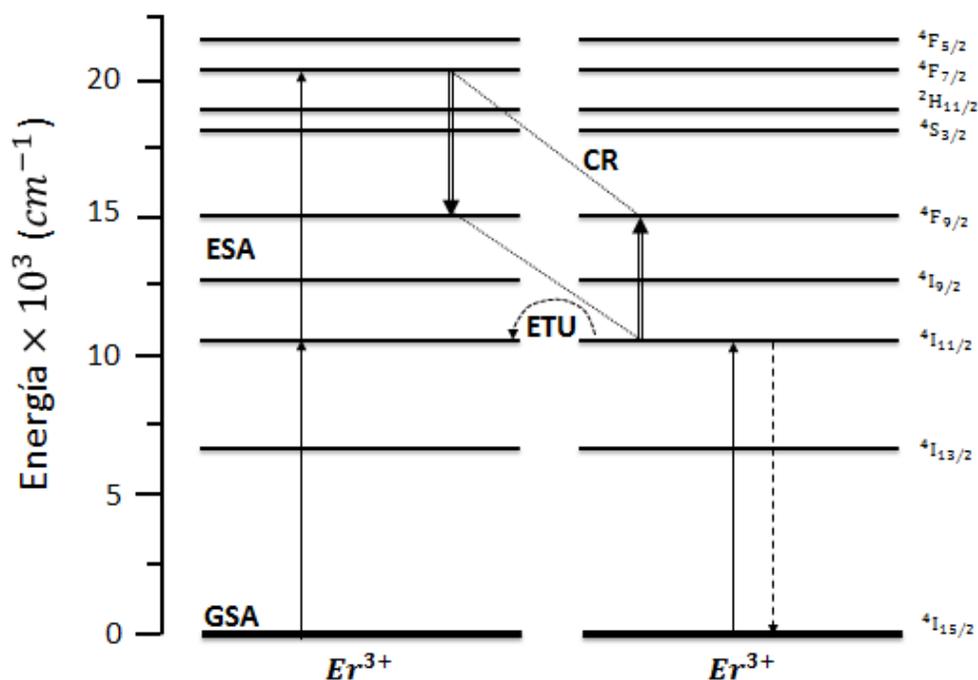


Figura 3-56 Diagrama de energía para la representación esquemática del proceso de upconversion.

También encontramos que la muestra **A3FR** presenta una intensidad de luminiscencia de upconversion más alta que la muestra **FR** que no contiene Ag^0 . Este efecto puede ser atribuido a la resonancia del plasmón superficial de las NPs de Ag^0 debido a las oscilaciones colectivas de los electrones produciendo un incremento en la tasa de excitación en la vecindad del ion Er^{3+} el cual puede mejorar los mecanismos ESA, ETU y CR con el subsecuente incremento en la intensidad de la luminiscencia de UC [66, 67].

3.4.6. Ciclo de histéresis.

En la Figura 3.57 se presentan los ciclos de histéresis para las muestras **F₃R**, **A₁FR**, **A₂FR**, **A₃FR** y **A₄FR** obtenidos a: a) 300 K y b) 50 K. Se incluye un recuadro donde se realiza un acercamiento entorno a la región de campo magnético cero con la finalidad de mostrar el grosor del ciclo con mayor detalle. Las curvas de histéresis presentadas fueron previamente procesadas.

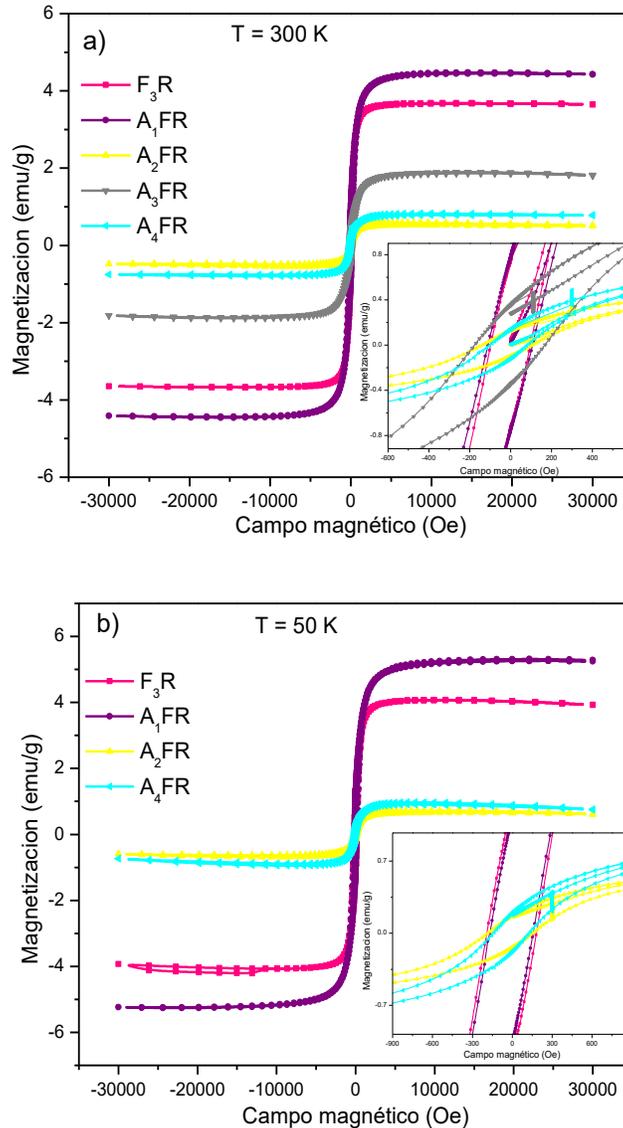


Figura 3-57 Ciclos de histéresis de las muestras: a) F₃R, A₁FR, A₂FR, A₃FR y A₄FR realizados a 300 K. b) F₃R, A₁FR, A₂FR y A₄FR a 50 K. En el recuadro se hace un acercamiento a la región del campo magnético cero.

En 3.57a se observa un ciclo de alta magnetización correspondiente a la muestra **F₃R**. Al agregar 16 mg de Ag⁰ (**A₁FR**) la amplitud del ciclo de histéresis aumenta hasta alcanzar su

punto máximo. Al adicionar 42 mg de Ag^0 (**A₂FR**) el ciclo de histéresis disminuye hasta alcanzar un mínimo. Al aumentar nuevamente la cantidad de Ag^0 a 84 mg (**A₃FR**) la amplitud del ciclo de histéresis aumenta sin llegar al valor de **F₃R**. Finalmente al agregar 160 mg de Ag^0 (**A₄FR**) el ciclo de histéresis es ligeramente mayor al de **A₂FR**.

En 3.57b se observa que la muestra **A₁FR** posee el mayor valor de magnetización. Esto concuerda con la gráfica de la Figura 3.16 donde se observó que la cantidad óptima de Ag^0 corresponde a la muestra **A₁F**, la cual constituye el núcleo de **A₁FR** [113]. Las muestras **A₂FR** y **A₄FR** poseen un ciclo de histéresis pequeño comparado con la muestra **A₁FR**. Finalmente **F₃R** presenta una mayor amplitud que las muestras antes mencionadas pero sin llegar al valor de **A₁FR**. Los valores para μ_s , H_c y μ_r se exhiben en la Tabla 3.9.

Muestra	Temperatura (K)	μ_s (emu/g)	H_c (Oe)	μ_r (emu/g)
F₃R	300	3.66	96.06	0.74
	50	4.07	181.50	1.21
A₁FR	300	4.44	107.41	0.76
	50	5.25	159.53	1.12
A₂FR	300	0.50	104.98	0.12
	50	0.61	150.00	0.17
A₃FR	300	1.87	167.60	0.35
	50	-	-	-
A₄FR	300	0.82	81.91	0.14
	50	0.96	124.10	0.19

Tabla 3-9 Valores obtenidos de la saturación máxima, fuerza coercitiva y remanencia en los ciclos de histéresis para las muestras de **F₃R**, **A₁FR**, **A₂FR**, **A₃FR** y **A₄FR**.

CONCLUSIONES.

En este trabajo se sintetizaron compuestos inorgánicos a base de nanopartículas de plata, magnetita, óxido de gadolinio, óxido de europio y óxido de erbio con una estructura núcleo-cáscara con características multifuncionales, capaces de emitir luz al ser excitados a 230, 379 y 980 nm, emitiendo en el rojo y verde además de presentar propiedades magnéticas.

Para ello se propusieron dos tipos diferentes de núcleo: uno a base de óxido de hierro y otro a base de plata recubierta con óxido de hierro. En ambos casos se revistieron los núcleos con dos recubrimientos distintos: el primero conformado por óxido de gadolinio-europio y el segundo por óxido de gadolinio-erbio.

La difracción de rayos X reveló picos de difracción correspondientes a la plata y a los óxidos de hierro y de gadolinio en nuestros compuestos. Se determinó que el óxido de hierro en las muestras se encuentra únicamente en fase magnetita. La magnetita a su vez se encuentra en fase cristalina, libre de impurezas y con una estructura espinela cúbica. En cuanto a la plata se estableció que se encuentra en fase cúbica centrada. El óxido de gadolinio presentó fase cúbica. No se obtuvieron picos debido a los óxidos de europio y erbio probablemente debido a su baja concentración en el compuesto. Se observó que al incrementar la concentración de plata los picos debidos al óxido de hierro disminuyeron su intensidad mientras que los debidos a la plata aumentaron.

La microscopía electrónica de barrido permitió obtener imágenes para observar la morfología de los compuestos así como la composición química de éstos. Se obtuvieron diversas morfologías con formas cuasi-esféricas, semi-alambres y tipo arroz.

La espectroscopía Raman permitió determinar los modos vibracionales en las muestras, como resultado de la adición de plata en la espectroscopía Raman, se encontró un desplazamiento en el pico de 475 a 478 cm^{-1} , además, se encontró una mayor intensidad en este pico al aumentar la cantidad de Eu^{3+} alcanzando su máxima amplitud para la muestra A_3FU_3 .

La fotoluminiscencia permitió determinar las intensidades de la emisión luminosa de cada muestra, así como las respectivas longitudes de onda de los picos o bandas de

emisión. Se emplearon dos longitudes de excitación diferentes: 230 y 379 nm para las muestras dopadas con europio y con erbio, respectivamente. Para las primeras se encontraron picos de emisión en 590, 612, 629 y 694 nm que se atribuyeron a las transiciones $^5D_0-^7F_1$, $^5D_0-^7F_2$, $^5D_0-^7F_3$ y $^5D_0-^7F_4$ de los iones de europio. Para las segundas las emisiones fueron en los rangos 526-538, 548-562 y 614-683 nm que corresponden a las transiciones $^2H_{11/2}$, $^4S_{11/2}$ y $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de los iones de erbio.

Las muestras dopadas con erbio presentaron emisión de upconversion. Se utilizó una longitud de excitación en el infrarrojo cercano, de 980 nm. Las emisiones ocurrieron nuevamente en el rango visible como en el caso de la fotoluminiscencia, en 526-538, 548-562 y 614-683 nm. Esto debido a procesos como la absorción de estado excitado o la transferencia de energía. Sin embargo en upconversion las emisiones en la banda roja del espectro fueron ahora dominantes en intensidad sobre las verdes. Esto se atribuyó al proceso de relajación cruzada.

La magnetometría de muestra vibrante permitió obtener los ciclos de histéresis para nuestros compuestos. Los ciclos se realizaron a dos temperaturas: 300 y 50 K. Se observó que tanto la amplitud del ciclo como los valores medidos de saturación máxima, fuerza coercitiva y remanencia fueron mayores a temperaturas bajas. Esto se atribuye a un mayor grado de ordenamiento en el material y por tanto a una mayor orientación de los dominios. Se determinó también que la magnetización de saturación disminuye a medida que la concentración de las nanopartículas de plata aumenta, esto debido al comportamiento diamagnético que presenta y contrarresta el comportamiento ferromagnético del óxido de hierro.

PERSPECTIVAS.

A partir de los estudios y discusiones presentados en esta tesis doctoral, las perspectivas de trabajos a futuro están enfocadas a lo siguiente:

Estudiar la posibilidad de la existencia de la actividad bactericida en los compuestos de $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4\text{@Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ y $\text{Ag@Fe}_3\text{O}_4\text{@Gd}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ mediante el uso de algunos sistemas biológicos. Reducir el tamaño de estos compuestos, a aproximadamente 50 nm, y ver el comportamiento y la toxicidad de ambos materiales.

También sería interesante analizar la contribución de los materiales (óxido de hierro, plata metálica, óxido de europio, óxido de erbio y óxido de gadolinio) en los ciclos de histéresis. Así como llevar a cabo la caracterización de los materiales por medio de las curvas ZFC (Zero Field Cooling) para estudiar el tipo y grado de interacción magnética entre las distintas fases que componen los sistemas sintetizados.

Otro punto que sería interesante realizar sería la síntesis de nuevos compuestos multifuncionales con un dopaje de diferentes lantánidos como son: iterbio, terbio, samario o alguna otra tierra rara con la finalidad de incrementar la luminiscencia.

BIBLIOGRAFÍA.

1. *Synthesis and Characterization of Holmium-Doped Iron Oxide Nanoparticles.* **Bloemen, M., Vandendriessche, S., Goovaerts, V., Brullot, W., Vanbel, M., Carron, S., ... & Verbiest, T.** 2, 2014, *Materials*, Vol. 7, págs. 1155-1164.
2. *Inductive heat property of Fe₃O₄/polymer composite nanoparticles in an ac magnetic field for localized hyperthermia.* **Zhao, D. L., Zhang, H. L., Zeng, X. W., Xia, Q. S., & Tang, J. T.** 4, 2006, *Biomedical Materials*, Vol. 1, págs. 198-201.
3. *Magnetic Fe₃O₄-based sandwich-type biosensor using modified gold nanoparticles as colorimetric probes for the detection of dopamine.* **Wang, Z., Bai, Y., Wei, W., Xia, N., & Du, Y.** 12, 2013, *Materials*, Vol. 6, págs. 5690-5699.
4. *In vitro labeling of neural stem cells with poly-L-lysine coated super paramagnetic nanoparticles for green fluorescent protein transfection.* **Albukhaty, S., Naderi-Manesh, H., & Tiraihi, T.** 2, 2013, *Iranian biomedical journal*, Vol. 17, pág. 71.
5. *FITC functionalized magnetic core-shell Fe₃O₄/Ag hybrid nanoparticle for selective determination of molecular biothiols.* **Chen, L., Li, J., Wang, S., Lu, W., Wu, A., Choo, J., & Chen, L.I.** 2014, *Sensors and Actuators B: Chemica*, Vol. 193, págs. 857-863.
6. *Characterization of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles modified with dextran and investigation of their interaction with protein amyloid aggregates.* **Koneracká, M., Antořová, A., Závířová, V., Lancz, G., Gažová, Z., Šipořová, K., ... & Fabián, M.** 5, 2010, *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, Vol. 118, pág. 983.
7. *Biological Applications of Size-Controlled Iron Oxide Magnetic Nanostructures.* **Seul Kathy Ku, Jonathan Lin, Vinayak P. Dravid, Hrushikesh M. Joshi.** 1, 2010, *Nanoscape*, Vol. 7, págs. 38-43.
8. *Synthesis and magnetic characterizations of manganite-based composite nanoparticles for biomedical applications.* **Pradhan, A. K., Bah, R., Konda, R. B., Mundle, R., Mustafa, H., Bamiduro, O., ... & Sellmyer, D. J.** 7, 2008, *Journal of Applied Physics*, Vol. 103, pág. 07F704.
9. *Luminescent and magnetic properties of YVO₄:Ln³⁺@Fe₃O₄ (Ln³⁺=Eu³⁺ or Dy³⁺) nanocomposites.* **Liu, D., Tong, L., Shi, J., & Yang, H.** 1, 2012, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 512, págs. 361-365.
10. *Bi-functional properties of Fe₃O₄@YPO₄:Eu hybrid nanoparticles: hyperthermia application.* **A. I. Prasad, A. K. Parchur, R. R. Juluri, N. Jadhav, B. N. Pandey, R. S. Ningthoujam, et al.** 14 de Abril de 2013, *Dalton Trans*, Vol. 42, págs. 4885-4896.
11. *Superparamagnetic high-magnetization microspheres with an Fe₃O₄@SiO₂ core and perpendicularly aligned mesoporous SiO₂ shell for removal of microcystins.* **Deng, Y., Qi, D., Deng, C., Zhang, X., & Zhao, D.** 2008, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 1.

12. *A simple approach for the synthesis of bifunctional $Fe_3O_4@Gd_2O_3:Eu^{3+}$ core-shell nanocomposites.* Peng, H., Cui, B., Li, L., & Wang, Y. 2012, Journal of alloys and compounds, Vol. 531, págs. 30-33.
13. *Synthesis and characteristic of the $Fe_3O_4@SiO_2@Eu(DBM)_3\cdot 2H_2O/SiO_2$ luminomagnetic microspheres with core-shell structure.* Lu, P., Zhang, J. L., Liu, Y. L., Sun, D. H., Liu, G. X., Hong, G. Y., & Ni, J. Z. 2, 2010, Talanta, Vol. 82, págs. 450-457.
14. *Magnetic and luminescent properties of $Fe_3O_4@Y_2O_3: Eu^{3+}$ nanocomposites.* Tong, L., Liu, D., Shi, J., Yang, X., & Yang, H. 1, 2012, Journal of Materials Science, Vol. 47, págs. 132-137.
15. *Preparation and characteristics of $Fe_3O_4@YVO_4:Eu^{3+}$ bifunctional magnetic–luminescent nanocomposites.* Peng, H., Liu, G., Dong, X., Wang, J., Xu, J., & Yu, W. 24, 2011, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509, págs. 6930-6934.
16. *Magnetic and luminescent properties of $Fe/Fe_3O_4@Y_2O_3: Eu$ nanocomposites.* Wang, Q., Yang, X., Yu, L., & Yang, H. 37, 2011, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509, págs. 9098-9104.
17. *Synthesis and bio-functionalization of multifunctional magnetic $Fe_3O_4@Y_2O_3:Eu$ nanocomposites.* Journal of materials chemistry. Ma, Z. Y., Dosev, D., Nichkova, M., Gee, S. J., Hammock, B. D., & Kennedy, I. M. 27, 2009, Vol. 19, págs. 4695-4700.
18. *Luminescent and magnetic properties of $Fe_3O_4@ SiO_2@ Y_2O_3:Eu^{3+}$ composites with core–shell structure.* Tong, L., Shi, J., Liu, D., Li, Q., Ren, X., & Yang, H. 12, 2012, The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 116, págs. 7153-7157.
19. *Síntesis y caracterización de nanocompósitos de óxido de hierro en un polímero semiconductor.* Gómez López, P. G., González González, V. A., Garza Navarro, M. A., & Esquivel González, R. 50, 2011, Ingenierías, Vol. 14, págs. 9-16.
20. *Structural and luminescence properties of Eu and Er implanted Bi_2O_3 nanowires for optoelectronic applications.* Vila, M., Díaz-Guerra, C., Lorenz, K., Piqueras, J., Alves, E., Nappini, S., & Magnano, E. 47, 2013, Journal of Materials Chemistry C, Vol. 1, págs. 7.
21. *Magnetic/upconversion luminescent mesoparticles of $Fe_3O_4@LaF_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$ for dual-modal bioimaging.* Zhang, L., Wang, Y. S., Yang, Y., Zhang, F., Dong, W. F., Zhou, S. Y., ... & Sun, H. B. 91, 2012, Chemical Communications, Vol. 48, págs. 11238-11240.
22. *Erbium-Complex-Doped Near-Infrared Luminescent and Magnetic Macroporous Materials .* Fan, W. Q., Feng, J., Song, S. Y., Lei, Y. Q., Xing, Y., Deng, R. P., ... & Zhang, H. J. 35, 2008, European Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 2008, págs. 5513-5518.
23. *Synthesis, structural modelling and luminescence of a novel erbium (III) complex with 2, 4-nonanedione and 2, 2'-bipyridine ligands for chitosan matrices doping.* Martín-Ramos, P., Chamorro-Posada, P., Silva, M. R., da Silva, P. P., Martín, I. R., Lahoz, F., ... & Martín-Gil, J. 2015, Optical Materials, Vol. 41, págs. 139-142.

24. *Enhancement of upconversion luminescence of Er doped Al₂O₃ films by Ag island films.* **Aisaka, T., Fujii, M., & Hayashi, S.** 13, 2008, Applied Physics Letters, Vol. 92, pág. 132105.
25. *Controlled fabrication of bi-functional Fe₃O₄@SiO₂@Gd₂O₃: Yb, Er nanoparticles and their magnetic, up-conversion luminescent properties.* **Jing, P., Wang, Q., Liu, B., Xu, G., Zhang, Y., Zhang, J., & De, G.** s.l. : 4, 2014, RSC Advances , Vol. 84, págs. 44575-44582.
26. *Luminescent core-shell Fe₃O₄@Gd₂O₃:Er³⁺, Li⁺ composite particles with enhanced optical properties.* **Vu, H. H. T., Atabaev, T. S., Nguyen, N. D., Hwang, Y. H., & Kim, H. K.** 3, 2014, Journal of sol-gel science and technology, Vol. 71, págs. 391-395.
27. *Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors.* **Wang, X., Liu, Q., Bu, Y., Liu, C. S., Liu, T., & Yan, X.** 105, 2015, Rsc Advances, Vol. 5, págs. 86219-86236.
28. *Plasmon enhanced upconversion luminescence of NaYF₄:Yb, Er@SiO₂@Ag core-shell nanocomposites for cell imaging.* **Yuan, P., Lee, Y. H., Gnanasammandhan, M. K., Guan, Z., Zhang, Y., & Xu, Q.** H. 16, 2012, Nanoscale , Vol. 4, págs. 5132-5137.
29. *Synthesis and luminescence properties of erbium-doped Y₂O₃ nanotubes.* **Mao, Y., Huang, J. Y., Ostroumov, R., Wang, K. L., & Chang, J. P.** 7, 2008, The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 112, págs. 2278-2285.
30. *Combustion synthesis and characterization of Er³⁺-doped and Er³⁺, Yb³⁺-codoped YVO₄ nanophosphors oriented for luminescent biolabeling applications.* **Nguyen, V., Tran, T. K. C., & Van Nguyen, D.** 4, 2011, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 2, pág. 045011.
31. *Effects of dopant contents on structural, morphological and optical properties of Er doped Ga₂O₃ films.* **Chen, Z., Wang, X., Noda, S., Saito, K., Tanaka, T., Nishio, M., ... & Guo, Q.** 2016, Superlattices and Microstructures, Vol. 90, págs. 207-214.
32. *Co-precipitation Synthesis, Structural and Luminescent Behavior of Erbium Doped Gadolinium Oxide (Er³⁺: Gd₂O₃) Nanorods.* **Boopathi, G., Raj, S. G., Kumar, G. R., & Mohan, R.** 2014, Procedia Materials Science, Vol. 6, págs. 1436-1443.
33. *A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures.* **Gibson, R. F.** 12, 2010, Composite structures, Vol. 92, págs. 2793-2810.
34. *Nanomateriales en nuestro medio ambiente.* [En línea] Febrero de 2011. <http://www.nanotecnologica.com/category/nanomateriales/>.
35. *Nuevos materiales en la sociedad del siglo XXI.* **Bartolomé, F., Damborenea, J. D., Figueras, A., García Fierro, J. L., González de la Campa, J., Hernando, A., ... & Zaldo, C.** España : Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2007.

36. What are nanoparticles? **Mandal, Ananya** [En línea] Abril de 2011. <https://www.news-medical.net/life-sciences/What-are-Nanoparticles.aspx>.
37. *Desarrollo de los óxidos de hierro en la nanotecnología*. **García-Lobato, M. A., Martínez, A. I., & Ruiz-Moreno, R. G.** s.l. : 14, 2009, Razón y Palabra, Vol. 68.
38. *Nanomaterials: What are the environmental and health impacts?* **Lewinski, N.** 12, 2008, Chemical Engineering Progress, Vol. 104, págs. 37-40.
39. *Foundations for Nanoscience and Nanotechnology*. **Petersen, N. O.** s.l. : CRC Press, 2017. pág. 4.
40. *Fundamentals of nanotechnology*. **Hornyak, G. L., Moore, J. J., Tibbals, H. F., & Dutta, J.** s.l. : CRC press, 2008. págs. 207,409,416.
41. *There's plenty of room at the bottom*. **Feynman, R. P.** 5, 1960, Engineering and science, Vol. 23, págs. 22-36.
42. *Propiedades magnéticas de nanopartículas de oro* . **Granda, V., Crespo, P., & García, M. A.** 2009, Tesis Doctoral Servicio de Publicaciones de la Universidad Complutense de Madrid.
43. *Americana de Física titulada " There's plenty of room at the bottom"(Hay mucho sitio ahí abajo)*. **García, M. A., Marín, P., González, J. M., Crespo, P., & Hernando, A.**
44. *Quantum size effects in metal particles*. **Halperin, W. P.** 3, 1986, Reviews of Modern Physics, Vol. 58, pág. 533.
45. *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*. **Pankhurst, Q. A., Connolly, J., Jones, S. K., & Dobson, J. J.** 13, 2003, Journal of physics D: Applied physics, Vol. 36, pág. R167.
46. *AFM characterization of small noble metal nanoparticles*. **Quesada, A., Carabias, I., de la Venta, J., García, M. A., & Kolodziejczyk, L.** 2006, E nano newsletter, págs. 11-14.
47. *Synthesis of water-soluble ZnO nanocrystals with strong blue emission via a polyol hydrolysis route*. **Zhao, L. H., & Sun, S. Q.** 6, 2011, CrystEngComm, Vol. 13, págs. 1864-1869.
48. *Blue Luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes: defect origins and emission controls*. **Zeng, H., Duan, G., Li, Y., Yang, S., Xu, X., & Cai, W.** 4, 2010, Advanced Functional Materials, Vol. 20, págs. 561-572.
49. *Síntesis, funcionalización y caracterización de nanopartículas magnéticas con estructura núcleo-cáscara*. **Lloret, P. E., Moína, C. A., & Ybarra, G. O.** 2007, In Congreso SAM/CONAMET , págs. 1421-5.
50. *Metallic Nanoparticles and Nanomaterials for Medical Applications*. **Gorchakova N., Nebesna T., Gruzina T., Priskoka A, Doroshenko A, Simonov P.,Chekman I.** Academy of Sciences of Ukraine.

51. *Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*. **Berry, C. C., & Curtis, A. S.** 13, 2003, Journal of physics D: Applied physics , Vol. 36, pág. R198.
52. *Magnetite nanoparticles for medical MR imaging*. **Stephen, Z. R., Kievit, F. M., & Zhang, M.** 7, 2011, Materials Today, Vol. 14, págs. 330-338.
53. *Magnetism and magnetic materials*. **Coey, J. M.** s.l. : Cambridge University Press, 2010. pág. 14.
54. What is the meaning of superparamagnetism? [En línea] Julio de 2011. <http://askville.amazon.com/meaningsuperparamagnetism/AnswerViewer.do?requestId=2899101>
55. Superparamagnetism limits and applications. [En línea] Julio de 2011. http://lmis1.epfl.ch/webdav/site/lmis1/shared/Files/Lectures/Nanotechnology%20for%20engineers/Archives/2004_05/Superparamagnetism.pdf .
56. El portal de la salud.com. **UNAM.** [En línea] Julio de 2009. http://www.elportaldelasalud.com/index.php?option=com_content&task=view&id=802&Itemid=160;
57. *Nanopartículas magnéticas para aplicaciones biomédicas*. **García Jimeno, S.** 2013.
58. *The influence of surface functionalization on the enhanced internalization of magnetic nanoparticles in cancer cells*. **Villanueva, A., Canete, M., Roca, A. G., Calero, M., Veintemillas-Verdaguer, S., Serna, C. J., ... & Miranda, R.** 11, 2009, Nanotechnology, Vol. 20, pág. 115103.
59. *Luminescence: from theory to applications*. **Ronda, C. R.** s.l. : John Wiley & Sons, 2007.
60. *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, Properties & Applications*. **Cao, Guozhong.** s.l. : Imperial College Press.
61. *Europio: Naturaleza, luminiscencia y aplicaciones*. **Briz, A., de la Fuente, M., Bautista, L., Aubouy, L., Paz, A., García, O., ... & Parra, J.** October de 2006, In Anales de la Real Sociedad Española de Química, págs. 40-45.
62. *Synthesis, characterization and photoluminescence properties of Gd₂O₃:Eu³⁺ nanophosphors prepared by solution combustion method*. **Dhananjaya, N., Nagabhushana, H., Nagabhushana, B. M., Chakradhar, R. P. S., Shivakumara, C., & Rudraswamy, B.** 2010, Physica B, Vol. 405, págs. 3795-3799.
63. *Bifunctional Fe₃O₄@Gd₂O₃:Eu³⁺ nanocomposites obtained by the homogeneous precipitation method*. **Peng, H., Cui, B., & Wang, Y.** 5, 2013, Materials research Bulletin, Vol. 48, págs. 1767-1771.

64. *Organo-Sensitised Erbium System for Optical Amplification at Telecommunication Wavelength*. **Ye, H.** 2014, Doctoral dissertation, Queen Mary University of London .
65. *Concentration-dependent near-infrared to visible upconversion in nanocrystalline and bulk $Y_2O_3:Er^{3+}$* . **Vetrone, F., Boyer, J. C., Capobianco, J. A., Speghini, A., & Bettinelli, M.** 14, 2003, Chemistry of Materials, Vol. 15, págs. 2737-2743.
66. *Distance-dependent plasmon-enhanced fluorescence of upconversion nanoparticles using polyelectrolyte multilayers as tunable spacers*. **Feng, A. L., You, M. L., Tian, L., Singamaneni, S., Liu, M., Duan, Z., ... & Lin, M.** 2015, Scientific reports, Vol. 5, pág. 7779.
67. *Radiative properties of rare earth complexes/silver nanoparticles nanocomposite*. **Wu, S., Sun, Y., Wang, X., Wu, W., Tian, X., Yan, Q., ... & Zhang, Q.** 2-3, 2007, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 191, págs. 97-103.
68. *Lanthanide luminescence in solids*. In *Lanthanide Luminescence*. **Tanner, P. A.** s.l. : Springer Berlin Heidelberg, 2010. págs. 183-233.
69. *Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications*. **Zhou, B., Shi, B., Jin, D., & Liu, X.** 11, 2015, Nature nanotechnology, Vol. 10, pág. 924.
70. *Luminescent Glass for Lasers and Solar Concentrators*. **Seshadri, M., dos Anjos, V. D. C., & Bell, M. J. V** xInTech. s.l. : InTech, 2016, In Luminescence-An Outlook on the Phenomena and their Applications.
71. *Modern magnetic materials: principles and applications*. **O'handley, R. C.** s.l. : Wiley, 2000.
72. *Fundamentos de electricidad y magnetismo*. **Kip, A. F., & Jose, L.** 1967.
73. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales (Vol. 3)*. **Askeland, D. R., & Phulé, P. P.** s.l. : International Thomson Editores., 1998. págs. 437-439.
74. Campo magnético e intensidad de campo. [En línea] Febrero de 2011. <http://www.itescam.edu.mx/principal/sylabus/fpdb/recursos/r13349.PPT>.
75. Susceptibilidad magnética. [En línea] Febrero de 2011. http://es.wikipedia.org/wiki/Susceptibilidad_magn%C3%A9tica.
76. Nanopartículas magnéticas. [En línea] Febrero de 2011. <http://www.unalmed.edu.co/~cpgarcia/magneticas.pdf>.
77. *Introducción a la ciencia de los materiales*. **Brostow, W.** s.l. : Limusa, 1981.
78. Materiales magnéticos. [En línea] Mayo de 2010. www.tecnun.es/asignaturas/PFM_Mat/Prog/Matmagv2.pdf .
79. *Los materiales de la civilización*. **Nafaile, C. E. R.** s.l. : Fondo de Cultura Económica, 2015.

80. *Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: La física actual en lucha contra la enfermedad.* **Grande, A. H.** 2, 2007, Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat, Vol. 101, págs. 321-327.
81. *The magnetic and electrocatalytic studies of iron-platinum nanoparticles.* **Kim, J.** 2009, Doctoral dissertation, Brown University.
82. *Effect of Dy on structure and magnetic properties of Dy x Fe 60.5– x Pt 39.5 Alloys .* **Zuo, W., Lan, A., Cheng, G., Gu, Z., & Wang, Z.** 1, 2010, Journal of Wuhan University of Technology--Materials Science Edition, Vol. 25, págs. 135-137.
83. *Effect of Cu seed on the synthesis and characterization of FeCo alloy nano-particles by using polyol method.* **Cho, U. R., Lee, Y. M., Kumar, S., Lee, C. G., & Koo, B. H.** 1, 2009, Science in China Series E: Technological Sciences, Vol. 52, págs. 19-22.
84. *Nanopartículas aciculares de Fe-Co protegidas mediante recubrimientos inorgánicos.* **Pozas Bravo, R.** 2005.
85. *Iron–cobalt nanocrystalline alloy supported on a cubic mesostructured silica matrix: FeCo/SBA-16 porous nanocomposites.* **Carta, D., Casula, M. F., Bullita, S., Falqui, A., & Corrias, A.** 8, 2011, Journal of Nanoparticle Research, Vol. 13, págs. 3489-3501.
86. *Preparation and characterization of monodisperse FePd nanoparticles.* **Hou, Y., Kondoh, H., Kogure, T., & Ohta, T.** 24, 2004, Chemistry of materials, Vol. 16, págs. 5149-5152.
87. *Synthesis, functionalization, and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles.* **Hao, R., Xing, R., Xu, Z., Hou, Y., Gao, S., & Sun, S.** 25, 2010, Advanced Materials, Vol. 22, págs. 2729-2742.
88. *Partículas superparamagnéticas ultrapequeñas de óxido de hierro para aplicaciones biomédicas.* **Arias, J. L., López-Viota, M., & Ruiz, M. A.** 2, 2008, Ars Pharm, Vol. 49, págs. 101-111.
89. *Synthesis, characterization and size control of zerovalent iron nanoparticles anchored on montmorillonite.* *Chinese Science Bulletin .* **Fan, M., Yuan, P., Chen, T., He, H., Yuan, A., Chen, K., ... & Liu, D.** 11, 2010, Vol. 55, págs. 1092-1099.
90. *Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics.* **Nurmi, J. T., Tratnyek, P. G., Sarathy, V., Baer, D. R., Amonette, J. E., Pecher, K., ... & Driessen, M. D.** 5, 2005, Environmental Science & Technology, Vol. 39 , págs. 1221-1230.
91. *Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects.* **Li, X. Q., Elliott, D. W., & Zhang, W. X.** 4, 2006, Critical reviews in solid state and materials sciences, Vol. 31, págs. 111-122.
92. *Modified natural nanoparticles as contrast agents for medical imaging.* **Cormode, D. P., Jarzyna, P. A., Mulder, W. J., & Fayad, Z. A.** s.l. : 62, 2010, Advanced drug delivery reviews, Vol. 3, págs. 329-338.

93. *Magnetic-luminescent properties of $Fe_3O_4@Gd_2O_3:Eu^{3+}$ core-shell nanocomposites.* **Wu, T., Wang, L., Zhang, H., Shen, Y., & Pan, H. Y.** 1, 2015, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 87, pág. 012022.
94. *One-pot synthesis of porous Fe_3O_4 shell/silver core nanocomposites used as recyclable magnetic antibacterial agents.* **Fang, W., Zheng, J., Chen, C., Zhang, H., Lu, Y., Ma, L., & Chen, G.** 2014, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 357, págs. 1-6.
95. *Gold nanoparticles on mesoporous SiO_2 -coated magnetic Fe_3O_4 spheres: A magnetically separable catalyst with good thermal stability.* **Liu, H., Lin, C., Ma, Z., Yu, H., & Zhou, S.** 11, 2013, Molecules, Vol. 18, págs. 14258-14267.
96. *Single crystalline magnetite, maghemite, and hematite nanoparticles with rich coercivity.* **Dar, M. I., & Shivashankar, S. A.** 8, 2014, RSC Advances, Vol. 4, págs. 4105-4113.
97. *Visible-light active and magnetically recyclable nanocomposites for the degradation of organic dye.* **Niu, H., Wang, Q., Liang, H., Chen, M., Mao, C., Song, J., ... & Chen, C.** 5, 2014, Materials, Vol. 7, págs. 4034-4044.
98. *Magnetic core-shell $Fe_3O_4@Ag$ nanoparticles coated carbon paste interface for studies of carcinoembryonic antigen in clinical immunoassay.* **Tang, D., Yuan, R., & Chai, Y.** 24, 2006, The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 110, págs. 11640-11646.
99. *Raman study of magnetite (Fe_3O_4): laser-induced thermal effects and oxidation.* **Shebanova, O. N., & Lazor, P.** 11, 2003, Journal of Raman spectroscopy, Vol. 34, págs. 845-852.
100. *A comparative study on the structural, optical and magnetic properties of Fe_3O_4 and $Fe_3O_4@SiO_2$ core-shell microspheres along with an assessment of their potentiality as electrochemical double layer capacitors.* **Majumder, S., Dey, S., Bagani, K., Dey, S. K., Banerjee, S., & Kumar, S.** 16, 2015, Dalton Transactions, Vol. 44, págs. 7190-7202.
101. *Raman spectroscopy of iron oxide of nanoparticles (Fe_3O_4).* **Panta, P. C., & Bergmann, C. P.**
102. *Fe_3O_4 inverse spinel super paramagnetic nanoparticles.* **Ur Rahman, O., Mohapatra, S. C., & Ahmad, S.** 1, 2012, Materials Chemistry and Physics, Vol. 132, págs. 196-202.
103. *General chemistry.* **Ebbing, D. D., & Wrighton, M. S.** Boston, Mass : Houghton Mifflin, 1993. Vol. 141.
104. *Facile one-step synthesis of $Ag@Fe_3O_4$ core-shell nanospheres for reproducible SERS substrates.* **Sun, L., He, J., An, S., Zhang, J., & Ren, D.** 2013, Journal of Molecular Structure, Vol. 1046, págs. 74-81.
105. *Enhanced antibacterial activity of bifunctional Fe_3O_4 -Ag core-shell nanostructures.* **Chudasama, B., Vala, A. K., Andhariya, N., Upadhyay, R. V., & Mehta, R. V.** 12, 2009, Nano Research, Vol. 2, págs. 955-965.

106. *Superparamagnetic Ag@Fe₃O₄ core-shell nanospheres: fabrication, characterization and application as reusable nanocatalysts.* **Jiang, W., Zhou, Y., Zhang, Y., Xuan, S., & Gong, X.** 15, 2012, Dalton Transactions, Vol. 41, págs. 4594-4601.
107. *Structural characterization and luminescence properties of nanostructured lanthanide-doped Sc₂O₃ prepared by propellant synthesis.* **Krsmanović, R., Lebedev, O. I., Speghini, A., Bettinelli, M., Polizzi, S., & Van Tendeloo, G.** 1, 2006, Nanotechnology, Vol. 17.
108. *The thermal decomposition of silver (I,III) oxide: a combined XRD, FT-IR and Raman spectroscopic study.* **Waterhouse, G. I., Bowmaker, G. A., & Metson, J. B.** 17, 2001, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 3, págs. 3838-3845.
109. *Highly effective hot spots for SERS signatures of live fibroblasts.* **Radziuk, D., & Moehwald, H.** 11, 2014, Nanoscale, Vol. 6, págs. 6115-6126.
110. *Optical Properties of Metal Clusters.* **Volmer, U. Kreibig and M. s.l.** : Springer, 1995. pág. 43.
111. *Silver reduction on the surface of magnetite nanoparticles using a coupling agent.* **Lee, B., & Koo, S.** 3, 2012, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 18, págs. 1191-1195.
112. *High-density silver nanoparticle film with temperature-controllable interparticle spacing for a tunable surface enhanced Raman scattering substrate.* **Lu, Y., Liu, G. L., & Lee, L. P.** 1, 2005, Nano letters, Vol. 5, págs. 5-9.
113. *Influence of silver concentrations on structural and magnetic properties of Ag-Fe₃O₄ heterodimer nanoparticles.* **Muraca, D., Sharma, S. K., Socolovsky, L. M., De Siervo, A., Lopes, G., & Pirota, K. R.** 9, 2012, Journal of nanoscience and nanotechnology, Vol. 12, págs. 6961-6967.
114. *Poole-Frenkel electrical conduction in europium oxide films deposited on Si(100).* **Dakhel, A. A.** 11, 2003, Crystal Research and Technology, Vol. 38, págs. 968-973.
115. *L-Serine-assisted synthesis of superparamagnetic Fe₃O₄ nanocubes for lithium ion batteries.* **Cao, H., Liang, R., Qian, D., Shao, J., & Qu, M.** 50, 2011, The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 115, págs. 24688-24695.
116. *Effects of magnetite nanoparticles on optical properties of zinc sulfide in fluorescent-magnetic Fe₃O₄/ZnS nanocomposites.* **Roychowdhury, A., Pati, S. P., Kumar, S., & Das, D.** 2014, Powder Technology, Vol. 254, págs. 583-590.
117. *Raman spectra of RE₂O₃(RE= Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y): laser-excited luminescence and trace impurity analysis.* **Jinqiu, Y. U., Lei, C. U. I., Huaqiang, H. E., Shihong, Y. A. N., Yunsheng, H. U., & Hao, W. U.** 1, 2014, Journal of Rare Earths, Vol. 32, págs. 1-4.
118. *Pressure-Induced Structural Transition Trends in Nanocrystalline Rare-Earth Sesquioxides: A Raman Investigation.* **Dilawar Sharma, N., Singh, J., Vijay, A., Samanta, K., Dogra, S., & Bandyopadhyay, A. K.** 21, 2016, The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 120.

119. *Hydrothermal synthesis, characterization and Raman studies of Eu³⁺ activated Gd₂O₃ nanorods.* **Dhananjaya, N., Nagabhushana, H., Nagabhushana, B. M., Rudraswamy, B., Shivakumara, C., & Chakradhar, R. P. S.** 9, 2011, *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 406, págs. 1639-1644.
120. *Optimization of photoluminescence of Y₂O₃:Eu and Gd₂O₃:Eu phosphors synthesized by thermolysis of 2, 4-pentanedione complexes.* **Antic, B., Rogan, J., Kremenovic, A., Nikolic, A. S., Vucinic-Vasic, M., Bozanic, D. K., ... & Colomban, P. H.** 24, 2010, *Nanotechnology*, Vol. 21, pág. 245702.
121. *Preparation and luminescent properties of europium-activated YInGe₂O₇ phosphors.* **Chang, Y. S., Lin, H. J., Chai, Y. L., & Li, Y. C.** 1, 2008, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 460, págs. 421-425.
122. *Synthesis and evaluation of antimicrobial silver nanoparticles on multidrug-resistant bacterial isolates from urine samples of diabetic patients and infected human Soft Tissues.* **Borah, D., Buragohain, P., Saikia, A., & Yadav, R. N. S.** 4, 2012, *BioNanoScience*, Vol. 2, págs. 322-328.
123. *Silanization of Ag-deposited magnetite particles: an efficient route to fabricate magnetic nanoparticle-based Raman barcode materials.* **Kim, K., Choi, J. Y., Lee, H. B., & Shin, K. S.** 7, 2010, *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 2, págs. 1872-1878.
124. *Preparation and antibacterial activity of Fe₃O₄@ Ag nanoparticles.* **Gong, P., Li, H., He, X., Wang, K., Hu, J., Tan, W., ... & Yang, X.** 28, 2007, *Nanotechnology*, Vol. 18, pág. 285604.
125. *Enhanced luminescence of lanthanide complexes by silver nanoparticles for ciprofloxacin determination.* **Kamruzzaman, M., Alam, A. M., Kim, K. M., Lee, S. H., Suh, Y. S., Kim, Y. H., ... & Oh, S. H.** 7, 2012, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, Vol. 12, págs. 6125-6130.
126. *Preparation, patterning and luminescent properties of nanocrystalline Gd₂O₃: A (A= Eu³⁺, Dy³⁺, Sm³⁺, Er³⁺) phosphor films via Pechini sol-gel soft lithography.* **Pang, M. L., Lin, J., Fu, J., Xing, R. B., Luo, C. X., & Han, Y. C.** 3, 2003, *Optical Materials*, Vol. 23, págs. 547-558.
127. *Fluorescent magnetic nanoparticles for biomedical applications.* **Chekina, N., Horák, D., Jendelová, P., Trchová, M., Beneš, M. J., Hrubý, M., ... & Syková, E.** 21, 2011, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, págs. 7630-7639.
128. *Luminescence, lifetime, and quantum yield studies of redispersible Eu³⁺-doped GdPO₄ crystalline nanoneedles: core-shell and concentration effects.* **Yaiphaba, N., Ningthoujam, R. S., Singh, N. S., Vatsa, R. K., Singh, N. R., Dhara, S., ... & Tewari, R.** 3, 2010, *Journal of Applied Physics*, Vol. 107, pág. 034301.
129. *Preparation and luminescence properties of CaSnO₃:Sm³⁺ phosphor emitting in the reddish orange region.* **Lei, B., Li, B., Zhang, H., & Li, W.** 11, 2007, *Optical Materials*, Vol. 29, págs. 1491-1494.

130. *A ternary Er^{3+} - $BiVO_4$ / TiO_2 complex heterostructure with excellent photocatalytic performance.* **Obregón, S., & Colón, G.** 14, 2014, RSC Advances, Vol. 4, págs. 6920-6926.
131. *On observation of the down conversion mechanism in Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped tellurite glass using thermal and optical parameters.* **M.S. Figueiredo, F.A.Santos, K.Yukimitu, J.C.S.Moraes, L.A.O.Nunes, L.H.C. Andrade d, S.M.Lima.** 2015, Journal of Luminescence, Vol. 157, págs. 365–370.
132. *Lanthanide hydroxide nanorods and their thermal decomposition to lanthanide oxide nanorods.* . **Zhang, N., Yi, R., Zhou, L., Gao, G., Shi, R., Qiu, G., & Liu, X.** 1, 2009, Materials chemistry and physics., Vol. 114, págs. 160-167.
133. *Luminescence properties of Eu^{3+} doped $CaMoO_4$ nanoparticles.* **A. K. Parchur, R. S. Ningthoujam, S. B. Rai, G. S. Okram, R. A. Singh, M. Tyagi, et al.** 2011, Dalton Transactions, Vol. 40, págs. 7595-7601.
134. *Síntesis de óxidos de hierro nanoparticulados.* **Acuña, J. C., & Echeverría, F. E.** 36, 2007, Scientia et technica, Vol. 1.
135. *Espectroscopia de absorción en compuestos orgánicos.* **Dyer., John R.** s.l. : prentice/hall internacional.
136. *Espectroscopía infrarroja.* **Gómez, R., & Murillo, R.** 2006, Universidad Nacional Autónoma de Mexico.
137. *Determinación experimental de la constante de dimerización del ácido cetopínico en un medio moderadamente polar mediante espectroscopía FTIR.* **Cruz-Quesada, G.** 2017.
138. *Fundamentals of magnetism. Nitroxides: Applications in Chemistry, Biomedicine, and Materials Science,* **Yamauchi, J.** 2008. 1-45.
139. *Ciencia libre:magnetómetros.* [En línea][Citado el 27 de Febrero de 2018.] <http://cienciacatalisislibre.blogspot.mx/2010/12/magnetometros.html>

ANEXO A. APLICACIONES BIOMÉDICAS.

A.1 Aplicaciones biomédicas “in vitro”.

La principal aplicación es el diagnóstico, que a su vez se divide en la separación y selección de células, virus y NPs unidas al virus. Las NPs de óxido de hierro poseen baja toxicidad, una de las características que hace que sean útiles para la separación y formación de MRI de sistemas biológicos [134].

A.1.1 Separación y selección de células.

En biomedicina es a menudo ventajoso separar determinadas entidades biológicas de su entorno con el fin de concentrar las muestras para su posterior análisis. La separación magnética puede lograrse por medio de NPs funcionalizadas, conjugadas y bio-compatibles que se adhieran en forma selectiva. Este proceso consiste en dos pasos: a) marcar la identidad biológica en forma selectiva, y b) separar una de estas entidades etiquetadas a través de la aplicación de un campo magnético. El proceso de marcaje selectivo de una entidad biológica es posible mediante la modificación química de la superficie de la NP magnética generalmente mediante el recubrimiento con alguna molécula diseñada para adherirse a otra molécula expresada por la entidad biológica que se desea marcar.

El material marcado magnéticamente se separa de la solución en la que se encuentra suspendido pasando las mezclas de fluidos a través de una región en la que hay un gradiente de campo magnético que puede inmovilizar el material marcado a través de una fuerza magnética. Esta fuerza tiene que superar la fuerza de arrastre hidrodinámico que actúa sobre la partícula magnética en la solución del flujo, dada por:

$$F_d = 6\pi\eta R_m \Delta v, \dots\dots\dots(A.1)$$

donde η representa la viscosidad del medio que rodea a la célula, R_m el radio de la NP magnética y $\Delta v = V_m - V_w$ indica la diferencia entre las velocidades de la entidad biológica y la solución.

El diseño de un separador magnético puede ser tan simple como la aplicación de un imán permanente en la pared de un tubo de ensayo seguido de la eliminación del material flotante. Sin embargo, este método puede ser limitado debido a su lenta acumulación de

NPs, ver Figura A.1. Con la finalidad de aumentar la eficiencia de separación de las NPs magnéticas se coloca un cable y posteriormente se aplica un campo magnético en éste para atraparlas. La separación magnética se ha aplicado con éxito en aspectos de la investigación biomédica y biológica. Ha mostrado ser una técnica altamente sensible para la selección de las células tumorales de la sangre y adecuada para la separación de células objetivo [45].

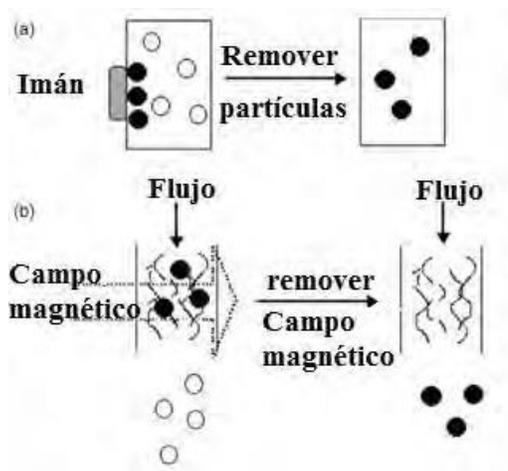


Figura A.1 Representación esquemática del método estándar de separación magnética: a) mediante el campo magnético de un imán es posible remover los biomateriales marcados magnéticamente (indicados como ●), b) al aplicar el campo y posteriormente retirarlo se logra la separación de dichos materiales [45].

A.2 Aplicaciones biomédicas “in vivo”.

Si bien es cierto que hay muchos tipos de NPs con aplicaciones potenciales en biomedicina, resulta evidente la gran ventaja que presentan las NPs magnéticas. Éstas funcionan para implementar pruebas de no contacto y se les puede aplicar un campo magnético para manipular partículas introducidas dentro de un organismo vivo. Dentro de las aplicaciones in vivo destacan las aplicaciones de terapia (administración de fármacos e hipertermia intracelular) y de diagnóstico (Imágenes MRI), las cuales se describirán a continuación [43].

A.2.1 Administración de fármacos.

Hoy día, la mayor desventaja de los tratamientos que implican transporte de medicamentos o radioisótopos es la inadecuada distribución de los medicamentos dentro del organismo. Los medicamentos son administrados en forma intravenosa distribuyéndose por el torrente sanguíneo, con el consecuente efecto no deseado de atacar a todo tipo de células. Por

ejemplo los efectos secundarios causados por la administración de anti-inflamatorios en pacientes con artritis crónica conllevan a suspender su uso. Sin embargo, si se tuviera el control de la aplicación en el área afectada se contaría con un fármaco efectivo y potente de manera continua [45, 80].

A finales de los años 70s, algunos investigadores propusieron el uso de portadores magnéticos para llevar medicamentos a sitios específicos en el cuerpo como por ejemplo tumores cancerosos. Los principales objetivos planteados fueron, por un lado reducir la distribución del fármaco citotóxico a regiones no deseadas con el fin de eliminar los efectos secundarios y además reducir la dosis requerida al aplicarla directamente en la zona afectada. En una terapia dirigida magnéticamente, el fármaco se enlaza a una NP magnética previamente funcionalizada y conjugada que funciona como portador. Esta unión fármaco-portador se administra al paciente por medio de una inyección al sistema sanguíneo. Una vez que las partículas han entrado al torrente sanguíneo se aplica un campo magnético externo para concentrar el ferrofluido en un sitio específico del cuerpo. Cuando el sitio ha sido localizado, el fármaco puede liberarse mediante alguna actividad enzimática, cambios en las condiciones fisiológicas o por variación de temperatura, pudiendo ser absorbido por el órgano dañado [45, 56, 80].

Para mejorar las cualidades de entrega de fármacos, las NPs pueden estar ligadas a moléculas que son capaces de un reconocimiento específico a una molécula destino. El reconocimiento de estos destinos puede ocurrir en diferentes niveles: a nivel de todo el órgano o a nivel de cierto tipo de células específicas [51]. La efectividad de la terapia dependerá de varios parámetros físicos incluyendo la fuerza del campo, propiedades volumétricas, gradiente y propiedades magnéticas de las partículas. Debido a que los portadores se administran por vía intravenosa o intra-arterial, los parámetros hidrodinámicos como el caudal de sangre, circulación, tiempo de recorrido y concentración de las NPs también jugarán un papel muy importante. Los parámetros fisiológicos como la profundidad del tejido al sitio de destino, la fuerza de la unión del fármaco y el volumen del tumor son parámetros que deben considerarse para la entrega dirigida de medicamentos [45].

En la Figura A.2 se describe un sistema de transportadores magnéticos in vivo con el que se puede dirigir los fármacos hacia lugares específicos dentro del organismo. a) Se introducen al cuerpo NPs con medicamentos adheridos, b) se utilizan fuerzas magnéticas (imanes) para dirigir las partículas a ciertas zonas del cuerpo y c) se liberan los medicamentos y actúan en la zona afectada, aumentando la eficacia del tratamiento [43, 56].

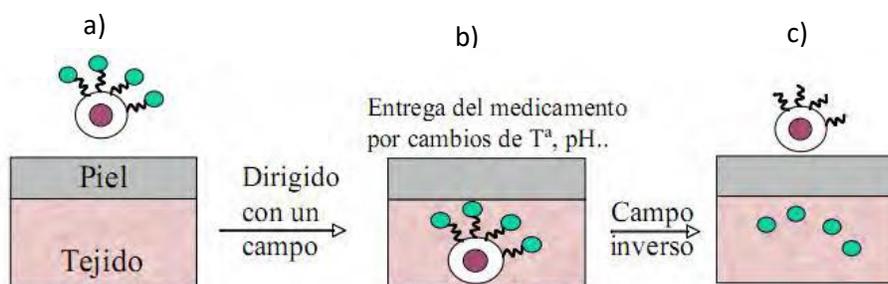


Figura A.2 Diagrama esquemático de la entrega de fármacos al organismo. a) Los transportadores magnéticos se introducen al tejido. b) Se aplica un campo magnético para dirigirlos a la zona objetivo. c) Se liberan los medicamentos adheridos en la zona afectada. [57].

Es importante remarcar que el uso in vivo de las NPs también puede ejercer algunos efectos tóxicos en el organismo humano, lo cual es un tema de vital importancia [58].

A.2.2 Tratamiento de hipertermia.

Otra aplicación terapéutica es el método de hipertermia intracelular. Esta aplicación resulta particularmente interesante para el tratamiento localizado del cáncer (eliminación específica de las células tumorales). Este método consiste en reconocer las células cancerosas acumuladas en el interior de la zona afectada y calentar localmente hasta disipar las células cancerígenas. Este calentamiento se logra aplicando un campo magnético variable de baja intensidad, hasta que se alcanza una temperatura suficiente (42-45 ° C) para destruir las células cancerosas [43, 56, 58, 88, 92]. La explicación a este fenómeno es que un campo magnético variable permite que los dominios dentro del núcleo de las NPs se alternen, generando una reacción exotérmica.

Eliminar las células cancerosas sin dañar las células normales es una de las principales metas en la terapia contra el cáncer desde hace ya muchos años. El potencial de la hipertermia como un tratamiento contra el cáncer fue logrado siguiendo observaciones de

varios tipos de células cancerígenas, las cuales eran más sensibles que las células sanas a temperaturas superiores a 41 °C [45, 51].

Recientemente las investigaciones se han centrado en la inyección de fluidos magnéticos dirigidos hacia un tumor o alguna arteria que llegue directamente a éste. Este método se basa en la teoría de que cualquier objeto metálico en presencia de un campo magnético alterno producirá corrientes inducidas. La corriente necesaria es proporcional a la intensidad del campo magnético y al tamaño del objeto. A medida que la corriente fluye en el metal, éste se opone a su flujo y se calienta por un proceso llamado calentamiento por inducción. Si el metal es magnético, como el Fe, la magnitud del fenómeno es mucho mayor. Así cuando un fluido magnético está expuesto a un campo magnético alterno las partículas se vuelven poderosas fuentes de calor, lo que permite destruir las células tumorales [51].

La cantidad de material magnético necesario para producir las altas temperaturas depende en gran medida de la forma de administración. Por ejemplo, la inyección directa presenta la ventaja de que permite una cantidad sustancialmente mayor de material detectable en un tumor, a diferencia de los métodos como la administración intravascular o los anticuerpos dirigidos. Un consumo de entre 5-10 mg de material magnético concentrado en cada cm³ de tejido tumoral es apropiado para el tratamiento de hipertermia en pacientes [45].

Las partículas magnéticas de Fe₃O₄ y γ -Fe₂O₃ son las más estudiadas hasta la fecha debido a sus apropiadas propiedades magnéticas y compatibilidad biológica. Partículas menores a 10 μ m han sido consideradas lo suficientemente pequeñas para la entrega efectiva al sitio de cáncer, aunque presentan la desventaja de requerir encapsulados o suspensiones en fluidos portadores, mientras que las NPs pueden actuar sin estos recubrimientos [45].

A.2.3 Imágenes de resonancia magnética.

Otra de las aplicaciones *in vivo* es el diagnóstico basado en la imaginología médica. Esta técnica ha sufrido grandes mejoras en los últimos 35 años con la introducción de técnicas como las MRI, la tomografía computarizada y otros desarrollos que permiten el diagnóstico no invasivo y preciso. La imaginología médica proporciona información anatómica. Además permite analizar una amplia variedad de procesos que se pueden derivar de las

imágenes médicas, tales como la difusión, la inflamación y la angiogénesis. Los agentes de contraste son un requisito en algunas técnicas de imagen, ya que ayudan a facilitar la adquisición de nuevos datos y agentes con contraste mejorado. Los materiales magnéticos o paramagnéticos tienen buen contraste en las imágenes de resonancia magnética [92].

Las MRI son una herramienta de gran utilidad para el diagnóstico médico [87]. La resonancia magnética puede ser medible en presencia de campos magnéticos intensos. Su detección depende de una relación entre el pequeño momento magnético del protón y el altísimo número de protones presentes en los tejidos biológicos [45].

Las MRI pueden clasificarse de acuerdo con sus vías de relajación, donde existe un tiempo T1 llamado tiempo de relajación longitudinal y un T2 denotado como el tiempo de relajación transversal. T1 y T2 están relacionados con el efecto de contraste en la imagen, y tienen como objetivo ayudar a aclarar las imágenes para permitir una mejor interpretación [87].

Las imágenes de tipo T1 permiten detectar imágenes claras de la estructura del tejido bajo estudio, mientras que las imágenes de tipo T2 permiten divisar anomalías en el tejido, las cuales aparecen resaltadas en tono brillante respecto al tejido sano de fondo [16]. En las imágenes tipo T1 se suele utilizar un compuesto a base de Gd, para las imágenes tipo T2 se emplean NPs magnéticas como el Fe_3O_4 [87].

Las SPIONs son las más usadas como agentes de contraste [45] y fueron las primeras en ser utilizadas para tal fin en el hígado. La inclusión de las partículas magnéticas en los tejidos permite detectar una señal muy intensa mediante un escáner de resonancia magnética [51].

El agente de contraste más utilizado para las MRI es un complejo que contiene Gd, pero tiene la desventaja de acumularse en el hígado, por lo que permite obtener imágenes sólo por un corto período de tiempo. Por tanto es necesario aplicar varias dosis de Gd para habilitar un efecto duradero. Otras desventajas de los gelatos de Gd son los tiempos cortos de circulación sanguínea, la pobre sensibilidad de detección y problemas de toxicidad por lo que el desarrollo de SPIONs pretende ser una mejora para las imágenes de T2 [52].

ANEXO B. ESPECTROSCOPIA Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL.

B.1 Espectroscopía y caracterización estructural.

La espectroscopía óptica ha sido ampliamente usada para la caracterización de NMs, esta técnica puede ser generalmente categorizada en dos grupos: espectroscopía de absorción y emisión y espectroscopía vibracional. La espectroscopía de absorción y emisión determina las estructuras electrónicas de los átomos, iones, moléculas o cristales a través de la excitación de electrones desde el estado basal (absorción) y relajación desde los estados excitados hacia el estado basal (emisión) Ver Figura B.1. Las técnicas vibracionales involucran las interacciones de los fotones con diversas especies en una muestra. Esto resulta en la transferencia de energía desde o hacia la muestra mediante excitación o desexcitación vibracional. Las frecuencias vibracionales proporcionan la información de los enlaces químicos en las muestras por detectar.

Las técnicas de caracterización de NMs y nanoestructuras han sido basadas en técnicas de análisis superficial y métodos de caracterización convencional desarrollados para materiales en bulto.

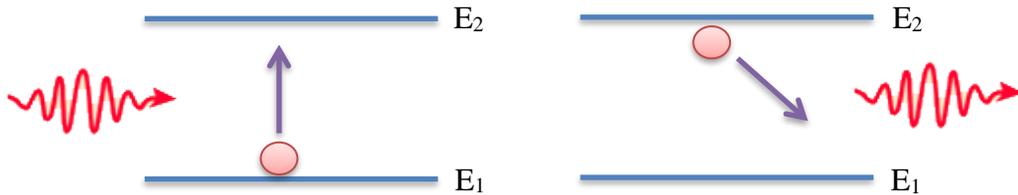


Figura B.1 Ilustración descriptiva de los procesos de absorción y emisión de fotones por los iones dentro del material. Del lado izquierdo se representa la absorción de un fotón, lo que promueve al ion de un estado base (E1) a un estado excitado (E2). La energía del fotón debe cumplir $E_{\text{fotón}} = h\nu = E_2 - E_1$. Del lado derecho se representa la emisión de un fotón cuando el ion se relaja de E2 a E1.

B.2. Espectroscopía de absorción y emisión.

La espectroscopía de absorción y emisión es una técnica que permite medir la longitud de onda y la intensidad del máximo de absorción en un material. El rango de medición típicamente es de 180 a 800 nm [135].

La mayoría de los espectrómetros son instrumentos de doble haz en los cuales la fuente de luz principal se divide en dos rayos: uno de ellos atraviesa la celda que contiene la solución y el otro atraviesa la celda que contiene el solvente de la absorción total de la solución. En general los espectrofotómetros entregan gráficos que relacionan la longitud de onda contra la absorbancia. La absorbancia A o “densidad óptica” está definida por:

$$A = \log \frac{I_0}{I}, \dots\dots\dots(B.1)$$

donde I_0 e I son las intensidades de la luz incidente y transmitida, respectivamente [135].

B.2.1 Luminiscencia.

La luminiscencia es el proceso de emisión de luz en un material después de haber sido sometido a un tratamiento [73, 60].

La luminiscencia es un proceso que se da comúnmente en los materiales semiconductores que tienen una separación entre las bandas de valencia y las de conducción. El proceso comienza cuando la radiación excita los electrones para transitar de la banda de valencia hacia la banda de conducción. Cuando los electrones regresan a la banda de valencia, se emiten fotones con energía y longitud de onda que corresponde a la energía de separación entre las dos bandas. Si la longitud de onda de esos fotones está en el intervalo de la luz visible ocurre la luminiscencia [73].

La fluorescencia y la fosforescencia son efectos que se pueden observar en los materiales luminiscentes. En la primera, la luminiscencia finaliza cuando se retira el estímulo. Todos los electrones excitados regresan a la banda de valencia y los fotones son emitidos en un tiempo de 10^{-8} s. En la segunda los materiales fosforescentes tienen impurezas que introducen un nivel donador dentro de la banda o brecha de energía. Los electrones excitados son los primeros en caer dentro del nivel donador siendo atrapados. Existe un retraso de más de 10^{-8} s antes de que los fotones sean emitidos. Al eliminarse la fuente los electrones que se quedaron atrapados escapan gradualmente y emiten luz durante un tiempo adicional [73]. La intensidad de la luminiscencia está dada por:

$$\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) = - \frac{t}{\tau}, \dots\dots\dots(B.2)$$

donde I, I_0 son las intensidades de la luz transmitida e incidente respectivamente, τ es el tiempo de relajación y t el tiempo siguiente a la eliminación de la fuente.

En la luminiscencia se miden las propiedades físicas y químicas de los materiales utilizando fotones para inducir el estado electrónico excitado en el material y analizando la emisión óptica a medida que éstos se relajen. La medición se lleva a cabo cuando la luz es dirigida hacia la muestra para excitación. La luminiscencia emitida es recolectada por una lente y pasada a través de un espectrómetro óptico sobre un detector de fotones.

B.3 Espectroscopía vibracional.

B.3.1 Espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es una técnica experimental que permite conocer las propiedades vibracionales y estructurales de la materia de manera no destructiva [99]. Se le considera más una técnica de caracterización estructural que de análisis químico [12]. Esta técnica se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesidad de una preparación previa. Es muy sensitiva a las longitudes, intensidades y arreglos de enlaces químicos en un material, pero menos sensible a la composición química [60].

Cuando un fotón incidente interactúa con un enlace químico, el enlace es excitado hacia un estado de mayor energía. La mayor parte de esta energía es re-irradiada a la misma frecuencia de la luz de excitación. A este proceso se le conoce como dispersión de Rayleigh. Una pequeña porción de la energía es transferida y excita los modos vibracionales. A este proceso se le denota dispersión Stokes. La re-radiación subsecuente tiene una frecuencia más baja que la de la luz de excitación. La energía vibracional es deducida al medir la diferencia entre la frecuencia de las líneas Raman y Rayleigh.

B.3.2 Espectroscopía de infrarrojo de la transformada de Fourier.

La espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) exhibe la absorción de frecuencias que representan la excitación de la vibración de los enlaces químicos. Esto hace posible conocer específicamente el tipo de enlace y el grupo de átomos involucrados en la vibración (estiramiento o deformación).

La espectroscopía vibracional presenta las siguientes características [136]:

- Los espectros IR serán distintos si: dos moléculas están constituidas por átomos diferentes, si tienen distinta distribución isotrópica o configuración o si se encuentran en ambientes distintos.
- A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares, con la ayuda de un modelo en donde basar los cálculos.
- El espectro IR es considerado la huella digital de una sustancia definida.
- Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros IR.
- La espectroscopía IR se considera una herramienta de análisis no destructivo (mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados).
- Las intensidades en las bandas de una mezcla generalmente son proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales.

Los átomos que constituyen a una molécula están unidos entre sí por fuerzas electrostáticas con movimientos periódicos o cuasi periódicos. Los movimientos relativos de los átomos en una molécula son la superposición de los modos normales de vibración, en donde los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia normal [136].

Los átomos en la molécula pueden moverse produciendo movimientos de estiramiento (stretching) o deformación (bending). En la vibración de estiramiento la distancia entre dos átomos aumenta y disminuye pero los átomos permanecen en el mismo eje de enlace. Por el contrario en la deformación varía la posición del eje. Las vibraciones de estiramiento y de deformación de un enlace ocurren a determinadas frecuencias cuantizadas. “Cuando la luz infrarroja de la misma frecuencia incide en la molécula se produce absorción de energía y la amplitud de la vibración aumenta”. Cuando la molécula vuelve de un estado excitado a un estado normal, la energía absorbida es liberada en forma de calor [135].

En el caso de moléculas lineales poliatómicas (n átomos) se tienen n grados de libertad. En cuanto a vibraciones las moléculas lineales tienen $3n-5$ y las moléculas no lineales $3n-6$ [137]. Para que una determinada vibración resulte en absorción de energía IR debe causar una variación en el momento dipolar de la molécula (creada por la diferencia de electronegatividad) [135]. Algunas de las varias vibraciones de estiramiento y de

deformación que pueden existir dentro de una molécula se ven de forma esquemática en la Figura B.2 [135].

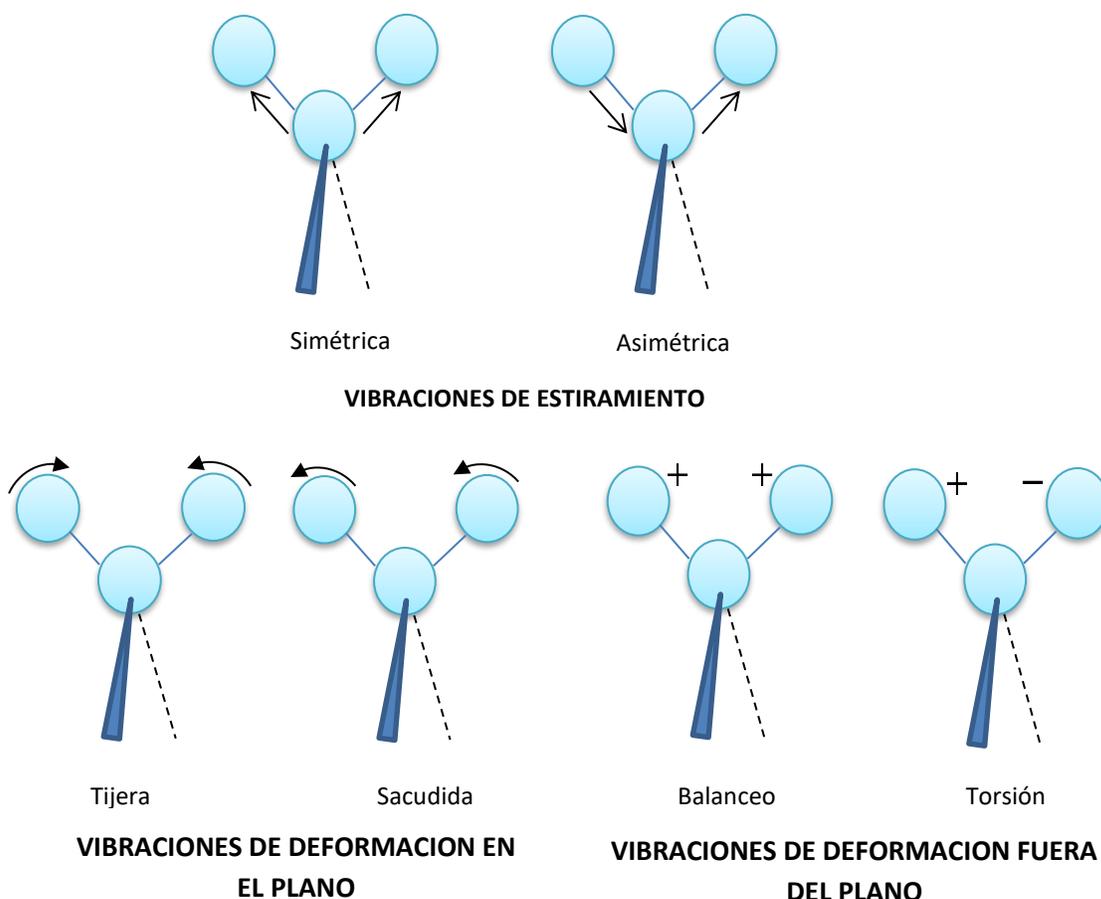


Figura B.2 Representación de los principales tipos de vibraciones que puede tener una molécula. Los símbolos + y - se refieren a vibraciones perpendiculares al plano de la página.

Un valor aproximado para la frecuencia de estiramiento (ν , en cm^{-1}) de un enlace está relacionado a las masas de los átomos (M_x y M_y , en gramos), la velocidad de la luz (c) y la fuerza constante del enlace (k , en dinas/cm) [135].

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{M_x M_y / (M_x + M_y)}} \dots \dots \dots (B-3)$$

Los espectros de FT-IR son obtenidos normalmente colocando la muestra en un espectrofotómetro IR de doble haz y midiendo la intensidad relativa de la energía luminosa

transmitida (o absorbida) versus la longitud de onda o número de onda. El espectro puede determinarse para muestras sólidas, líquidas o en solución y gaseosas.

El espectro de una muestra sólida se determina con mayor precisión utilizando una pastilla transparente formada por aproximadamente 1 mg de sustancia y 100-200 mg de halogenuro. El bromuro de potasio (KBr) es el más empleado. Éstos son triturados juntos y secados para eliminar la humedad con la finalidad de que la muestra esté seca para evitar afectar la absorción de la sustancia que se está analizando o llevar a asignaciones erróneas. [12, 60, 135].

B.4 Caracterización estructural.

B.4.1 Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica ampliamente utilizada que permite conocer la estructura cristalina, la cristalinidad, defectos cristalinos, orientación del cristal, así como identificar materiales desconocidos [60]. XRD no es destructiva y tampoco requiere de una preparación específica, lo cual explica su amplio uso para la caracterización de materiales.

En XRD un haz colimado de rayos X con una longitud de onda comúnmente en un rango de 0.7 a 2 angstroms (Å) incide en la muestra y es difractado por la fase cristalina de la muestra de acuerdo con la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta; \dots \dots \dots (B-4)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos x, d es el espacio entre los planos atómicos en la fase cristalina y θ el ángulo difractado. La intensidad de la XRD es medida como una función de la difracción del ángulo 2θ y la orientación de la muestra.

Para sistemas homogéneos el tamaño del cristal puede ser estimado a partir del ancho del pico mediante la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B} ; \dots \dots \dots (B-5)$$

donde K es el factor de forma (0.89 Rad), λ es la longitud de onda de la radiación incidente, B es la mitad del ancho del pico a la altura media [Rad] y θ_B es el valor del ángulo al centro

geométrico de la anchura. La fórmula de Scherrer puede producir un resultado diferente del valor verdadero del tamaño de la NP debido a que a menudo forman estructuras gemelas.

B.4.2 Imágenes por Microscopía Electrónica de Barrido.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una de las técnicas más ampliamente usadas para la caracterización de NM y nanoestructuras. SEM proporciona una imagen de la morfología y la microestructura de materiales y dispositivos nanoestructurados o en bulto, así como la composición química cerca de la superficie. Combinadas con capacidades analíticas químicas, las imágenes SEM pueden proporcionar información detallada sobre la composición química y distribución.

En un SEM típico una fuente de electrones es enfocada dentro del haz con un punto muy fino alrededor de 5 nm y con energías desde unos pocos cientos de electrón- volts (eV) hasta 50 KeV. El haz escanea la superficie de la muestra mediante bobinas de deflexión. A medida que los electrones chocan y penetran en la superficie, se produce una serie de interacciones que resultan en la emisión de electrones y fotones de la muestra y las imágenes SEM se forman por la recolección de los electrones emitidos en un tubo de rayos catódicos (TRC).

Las imágenes producidas en el SEM son de tres tipos: imagen de electrón secundario, imagen de electrón retrodispersado y mapa de rayos X elemental.

B.5 Propiedades magnéticas.

El magnetómetro de muestra vibrante (VSM) también conocido como el equilibrio Foner en honor a su inventor es un instrumento de medición usado para la determinación de las curvas M versus H (ciclo de histéresis). Se ha convertido en una de las técnicas más utilizadas en los laboratorios y ambientes de producción debido a la capacidad de medir propiedades magnéticas básicas como función del campo magnético externo, de la temperatura y del tiempo [138].

Para la medición la muestra se monta en una barra colocada verticalmente y vibra en ese mismo sentido y alrededor del centro de un conjunto de bobinas. La frecuencia de

vibración está típicamente en el rango de 10-100 Hz y la vibración de la amplitud de algunas décimas de milímetro está controlada por un circuito de retroalimentación. La sensibilidad de un VSM bien diseñado es al menos de 10^{-8} Am² [53].

Las técnicas de caracterización magnética se pueden dividir en dos: aquellas que consisten en la medición de la fuerza sobre un material en un campo magnético y sus contrapartes en donde la medición de inducción magnética se realiza en la vecindad de la muestra.

Debido a la fácil implementación en los laboratorios, gran adaptabilidad y alta sensibilidad el VSM ha sido catalogado como “el equipo más popular para caracterización magnética en las últimas décadas” [139].

ANEXO C. ARTÍCULOS PUBLICADOS.

- Synthesis and luminescent properties of multifunctional Ag@Fe₃O₄@Gd₂O₃Eu³⁺ composite.
- Green and red upconversion luminescence in multifunctional Ag@Fe₃O₄@Gd₂O₃:Er³⁺ composites



Synthesis and luminescent properties of multifunctional Ag@Fe₃O₄@Gd₂O₃:Eu³⁺ composite



Karely Chamé F^a, Miguel Ojeda M^a, Federico González G^b, Octavio Meza E^c,
Ma. Luisa Ojeda M^a, Celso Velásquez O^{a,*}

^a Universidad de Guadalajara, Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología de CUValles Depto. de Ciencias Naturales y Exactas, Carretera Guadalajara-Ameca Km. 45.5, 46600, Ameca, Jal, Mexico

^b Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 108, Iztapalapa, Vicentina, 09340, Ciudad de México, CDMX, Mexico

^c Instituto de Física “Ing. Luís Rivera Terrazas”, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla Calle 4 Sur 104, Centro Histórico, 72000, Heroica Puebla de Zaragoza Puebla, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 December 2016

Received in revised form

28 January 2017

Accepted 29 January 2017

Available online 31 January 2017

Keywords:

Ag@Fe₃O₄@Gd₂O₃:Eu³⁺

Multifunctional composites

Core-shell composite

Magnetic-luminescent materials

ABSTRACT

In this work, the synthesis of Ag@Fe₃O₄@Gd₂O₃:Eu³⁺ composites based on the addition of Gd₂O₃ with different concentrations of Eu³⁺ to Ag@Fe₃O₄ core-shell composites was performed with the aim of attaining multifunctional composites endowed with a combination of properties such as magnetic (Fe₃O₄) and luminescent (Gd₂O₃:Eu³⁺) together with the addition of the antimicrobial effect of AgNPs. The morphology and chemical composition of the synthesized composites were investigated by techniques such as SEM, FT-IR, Raman, XRD and luminescence, the results showed that the composites present a change from the Ag@Fe₃O₄ spherical shape to rice-like morphology with the cover of Gd₂O₃:Eu³⁺. We have also found that the deposition of AgNPs on the composites produces an increment in the Raman signal. However, we observed a decrement in the luminescent intensity due to a quenching effect which could be attributed to an energy transfer from Eu³⁺ ions to AgNPs. Finally, a comparison of the average lifetime of the nanostructures with different amounts of Eu³⁺ has been performed, thus finding an increment of the average lifetime after decreasing the Eu³⁺ composition.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, the synthesis and characterization of multifunctional composites that present luminescent, magnetic and bactericidal properties is a very interesting topic for researchers due to the extensive applications of these materials in chemistry, biotechnology, biology, quality inspection and biomedical applications [1–3]. Some specific applications of this kind of composites are related to the controlled release of drugs, biosensing, magnetic separation, magnetic resonance imaging (MRI), contrast enhancement, drug delivery and hyperthermia treatments [4–6]. Generally, the majority of multifunctional composites are formed by a core-shell composite, in particular, the core could be made of an iron oxide such as magnetite (Fe₃O₄), which has low toxicity and good biocompatibility [2], and a shell of gadolinium oxide (Gd₂O₃). In

some papers, the improvement of the linewidth emission bands, quantum yields, and lifetimes has been achieved by using a luminescent composite doped with a rare earth such as Eu³⁺ [7,8]. On the other hand, silver nanoparticles (AgNPs) have been used in the medical field to treat burns and a variety of infections, since AgNPs have been proved to be the most effective antimicrobial agent due to their highly potent and wide-spectrum antibacterial activities, despite the fact that these metal nanoglobules could remain in the medium thus causing some toxicity [9–11]. Also, AgNPs present an intense signal in the Raman spectrum in the range of 600–3000 cm⁻¹, which corresponds to the zones of vibrational frequencies proper of biological molecules [12]. In this work, the study of Ag@Fe₃O₄@Gd₂O₃:Eu³⁺ composites was performed with the aim of obtaining multifunctional composites endowed with a combination of antimicrobial effect of AgNPs, magnetic and luminescent properties, besides the improvement of the vibrational properties. Therefore, these composites could be used in biomedical systems for the detection of biological molecules of medical interest.

* Corresponding author.

E-mail address: celsovo7@hotmail.com (C. Velásquez O).



Green and red upconversion luminescence in multifunctional Ag@Fe₃O₄@Gd₂O₃:Er³⁺ composites



Karely Chamé F.^a, Miguel Ojeda M.^a, Federico González G.^b, Víctor M. Rentería T.^a,
Ma. Luisa Ojeda M.^a, Celso Velásquez O.^{a,*}

^a Universidad de Guadalajara, Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología de CUValles Depto, de Ciencias Naturales y Exactas, Carretera Guadalajara-Ameca Km. 45.5, 46600, Ameca, Jal, Mexico

^b Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, San Rafael Atlixco 108, Iztapalapa, Vicentina, 09340, Ciudad de México, CDMX, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 November 2017

Received in revised form

2 February 2018

Accepted 4 February 2018

Available online 7 February 2018

Keywords:

Ag@Fe₃O₄@Gd₂O₃:Er³⁺

Core-shell composites

Magnetic-luminescent materials

Upconversion

Rare earth alloys and compounds

ABSTRACT

In this work, the synthesis and characterization of multifunctional composites based on core-shell Ag@Fe₃O₄@Gd₂O₃:Er³⁺ nanoparticles were performed. The samples were synthesized by the hydrothermal method. The modification of the properties was evaluated by the characterization of the morphology and chemical composition by some techniques such as Scanning Electron Microscopy, Raman spectroscopy, X-Ray Diffraction and Fourier Transform Infrared spectroscopy. We found a change from semi-spherical to almost cylindrical shape in our samples with the addition of the Gd₂O₃:Er³⁺ shell.

The optical properties were analyzed using the excitation and emission photoluminescence spectra in the UV–visible range. We found that under light excitation at (i) 379 nm or (ii) 980 nm the photoluminescence spectra for the Er³⁺ ions showed a dominant emission intensity in the red (⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} and ²H_{9/2} → ⁴I_{11/2}) and green (²H_{11/2} and ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}) bands, respectively. For the second radiation wavelength, our results are in good agreement with the model of upconversion where some transitions are produced by the Er³⁺ ions due to energy transfer mechanisms between Er³⁺ → Er³⁺ resulting in a self-quenched green emission by a cross-relaxation process involved in populating the ⁴F_{9/2} state, which bypasses the green-emitting states.

The magnetic properties were analyzed by means of hysteresis loops measurements at 300 K. The results showed a dependency of the magnetization value with the Gd₂O₃:Er³⁺ shell. These multifunctional composites are expected to be potentially applied in some areas such as biomedical treatment, energy conversion and storage, gas sensors and in vitro bioimaging.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The synthesis and characterization of multifunctional Fe-based composites with luminescent, magnetic and bactericidal properties such as Ag@Fe₃O₄ have been an interesting topic for researchers [1,2]. Composites in the range from nanometers to micrometers have potential applications in medicine, energy conversion or sensing. For example, to achieve controlled release of drugs, biosensing, magnetic separation, multicolor magnetic resonance imaging (MRI), contrast enhancement and gas sensing [1,3–6]. In general, multifunctional composites are produced by a

core-shell structure [2,7]. For instance Ag@Fe₃O₄ could be the core due to the low toxicity, good biocompatibility and the bactericidal effect [1,8] whereas the shell could be made of gadolinium oxide (Gd₂O₃) due to its chemical durability, high melting point (~2320 °C), thermal stability and low phonon energy (phonon cutoff ~ 600 cm⁻¹) [9]. All of these features of the Gd₂O₃ allow it to be a good host matrix for rare earth (RE) ions in the upconversion (UC) luminescence process [9,10]. It is well known that under resonant light excitation the characteristic 4f → 4f transitions in erbium ions (Er³⁺) can emit photons in the green and red regions of the spectrum due to the Er³⁺ ability to convert infrared (IR) to visible light (UC process) [11]. These optical properties could be improved by the incorporation of a second RE ion, such as Dy³⁺, Eu³⁺ or another, whose effect produce a higher intensity in the absorption and emission spectra for luminescent composites.

* Corresponding author.

E-mail address: celso.velasquez@valles.udg.mx (O. Celso Velásquez).