



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**“Síntesis y Caracterización de Compuestos de
Europio y Neodimio con Silicio Poroso”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

ING. ALEXIS ESCOBAR HERNÁNDEZ

DIRECTOR (ES):

Dra. VIVECHANA AGARWAL

Dra. MAURA CASALES DÍAZ

NOMBRE DE LOS SINODALES:

DR. LORENZO MARTÍNEZ GÓMEZ

DR. HÉCTOR MANUEL CASTRO BELTRÁN

DR. DARWIN MAYORGA CRUZ

CUERNAVACA, MORELOS

AGOSTO, 2018

RESUMEN

Se realizaron 2 tipos síntesis de nanopartículas, uno óxido simple de tierras raras (Eu y Nd) y otro dopado con silicio poroso (PSi), por el método de precipitación controlada debido a sus bajos costos y la facilidad de sintetizarlo, en condiciones estándar de presión y temperatura ambiente, con una posterior calcinación a 600 °C durante 6 horas en aire. Donde para la primera síntesis se utilizaron dos precursores: nitrato de europio $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ y nitrato de neodimio $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, los productos finales fueron óxidos europio (Eu_2O_3) y neodimio (Nd_2O_3). Éstos se caracterizaron antes y después de un tratamiento térmico, por una serie de técnicas de análisis, entre ellas: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), fotoluminiscencia (PL), espectrofotometría infrarroja (FTIR), UV-Vis, dispersión dinámica de luz (DLS). En el caso del europio se obtuvo una estructura cristalina cúbica simple y en el neodimio una estructura hexagonal. Se determinó una banda prohibida (*band-gap*) de 4.10 eV, un tamaño de distribución de tamaños de partículas de 253.7 y 1292 nm para el óxido europio, y para el óxido de neodimio se determinó una distribución de tamaño de partículas 105.7 nm. El desempeño de fotoluminiscencia del óxido de europio fue muy prometedora, ya que se observó la emisión más intensa en torno a 612 nm, debido a la transición electrónica fue ${}^6\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, siendo una de las principales del Eu^{3+} . La morfología para el neodimio fue en forma de barras y en el caso del europio fue con hojas elípticas.

Para la segunda síntesis, se utilizó el mismo método de precipitación, pero dopando con silicio poroso: $\text{Eu}_2\text{O}_3+\text{PSi}$ y $\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{PSi}$. Se llevaron a cabo estudios similares de PL, XRD, SEM-EDS. Uno de los principales cambios fue en la morfología del neodimio dopado con PSi, que cambió de barras a esferas. En el caso del europio dopado con PSi, el principal cambio se observó en la emisión de PL del nivel ${}^6\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, de uno a dos picos, debido al desdoblamiento del nivel de emisión.

ABSTRACT

Two types of nanoparticles were synthesized, in one case simple rare earth oxides (Eu and Nd) and in the other doped with porous silicon (PSi), by the method of controlled precipitation because of their low costs and the ease with which they could be synthesized, at standard conditions of ambient pressure and temperature, with a subsequent calcination at 600 °C for 6 hours in air. In the first synthesis two precursors were used: europium nitrate $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ and neodymium nitrate $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, the final products were europium (Eu_2O_3) and neodymium (Nd_2O_3) oxides. These were characterized before and after the thermal treatment by a series of analysis techniques, among them: X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), photoluminescence (PL), infrared spectrophotometry (FTIR), UV-Vis, dynamic light scattering (DLS). In the case of the europium a simple cubic crystalline structure and in the neodymium a hexagonal structure were obtained. It was determined a band-gap of 4.10 eV, with a particle distribution size of 253.7 and 1292 nm for europium oxide, and for the neodymium oxide a particle size distribution of 105.7 nm was determined. The photoluminescence performance of europium oxide was very promising, since the most intense emission was observed around 612 nm, due to the electronic transition ${}^6\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, being characteristic of the Eu^{3+} . The morphology for neodymium was in the form of bars and in the case of the europium it was with elliptical leaves.

For the second synthesis, the same precipitation method was used, but doped with porous silicon: $\text{Eu}_2\text{O}_3+\text{PSi}$ and $\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{PSi}$. Similar studies of PL, XRD, SEM-EDS were carried out. One of the main changes was in the morphology of PSi-doped neodymium, which changed from bars to spheres. In the case of the PSi doped europium, the main change was observed in the PL emission level ${}^6\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, from one to two peaks, due to the splitting of the emission level.

AGRADECIMIENTOS

A **Dios** (naturaleza pura) por todo lo que viví en esta maravillosa experiencia que la conciencia y el alma son algo más profundo y abstracto como la ley del Dharma y el Karma, donde la vida siempre te dará lo que tú te mereces y que nada ocurre por casualidad, cuando nos referimos a dios siempre pensamos en un creador y el universo es la creación de dios así que siempre que participamos el proceso creativo estamos literalmente creando junto con dios.

Agradezco al **Concejo Nacional de Ciencias y Tecnología** (CONACYT) por haberme otorgado la beca de maestría que sin el apoyo económico este proyecto no fuera posible.

Al **Centro de investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas** (CIICAp), de la **Universidad Autónoma del Estado de Morelos**, que me permitió continuar con los trámites para continuar con la maestría y también a la fabricación de silicio poros y al acceso a sus equipos de laboratorio en especial en el área de materiales.

Al **Instituto de Ciencias Físicas- UNAM** en el área de Ciencias de Materiales en particular al **Dr. Lorenzo Martínez Gómez** que me permitió utilizar su Laboratorio para la síntesis de nanopartículas y caracterización.

A mi asesora **Dra. Vivechana Agarwal**, por todo su interés de aprender cosas muy importantes que no tiene precio y la confianza que deposito en mí para sacar adelante el proyecto.

A mi coasesor, **Dra. Maura Casales Díaz**, por todo su apoyo y amistad que me ha brindado estos años, siendo cruciales para la finalización de este proyecto.

A mi **comité evaluador** por sus importantes consejos, por su dirección y por todo y por todos esos valiosos tiempos de ciencia, gracias por formar parte de mi formación profesional.

Al **Dr. Mohan Kumar Kesarla** por haberme enseñado la síntesis de las nanopartículas de Eu y Nd junto con el **Dr. Ivan Camps** por ayudarme a discutir los resultados obtenidos.

DEDICATORIAS

A mi padre **Mario Cesar Escobar Vázquez** que siempre creyó en mí a pesar de todas mis caídas que tuve en la vida y la confianza que depositó en mí y todo el apoyo que me dio tanto económicamente y moralmente yo sé que no somos perfectos.

A mi **MADRE** por darme su amor incondicional y todas sus bendiciones que me brindó estando fuera de casa, al igual que mi **HERMANO** que para mí ha sido la persona con quien más he llorado, más me he enfadado, más he discutido.

A mí **MISMO** por estar por primera vez solo fuera de casa y no saber que hacer como todos los momentos malos y buenos que pase, cuando te das cuenta que a nadie le importas excepto tu madre.

A toda mi **FAMILIA** por todas sus críticas y bendiciones que siempre me brindaron en el momento adecuado porque la familia no es algo importante lo es todo.

A todos mis **AMIGOS**, los que están y los que se van en especial a la licenciatura mi segunda familia, a **Javier Peza Villa** y a la **Mtra. María Elena Escalante** por brindarme su amistad y su apoyo

INDICE

RESUMEN	I
ABSTRACT	II
AGRADECIMIENTOS.....	III
DEDICATORIAS.....	IV
INDICE	
LISTA DE TABLAS.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	7
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	1
1.1 Planteamiento del problema.....	5
1.2 Justificación.....	6
1.3 Objetivo general	7
1.4 Objetivos específicos.....	7
1.5 Hipótesis.....	7
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	8
2.1 Las nanopartículas y la nanotecnología.....	8
2.2 Óxidos de tierra raras	10
2.3 Óxido de Europio.....	12
2.4 Propiedades fotoluminiscencia	14
2.5 Óxido de Neodimio	17
2.6 Técnicas de Síntesis	19
2.7 Silicio poroso	19
CAPÍTULO 3. DESARROLLO TEÓRICO/EXPERIMENTAL.....	23
3.1 Materiales.....	23
3.2 Síntesis de Óxido de Europio	24
3.3 Síntesis de Óxido de Neodimio.....	25

3.4	Diagrama de flujo de las dos síntesis de Óxidos.....	26
3.5	Síntesis de Óxido de Europio con Silicio Poroso	28
3.6	Diagrama de flujo de los Óxidos con Silicio Poroso	29
3.7	Técnicas de caracterización	30
3.8	Difracción de rayos X (XRD).....	30
3.9	Dispersión Dinámica de luz (DLS)	31
3.10	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	32
3.11	Espectroscopia ultravioleta- Visible (UV-Vis).....	34
3.12	Espectrofotómetro de Fluorescencia	35
3.13	Espectroscopia de infrarrojo (IR)	36
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		38
4.1	Óxido de Europio (Eu_2O_3).....	38
4.1.1	Difracción de rayos-x (XRD)	38
4.1.2	Dispersión dinámica de luz (DLS).....	40
4.1.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	41
4.1.4	Espectro EDS y composición.....	42
4.1.5	Espectrometría Infrarrojo por transformada de Fourier	43
4.1.6	Espectrofotometría en UV/VIS.....	44
4.1.7	Fotoluminiscencia (PL)	45
4.2	de Óxido de Neodimio (Nd_2O_3).....	46
4.2.1	Difracción de rayos-x (XRD)	46
4.2.2	Dispersión Dinámica de Luz (DLS).....	47
4.2.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	49
4.2.4	EDS y composición.	50
4.3	Óxido de Europio dopado con silicio poroso	51
4.3.1	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	52
4.3.2	EDS, Composición y Mapeo	53
4.3.3	Fotoluminiscencia (PL)	55
4.4	Oxido de Neodimio dopado con Silicio Poros	57

4.4.1 Rayos X (XRD).....	57
4.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	58
4.4.3 EDS, Composición y Mapeo.....	59
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	62
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
ANEXOS	

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Resumen de los reactivos utilizados.	24
Tabla 4.1 Información Básica para cálculo tamaño de grano.....	39
Tabla 4.2 Composición de la muestra de óxido de europio.....	43
Tabla 4.3 Composición de la muestra de óxido de neodimio.	50
Tabla 4.4 Composición de la síntesis de óxido de europio con silicio poroso.....	54
Tabla 4.5 Composición de óxido de neodimio con silicio poros	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema para la funcionalización superficial de Eu_2O_3 con diferentes tipos de glicoles (Chaudhary & Umar, 2016)	13
Figura 2.2 Espectro de emisión de Eu^{2+} y b) Espectro de emisión de Eu^{3+} (Bouclé <i>et al.</i> , 2007).....	15
Figura 2.3 Mecanismo de luminiscencia del europio ³⁺ y mecanismo clásico (Colvard, 1992).....	16
Figura 2.4 Imágenes TEM de nanopartículas preparadas de Nd por solvotermal a 160 °C por 4 horas utilizando etanol como solvente y nitrato de neodimio como precursor.	17
Figura 2.5 Esquema del nivel de energía que describe la emisión de conversión ascendente de un compuesto de película delgada a 587 nm (Que <i>et al.</i> , 2001.)	18

Figura 2.6 Comparación entre la distribución espectral de emisión y su forma, entre silicio a granel y un polímero emisor (en el UV polisilano) (Canham, 1993) ..21	21
Figura 2.7 Un diagrama propuesto para la transferencia resonante de excitación en nanocompuestos (Eu ³⁺ + Tb ³⁺) / PS. El diagrama de energía está limitado a los niveles de energía intensa de los iones Tb ³⁺ y Eu ³⁺ (Moadhen, et al., 2003).	22
Figura 3.1 Esquema representativo del método de precipitación controlada..23	23
Figura 3.2 Procedimiento de Síntesis de nanopartículas de óxido de europio y neodimio.....	27
Figura 3.3 Ruta de Síntesis de la mezcla de europio y neodimio con silicio poroso.	29
Figura 3.4 Difracción de Rayos (ICF-UNAM), b) Esquema XRD adaptado. (Toney, 1992).	31
Figura 3.5 a) Esquema representativa de Dispersión de luz dinámica adaptado. (Chu, 1992). b) DLS laboratorio de Materiales CIICAp-UAEM.	32
Figura 3.6 Fotografía Microscopia Electrónica de barrido (ICF-UNAM), b) Representación esquemática de SEM adaptado. (Bindell, 1992).....	33
Figura 3.7 Fotografía Espectrofotómetro PerkinElmer Lamda 950, laboratorio de Materiales (CIICAp-UAEM), b) Representación Esquemática (UV-Vis) adaptado. (Skoog <i>et al.</i> , 2007).	34
Figura 3.8 a) Esquema de PL desde el punto de vista de un semiconductor o sistema cristalino, b) En el punto de vista de un sistema molecular. Adaptado (Colvard, 1992).....	35
Figura 3.9 a) Espectrofotómetro de Fluorescencia lab. (Ciicap-UAEM), b) Representación Esquemática adaptado. (Colvard, 1992)	36
Figura 3.10 a) Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier laboratorio (CIICAP-UAEM), b) La configuración típica de trayectoria del haz para recoger u	37
Figura 4.1 Difractograma de óxido de europio a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico.	38
Figura 4.2 Espectro DLS de nanopartículas de óxido de europio en solución acuosa.....	40

Figura 4.3 Micrografías SEM de óxido de europio. a) sin calcinar y b) calcinado a 600 °C por 6 horas.....	41
Figura 4.4 Espectro EDS de la muestra de óxido de europio calcinado a 600°C por 6 horas.....	42
Figura 4.5 Espectro (FTIR) de la muestra de óxido de europio (Eu ₂ O ₃) calcinado a 600°C.....	43
Figura 4.6 Espectro UV-Vis de la absorbancia en función de longitud de onda del compuesto Eu ₂ O ₃	44
Figura 4.7 Representación de Tauc energía vs (αhν) ² de compuesto de Eu ₂ O ₃ a 600 °C.	44
Figura 4.8 Imágenes en 3D de un espectro PL, a) muestra Eu ₂ O ₃ sin calcinar y b) Eu ₂ O ₃ calcinado a 600 °C por 6 hrs.	45
Figura 4.9 Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de óxido de neodimio a) sin calcinar b) calcinado a 600 °C por 6 horas.....	47
Figura 4.10 Espectro DLS, tamaño de partículas de óxido de neodimio en solución acuosa.....	48
Figura 4.11 Micrografía SEM antes y después de la calcinación con magnificación de a) x5000k y b) x100k.	49
Figura 4.12 EDS de la muestra de óxido de neodimio.	50
Figura 4.13 Difractograma de óxido de Europio con silicio poroso calcinado a 600 °C.	51
Figura 4.14 Micrografías SEM a diferentes magnificaciones a) x4.000 k y b) x3.000 k.....	52
Figura 4.15 Espectro EDS de la muestra óxido de europio con silicio poroso calcinada a 600°C por 6 horas.....	53
Figura 4.16 Mapeo elemental realizado a la muestra de óxido de europio con silicio poroso. Los colores indican el lugar y nivel de concentración de algún determinado elemento.	54
Figura 4.17 Grafica en 3D de una muestra de óxido europio con silicio poroso calcinado a 600 °C.....	56
Figura 4.18 Difractograma de óxido de neodimio con silicio poroso calcinado a 600 °C por 2 horas.....	57

Figura 4.19 Micrografías SEM de la muestra de óxido de neodimio con Silicio Poroso con magnificación sin calcinar a) x20.000 k y b) x20.000 k calcinado a 600 °C por 2 hrs.	58
Figura 4.20 Espectro EDS de la muestra Nd ₂ O ₃ con Silicio Poroso calcinado a 600°C por 6 horas.....	59
Figura 4.21 Mapeo realizado a la síntesis de óxido de neodimio con silicio poroso. Los colores indican el lugar y nivel de concentración de algún determinado elemento.....	60

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Actualmente un importante número de avances científicos se fundamentan en la utilización de nanopartículas como superficie de adecuación, vehículos de transporte (Wong *et al.*, 2008), en procesos relacionados con aplicaciones en catálisis (Zhang *et al.*, 2007), sistema de información, nuevos materiales o biomedicina (Michalet *et al.*, 2005).

Durante las últimas décadas las nanopartículas de óxidos de europio (Eu_2O_3) han sido muy utilizadas en el campo de la biomédica aplicadas en imágenes por resonancia. (Jeffrey *et al.*, 2004). Las nanopartículas de óxido de europio son uno de los materiales más interesante para estudiar a fondo debido a que poseen estabilidad en condiciones de vacío por lo que se utiliza en alta tensión en dispositivos catodoluminiscente. (Masato *et al.*, 2005). También se han estudiado imágenes in vitro y/o in vivo esto de células cancerígenas, codificación óptica de biomoléculas, en el campo de biomedicina y el diagnóstico de enfermedades ratones de laboratorio (Kovar *et al.*, 2007). En las últimas décadas se han desarrollado diversas técnicas de síntesis de nanopartículas, utilizando métodos de precipitación para la síntesis de óxido de europio funcionalizados con 4 glicoles. Etileno (EG), dietileno (DEG), trietileno (TEG) y tetraetilenglicol (TeEG), se han caracterizado mediante morfología, composición y propiedades ópticas (Chaudhary & Umar, 2016). Se observó que el glicol de menor cadena de carbono fue la que mejor influyó en las propiedades ópticas y luminiscentes con un nivel significativo que las otras tres. (Savita & Ahmad, 2016). La imagen fluorescente depende en gran medida de los agentes secuestradores de oxígeno, que deben ser altamente solubles en agua, biocompatibles y fotoestables, la banda ancha de emisión será otro beneficio para la imagenología multiplex, (Kovar, *et al.*, 2007).

Se han reportado un método hidrotérmico por (Aazam, 2016) en años recientes, donde $\text{Eu}(\text{OH})_3$ en fase hexagonal cristalina es recocido para

formar Eu_2O_3 en fase cubica donde mediante un tratamiento térmico, tras cual sus propiedades fisicoquímicas se caracterizaron plenamente por la cristalografía de rayos X (DRX), absorción UV-vis, fotoluminiscencia, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X y experimento de reducción programada por temperatura (Kanga *et al.*, 2014).

Los autores (Zawadzki & Kepinski, 2004), realizaron la síntesis *one-pot* para obtener nanopartículas de óxido de europio con diámetros de partículas que van de 1.0 a 3.0 nm y estudiaron las propiedades fluorescentes de imágenes, se caracterizaron *in vitro* y/o *in vivo* exhibiendo una fuerte fluorescencia en la región infrarroja. (Kattel *et al.*, 2012). También se tiene reportes de síntesis y caracterizaron de nanopartículas de óxido de neodimio preparadas mediante una ruta de reacción solvotérmal (Chun *et al.*, 2005), se encontraron que la reacción, los parámetros, el tipo de disolvente y la sal de neodimio utilizados desempeñaron un papel clave en la formación de la morfología y la estructura deseada del producto, entre una estructura cristalina hexagonal o cubica del óxido final (Zawadzki & Kepinski, 2004). En

Los materiales dopados con tierra raras han recibido una gran atención durante varios años debido a sus prometedoras aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos (Najar *et al.*, 2006). También se ha estudiado que los materiales dopados con silicio poroso han demostrado ser un vehículo o matrices prometedor debido a la compatibilidad con silicio en la industria microelectrónica aún, el uso de iones de tierra raras puede dar emisiones de luz en longitudes de onda desde el infrarrojo lejano al rango espectral ultravioleta.

La emisión de luz de tierras raras generalmente surge de transiciones dentro del núcleo de electrones 4f que son de primer orden dipolo eléctrico, por lo tanto, una excitación resonante de tierra raras conduce a una eficiencia de luminiscencia débil de los iones ópticos activos.

Por ejemplo, los iones de Er^{3+} que se utilizan en telecomunicaciones ópticas producen transiciones electrónicas que conllevan a la luminiscencia de 1540 nm pueden excitarse indirectamente en nanocristales de sílice gracias a un proceso de transferencia de energía eficiente desde el silicio cristalino a los iones Er^{3+} donde los iones de tierra raras pueden ser introducidas fácilmente en la matriz del silicio poroso por simple penetración (Tian *et al.*, 2011).

En un trabajo realizado por (Steveler *et al.*, 20017), estudiaron las propiedades luminiscentes a baja temperatura de las películas delgadas de óxido de silicio dopadas con neodimio preparados por evaporación.

Para que estos materiales sean aplicables para un uso tecnológico, los complejos de tierra raras deben de incorporarse en un matriz de silicio poroso porque se sabe tiene propiedades ópticas y una alta estabilidad térmica y química (Jin *et al.*, 1992). Algunos iones de tierra raras se han incorporado a la matriz de silicio poroso por diferentes métodos y los compuestos resultantes poseen una estabilidad térmica y propiedades mecánicas bastante buenas.

Un trabajo (Moadhen *et al.*, 2003). Reporta que dopaje de ($\text{Eu}^{3+}/\text{SiP}$) y ($\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}/\text{SiP}$) por simple impregnación de capas de silicio poroso con cloruros de europio y terbio. Los mecanismos de excitación de los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} en la matriz de silicio poroso se discuten a través de las longitudes de onda de excitación y los resultados de las dependencias de concentración de las mediciones de PL (Moadhen *et al.*, 2003), también se encontró que hay una transferencia de eficiencia de energía entre Tb^{3+} , Eu^{3+} inclusive entre los nanocristales de silicio (Moadhen *et al.*, 2003).

También presentaron (Moadhen *et al.*, 2002), nuevos resultados sobre las propiedades fotoluminiscentes del Eu^{3+} incorporado en un matriz del silicio poroso, los iones Eu^{3+} se incrustaron en la matriz mediante simple impregnación de las capas de silicio poroso en una solución de cloruro de

europio, la penetración completa y uniforme de Eu^{3+} . Se realizó un estudio sistemático de PL frente a la temperatura de recocido y se encontró que el PL optimizado o el más eficiente se encuentra después de recocer a 1000 °C. El estudio a baja temperatura de fotoluminiscencia muestra un importante aumento de la intensidad y amplitud de los picos debido a la aparición de un segundo sitio cristalográfico.

1.1 Planteamiento del problema

El desarrollo y viabilidad de la nanotecnología se basa no solo en obtener la misma función con elementos más pequeños, sino en aprovechar el hecho de que algunas propiedades físicas y químicas de los materiales cambian drásticamente al reducir el tamaño o al dopar con elementos con propiedades diferentes. Los materiales a escala nanométrica que se están desarrollando en la actualidad tienen un amplio campo de aplicaciones industriales como ya se ha mencionado anteriormente, unas de las aplicaciones potenciales de la nanotecnología es adentrarse más a la industria medica resulta de especial relevancia la escala del tamaño de las nanoparticulas, a escala nanométrica (10^{-9} m) con el tamaño de los distintos componentes celulares (Auffan *et al.*, 2004), lo cual tiene una trascendental coincidencia tanto en terapia como en el transporte selectivos de fármacos.

En el área de la medicina se han publicado varias investigaciones y resultados de la nanotecnología, su aplicación en el diagnóstico, tratamiento, monitoreo y control de sistema biológicos es denominado nanomedicina (Figueira Pimentel *et al.*, 2007). La relevancia de sintetizar nuevos materiales de tierra raras en especial (Eu y Nd) y doparlo con silicio poroso para sus posibles aplicaciones en el campo de la biomédica debido a sus excelentes propiedades luminiscentes de europio. (Imanishi & Yamasaki, 2005).

1.2 Justificación

En los últimos años, el uso de las nanopartículas tanto en la investigación como en la industria ha ido aumentando en forma exponencial. Según un informe de la OCDE (organización para la cooperación y el desarrollo económico) (Clifton & Díaz-Fuentes, 2011), la manufacturación de productos que utilizan nanopartículas pasará del 0.1 % en 2013 a un 15 % en el 2015 con aplicaciones en el transporte, energía, medio ambiente, electrónica, biotecnología, ciencia de la salud, sector textil y construcción

Dos de los dominios de la nanotecnología más interesantes y prometedores para el progreso se puede encontrar la salud humana y la medicina. Las nanopartículas en su forma más sencilla, están compuestas por un núcleo magnético (Gleich & Weizenecker, 2005), en cuanto las tierras raras poseen configuraciones electrónicas del tipo 4f (bunzil, 2010), esto quiere decir que son niveles de energía muy fácil de excitar y emitir algún tipo de luz y de su alta relación superficie/tamaño y la capacidad que poseen para unir moléculas de interés biológico a su superficie y utilizarlo como partículas funcionalizadas. Además, su tamaño posibilita su interacción con estructuras celulares (Baetke et al., 2015), ofreciendo una herramienta de trabajo útil para manipular diferentes funciones e interactuar con estructuras subcelulares y moléculas las nanopartículas más utilizada en biomedicina oscila entre 5 y 100 nm de diámetro (Quintili, 2012).

Por lo tanto, la fabricación de nanopartículas de Eu_2O_3 y Nd_2O_3 como material luminiscente y propiedades magnéticas, lo hacen en nanotecnología, un material interesante y prometedor en el desarrollo de dispositivos capaces de detectar el cáncer en el campo de la biomédica.

1.3 Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de óxidos de lantánidos (Eu_2O_3 y Nd_2O_3) para posibles aplicaciones biomédicas.

1.4 Objetivos específicos

- Revisión del estado del arte del proceso de síntesis y caracterización de nanopartículas.
- Sintetizar las nanopartículas de Eu_2O_3 y Nd_2O_3 mediante la técnica de precipitación controlada.
- Incorporar las nanopartículas de óxidos en silicio poroso mediante la técnica simple de impregnación en solución acuosa.
- Realizar y caracterizar propiedades de los nanocompuestos de Eu y Nd por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), dispersión dinámica de luz (DLS), espectrometría por transformada de Fourier (FT-IR), UV-Vis y fotoluminiscencia.

1.5 Hipótesis

La técnica de síntesis de nanopartículas por el método de precipitación es factible debido a la facilidad de hacer producir nanopartículas de manera muy sencilla que representa ventajas como bajas temperaturas y bajos costos económico.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Las nanopartículas y la nanotecnología

La nanociencia es el estudio, comprensión y el control de los fenómenos a pequeñas dimensiones mediante la manipulación de los materiales a escalas nanométricas ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), la nanociencia enfoca en comprender desde los átomos, moléculas, macromoléculas hasta los puntos cuánticos hasta las células humanas (Vandana *et al.*, 2011).

Las actuales investigaciones en nanociencia implican de conocimiento multidisciplinarios donde quiere decir que es todo un conocimiento sobre las propiedades fundamentales de los objetos del tamaño manométricos, pero no se limita a la física, química, biología, medicina, ingeniería y ciencia de los materiales (Sudipta *et al.*, 2013).

En los últimos años los compuestos y estructuras de materiales a escala manométricas han pasado a ser muy utilizados en todos los aspectos de la vida, las ventajas de tener componentes más pequeños o dispositivos con capacidades y funcionalidades mejoradas son obvias desde la siguiente perspectiva (Guozhong, 2004).

Los sistemas más pequeños tienden a moverse más rápido, que los sistemas más grandes debido a la menor inercia de masa, los tamaños diminutos encuentran menos problemas en la distorsión térmica, la vibración, el consumo de menos energía, propiedades ópticas enteramente diferentes con la vibración de tamaño y pueden llegar hacer más económicos (Hsu, 2002).

Debido a estas ventajas los nanomateriales se han convertido en un área de investigación activa, en términos más generales, la nanotecnología incluye las numerosas estructuras técnicas a una de tamaño inferior a 100 nm incluyendo nanotubos de carbono (Vast *et al.*, 2009), nanocristales , puntos cuánticos (Enyashin & Ivanovskii , 2007), nanofibras (Peng *et al.*, 2008),

nanocables (Qiu *et al.*, 2008), óxidos de metales (Chun *et al.*, 2005), nanocompuestos (Okada & Usuk, 2006), nanopartículas en dispersión y nanocompuestos de polímeros entre otros (Kojima, 2000).

Por otra parte, un nanocristal, es un cristal único a escala nanométrica (Pomogailo & Kestelman, 2005) y un sol, se refiere a un coloide que contiene partículas mesoscópicas (Klabunde & Richards, 2011). Por tanto, un material nanoestructurado, se asocia a un material sólido que tiene una dimensión nanométrica (Crooks *et al.*, 2001) y un nanocompuesto a un sistema donde uno de los componentes tiene una morfología del orden de los nanométricos. De este modo, cualquier tecnología que manipule o incorpore materiales con al menos una dimensión entre 1 a 100 nm, se define como nanotecnología (Paul & Robeson, 2008).

El gran interés actual por las nanopartículas, se debe a las propiedades únicas que describen (Jin *et al.*, 2001). En esa área, los nanocompuestos polímero/metal constituyen novedosos materiales funcionales que poseen una gran cantidad considerable de aplicaciones, como por ejemplo en óptica (Chaudhary & Umar, 2016), electrónica (Stefanescu *et al.*, 2009) eléctrica (Folarin *et al.*, 2011) magnetismo (Jeffrey *et al.*, 2004), catálisis (Yu *et al.*, 2004), fotónica (Shao *et al.*, 2017), sensores, películas o fibras bactericidas (Shahgaldi *et al.*, 2012), celdas de combustión y celdas fotovoltaicas (Bouclé *et al.*, 2007).

Las ventajas obtenidas por la dispersión de nanopartículas metálicas dentro de una matriz polimérica, se deben a la combinación de las características únicas de los contribuyentes. Sin embargo, las nuevas propiedades del material se relacionan con la forma y tamaño de la nanopartícula metálica y su dispersión en la matriz polimérica, y del comportamiento de cristalización del polímero en presencia de la nanopartícula (Huang *et al.*, 2007).

2.2 Óxidos de tierra raras

Los metales de tierras raras comprenden de 15 elementos en el rango de números atómicos de 57-71 (lantano y lutecio). Los elementos comprendidos cerio y el lutecio a menudo se llaman elementos 4f” como resultado del llenado de la subcapa 4f (Akah, 2017). Debido a sus propiedades de afinidad electrónica o electronegatividad los óxidos de metales en general están relacionada con factores tales como; los estados de oxidación predominantes y el grado de coordinación saturación de los aniones y cationes, así como el grado de hidroxilación superficial y la naturaleza de los grupos hidroxilo retenidos en la superficie (Svarovskiy *et al.*, 2014).

En las últimas dos décadas, se han dedicado una atención considerable para una mejor comprensión de las propiedades que impulsan las aplicaciones únicas de metales de tierras raras y los óxidos de lantánidos, representan una variedad de materiales que tienen características notables, tal como altos puntos de fusión, resistencias mecánicas, propiedades térmicas, ópticas y magnéticas (Lundeen & Hoozee, 2009).

Recientemente los óxidos metálicos de tierras raras han encontrado numerosas aplicaciones en diversos campos por ejemplo en catálisis son reconocidos como catalizadores más activos y selectivos para el acoplamiento de la oxidación de metano para formar productos de hidrocarburos superiores principalmente el etano y el etileno (Lundeen & Hoozee, 2009).

Las superficies de tierras raras son de gran importancia significativa para la catálisis y se ha informado recientemente que poseen propiedades hidrofobia intrínseca, sin embargo, la química superficial en estos óxidos en régimen de baja temperatura permanece en gran medida inexplorada. Las reacciones que se producen en las superficies de tierras raras a temperatura ambiente en torno al aire real, en particular en presencia de hidrocarburos

aromáticos policíclicos no se han abordados hasta ahora (Bouclé *et al.*, 2007).

Debido a su naturaleza refractaria, Y_2O_3 , La_2O_3 y Er_2O_3 son de gran importancia al utilizarlo en la fabricación de superconductores y cerámicos, el La_2O_3 debido a que se utiliza a temperaturas muy elevadas, también se utiliza en luces de calcio, vidrio óptico y en la formación de núcleos de cerámicos para electrodos de arco de carbono.

El óxido de iterbio es utilizado como un catalizador más selectivo para la formación de olefinas: el 4- metil-1-penteno y el 1-buteno se forma en la deshidratación del 4-metil-2-pentanol y del 2-butanol respectivamente. Se sabe que el La_2O_3 y Sm_2O_3 activan el metano para la reacción de acoplamiento oxidativo (Kennedy & Cant, 1991).

También se han reportado que el óxido de cerio en estado de oxidación 4+ y el CeO_2 puede llevar a cabo la canalización de la deshidratación de 4-1 butanodiol producidos por alcoholes insaturados (Yongy *et al.*, 2010)

El carácter superficial de los óxidos de tierras raras es básico no ácido (Gnanama *et al.*, 2018). Las fuerzas de los sitios básicos de La_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 medidas en términos de desorción térmica del CO_2 disminuye el aumento de número de átomos de los metales de tierras raras. Tanto la resistencia como el número de desplazamiento básicos de los óxidos de tierra raras aumenta cuando aumenta el radio de cationes excepto el CeO_2 (Gnanama *et al.*, 2018).

Los catalizadores metálicos de tierras raras comúnmente usados en la combustión catalítica incluyendo óxidos y sales de metales de lantánidos. Estos compuestos metálicos de tierra raras tienen una fuerte capacidad de almacenamiento de oxígeno o de liberación de oxígeno, lo que puede acelerar la velocidad de transferencia del oxígeno en el proceso de combustión (Tian *et al.*, 2002).

Por otra parte, se ha estudiado las estructuras y durabilidad química de los vidrios de fosfatos donde podrían mejorarse profundamente mediante el dopaje de iones de tierras raras (Karabulut *et al.*, 2001). Como también se han investigado el efecto de concentración de iones de tierras raras en los vidrios compuestos de $ZnF_2-Al_2O_3-P_2O_5$ y se han confirmado que la densidad de reticulación y la resistencia han aumentado químicamente en los fosfatos de vidrios y también se ha mejorado los dopajes en tierras raras (Karabulut *et al.*, 2001).

2.3 Óxido de Europio

El europio fue descubierto espectroscópicamente por un químico francés, Eugène Antole Demarca, aunque en 1891 Leco de Boisbaudran ya había mencionado este átomo (Imanishi & Yamasaki, 2005). Es un elemento metálico que pertenece al grupo de las tierras raras, este lantánido se encuentra en la naturaleza en sus dos formas isotrópicas más estables Eu 153 (52 %) y Eu 151 (48 %). El europio es un metal plateado, químicamente inestable, que tiene una gran facilidad para oxidarse a los estados de oxidación (II ó III) en condiciones atmosféricas normales (Kattel *et al.*, 2012).

En efecto, las emisiones de luz de este elemento en los estados de oxidación II y el son una de las más puras en la obtención de colores como el azul en el caso de (Eu^{2+}) y el rojo (en el caso de Eu^{3+}) (Briz *et al.*, 2006).

El europio (II) es poco estable y tiene tendencia a oxidarse a europio (III). Aún así, se utiliza en numerosas aplicaciones dentro del campo de la química inorgánica. La preparación de materiales que contienen europio (II) se hace generalmente a partir de $EuCl_2$, que a su vez se preparan reduciendo compuestos de europio (III). Los compuestos inorgánicos, preparados por epitaxia (Kim *et al.*, 2005), por técnicas Sol-gel. (Brinker & Scherer, 1990), o por síntesis en fase sólida a alta temperatura (Chaudhary & Umar, 2016). Utilizando europio (III), como un dopante en matrices dando compuestos del tipo: $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$, $KCl:Eu$, $BaAl_2S_4:Eu$, $GaN:Eu$,

$\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ (Miran *et al.*, 2018). Los átomos de europio se intercalan ocupando posiciones de cationes aportando propiedades físicas nuevas como por ejemplo la luminiscencia a semiconductores y aislantes.

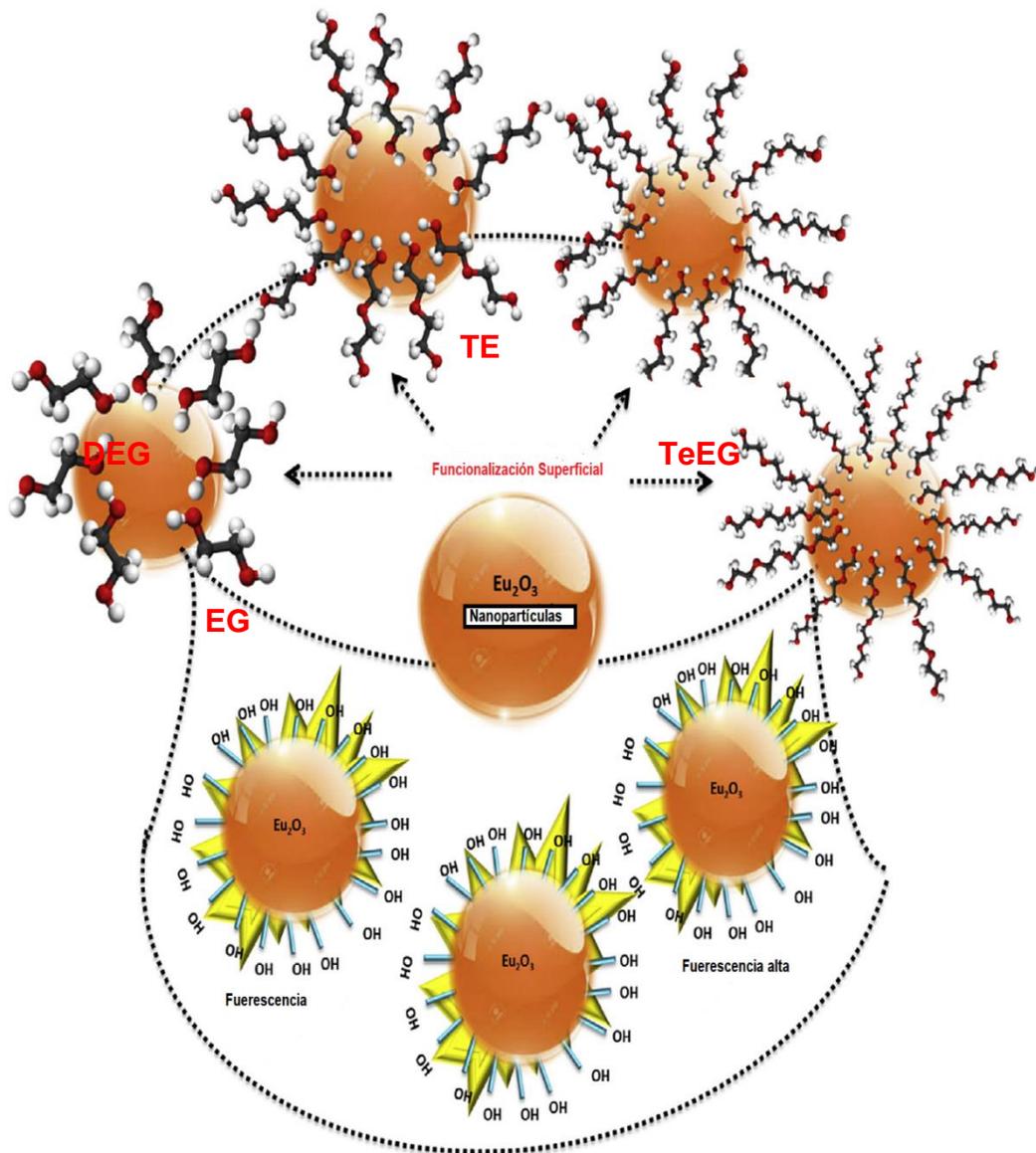


Figura 2.1 Esquema para la funcionalización superficial de Eu_2O_3 con diferentes tipos de glicoles (Chaudhary & Umar, 2016)

En la fig. 2.1 se muestra la importancia de los grupos OH disponibles en diferentes tipos de glicoles que tienen la capacidad de proporcionar el enlace

hidrogeno con medios acuosos. En variación en los efectos adicionales en el crecimiento de las nanopartículas formadas.

La naturaleza de liberal de cargas electrostáticas y el movimiento rápido de capas hidratadas de glicoles sobre la superficie de las nanopartículas de Eu_2O_3 , tienen la tendencia a restringir el crecimiento de nanopartículas y la presencia de los glicoles tiene una superficie en la modulación del tamaño y la estabilidad de las nanopartículas (Chaudhary & Umar, 2016).

2.4 Propiedades fotoluminiscencia

Los cationes Eu^{2+} o Eu^{3+} , como tales, presentan una luminiscencia débil, aunque se han observado algunas particularidades dadas en nanopartículas se puede decir que el ion/átomo metálico de Eu no es luminiscente por sí solo, es cuando está en la forma (EuO y Eu_2O_3) que presentan el estado de oxidación y su emisión característica (Llinàs & Sanchez, 2014). Una forma de activarlos es mediante la inserción en compuestos inorgánicos o por la formación de compuestos ligados orgánicos que permite una transferencia de energía hacia el metal y una ruptura de la simetría, favoreciendo así, el aumento del poder de emisión (Chaudhary & Umar, 2016). Este fenómeno de transferencia se caracteriza por una banda de absorción. Esta banda de absorción depende fuertemente de los alrededores de ion emisor de Eu. de los sistemas moleculares dentro del intervalo comprendido entre 350 y 405 nm en el espectro UV-vis. En esta longitud de onda de excitación, el sistema absorbe energía que se transfiere de los ligados o de la matriz hacia el átomo de europio que emite a 448 nm (azul) o a 612 nm (rojo), según su estado de excitación. (Colvard, 1992).

En el caso del europio (II) la banda de emisión predominante corresponde a una transición $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$, centrado en 448 nm y que es muy sensible al entorno de coordinación del átomo (Kovar *et al.*, 2007).

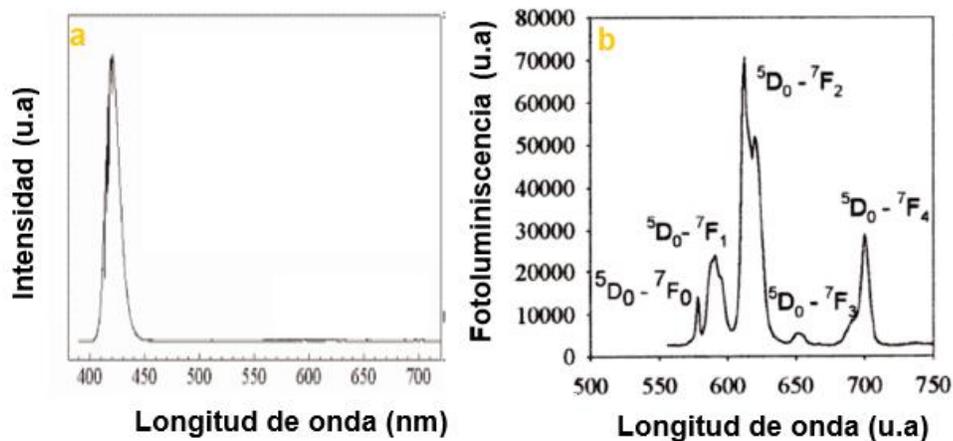


Figura 2.2 Espectro de emisión de Eu^{2+} y b) Espectro de emisión de Eu^{3+} (Bouclé *et al.*, 2007).

La fig. 2.2 a) es una banda de emisión predominante que corresponde a una transición $4f^6 5D^1 \rightarrow 4f^7$ y b) los niveles $5D_n$ la desexcitación radiactivas se produce desde el nivel 5D_0 hacia los niveles $7F_n$. La transición más intensa comúnmente observada es a 612 nm.

Las partículas de óxidos de europio luminiscentes se han utilizado ampliamente como fósforos y actualmente tales materiales han tenido una consideración significativa como una nueva categoría de sondas luminiscentes para sistemas biológicos (Betzig & Trautman, 1992).

También se observaron que los óxidos de lantánidos nanoestructurados poseen propiedades específicas, por lo que se utilizan para una variedad de aplicaciones por nombrar algunas que comprenden desde telecomunicaciones (Ow *et al.*, 2005), conversión de energías (Rossi *et al.*, 2005), bioanálisis e imágenes biológicas (Yu *et al.*, 1999). Debido a las características no superpuestas, los picos de emisión agudos han formulados tales materiales como un buen competidor para ensayos biológicos multiplex mediante discriminación espectral (Cavouras *et al.*, 2000).

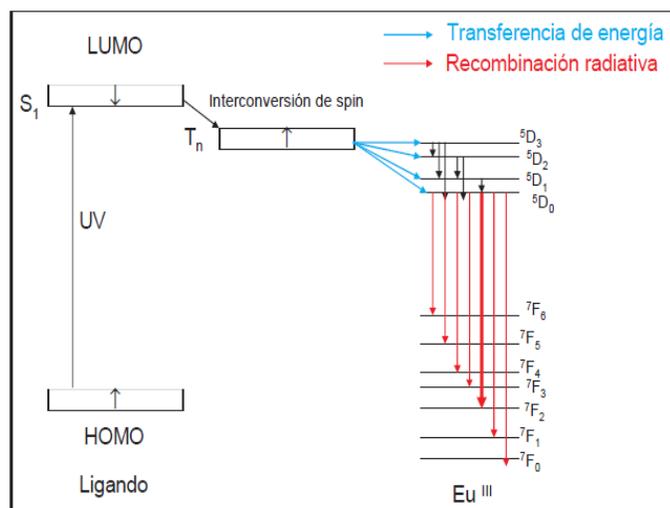


Figura 2.3 Mecanismo de luminiscencia del europio³⁺ y mecanismo clásico (Colvard, 1992).

La fig. 2.3 mecanismo de transferencia de energía de los ligados de átomos de europio (III), la transferencia de energía tiene lugar desde los estados triples T_n de ligado hacia los niveles de energías ⁵D_n en el átomo del europio.

De la gran variedad de nanopartículas de óxidos de tierras raras el Eu₂O₃ es uno de los materiales más notables con una banda de emisión característica que se encuentra en una longitud de onda de λ= 612 nm (rojo), lo que contribuye uno de los colores primarios.

Las propiedades magnéticas, ópticas y de luminiscencia de las nanopartículas de Eu₂O₃, los convierte en uno de los materiales más importantes e interesantes para estudiar a detalle. Las nanopartículas Eu₂O₃ poseen una mayor estabilidad en condiciones de alto vacío, por lo que se utiliza para dispositivos catodoluminiscentes (Machida *et al.*, 2005).

Durante la última década las nanopartículas de Eu₂O₃ han surgido como uno de los agentes de contraste más relevante y frecuentemente aplicado en resonancia magnética (Lee *et al.*, 2015).

Las sondas de imágenes por fluorescencia de Eu₂O₃ con puntos cuánticos se han convertido en algunas de las importantes aplicaciones

clínicas de estas partículas de óxido de tierra rara en la medicina moderna (Jiao *et al.*, 2006).

2.5 Óxido de Neodimio

El neodimio fue descubierto en 1885 por el químico austríaco Carl Auer Von Welsbach. Está presente en cantidades significativas en los minerales monacita y bastnasita. El neodimio no se encuentra de forma natural, aunque el neodimio está clasificado como tierra rara, es un elemento bastante común, no más escaso que el cobalto, nique y cobre y está ampliamente distribuido en la corteza terrestre y la mayor parte del neodimio comercial se extrae de China (Meija *et al.*, 2016)

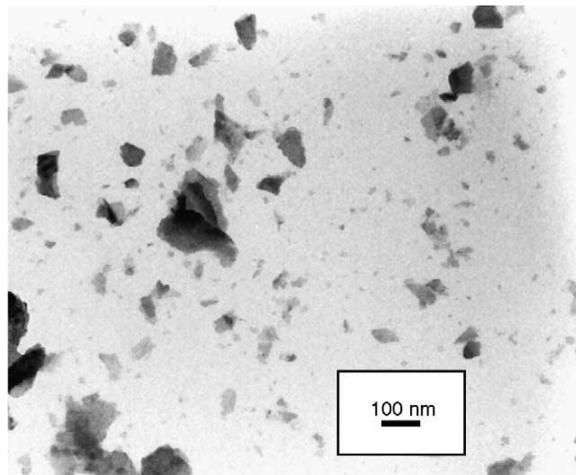


Figura 2.4 Imágenes TEM de nanopartículas preparadas de Nd por solvotermal a 160 °C por 4 horas utilizando etanol como solvente y nitrato de neodimio como precursor.

En la fig. 2.4 consiste en nanopartículas irregulares de varios tamaños utilizando otros alcoholes (metanol y propanol) y acetato de neodimio como material de partida (Meija *et al.*, 2016).

Los óxidos de neodimio son ampliamente utilizados en aplicaciones fotónicas (por ejemplo, como fósforos que proporciona una emisión de conversión de amarilla a violeta. como componentes para materiales avanzados (por ejemplos cerámica de alta temperatura y superconductores) (Zhou *et al.*, 2001), láseres (Nd: YAG) como componentes para sistemas

catalíticos, acoplamiento oxidativo, descomposición de nitrógeno, deshidrogenación de alcoholes y en aplicaciones especiales entre otros para simular los óxidos de actinios durante la prueba de los nuevos materiales como matriz de acogida, para residuos nucleares de larga vida (Centi *et al.*, 2000). El Nd_2O_3 no solo es estable térmicamente, sino que también es higroscópico e insoluble en agua (Roushani *et al.*, 2015) y si naturaleza higroscópica conduce a la formación de hidróxido de neodimio que es una especie conductora de protones (Nagao *et al.*, 2003).

Además, las películas delgadas de Nd_2O_3 son de interés para muchos otros propósitos tales como recubrimientos ópticos, antireflectantes, aislantes de compuerta y revestimientos protectores. Para la gran mayoría de aplicaciones, el óxido de neodimio ultra fino a escala manométrica con una morfología de partículas específicamente, es cada vez más un material de mayor interés.

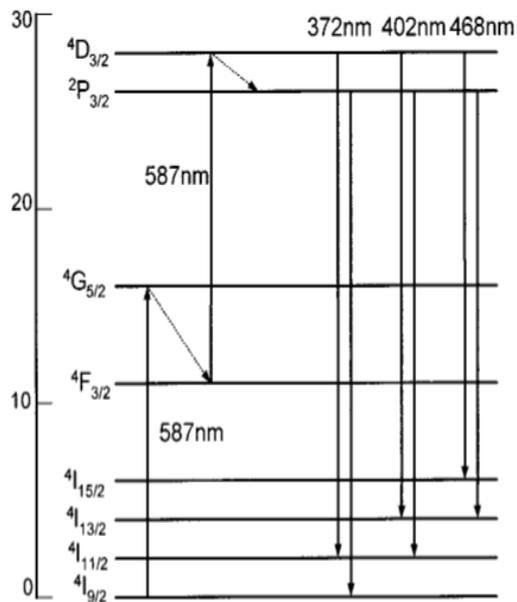


Figura 2.5 Esquema del nivel de energía que describe la emisión de conversión ascendente de un compuesto de película delgada a 587 nm (Que *et al.*, 2001.)

En la figura 2.5 se presenta un diagrama esquemático del mecanismo de emisión de conversión (up-conversion) del ión neodimio mediante un proceso de absorción de dos fotones.

2.6 Técnicas de Síntesis

La síntesis de nanopartículas puede clasificarse en dos tipos de métodos, *top-down* y *bottom-up*; el primero, *top-down* (descendentes), es algún método que consiste en la descomposición de material masivo (*bulk* o micropartículas) hasta alcanzar un rango nanométrico, por ejemplo: mediante procedimientos como la molienda mecánica o la litografía entre muchos otros (Khadka & Vacik, 2012).

El método *bottom-up* (ascendente), obtiene nanopartículas a partir de moléculas o átomos que se ensamblan hasta lograr estructuras moleculares de tamaño nano, e inclusive micro y nano, este método involucra síntesis química; como el método coloidal, sol- gel, hidrotermal, reacciones de combustión y precipitación (Elvers, 2000), entre muchos otros.

Entre todos los métodos, los químicos permiten un buen control sobre el tamaño de las nanopartículas y sobre la concentración del dopante respecto a los métodos físicos descendentes. A su vez entre los métodos químicos, el método de precipitación se destaca por ser un método diferente versátil y conveniente que permite la obtención de nanomateriales con alta pureza y homogeneidad con menores costes, además de no ser necesario el uso de temperaturas elevadas lo cual beneficia también costes de operación y síntesis. Las propiedades ópticas de las nanopartículas dependen de manera crucial de lo bien que puede dispersarse las partículas en disolventes ordinarios (McCarthy *et al.*, 2012).

2.7 Silicio poroso

Los sustratos de silicio son monocristales de alta calidad, casi libre de defecto y con una densidad de impureza muy baja en volumen y/o con una

cantidad controlada de dopantes (Hahn *et al.*, 1989). La superficie también podría prepararse de forma plana en escala atómica mediante métodos normalizados utilizados en microelectrónica. La formación de poros unidireccionales (Smith & Collins, 1991) utilizados en materiales de electrodos y a la vez, intrigante, ya que las picaduras de corrosión están generalmente asociadas con defectos del material y fugas de una capa pasiva (Sailor & Link, 2005). Las multicapas dieléctricas de silicio poroso nanoestructurado están siendo ampliamente estudiadas en el campo de las nanoestructuras fotónicas (Estevez *et al.*, 2008).

Las propiedades fotoluminiscentes del silicio nanoestructurado son de gran interés, así como las propiedades ópticas del silicio poroso a nanoescalas y la promesa del desarrollo tanto en el campo optoelectrónico como en la tecnología fotónica. Sin embargo, el desarrollo de aplicaciones útiles aún espera una caracterización más consistente y practica de las nuevas tecnologías de materiales, por ejemplo, se ha encontrado que los sustratos de silicio altamente dopados son útiles en la fabricación de estructuras fotónicas unidimensionales como espejos (Estevez *et al.*, 2008), microcavidades (Agarwal *et al.*, 2004), y filtros rugosos debido a su estructura mecánicamente menos frágil que los sustratos ligeramente dopados (Salem & Sailor, 2005).

En particular, una comprensión completa de las propiedades y el potencial de este sistema de materiales debe racionalizar los roles críticos tanto el tamaño de la nanoestructura como el área superficial juegan en la definición del comportamiento óptico (Seraphin *et al.*, 1996). Se han propuestos modelos que invocan tanto los estados intrínsecos de la superficie, controlados por la química de superficie, como los defectos de óxidos o las moléculas absorbidas. Estos modelos más complicados se utilizan para explicar los cambios anómalos en el comportamiento de la fotoluminiscencia observado como resultado de las etapas de procesamiento, incluido el

recocido o los tratamientos químicos. Todos estos modelos predicen una fuerte influencia de química de superficie tanto en energía de emisión como en la intensidad del silicio nanoestructurado. Se necesita un enfoque experimental que permita el estudio sistemático de las nanopartículas de silicio en una variedad de entornos de superficie la fuente de no equilibrio de nanopartículas de sílice en fase gaseosa proporciona una oportunidad única para crear películas delgadas de nanopartículas de silicio que se pueden procesar para crear una serie de combinaciones de partículas pasavantes (Koch *et al.*, 1993).

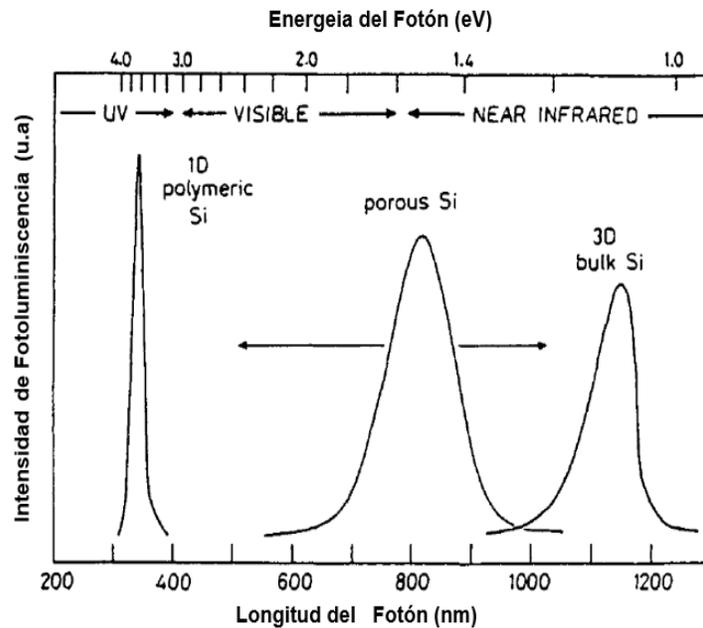


Figura 2.6 Comparación entre la distribución espectral de emisión y su forma, entre silicio a granel y un polímero emisor (en el UV polisilano) (Canham, 1993)

Se ha investigado y determinado que un modelo de confinamiento cuántico simple es suficiente para dar cuenta de todo el comportamiento de fotoluminiscencia de nanopartículas de silicio que observamos. Se ha demostrado que, aunque el grado de pasivación superficial es crítico para establecer la intensidad de la fotoluminiscencia visible, la energía real de la emisión de fotoluminiscencia es independiente de la identidad química de la

especie pasavante y es una función del tamaño de las nanoestructuras de silicio (Canham, 1993).

En la fig. 2.6 se compara su ubicación espectral, silicio a granel y un polímero emisor de UV-vis (polisilano) (Canham, 1994)

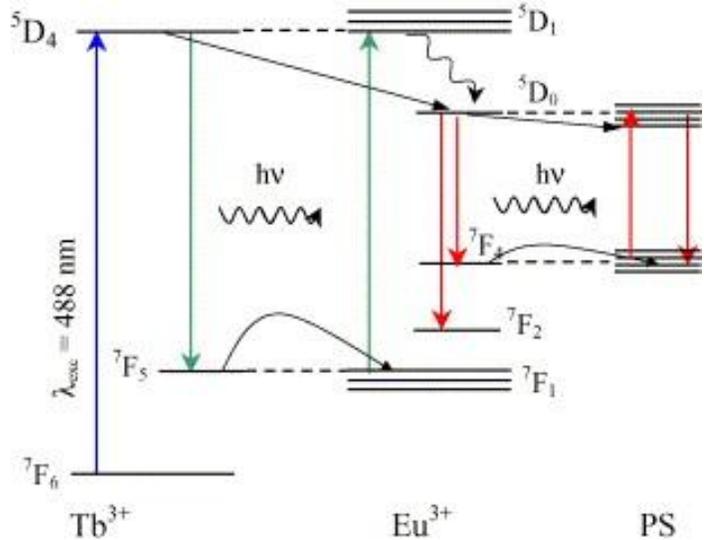


Figura 2.7 Un diagrama propuesto para la transferencia resonante de excitación en nanocompuestos (Eu³⁺+ Tb³⁺) / PS. El diagrama de energía está limitado a los niveles de energía intensa de los iones Tb³⁺ y Eu³⁺ (Moadhen, et al., 2003).

En la Fig. 2.7 se puede considerar tres procesos diferentes de transferencia de excitación de Tb³⁺ a Eu³⁺ y de Tb³⁺ a nanocristales de silicio, ellos creen que hay dos canales de transferencia de energía en la luminiscencia de Eu³⁺- Tb³⁺. Uno de ellos es la transferencia de resonancia de los iones no radioactiva Tb³⁺ a Eu³⁺, la otra es la transferencia de resonancia radioactiva, es decir la absorción por iones Tb³⁺, la fig. anterior se propone un diagrama para tal transferencia resonante Moadhen et al., 2003).

CAPÍTULO 3. DESARROLLO TEÓRICO/EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el método de síntesis empleado para la obtención de nanopartículas de europio y neodimio como también el dopaje con silicio poroso, En todos los casos el procedimiento experimental llevado a cabo está basado en el proceso de precipitación controlada, (Paez & Jorge 2001) descrito por el siguiente esquema.

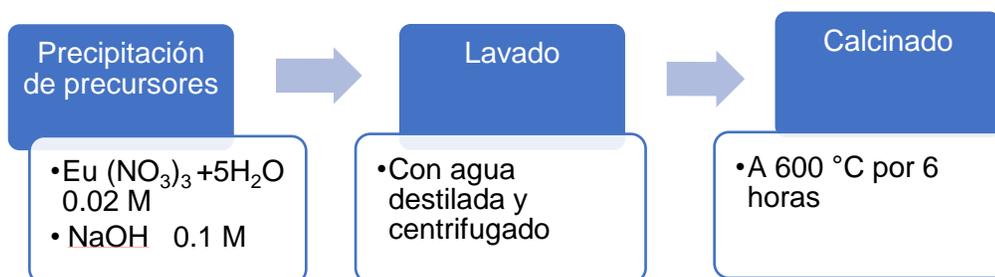


Figura 3.1 Esquema representativo del método de precipitación controlada.

3.1 Materiales

Para la síntesis de Eu_2O_3 se utilizó hidróxido de sodio (NaOH), grado analítico (0.1 M/L) y nitrato de europio pentahidratado $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a (0.02 M/L) se adquirió de la marca sigma aldrich se utilizó sin purificación adicional, en todo el proceso se utilizó agua destilada.

Para la síntesis de Nd_2O_3 , se utilizó hidróxido de potasio (KOH) grado analítico a (0.1 M/L) y nitrato de neodimio hexahidratado $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a (0.02 M/L) y se adquirió de la marca sigma aldrich, en todo el procedimiento se utilizó agua destilada.

En el caso del dopaje con los dos precursores las micropartículas de silicio poroso lo obtuvimos preparadas por el laboratorio de Síntesis,

Caracterización y Aplicación de Nanomateriales del Centro de Investigación de Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp-UAEM).

Tabla 3.1 Resumen de los reactivos utilizados.

Nombre	Formula	Peso Molecular	CAS
Nitrato de Europio Pentahidratado	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	428.06 g/mol	63026-017
Nitrato de Neodimio Hexahidratado	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	438.85 g/mol	16454-60-7
Hidróxido de Potasio	KOH	56.105 g/mol	7732-18-5
Hidróxido de Sodio	NaOH	39.99 g/mol	13-10-72-2

3.2 Síntesis de Óxido de Europio

En primer lugar, se preparó una disolución precursora de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ donde se pesó 0.4280 g, para ello se disolvió en 50 ml de agua destilada y se sonicó por 5 minutos hasta quedando completamente diluida el precursor, dichos precursores diluido se precalentaron moderadamente a 50 °C por 30 minutos con reflujo y agitación magnética, posteriormente se preparó una disolución precipitada que en este caso fue el NaOH, utilizando 0.04 g y se mezcló en 10 ml de agua destilada, después se mezcló el precipitado con el precursor a una temperatura de 75°C por 6 horas.

Después de enfriarse la solución se lavó con agua destilada 3 veces utilizando una centrifuga por 20 minutos a 600 rpm para separar el sólido-liquido, este paso es importante ya que el nitrato de sodio $3\text{Na}(\text{NO}_3)$ es soluble en agua quedando como remanente el hidróxido de europio (EuOH)

El sólido que se separo es secado en un horno a 80°C por 2 horas, por último, se calcina a una temperatura de 600°C por 6 horas.

El mecanismo de reacción de formación de nanopartículas de Eu_2O_3 se puede explicar de la manera siguiente. El nitrato de europio inicialmente $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ reacciona con el NaOH para formar $\text{Eu}(\text{OH})_3$, posteriormente se

descompone en EuOOH, a una temperatura de descomposición de 315 °C (Yan, *et al.*, 2009). Por último, se calcina a 6000°C para obtener el óxido de europio.



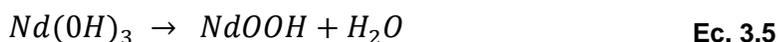
3.3 Síntesis de Óxido de Neodimio

Para la síntesis de óxido de neodimio se utilizó las mismas condiciones de trabajo y el mismo procedimiento, utilizando KOH. En este caso se utilizó como precursor nitrato de neodimio pentahidratado $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y el hidróxido de potasio como precipitado.

En primer lugar, se preparó una disolución precursora de $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ donde se pesó 0.43885 g, para ello se disolvió en 50 ml de agua destilada y se sonicó por 5 minutos hasta quedando completamente diluida el precursor, dichos precursores diluido se precalentaron moderadamente a 50 °C por 30 minutos con reflujo y agitación magnética, posteriormente se preparó una disolución precipitada que en este caso fue el KOH, utilizando 0.0561 g y se mezcló en 10 ml de agua destilada, después se mezcló el precipitado con el precursor a una temperatura de 75°C por 6 horas.

Después de enfriarse la solución se lavó con agua destilada 3 veces utilizando una centrifuga por 20 minutos a 6000 rpm para separar el sólido-liquido, este paso es importante ya que el nitrato de potasio $3K(NO)_3$ es soluble en agua quedando como remanente el hidróxido de neodimio (NdOH), el sólido que se separo es secado en un horno a 80°C por 2 horas, por último, se calcina a una temperatura de 6000°C por 6 horas.

El mecanismo de reacción de formación de nanopartículas de Nd₂O₃ se puede explicar de la manera siguiente. El nitrato de neodimio inicialmente Nd(NO₃)₃ reacciona con el KOH para formar Nd(OH)₃, posteriormente se descompone en NdOOH, a una temperatura de descomposición de 315 °C (Yan, *et al.*, 2009). Por último, se calcina a 600°C para obtener el óxido de neodimio.



Cabe mencionar que las dos síntesis se realizaron en el laboratorio, y al no controlar algunas variables del entorno donde se estaba trabajando se llegó a pensar que iban a tener impurezas, pero al caracterizarlo nos dimos cuenta que los productos preparados con este método son puros en términos de composición química.

3.4 Diagrama de flujo de las dos síntesis de Óxidos

En esta sección se describe el procedimiento de las dos síntesis de europio y neodimio en forma visual y esquemática, para entender bien la ruta y el procedimiento de precipitación controlada, cabe recalcar que la síntesis de óxido de neodimio se realizó con los mismos parámetros de temperatura y calcinación, lo único que se utilizó diferente fue el hidróxido de potasio (KOH), posteriormente se utilizó la misma ruta de precipitación para ambos casos.

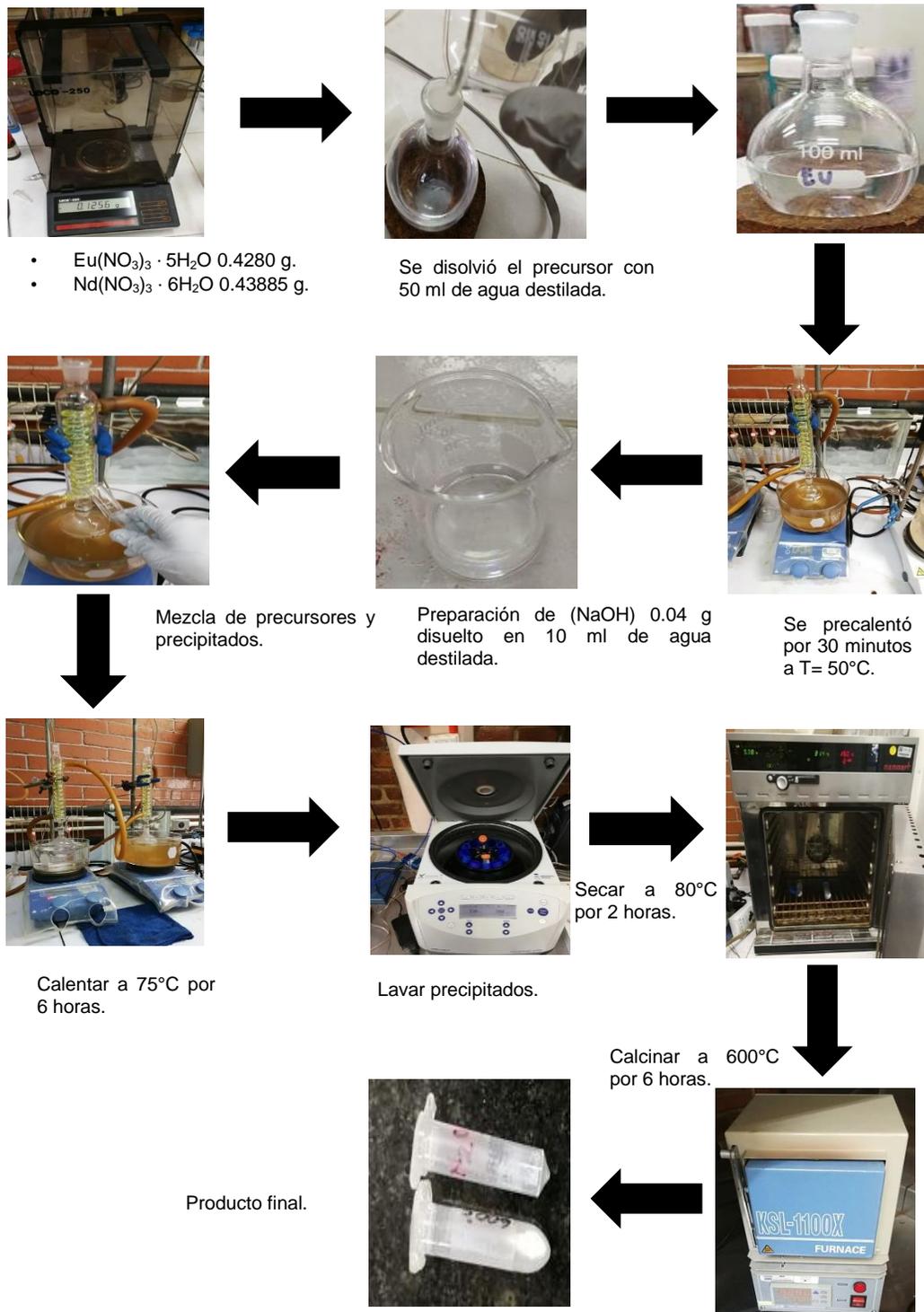


Figura 3.2 Procedimiento de Síntesis de nanopartículas de óxido de europio y neodimio.

3.5 Síntesis de Óxido de Europio con Silicio Poroso

La síntesis se realizó en dos etapas, la primera fue hacer la síntesis de hidróxido de europio utilizando el mismo método de precipitación, pero en este caso no se llega hasta óxido de europio si no que primero nos interesaba tener el (EuOH) en solución acuosa para poder realizar la mezcla debido que las nanopartículas de silicio poroso también se encontraban en solución.

La segunda etapa fue mezclar las dos soluciones acuosas debido a las propiedades de superficie y a la porosidad del silicio poroso hace que sea fácil utilizarlo como matriz al mezclar con otro elemento de interés.

Se realizó la síntesis utilizando nitrato de europio pentahidratado $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en solución acuosa (0.02M/L) utilizando 50 ml de agua destilada y se precalentó 30 minutos a una temperatura de 50°C con reflujo y agitación magnética, posteriormente se preparó una solución acuosa de hidróxido de Sodio (NaOH) a 0.1 M/L y se mezcló con 10 ml de agua destilada y se agregó en procedimiento dejándolo por 6 horas a una temperatura de 75 °C.

Por último, se lavó con agua destilada centrifugando y secándolo en un horno a 80°C por 2 horas quedando como producto final hidróxido de europio.

El hidróxido de europio y el silicio poroso se encontraban en forma sólida en nuestro caso nos interesaba en soluciones, posteriormente tanto como (EuOH) y el silicio poros se disolvieron en etanol, pero cada uno en recipientes diferentes

Después que ambas sustancias estaban disueltas en etanol se mezcló 10 ml (EuOH) con 1 ml de silicio poroso.

Dicha disolución de los dos compuestos se sónico por 30 minutos consecutivamente dejamos 24 horas en el Orbital Shaker a 40 rpm esto es para que haya mayor difusión entre las dos sustancias.

Se lava 3 veces a 15 minutos con agua destilada para separar impurezas por último secamos la mezcla a 80°C por 2 horas y calcinamos a 600°C por 6 horas.

Para la síntesis de óxido de neodimio con silicio poroso se utilizó el mismo procedimiento y las mismas condiciones de trabajo, cabe mencionar que primero se diluyeron en etanol porque existe mayor difusión superficial entre las moléculas.

3.6 Diagrama de flujo de los Óxidos con Silicio Poroso

Diagrama representativo de cómo se llevó acabo las soluciones acuosas de las dos sustancias.

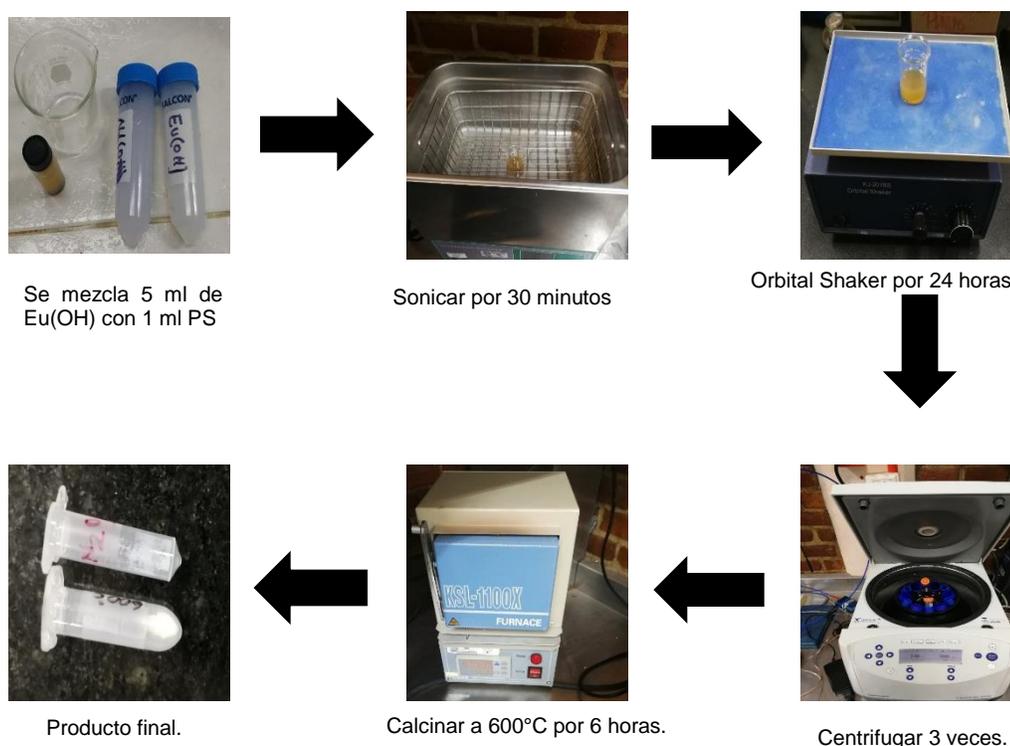


Figura 3.3 Ruta de Síntesis de la mezcla de europio y neodimio con silicio poroso.

3.7 Técnicas de caracterización

Para analizar los materiales se han empleado diversas técnicas experimentales que proporcionan información detallada del elemento por un lado se ha empleado la técnica DRX para tener información estructural de las nanopartículas, así mismo se ha utilizado técnicas espectroscópicas de absorción, emisión y excitación para saber sus propiedades ópticas entre otras.

3.8 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de Rayos X se usó para determinar la estructura cristalina y el tamaño promedio de las nanopartículas sintetizadas. La caracterización por XRD del material se realizó con radiación característica $\text{CuK}\alpha$, con una longitud de onda $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, empleando un difractómetro de rayos X Bruker AXS, Modelo D8, Germany, operado a 45 KeV, 20 MA y una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$ con incrementos de 0.1° . para todo el patrón de XRD cada pico de difracción cumple con la ley de Bragg. (Toney, 1992).

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta \quad \text{Ec. 3.7}$$

Siendo d_{hkl} el espacio entre los planos (hkl) que contribuye a la difracción, θ y el ángulo entre el haz y el plano d_{hkl} y n número entero de longitud de onda λ . El uso de $n = 1$, para la asignación de los índices (hkl) de patrones de polvo se justifican porque la difracción de orden n de cualquier plano (hkl) ocurre en un ángulo recto a la de difracción, del primer orden del plano ($nh \ nh \ nl$)

El análisis del espectro XRD, el ancho del pico de difracción B incrementa a medida que el tamaño t del cristal disminuye. La estimación del tamaño promedio de partícula se puede realizar con la ecuación de Scherrer (Toney, 1992).

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Ec. 3.8}$$

La técnica XRD permite caracterizar diferentes fases cristalinas presente en los materiales como también mide las propiedades estructurales, tamaño de grano, composición de fase, orientación preferida y estructural de defecto de estas fases. La intensidad medida con XRD puede proporcionar información cuantitativa y exacta sobre los átomos.

Cualquier elemento puede ser estudiado con XRD, pero son más sensibles a los elementos de alta energía que a los de baja energía ya que la intensidad difractado de estos es mucho mayor que la de menor energía.

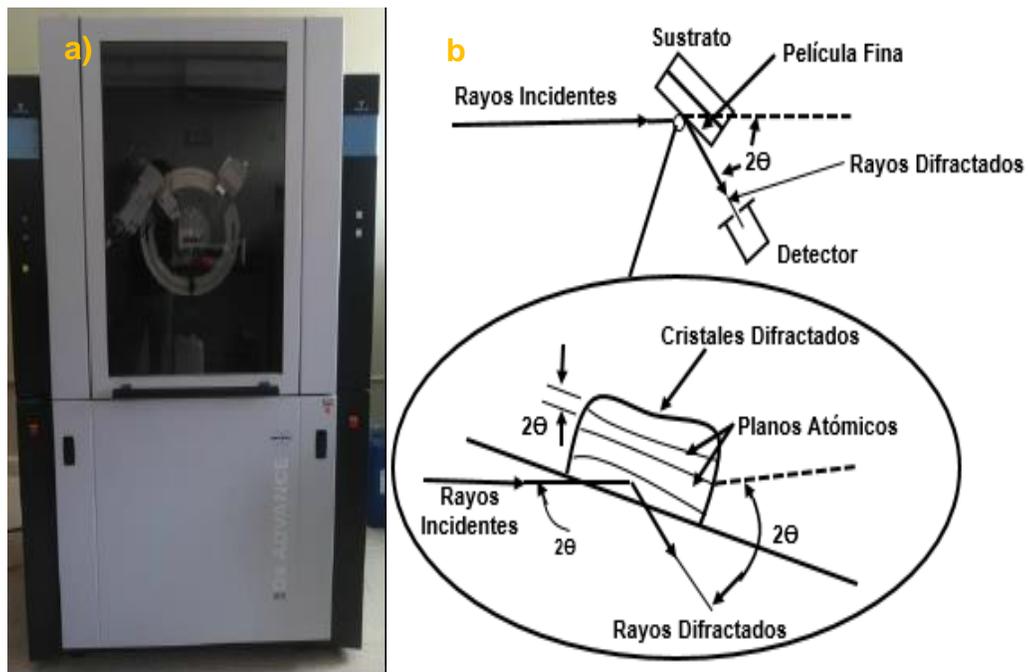


Figura 3.4 Difracción de Rayos (ICF-UNAM), b) Esquema XRD adaptado. (Toney, 1992).

3.9 Dispersión Dinámica de luz (DLS)

El tamaño (diámetro hidrodinámico) y distribución de tamaño de las nanopartículas de la síntesis ya mencionada anteriormente, fue determinado por dispersión de luz dinámica con el equipo Zetasizer, modelo 3690 y el

potencial Z fue determinado en el mismo equipo, figura 3.5 La muestra de Hidróxido de Europio tenía una concentración de 0.12 mg/ml disuelto en 5 ml de agua destilada. El movimiento Browniano de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser se disperse en diferentes intensidades. Del análisis de estas fluctuaciones de intensidad se obtiene la velocidad del movimiento browniano y por lo tanto el tamaño de partícula utilizando la relación de Stokes-Einstein (Chu, 1992).

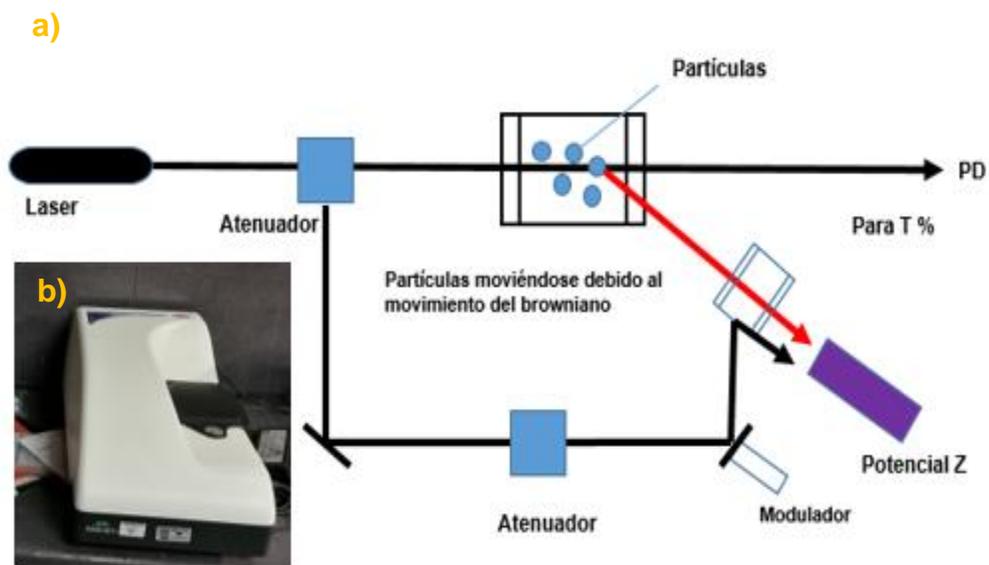


Figura 3.5 a) Esquema representativa de Dispersión de luz dinámica adaptado. (Chu, 1992). b) DLS laboratorio de Materiales CIICAp-UAEM.

3.10 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La composición, el mapeo y la morfología de las muestras de óxido de europio y neodimio, y las dopadas con silicio poroso ya mencionada anteriormente se determinó usando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-IT500 del Instituto de Ciencias Físicas (ICF-UNAM), figura 3.6 Operado con un voltaje de aceleración de 10 KV, cada elemento analizado se colocó en la porta muestra preparados con cinta de carbón.

El SEM es una fuente de electrones a (vacío) que se enfoca en una sonda fina que se trata sobre la superficie de la muestra, a medida que los electrones penetran en la superficie ocurre una serie de interconexiones que pueden resultar de la emisión de electrones desde o a través de la superficie.

Una fracción razonable de los electrones pueden ser recolectados por los detectores apropiados y la salida puede ser utilizada para modular el brillo en un tubo de rayos catódicos, cuyas coordenadas en X y Y son impulsadas en sincronismo con voltajes para cada uno de los ejes que desborda el haz de electrones de esta forma se produce una imagen en los tubos de rayos catódicos. Cada punto que el rayo golpee la muestra se asigna directamente en la pantalla. Si la amplitud de la tensión de cierre aplicada a las coordenadas X y Y los amplificadores de vacío de SEM se reduce por algún factor mientras que a tensión de cierre de apertura del CRT se mantiene fija al nivel. (Bindell, 1992).

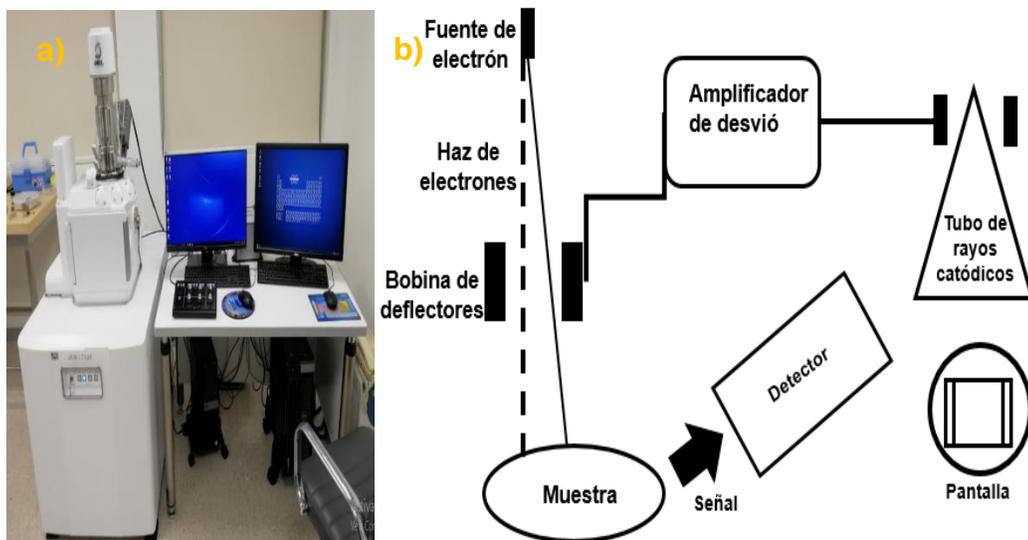


Figura 3.6 Fotografía Microscopía Electrónica de barrido (ICF-UNAM), b) Representación esquemática de SEM adaptado. (Bindell, 1992).

3.11 Espectroscopia ultravioleta- Visible (UV-Vis)

El espectro UV-Visible fue medido a temperatura ambiente con un espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 950 UV-Vis con arreglo de diodos. Los coloides de nanopartículas se ubicaron dentro de una cubeta de poli (metilmetacrilato), con un camino óptico igual a 1 cm. Posteriormente se midió la reluctancia y el band gap de la muestra. La espectroscopia (UV-Vis) se refiere a la espectroscopia de absorción o espectroscopia de reflectancia en la región espectral ultravioleta-visible. Esto significa que usa luz en los rangos visibles y adyacentes. La absorción o reflectancia en el rango visible afecta directamente el color percibido de los productos químicos involucrados. En esta región del espectro electromagnético, los átomos y las moléculas experimentan transiciones electrónicas. La espectroscopia de absorción es complementaria a la espectroscopia de fluorescencia, ya que la fluorescencia se ocupa de las transiciones desde el estado excitado al estado fundamental, mientras que la absorción mide las transiciones desde el estado fundamental al estado excitado (Skoog *et al.*, 2007).

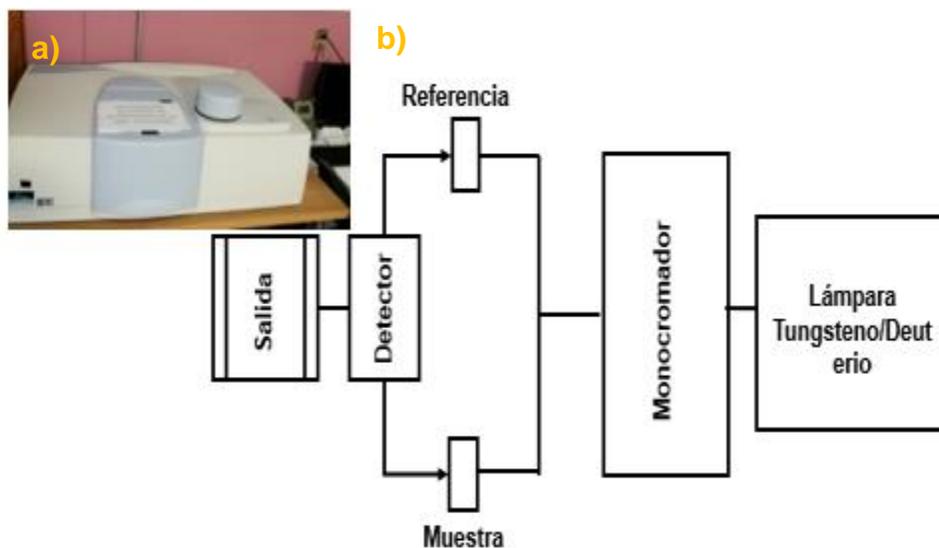


Figura 3.7 Fotografía Espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 950, laboratorio de Materiales (CIICAp-UAEM), b) Representación Esquemática (UV-Vis) adaptado. (Skoog *et al.*, 2007).

3.12 Espectrofotómetro de Fluorescencia

La luminiscencia consiste en la medida de la intensidad de la luz emitida por una muestra en función de la longitud de onda, $I(\lambda)$, cuando ésta se excita a una longitud de onda determinada. Por el contrario, en la técnica de excitación se barre un cierto rango de energía o longitud de onda de excitación y se detecta a una única longitud de onda. El fenómeno que tiene lugar es el siguiente: La muestra recibe energía produciendo una excitación desde el estado fundamental hasta un nivel de energía superior del dopante ópticamente activo. Una vez alcanzado este estado, el ion decae hasta el estado fundamental emitiendo luz. (Colvard, 1992)

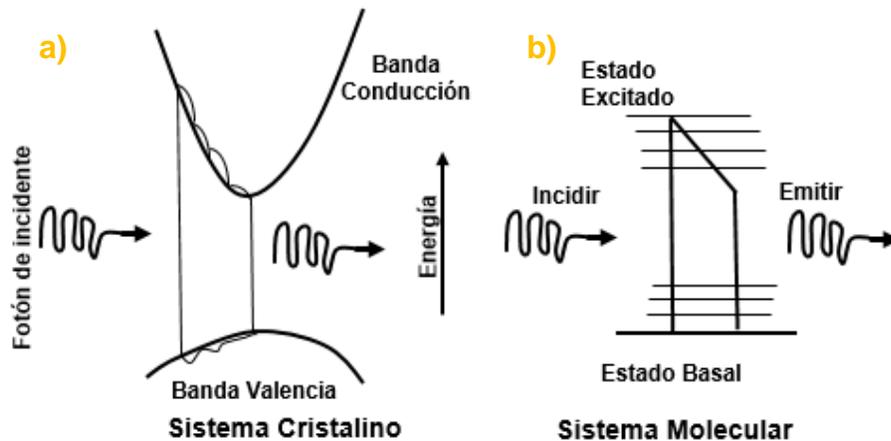


Figura 3.8 a) Esquema de PL desde el punto de vista de un semiconductor o sistema cristalino, b) En el punto de vista de un sistema molecular. Adaptado (Colvard, 1992).

Se utilizó un equipo estándar espectrofotómetro de fluorescencia (Varian Cary Eclipse). Para medir el espectro de luminiscencia y excitación en la región Ultravioleta-Visible, está equipado con distintas fuentes de luz de las cuales se ha utilizado una lámpara continua de Xenón 450 W y cuenta con un monocromador que permite seleccionar la longitud de onda de excitación de la muestra y posteriormente pasa a un fotomultiplicador donde amplía la señal de la emisión donde el detector se encuentra a 90° respecto a la luz de

la excitación con el fin de asegurar que la luz detectada provenga únicamente de la muestra. La siguiente imagen muestra una foto del equipo utilizado y un esquema de la configuración del mismo.

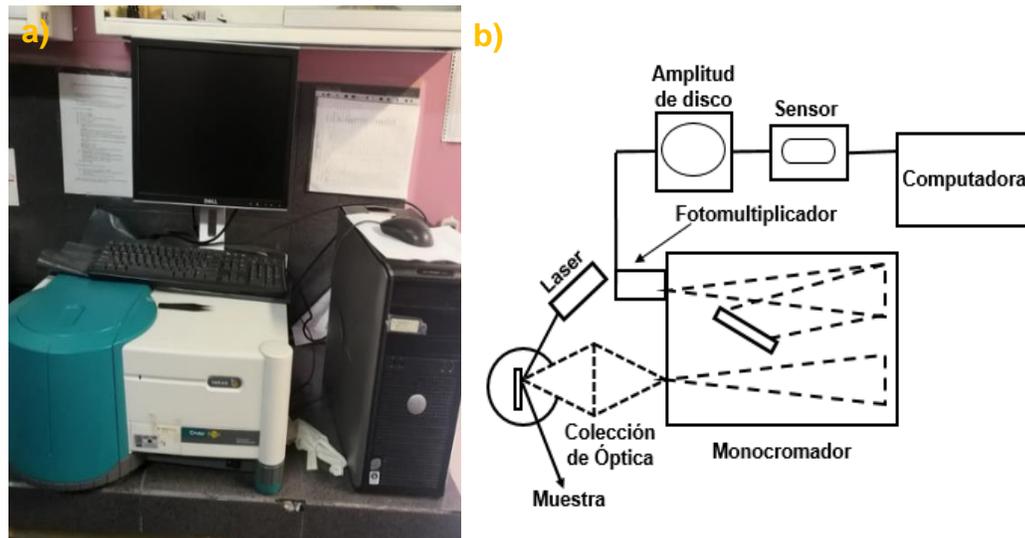


Figura 3.9 a) Espectrofotómetro de Fluorescencia lab. (Ciccap-UAEM), b) Representación Esquemática adaptado. (Colvard, 1992)

3.13 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

La espectroscopia es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia en función de la longitud de onda (λ) o número de ondas (k). En concreto, la espectroscopia IR analiza la absorción de radiación en el rango IR (4000 a 400 cm^{-1}) por un material, a determinado número de ondas, que se debe a transiciones entre distintos niveles energéticos asociadas a vibraciones del mismo. Experimentalmente, se hace incidir luz IR y ésta atraviesa la muestra. Cuando la longitud de onda de vibración de un enlace (o grupo de enlaces) coincide con alguna de las longitudes de onda incidentes, se produce absorción. En los espectros de absorción se representa la absorbancia en función del número de ondas, $A(k)$. Las bandas registradas son únicas para cada enlace o grupo funcional

y, por tanto, permiten identificar un compuesto o determinar la composición de una muestra. (Cox, 1992)

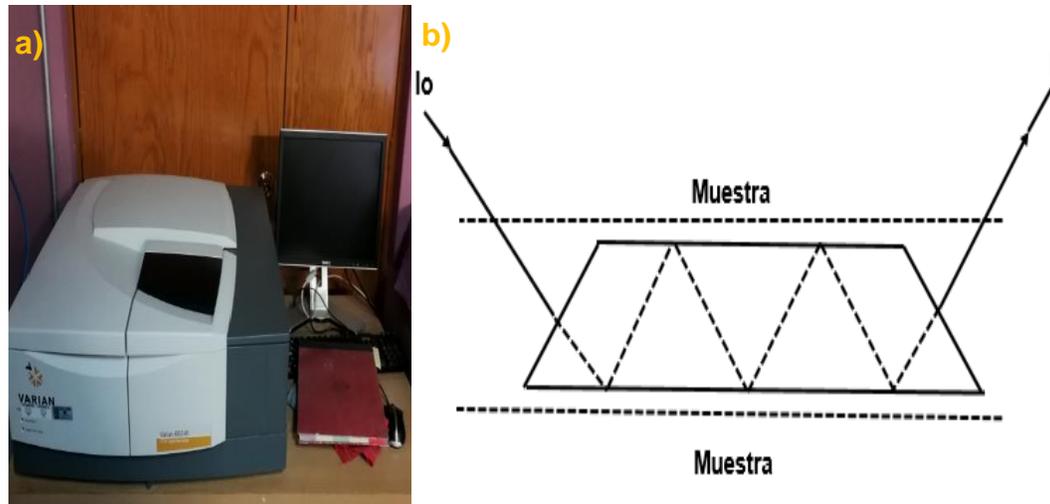


Figura 3.10 a) Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier laboratorio (CIICAP-UAEM), b) La configuración típica de trayectoria del haz para recoger u

n espectro FTIR utilizando un elemento de reflectancia total atenuado: (I_0) es el haz infrarrojo incidente. I es el haz de salida adaptado. (Cox, 1992)
Los materiales sólidos generalmente presentan demasiada absorción como para permitir la transmisión directa de la radiación infrarroja. Sólo en algunos casos se pueden lograr películas muy delgadas del material que permitan, sin mezclarlo con otros, obtener un espectro por transmisión.

En los sólidos en forma de polvos, además del problema de absorción se presenta otro: gran parte de la radiación permitida es dispersada. Como la dispersión es proporcional a la diferencia entre los índices de refracción, se obtiene alguna mejoría poniendo sólido finalmente pulverizado en un medio líquido cuyo índice de refracción coincida con el de la sustancia (Schrader, 1995).

El equipo IR de transformada de Fourier utilizado es el modelo Cary 660 que consiste esencialmente de tres componentes: dos fuentes de luz que cubren el rango 4500-400 cm^{-1} , un interferómetro Michelson y un detector Hg-Cd-Te.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Óxido de Europio (Eu_2O_3).

4.1.1 Difracción de rayos-x (XRD)

Se llevaron a cabo estudios de XRD para poder determinar la estructura cristalina. En la figura 4.1 se muestran los difractogramas de la muestra de óxido de europio antes y después del calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas.

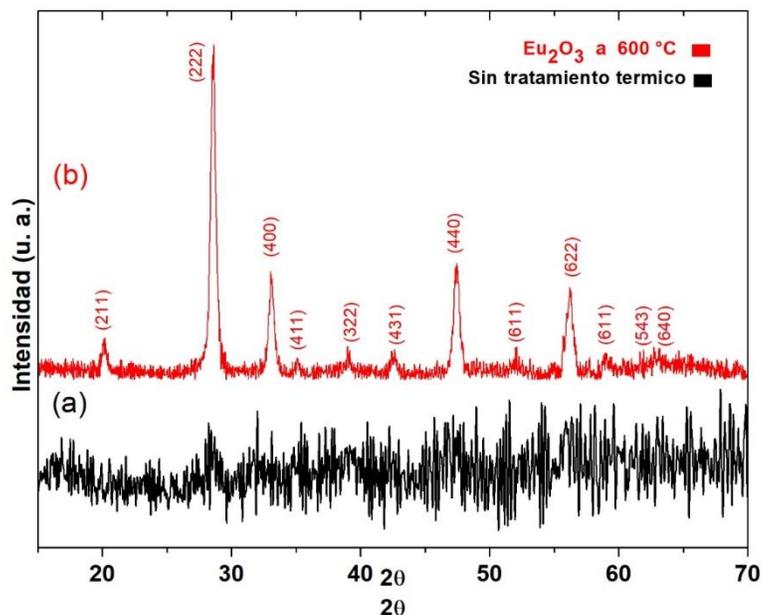


Figura 4.1 Difractograma de óxido de europio a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico.

En el caso de la muestra sin tratamiento térmico a) no se identificaron ni estructura cristalina ni picos definidos debido a que todavía se trata de una estructura amorfa, para la muestra calcinada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas se identificaron los picos, planos de difracción, parámetro de red y estructura cristalina.

Se identificaron mediante los picos de difracción a $2\theta = 20.00^\circ, 28.30^\circ, 32.80^\circ, 35.07^\circ, 38.97^\circ, 42.42^\circ, 47.3^\circ, 52.02^\circ, 57.57^\circ, 59.07^\circ, 63.12^\circ, \text{ y } 67.97^\circ$, que corresponden a los planos cristalinos identificados por los índices de Miller: (211), (222), (400), (411), (322), (431), (440), (611), (622), (611), (543) y (640), respectivamente se determinó que la muestra calcinada posee una estructura cúbica simple con un parámetro de red de 10.868 \AA y un tamaño de grano cristalino de $397 \text{ \AA} = 39.7 \text{ nm}$. El tamaño de grano se calculó con la ecuación de Scherrer (Toney, 1992).

Ec. 4.1

$$t = \frac{k \lambda}{B \cos \theta}$$

Tabla 4.1 Información Básica para cálculo tamaño de grano.

K	Factor de forma = 1
λ	1.54 \AA
B	$0.2369^\circ = 0.004 \text{ Rad}$
2θ	$14.35^\circ = 0.251 \text{ Rad}$

Sustituyendo los datos obtenemos el siguiente resultado:

$$t = \frac{(1) (1.54)}{(0.004) \cos(0.251)} = 397 \text{ \AA} \quad \text{Ec. 4.2}$$

Lo anterior es coherente con el valor reportado en la tarjeta estándar (JCPDS No. 34-0392). Cabe mencionar que no se observaron picos de impurezas, lo que indica que los productos preparados con este método son puros en términos de estructura química. La ec. 4.2 es el resultado del tamaño del grano cristalino del plano de difracción más intenso (222).

4.1.2 Dispersión dinámica de luz (DLS)

La dispersión de luz dinámica se utiliza con frecuencia para la caracterización de partículas esféricas en suspensión, en este caso se utilizó DLS para determinar el tamaño de aglomerados de nanopartículas de óxido de europio en suspensión

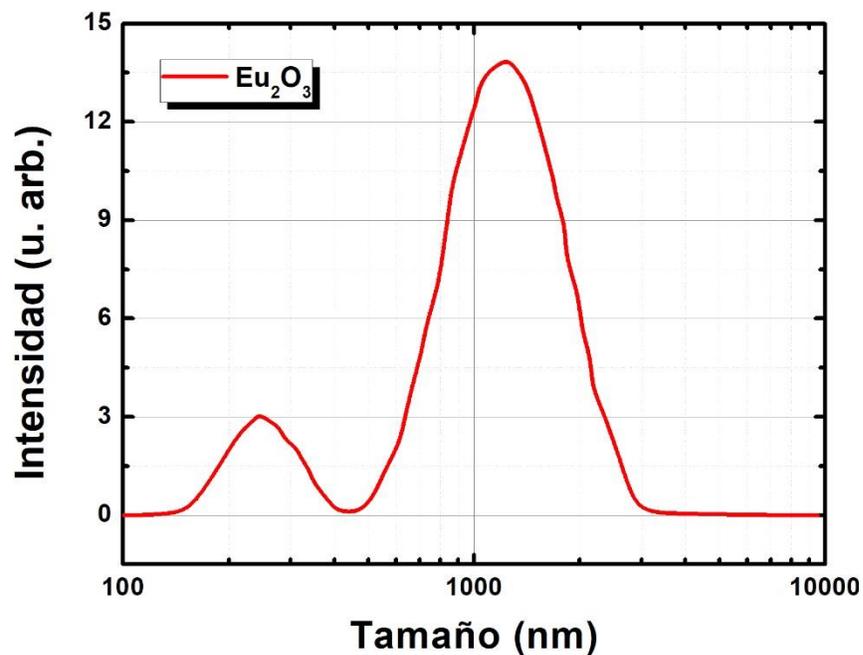


Figura 4.2 Espectro DLS de nanopartículas de óxido de europio en solución acuosa.

En la figura 4.2 se observa, el tamaño y distribución del Eu_2O_3 en suspensión acuosa, del pico 1 se identifican tamaños aproximados de 253.7 nm y del pico 2 que la mayor dispersión de tamaño de partículas está en el rango de 1292 nm, debido a la influencia del agua al mezclarlo con los polvos pudo haber influido en cualquier variable como por ejemplo en el tamaño de las nanopartículas por lo cual se corrobora con las micrografías SEM que se presentan en la siguiente sección.

4.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para saber la morfología de la muestra de óxido de europio (Eu_2O_3), y comparar el tamaño de partículas tanto en solución acuosa como en polvos, la siguiente figura muestra micrografías antes y después del tratamiento térmico sobre el (Eu_2O_3).

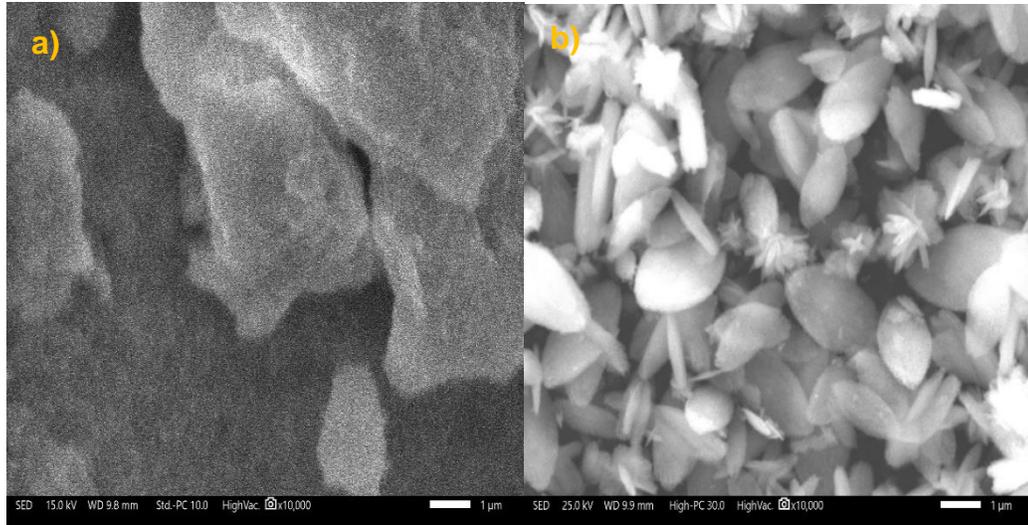


Figura 4.3 Micrografías SEM de óxido de europio. a) sin calcinar y b) calcinado a 600 °C por 6 horas.

Las figuras 4.3 a) muestra la síntesis de óxido de europio sin calcinar se puede observar una como las nanopartículas formadas y b) muestra la morfología de la síntesis de óxido de europio calcinado a 600 °C. Se puede observar en la imagen que tiene una forma elíptica, esto probablemente se debe al utilizar hidróxido de sodio (NaOH), como también lo reporto (Wakefield, *et al.*, 1999), para impedir la aglomeración dentro de la reacción ya que es de suma importancia controlar el tamaño de las nanopartículas para poder utilizarlas con un matriz de silicio poroso. Como se puede observar se obtuvieron rangos de tamaños de partículas de 1043 a 1713 nm. Éstos comparados con los resultados DLS son congruentes con el segundo grupo de tamaños promedios de partículas, 1292 nm (DLS).

También se identificaron clústeres dentro de las hojas elípticas de las nanopartículas esto podría deberse a la concentración de hidróxido de sodio

debido que se utiliza como precursor en la síntesis de nanopartícula de óxido de europio.

4.1.4 Espectro EDS y composición

En la figura. 4.4 se observa un espectro de la dispersión de energía de rayos-x (EDS) donde se observa la presencia del oxígeno y europio.

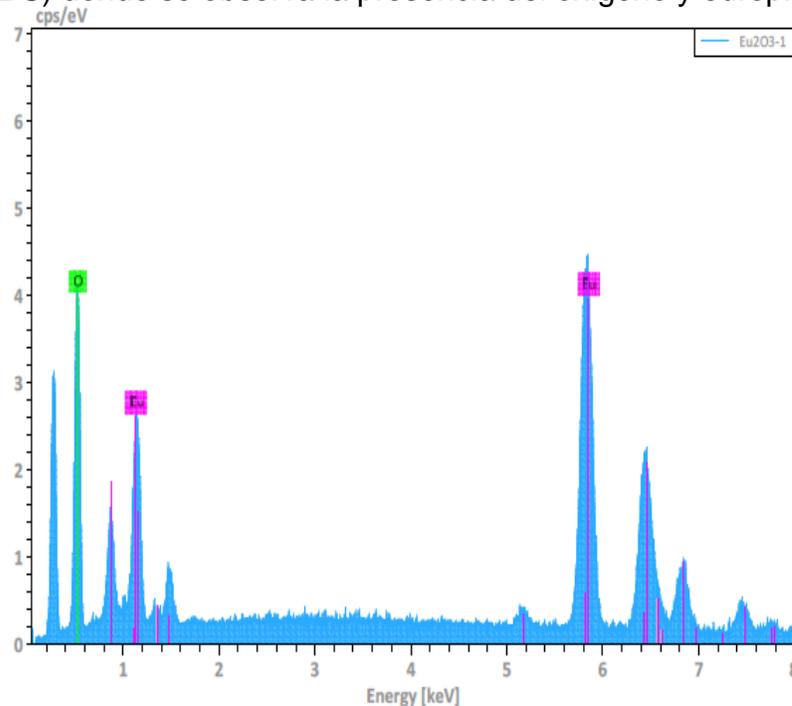


Figura 4.4 Espectro EDS de la muestra de óxido de europio calcinado a 600°C por 6 horas.

Espectro EDS de la muestra de óxido de europio calcinado a 600°C por 6 horas, se observan los elementos presentes, con una composición atómica aproximada de 80 % oxígeno y 20 % europio, lo cual sugiere una estequiometría muy cercana al Eu_2O_3 , los de más picos provienen de la cinta de carbono y del portamuestra de aluminio donde se colocó el polvo cristalino.

En la tabla 4.2 se observa el porcentaje en peso y porcentaje atómico de los respectivos elementos presentes en el material.

Tabla 4.2 Composición de la muestra de óxido de europio.

Elemento	Wt (%)	At (%)
Oxígeno	28.96	79.48
Europio	71.04	20.52
Total	100.00	100.00

4.1.5 Espectrometría Infrarrojo por transformada de Fourier

En la figura 4.5 se muestra un espectro del análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

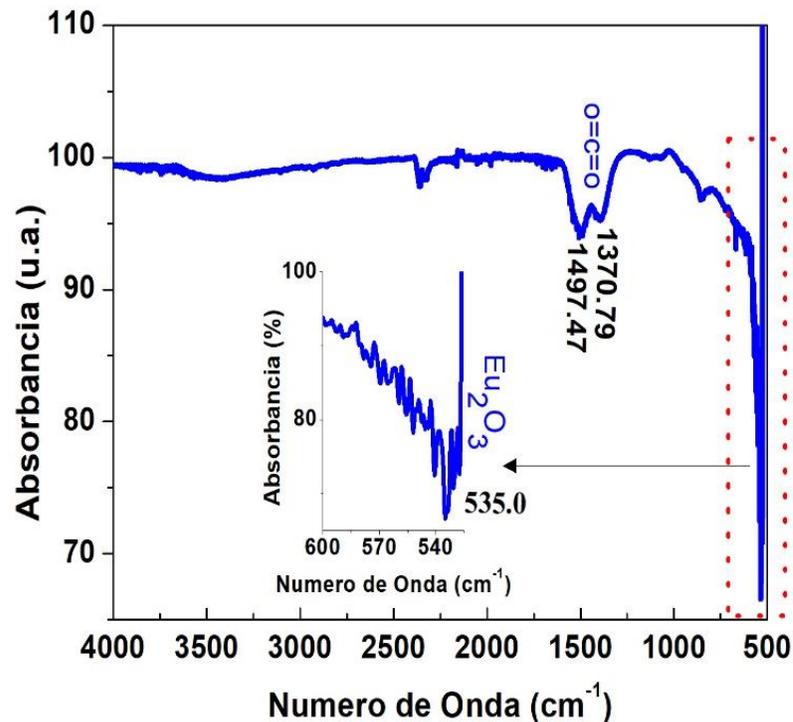


Figura 4.5 Espectro (FTIR) de la muestra de óxido de europio (Eu₂O₃) calcinado a 600°C.

Se identifica la formación de dióxido de carbono CO₂ con una atribución asimétrica de 1497.47 y 1370.79 cm⁻¹, este elemento orgánico se presenta por la calcinación a 600 °C debido a que fue llevado a cabo sin atmosfera controlada. Esta atribución simétrica del dióxido de carbono fue estudiada por (Pakhare & Spivey, 2014). Respecto al pico de absorción del óxido de

europio se logró identificar a un número de onda de 535 cm^{-1} , debido al estiramiento asimétrico del enlace Eu-O. De igual manera como reportan algunos autores (Cheng et al., 2011) que obtuvieron absorción de óxido de europio con numero de onda a 535 y 478 cm^{-1} .

4.1.6 Espectrofotometría en UV/VIS

Se llevaron a cabo estudios de espectrofotometría UV-Vis sobre la muestra de óxido de europio en solución acuosa. En la fig. 4.6 se presenta el

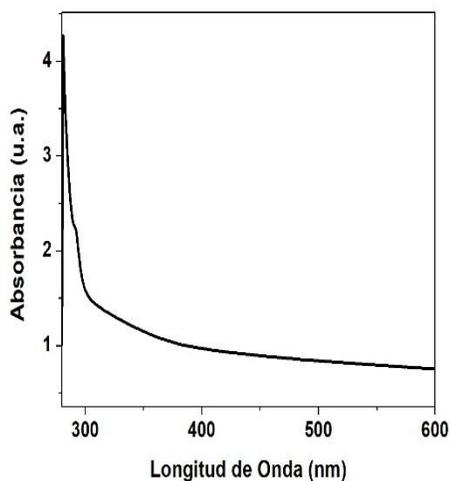


Figura 4.6 Espectro UV-Vis de la absorbancia en función de longitud de onda del compuesto Eu_2O_3 .

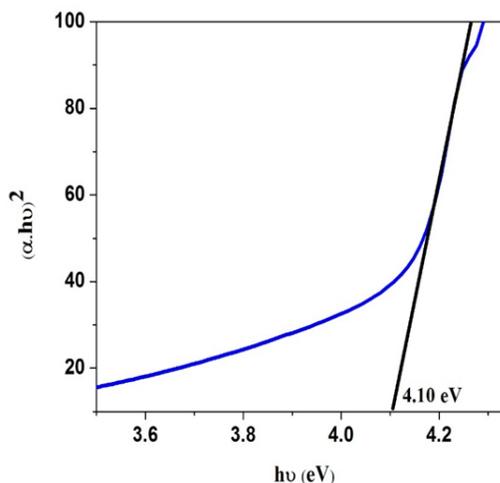


Figura 4.7 Representación de Tauc energía vs $(\alpha h\nu)^2$ de compuesto de Eu_2O_3 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

espectro de absorbancia y para la muestra de óxido de europio calcinada a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, En la fig. 4.7 se calculó la brecha de energía del óxido de europio con la ecuación de Tauc (Calglar & Yakuphanoglu, 2007).

El valor de γ puede cambiar si el band gap es directo el valor será $\gamma=1/2$ y si el band gap es indirecto será $\gamma=2$. En este caso se utilizamos un band gap indirecto por la naturaleza de nuestro material al ser un aislante debido a la brecha de energía de óxido de europio con valor de 4.10 eV . Algunos autores reportan la brecha de energía del Eu_2O_3 $4.2, 4.3, 4.5 \text{ eV}$ (Chaudhary & Umar, 2016).

4.1.7 Fotoluminiscencia (PL)

Debido a sus excepcionales propiedades luminiscentes, las emisiones de luz de este elemento dependen fuertemente de los estados de oxidación (II y III) en los que se encuentran el ión europeo y sus emisiones pueden ser tanto policromáticas de banda ancha que puede variar en la percepción de colores desde el azul hasta el rojo-naranja (en el caso de Eu^{2+}) (Cheng *et al.*, 2011); y el rojo (en el caso de Eu^{3+}) (Cheng *et al.*, 2011), respectivamente.

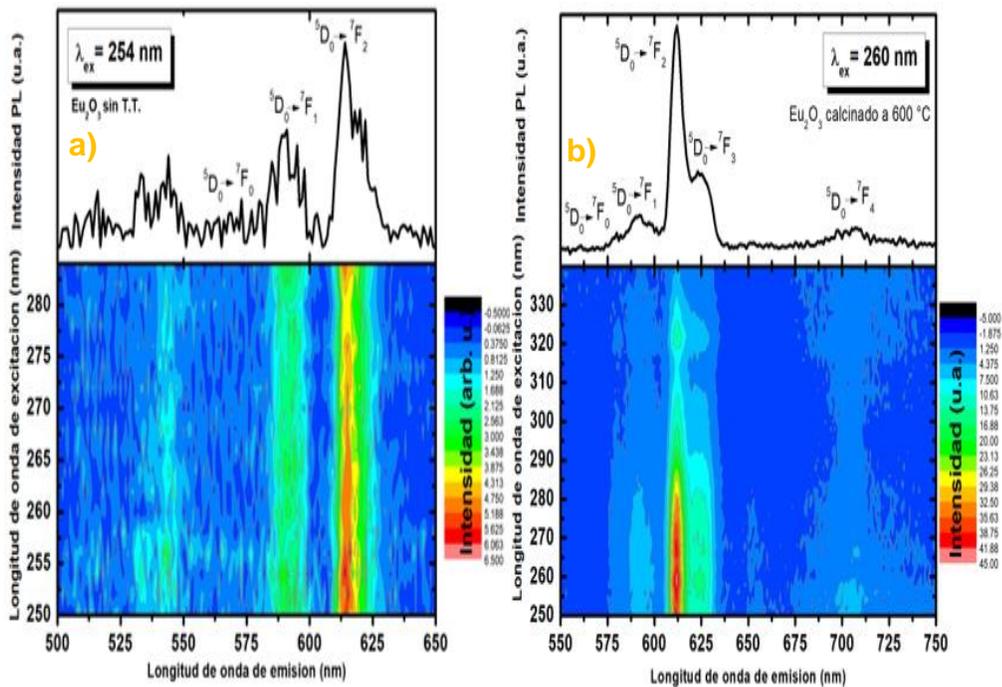


Figura 4.8 Imágenes en 3D de un espectro PL, a) muestra Eu_2O_3 sin calcinar y b) Eu_2O_3 calcinado a 600°C por 6 hrs.

En la figura. 4.8 a) se muestra un espectro en 3D, donde el eje vertical se tiene todas las posibles excitaciones y el eje horizontal son todas las posibles emisiones que puede tener el material, de esta interpretación se puede determinar que la excitación óptima fue de 254 nm para este material. Se observaron en el espectro ruidos debido a que no se realizó un tratamiento térmico, pero se puede observar que la intensidad de la emisión es baja, ya que es la muestra a la que no se realizó un tratamiento térmico,

sin embargo, se pueden observar que los picos de emisión provienen de la emisión característica del Eu en estado de oxidación III correspondiente a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ donde ($J= 0, 1, 2, 3, 4, 5\dots$), en este caso se identificaron los primeros 3 picos.

Entre estos picos de emisión la transición de $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ es el pico predominante tal y como se observa en la figura 4.8 a), que es de 612 nm, (rojo), siendo el pico más alto que se puede identificar en la gráfica, una transición hipersensible forzada del dipolo eléctrico. (Fan *et al.*, 2008). El espectro de emisión con el pico más alto a 612 nm indica que se formó la fase, la cual estaría con concordancia con la obtenido en la sección anterior con el equipo XRD.

En la figura 4.8 b), se muestra el espectro 3D de la muestra después del tratamiento térmico a 600 °C por 6 horas, de la misma manera se hicieron barridos en el eje x para toda las posibles excitaciones y el eje y para las posibles emisiones, y se puede determinar que la excitación óptima es de 260 nm, donde de igual manera se obtiene el pico más alto de emisión a 612 nm, sin embargo después del tratamiento térmico se identificaron los 5 picos muy definidos de emisión. También se ha reportado que las especies de hidroxilos absorbidas por nanopartículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ muestran una baja luminiscencia, debido a que se requiere un numero bajo de fotones (Louis *et al.*, 2003). También otros autores consideran que la vibración de alta frecuencia de las especies de hidroxilos adsorbidos podría disminuir la luminiscencia (Schmechel *et al.*, 2001).

4.2 de Óxido de Neodimio (Nd_2O_3)

4.2.1 Difracción de rayos-x (XRD)

Las naopartículas de óxido de neodimio fueron calcinadas a 600°C por 6 horas y analizadas por difracción de rayos X, de donde se identificaron su fase cristalina, picos, planos y parámetro de red que corresponde al Nd_2O_3 y

estar seguro que la sustancia que estamos estudiando no tenga impureza de algunos otros elementos.

En la siguiente figura 4.9 se observa el Difractograma de óxido de neodimio, donde se pudieron identificar 7 picos las cuales corresponde con los siguientes planos.

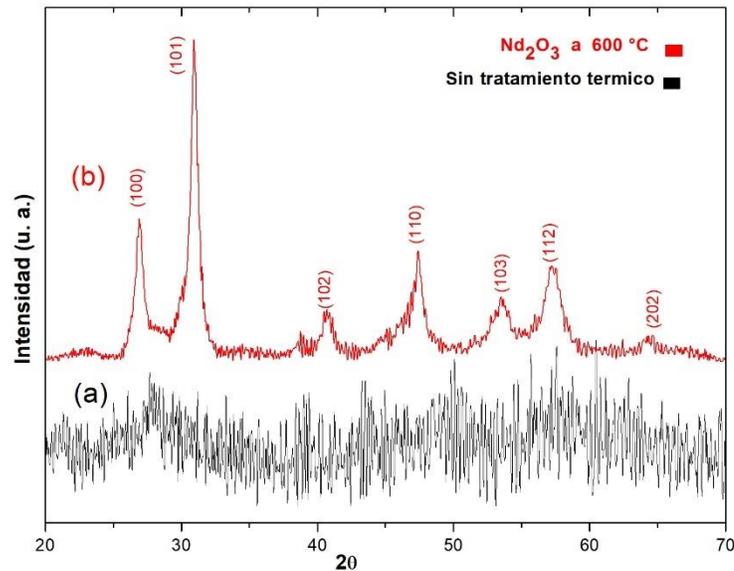


Figura 4.9 Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de óxido de neodimio a) sin calcinar b) calcinado a 600 °C por 6 horas.

Los picos difractados se observan a $2\theta = 26.90^\circ, 30.83^\circ, 40.61^\circ, 47.42^\circ, 53.67^\circ, 57.27^\circ$ y 64.35° que corresponden con los planos señalados, permitiendo determinar que es una estructura hexagonal con tarjeta de identificación (JCPDS: 00-041-1089) y parámetros de red $a_0 = 3.8297 \text{ \AA}$ y $c = 5.9987$

4.2.2 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

Para saber el tamaño de aglomerados de nanopartículas de óxido de Neodimio en solución acuosa se disolvió 5 ml de agua destilada y se llevaron acabos estudios de DLS y los resultados del análisis fueron los siguientes donde solo se observar un pico en la figura 4.10.

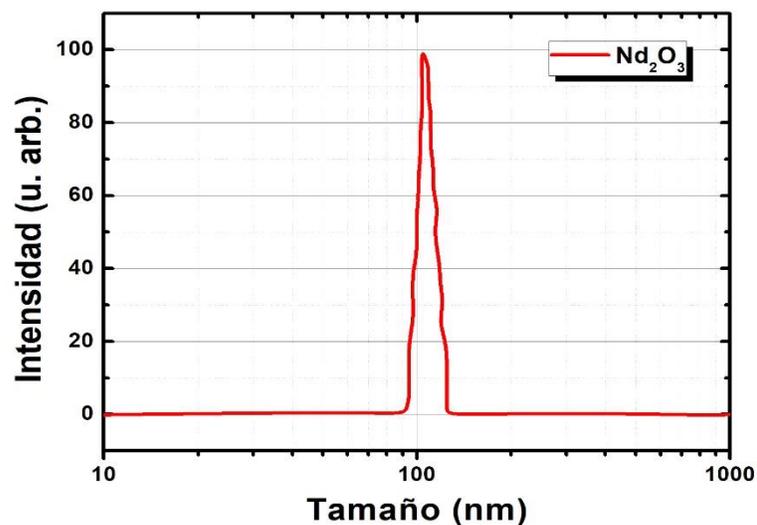


Figura 4.10 Espectro DLS, tamaño de partículas de óxido de neodimio en solución acuosa.

Como se puede observar en la gráfica anterior se obtuvo el tamaño de nanopartícula de hidróxido de neodimio, en solución acuosa obteniendo tamaños de nanopartículas de 105.7 nm. Esto se realizó con el objetivo de comparar el tamaño de partícula en solución acuosa y en polvo. La siguiente sección se caracterizó con el equipo SEM y se midió el tamaño de partícula para poder comparar en los dos casos debido que es muy importante controlar el tamaño de nanopartículas para posibles aplicaciones biomédicas.

Entre más pequeña sea la partícula mejor se comportará en un matriz de silicio poroso y de esta manera poder utilizar como vehículo en el campo de la biomédica. (Llinàs & Sanchez, 2014).

4.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido para determinar la morfología de la muestra de óxido de neodimio, como se ve en la siguiente figura a diferentes magnificaciones.

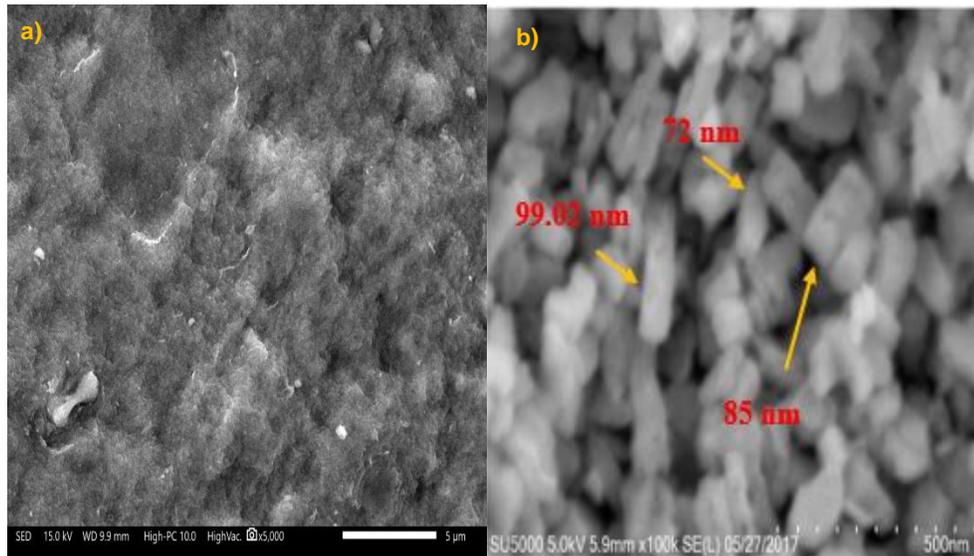


Figura 4.11 Micrografía SEM antes y después de la calcinación con magnificación de a) x5000k y b) x100k.

En la figura 4.11 se realizaron escaneos a diferentes magnificaciones cómo se puede observar el a) es antes del recocido y b) las nanoparticulas de óxido den neodimio, calcinadas a 600°C por 6 horas, una de las observaciones más notorias es la morfología que tiene como tal en forma de barras.

El análisis de tamaño y textura superficial de la muestra de óxido de neodimio por SEM obtenidas a 600°C por 6 horas se observan por partículas irregulares con aglomerados rectangulares y una distribución de tamaño promedio de 85.34 nm.

Comparando con los resultados (DLS) de la sección anterior en soluciones acuosas las partículas son más grandes.

4.2.4 EDS y composición.

Tabla 4.3 Composición de la muestra de óxido de neodimio.

Elemento	Wt (%)	At (%)
Oxígeno	28.68	78.38
Neodimio	71.32	21.62
Total	100.00	100

En la tabla 4.3 se presentan el porcentaje en peso y porcentaje atómico de los elementos presentes en el material, se observa con una composición atómica aproximada de $\approx 80\%$ oxígeno y $\approx 20\%$ neodimio, lo cual sugiere una estequiometría muy cercana al Nd_2O_3 , de igual manera los demás picos provienen de la cinta de carbono y del portamuestra de aluminio donde se colocó el polvo cristalino. Por otra parte, el resultado del espectro (EDS), de la síntesis de nanopartículas de óxido de neodimio se presenta en la figura 4.12.

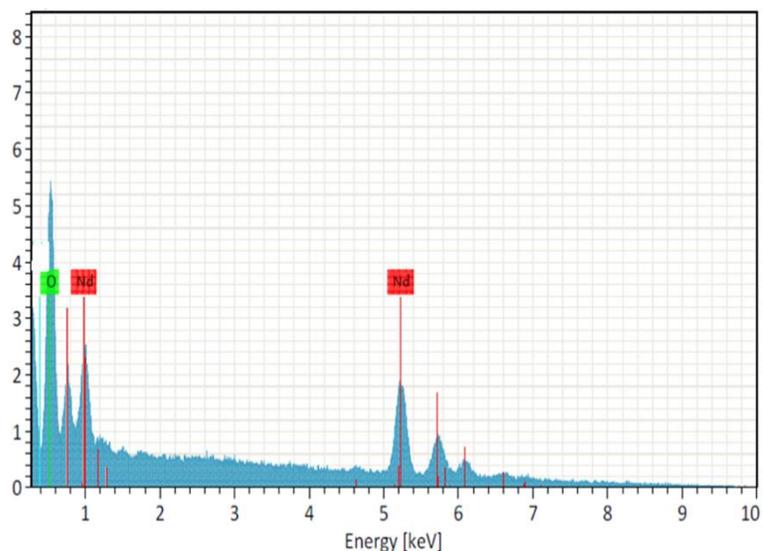


Figura 4.12 EDS de la muestra de óxido de neodimio.

El pico alrededor de 1 y 5.2 KeV corresponde a la energía de enlace del neodimio, y a 0.9 KeV pertenece al oxígeno. En las próximas secciones se

se estudiaron las dos síntesis tanto como el óxido de europio (Eu_2O_3) y el óxido de neodimio (Nd_2O_3) dopados con silicio poroso y sus respectivas caracterizaciones, con el objetivo de crear nuevos materiales manométricos y poderlo utilizar en el campo de la nanotecnología o en biomédicas, teniendo en cuenta que las propiedades del neodimio y europio son muy interesantes porque son altamente fotoluminescentes. (Cheng *et al.*, 2011).

4.3 Óxido de Europio dopado con silicio poroso

Se estudió la muestra de óxido de europio dopado con silicio poroso calcinadas a 600°C por 6 horas y analizadas por difracción de rayos X utilizando un difractómetro Bruker D8.

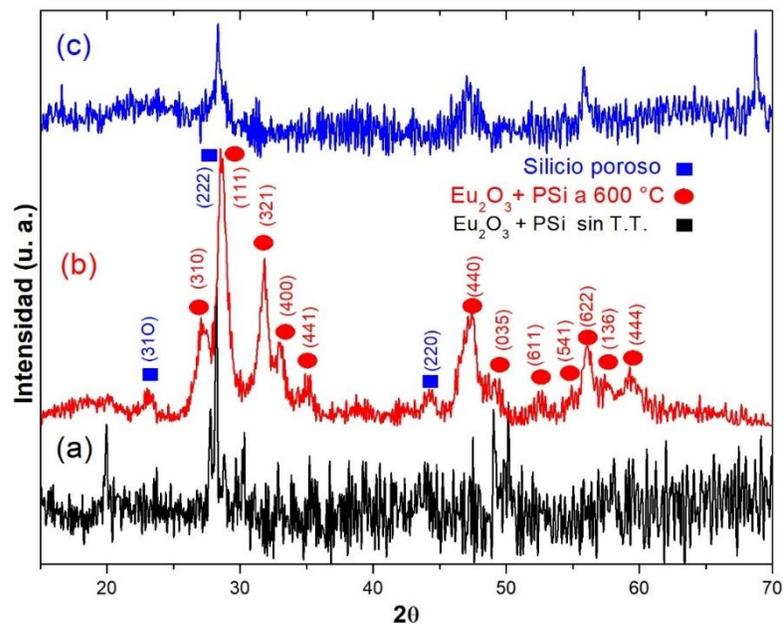


Figura 4.13 Difractograma de óxido de Europio con silicio poroso calcinado a 600°C .

En la fig. 4.13 para a) se observa el difractograma del óxido de europio con silicio poroso sin tratamiento térmico, el b) óxido de europio con silicio poroso con tratamiento térmico con un patrón de difracción y tarjeta de identificación para el (Eu_2O_3) es (JCPDS No. 00-033-0392), que confirma presencia del óxido de europio y para el silicio es (JCPDS No. 00-01089-9055), y el c) es el silicio poroso.

Se obtuvo un tamaño de cristalito para el óxido de europio de 190.8 Å. Para el Silicio Poroso se obtuvo un parámetro de red de $a= 6.6 \text{ Å}$ y $c= 4.04 \text{ Å}$ y el volumen de la celda fue de 152.41 Å^3 . Como también se calcularon los datos de parámetro de red, distancia interplanar y tamaño de cristal con las ecuaciones 4.1 y 4.2.

4.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Se puede observar que al dopar el óxido de europio con silicio poroso se tiene poca influencia en la morfología de los aglomerados obtenidos, esto quiere decir que no afecta a la morfología del óxido de europio durante su formación y durante la calcinación. Cabe recalcar que la concentración de nanopartículas de silicio poroso en suspensión no afecta la morfología del óxido de europio, esto se puede observar con claridad que las nanopartículas siguen teniendo la misma forma.

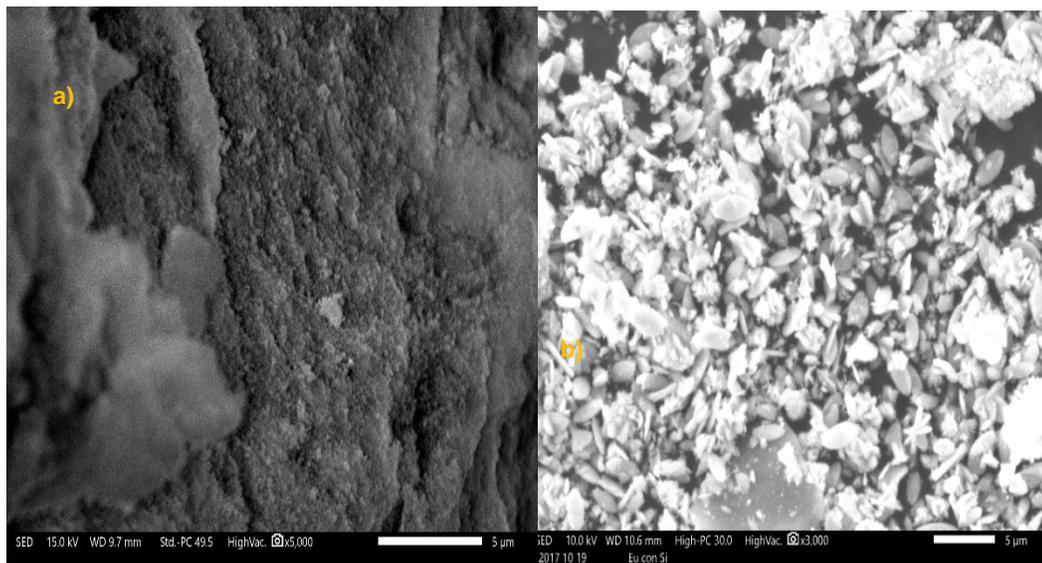


Figura 4.14 Micrografías SEM a diferentes magnificaciones a) x4.000 k y b) x3.000 k.

En la imagen 4.14 a) se puede observar la síntesis antes de la calcinación del europio con silicio poroso en la imagen b) se tiene una magnificación de x3.000k por lo que se logra observar más cerca la morfología de los óxidos de europio donde algunas partículas de silicio poroso están incrustadas

alrededor de la hoja de óxido de europio tal y como se observa en las imágenes.

La incorporación del silicio poroso en el óxido de europio al parecer no tuvo mucha influencia refiriéndose en términos de morfología al observar la misma forma geométrica del óxido de europio esto podría ser por factores externos que aún son desconocidos, siendo la primera vez que se reportan estos resultados.

4.3.2 EDS, Composición y Mapeo

Para identificar los elementos presentes en la muestra de óxido de europio con silicio poroso se realizó un análisis EDS. En la figura 4.15 se observan los picos de cada elemento presente. En el espectro (EDS) se observa 4 elementos de los cuales el carbono y el oxígeno provienen de la calcinación

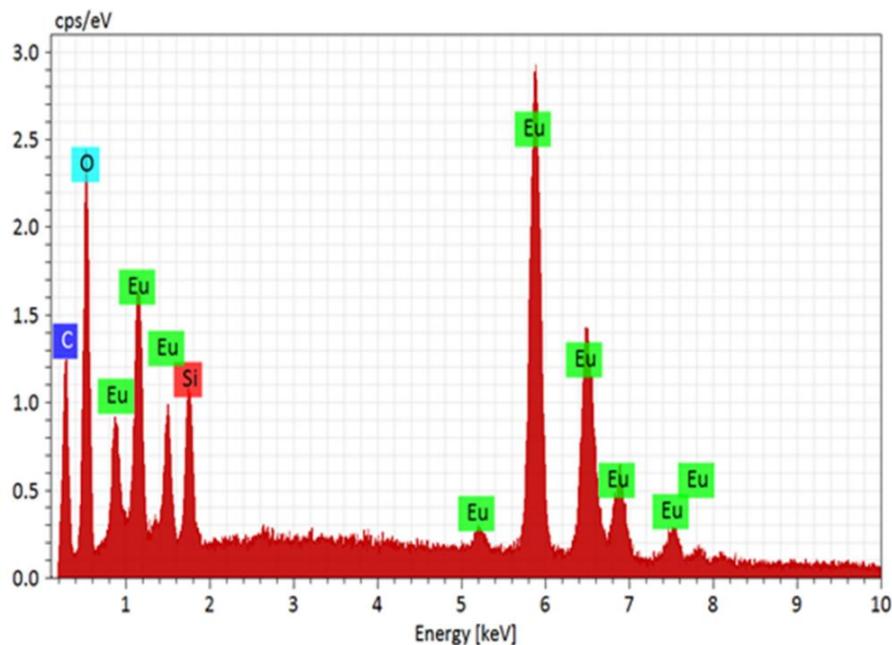


Figura 4.15 Espectro EDS de la muestra óxido de europio con silicio poroso calcinada a 600°C por 6 horas.

a 600°C debido a que no se realizó en atmosfera controlada, el silicio y el europio eran de esperarse su presencia en el espectro y el carbono se debe a la preparación de la muestra al utilizar cinta de carbono, la siguiente tabla 4.4 muestra la composición porcentual (%) de cada elemento presente en la muestra.

Tabla 4.4 Composición de la síntesis de óxido de europio con silicio poroso.

Elemento	Wt (%)	At (%)
Oxigeno	36.56	82.96
Silicio	1.76	2.31
Europio	61.65	14.73
Total	100.00	100.00

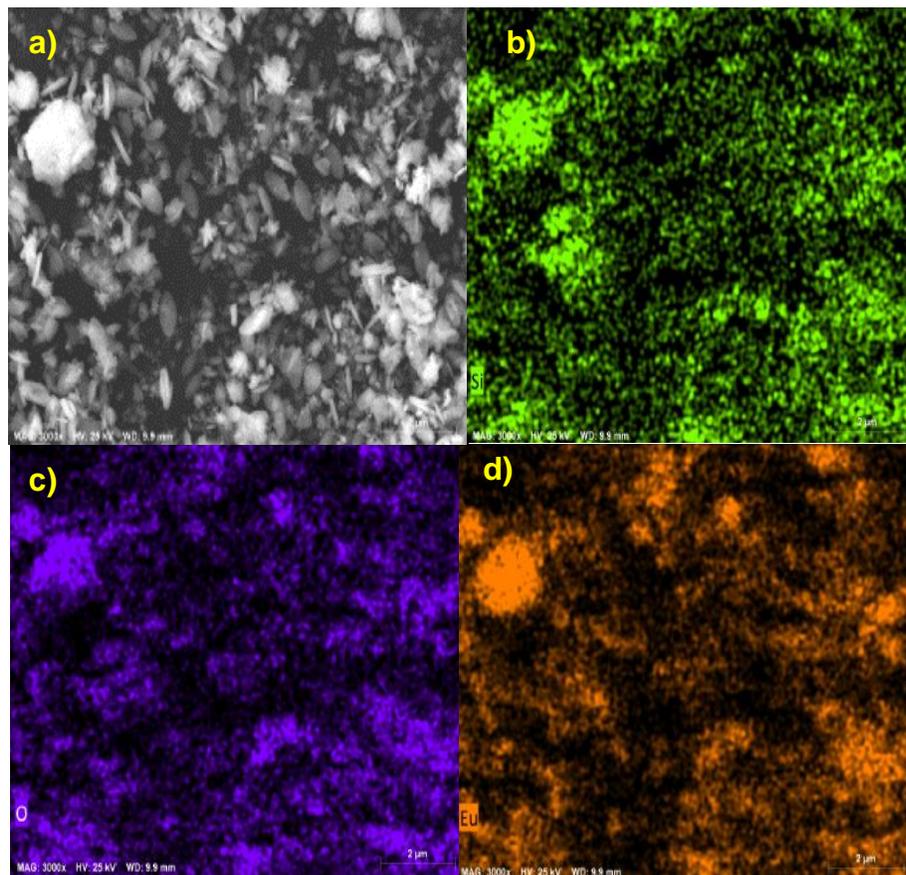


Figura 4.16 Mapeo elemental realizado a la muestra de óxido de europio con silicio poroso. Los colores indican el lugar y nivel de concentración de algún determinado elemento.

La imagen 4.16 es un mapeo elemental de la síntesis de óxido de europio con silicio poroso calcinado a 600°C por 6 horas, haciendo énfasis en tres elementos presentes en la muestra. El inciso a) es la región de la muestra sobre la cual se realizó el mapeo con una magnificación de x3.000k, el b) corresponde al silicio en color verde se observa esparcido en toda la muestra tal y como se observa en la figura, el c) oxígeno en color azul está concentrado en toda la superficie esto se debe al formar óxido de europio de la cual proviene dicho elemento, d) el europio se puede observar en toda la superficie concentrado de color naranja.

El silicio y el europio están concentrado en toda la muestra es debido a que el procedimiento fue por solución acuosa por una simple impregnación dejándolo reposar 24 horas, esto podría justificar por qué se encuentra en toda la superficie los dos elementos.

4.3.3 Fotoluminiscencia (PL)

La caracterización del óxido de europio con silicio poroso fueron prometedoras ya que la transición del europio (Eu^{+3}) fue afectada desplazando dos picos, esto nos da entender de cómo algunos autores han reportado la fotoluminiscencia dopado con silicio poros a diferentes temperatura y concentraciones.

En la gráfica 4.17 se puede observar que el silicio poroso siendo altamente fotoluminiscente debido a que da una señal a 612 nm, un estudio realizado por (Sokolov, *et al.*, 2014) estudiaron el Eu^{3+} e Yb^{+3} en un matraz de silicio poroso y su fotoluminiscencia para el Eu^{3+} fue en un rango de 500 nm a 720.

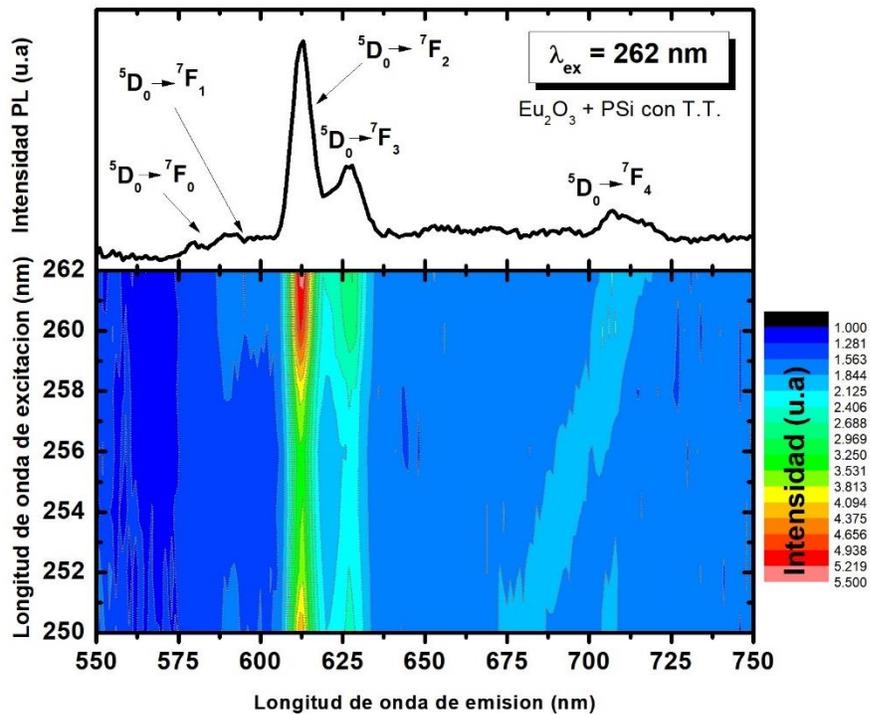


Figura 4.17 Grafica en 3D de una muestra de óxido europio con silicio poroso calcinado a 600 °C.

Como se puede observar es una representación gráfica en 3D donde los ejes verticales son las posibles excitaciones de la muestra y en el eje horizontal son todas las posibles emisiones de la muestra, esto para saber la excitación óptima del material. La excitación óptima fue de 262 nm donde se observa una mayor emisión a 613 nm en el material.

como también se observan dos picos de Eu³⁺ a 612 nm, claramente el silicio poros al doparlo con el óxido de europio modificado tanto en estructura y el campo cristalino del óxido de europio (Cheng *et al.*, 2011).

Cabe mencionar que la luminiscencia del Eu³⁺ a 612 nm pertenece a la transición ⁵D₀ → ⁷F₂, como ya ha sido estudiado anteriormente por otros autores, el pico más pequeño que esta junto con el de 612 nm como ya se avía mencionado el silicio poroso modifco la transición del ion europio tal y como se observa en la figura 4.17.

4.4 Óxido de Neodimio dopado con Silicio Poroso

4.4.1 Rayos X (XRD)

En la figura 4.18 se observa a) la fase amorfa sin calcinar el b) la fase cristalina de la muestra Nd_2O_3 calcinada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ e identificada por XRD. Los picos difractados se observan corresponden con los planos señalados, permitiendo determinar que es una estructura hexagonal con tarjeta de identificación (JCPDS: 00-041-1089) y parámetros de red $a_0 = 3.8297\text{ \AA}$ y $c = 5.9987\text{ \AA}$. calculadas con las ecuaciones 4.1 y 4.2. Para el Silicio su tarjeta de identificación (JCPDS: 00-01089-9055), teniendo correspondencia con los planos señalados para cada elemento presente y con una estructura ortorrómbica, parámetro de red $a_0 = 8.757\text{ \AA}$, $b = 5.036\text{ \AA}$ y $c = 8.237\text{ \AA}$ y volumen de la celda 363.25 \AA^3 , como también se observó que para el neodimio no hubo cambio en la estructura dopado y sin dopar con el silicio poroso y c) silicio poroso.

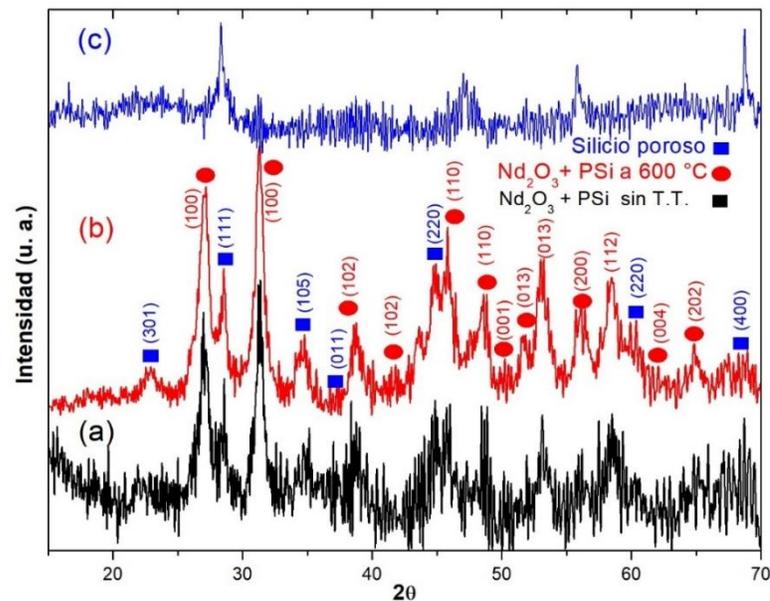


Figura 4.18 Difractograma de óxido de neodimio con silicio poroso calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.

4.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

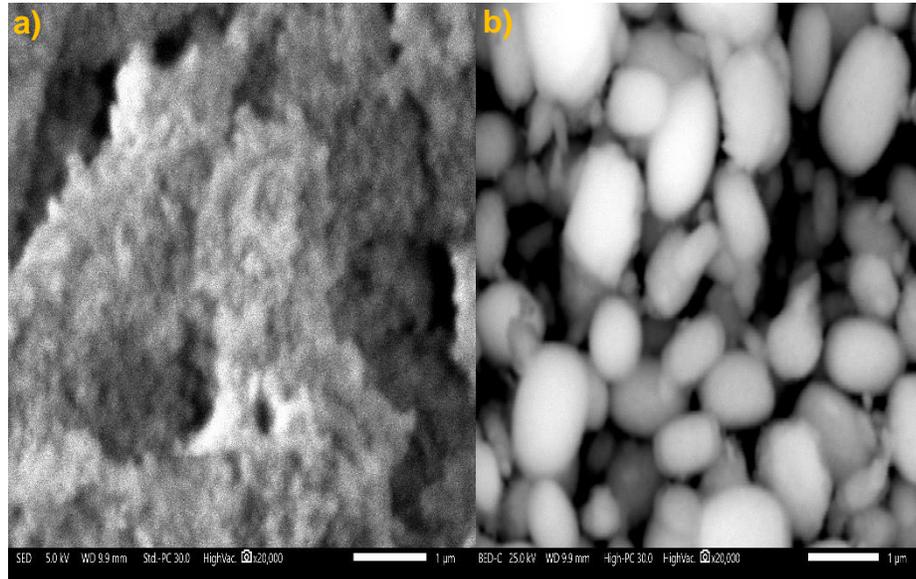


Figura 4.19 Micrografías SEM de la muestra de óxido de neodimio con Silicio Poroso con magnificación sin calcinar a) x20.000 k y b) x20.000 k calcinado a 600 °C por 2 hrs.

La fig. 4.19 a) síntesis de óxido de neodimio sin calcinar y b) calcinado muestra el análisis y tamaños de textura superficial de la muestra de óxido de neodimio con silicio poroso por SEM, podemos decir que el tratamiento reducido a 600° C, se caracterizaron por partículas esféricas y observamos un cambio de morfología muy notorio, al doparlo con el Silicio Poroso el cambio de morfología paso de ser en forma de barras a esférica.

El cambio de morfología se debe a la concentración del silicio poroso al ser dopado con las nanopartículas de óxido de neodimio, en la sección anterior se puede observar las nanopartículas sin el silicio poroso donde su morfología se encuentra en formas de barras. Esto es una de las observaciones muy interesantes porque se puede variar concentraciones de silicio poroso para poder manipular el tamaño de partículas.

Cabe mencionar que la estructura y el campo cristalino tanto como el óxido de neodimio sin y con silicio poroso conservan los mismos valores, como en parámetro de red y volumen de la celda.

4.4.3 EDS, Composición y Mapeo

Se realizó un análisis cuantitativo y cualitativo en la muestra de óxido de neodimio con silicio para identificar los elementos presentes en la muestra.

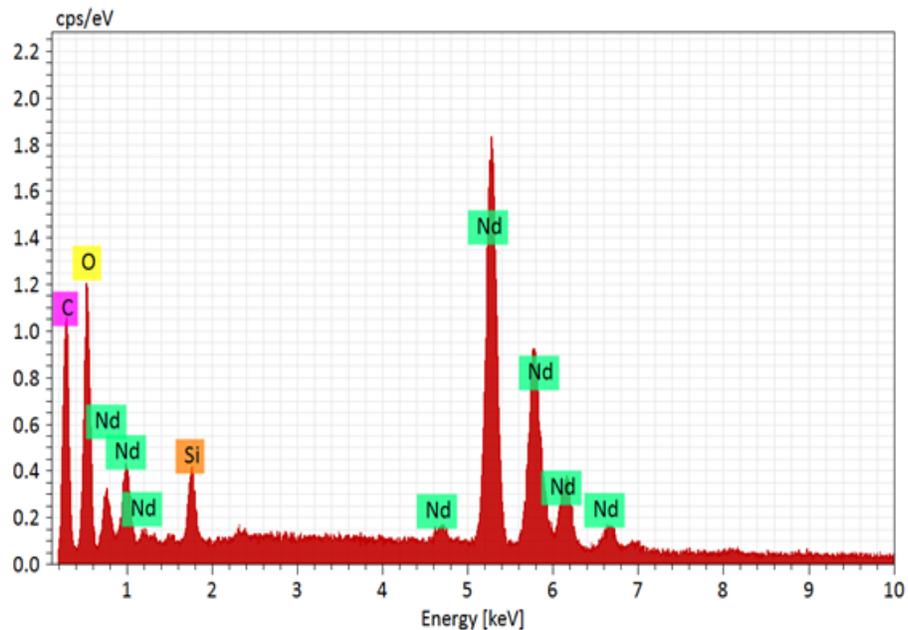


Figura 4.20 Espectro EDS de la muestra Nd_2O_3 con Silicio Poroso calcinado a 600°C por 6 horas.

También se muestra una tabla de composición porcentual.

La figura 4.20 es un espectro que proviene de la barra de haz de luz de electrones en toda la superficie de las imágenes de micrografías la presencia del carbono y el oxígeno proviene de la calcinación a 600°C . La siguiente tabla muestra la composición porcentual (%) de cada elemento presente en la muestra.

Tabla 4.5 Composición de óxido de neodimio con silicio poroso.

Elemento	Wt (%)	At (%)
Oxígeno	41.60	83.98
Silicio	3.18	3.66
Neodimio	55.22	12.36
Total	100.00	100.00

Se realizó un mapeo de la muestra de óxido de neodimio con silicio poroso para saber la concentración de los elementos de la muestra presentes.

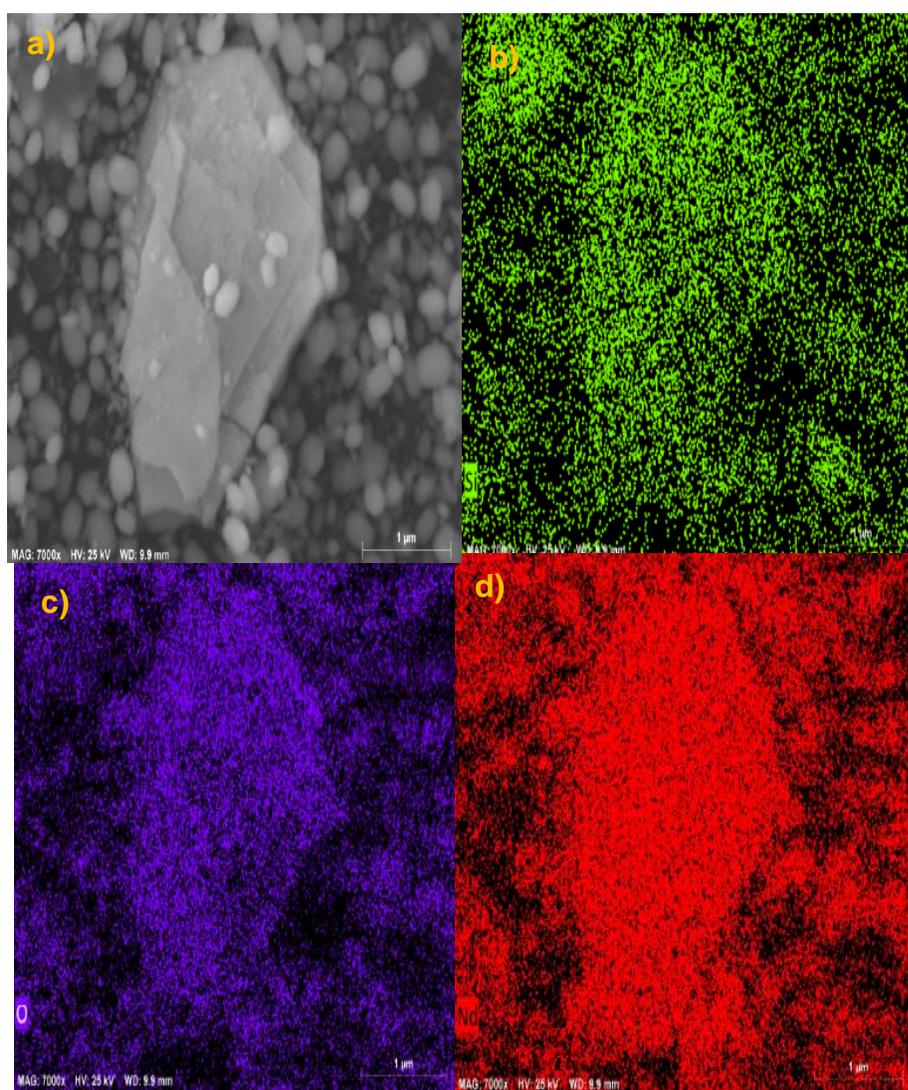


Figura 4.21 Mapeo realizado a la síntesis de óxido de neodimio con silicio poroso. Los colores indican el lugar y nivel de concentración de algún determinado elemento.

La fig. 4.21 es un mapeo de la síntesis de óxido de neodimio con silicio poroso calcinado a 600°C por 6 horas, donde observamos los tres elementos presentes en la muestra. El inciso a) es una parte de la muestra la cual se realizó el mapeo con una magnificación de 7000x para observar las concentraciones de los 3 elementos presentes, el b) es el Silicio presente en toda con magnificación de 7000x y una escala de 1 micra, el c) es el Oxígeno esparcido en toda la muestra esto proviene de la calcinación del material a 600°C y el d) es neodimio donde se encuentra concentrado en toda la muestra.

El silicio y el neodimio están concentrado en toda la muestra debido a que el procedimiento fue por solución acuosa por una simple impregnación dejándolo reposar 24 horas, esto podría justificar por qué se encuentra en toda la superficie los dos elementos.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se han implementado de forma efectiva un método de precipitación controlada para sintetizar nanopartículas de Eu_2O_3 , Nd_2O_3 , $\text{Eu}_2\text{O}_3+\text{PSi}$ y $\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{PSi}$ y su respectiva caracterizaron antes y después del recocido.

Dos aspectos muy importantes que se pudo observar en este trabajo es la morfología del Nd_2O_3 como tal y cuando se dopó con el silicio poroso, donde después del recocido la morfología del óxido se observó en formas de barras, y al doparlo con silicio poroso la morfología cambio drásticamente a esferas.

No se sabe con certeza porque se dió este cambio debido que algunos autores han reportado que el silicio poroso al atacarlo con un campo eléctrico tiende a formar gradientes en una misma muestra con diferentes porosidades o características superficiales distintas, para su utilización como matrices nanoestructurado de PSi en diversas aplicaciones biológicas y teniendo en cuenta que tiene un área superficial muy grande estos poros pudo haber interactuado con las nanopartículas de óxidos de neodimio.

El otro aspecto importante fue la luminiscencia del óxido de europio obteniendo buenos resultados donde se observa los picos de fotoluminiscencia atribuidos al Eu^{3+} con un pico máximo de 612 nm, y al doparlo con silicio el campo cristalino del europio cambio desplazando uno de los picos de emisión atribuidos la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, las propiedades ópticas dependen de la estructura cristalina del material.

Cabe mencionar que los mejores resultados obtenidos fueron las muestras calcinadas ya que incrementa la fotoluminiscencia y se presentan las variaciones en la morfología de las nanopartículas.

Como algunas de las recomendaciones o perspectivas que podrían proponer a partir de la experiencia adquirida y el análisis de los resultados, serían las de variar la temperatura de recocido, así como la concentración, tanto de la

tierra rara en las nanopartículas, como el dopante de silicio poroso, y su efecto en la morfología y desempeño de luminiscencia, ya que en este trabajo toda se llevó acabo a una temperatura de recocido y concentraciones fijas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Canham, L. T., 1993. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. *Nature*, 18(7), pp. 22-8.

Klabunde, K. J. & Richards, R. M., 2011. Nanoscale Materials in Chemistry. En: J. Wiley & S. Hoboken, eds. *Found Chem.* 2 ed. New York: George B. Kauffman, pp. 183-184.

Nagao, M. y otros, 2003. Hydration process of rare-earth sesquioxides having different crystal structures. *Langmuir*, Volumen 19, pp. 9201-9209.

Wong, K. L. y otros, 2008. Functionalized europium nanorods for in vitro imaging. *Inorg. Chem.*, p. 48.

Aazam, E. S., 2016. Enhancement of the photocatalytic activity of europium(III) by the deposition of gold for the removal of atrazine. *J. Alloys Comp.*, Volumen 67.

Auffan, M. y otros, 2004. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nat. Nanotechnol.*, Volumen 4, pp. 634-664.

Baetke, S. C., Lammers, T. & Kiessling, F., 2015. Applications of nanoparticles for diagnosis and therapy of cancer. *Br. J. Radiol.*, Volumen 88.

Betzig, E. T. J., 2004. Near-field optics: Microscopy, spectroscopy, and surface modification beyond the diffraction limit. *Science*, pp. 189-195.

Betzig, E. & Trautman, J. K., 1992. Near-field optics: microscopy, spectroscopy, and surface modification beyond the diffraction limit. *J. of Alloys and Compounds*, Volumen 257, pp. 189-195.

Bindell, J. B., 1992. Scanning Electron Microscopy. En: C. R. Brundle, S. Wihon & C. A. E. Jr, edits. *Encyclopedia of Materials Characterization*. United States of America: Butterworth- Heinemann, pp. 70-83.

Blass, G., 1997. En: P. Press, ed. *In Luminescence of Inorganic Solids*. New York and London: Di bartolo, pp. 457-494.

Bouclé, J., Ravirajan, P. & Nelson, J., 2007. Hybrid polymer–metal oxide thin films for photovoltaic applications. *J. Mater. Chem.*, Volumen 17, pp. 3141-3153.

Brinker, C. J. & Scherer, G. W., 1990. Sol-Gel Science. En: *The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*. s.l.:s.n.

Briz, A., de la Fuente, M. & Bautista, L., 2006. Europeo: Naturaleza, Iminiscente y aplicaciones. *Investigacion Quimica*, p. 40.

bunzil, j. c., 2010. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. *Chem. Rev*, Volumen 5, pp. 2729-2755.

Calglar, Y. & Yakuphanoglu, F., 2007. The determination of the optical band and optical constants of non-crystalline and crystalline ZnO thin films deposited by spray pyrolysis. *J. Opto. Adv. Mater.*, Volumen 9, pp. 2180-2185.

Centi, G., Dall'Olio, L. & Perathoner, S., 2000. Oscillating behavior in N₂O decomposition over Rh supported on zirconia-based catalysts: The role of the reaction conditions. *J. Catal.*, Volumen 192, pp. 224-235.

Chaudhary, S. & Umar, A., 2016. Glycols functionalized fluorescent Eu₂O₃ nanoparticles: Functionalization effect on the structural and optical properties. *J. Alloys. Compd.*, Volumen 682, pp. 160-169.

Cheng, S., Xie, L. S., Chen, Y. & Fan, L. J., 2011. Preparation of electrospun luminescent polyimide/europium nanofibers. *J. Coll. Int. Sci.*, Volumen 356, pp. 92-99.

Chun, Y. G., Kim, K. H. & Yoon, K. H., 2005. Synthesis of CuInGaSe₂ nanoparticles by solvothermal route. *Thin Solid Films*, Volumen 480-481, pp. 46-49.

Chu, P. K., 1992. Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry. En: C. R. Brundle, S. Wihon & C. A. E. Jr, edits. *Encyclopedia of Materials Characterization*. United States of America: s.n., pp. 532-548.

Clifton, J. & Díaz-Fuentes, D., 2011. Organizacion para la cooperacion y del desarrollo economico. *Rev. economia Mud.*, Issue 28, pp. 19-23.

Colvard, C., 1992. Photoluminescence. En: C. R. Brundle, S. Wihon & C. A. E. Jr, edits. *Encyclopedia of Materials Characterization*. United States of America: Butterworth-Heinemann, pp. 373-384.

Cox, J. N., 1992. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. En: C. R. Brundle, S. Wihon & C. A. E. Jr, edits. *Encyclopedia of Materials Characterization*. United States of America: Butterworth-Heinemann, pp. 416-426.

Crooks, R. M., Zhao, M., Chechik, V. & Yeung, L. K., 2001. Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis. *Acc. Chem. Res*, 34(3), pp. 181-190.

Delmore., F., Harnois., C., Laffez., I. M. & Desgardin., G., 2002. *Physica*, Volumen 332, p. 1127.

Elhouichet, H. y otros, 2003. High luminescent Eu³⁺ and Tb³⁺ doped SnO₂ sol-gel derived. *phys. stat. sol.*, 197(2), pp. 350-354.

- Elvers, B., 2000. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. En: G. Verlag & K. Co, edits. Germany: Wiley-VCH, pp. 637-655.
- Enyashin , A. N. & Ivanovskii , A. L., 2007. Functionalization of carbon nanotubes by covalently bonded graphite nanoplatelets. *Mendeleev Commun*, 17(4), pp. 199-201.
- Fan, W. Q. y otros, 2008. Synthesis and optical properties of europium-complex-doped inorganic/organic hybrid materials built from oxo-hydroxo organotin nano building blocks.. *J. Phys. Chem.*, Volumen 112.
- Figueira Pimentel , L. y otros, 2007. Nanotecnologia farmacéutica aplicada ao tratamento da malária. *Rev Brasileira Cienc Farm*, 43(4).
- Folarin, O. M., Sadiku, E. R. & Maity, A., 2011. Polymer-noble metal nanocomposites: Review. *Inter. J. Phys. Sci.*, 6(21), pp. 4869-48.
- Gleich, B. & Weizenecker, J., 2005. Tomographic imaging using the nonlinear response of magnetic. *Nature*, Volumen 435, pp. 1214-1217.
- Gnanama, M. K. y otros, 2018. Dehydration of 1,5-Pentanediol over Na-Doped CeO₂ Catalysts. *Chem. Pub. Soc.*, Volumen 10, pp. 1148-1154.
- Guozhong, C., 2004. Nanostructures and Nanomaterials, Síntesis, Properties and Applications" Impe. *Imperial College Press*.
- Hahn, P. O., Griindner, M., Schnegg, A. & Jacob, H., 1989. *Appl. Surf. Sci.*, Volumen 39, p. 436.
- Hamilton, B., 1995. Porous silicon. *Semicond. Sci. Technol.*, Volumen 10, p. 1187.
- Hömmerich, U. y otros, 1996. A spectroscopic study on the luminescence of Er in porous silicon. *Aplication of Phys*, Volumen 68.

Hsieh, I. J., 1994. Cathodoluminescent characteristics of ZnGa₂O₄ phosphor grown by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, Issue 76.

Hsu, T. R., 2002. Mens and Microsystems. En: *Design and Manufacture*. Boston, MA: McGraw-Hill.

Huang, X. y otros, 2007. Nonisothermal Crystallization Behavior and Nucleation. *Polym. Eng. Sci.*, Volumen 47, pp. 1052-1061.

Imanishi, K. & Yamasaki, Y., 2005. *Red Luminous Ink Composition*. Japon, Patente n° USP06743283.

Jeffrey, W. L. y otros, 2004. Nanocrystalline iron oxide aerogels as mesoporous magnetic architectures. *J. Am. Chem. Soc.*, Volumen 126, pp. 16879-16889.

Jeffrey, W. L. y otros, 2004. Nanocrystalline iron oxide aerogels as mesoporous magnetic architectures. *J. Am. Chem. Soc.*, Volumen 126.

Jeffrey, W. L. y otros, 2004. Nanocrystalline iron oxide aerogels as mesoporous magnetic architectures. *J. Am. Chem.*, Volumen 126, p. 16879e16889.

Jiao, F. y otros, 2006. Synthesis of ordered mesoporous Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ with crystalline walls using post-template reduction/oxidation. *J. Am. Chem. Soc.*, Volumen 128, pp. 12905-12909.

Jin, R. y otros, 2001. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science*, Volumen 294, pp. 1901-1903.

Jin, T. y otros, 1992. Synthesis and Properties of Sub-50-nm Europium Oxide Nanoparticles. *J. Adachi. Compd.*, Volumen 59, p. 232.

K.-L. Wong, G.-L. L. M. M. P. T. W.-T. W. e. a., 2008. En: *Functionalized europium nanorods for in vitro imaging.*, s.l.:s.n., pp. 5190-5196..

Kanga, J. G., Jung, Y., Min, B. K. & Sohn, Y., 2014. Full characterization of Eu(OH)₃ and Eu₂O₃ nanorods. *Appl. Surf. Sci.*, Volumen 314, p. 158–165.

kang, J. G., Jung, Y., Min, B. K. & Shonh, Y., 2014. Full characterization of Eu(OH)₃ and Eu₂O₃ nanorods. *Applied Surface Science*, Volumen 314, pp. 158-165.

Karabulut, M., Metwalli, E. & Brow, R. K., 2001. Structure and properties of lanthanum-aluminum-phosphate glasses. *J. Non-Cryst Solid*, Volumen 283, pp. 211-219.

Kattel, K. y otros, 2012. Water-soluble ultrasmall Eu₂O₃ nanoparticles as a fluorescent imaging agent: In vitro and in vivo studies. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.*, Volumen 394, pp. 85-91.

Kennedy, E. M. & Cant, N. W., 1991. Oxidative dehydrogenation of ethane and the coupling of methane over sodium containing cerium oxides. *Appl. Catal*, Volumen 87, pp. 171-183.

Kim, K. B. y otros, 2005. *Chem. Mater.*, Volumen 14, pp. 5045-5052.

Kimura, T. y otros, 1994. *Appl. Phys*, Volumen 983, p. 65.

Koch, F., Petrova-Koch, V. & Muschik, T., 1993. Evidence for oxide formation from the single and multiphoton excitation of a porous silicon surface or silicon “nanoparticles”. *J. Appl. Phys.*, Volumen 57, p. 27|.

Kojima, Y., 2000. One-pot synthesis of nylon-6 clay hybrid. *J Polym Sci Part A*.

Kovar, J. L., Simpson, M. A., Geschwender, A. S. & Olive, D. M., 2007. A systematic approach to the development of fluorescent contrast agents for optical imaging. *Anal. Biochem*, Volumen 367, pp. 1-12.

- Kovar, J. L., Simpson, M., Schutz-Geschwender, A. & Olive, D. M., 2007. A systematic approach to the development of fluorescent contrast agents for optical imaging of mouse cancer models. *Anal. Biochem.*, Volumen 1-12, p. 367.
- Kroto, H. W. y otros, 1993. C₆₀ the third man. *Nature*, 318(36), p. 162.
- Liang., H. y otros, 2004. *Optical Lett*, Volumen 29, pp. 477-479.
- Llianas, C. M. & Sanches-García, D., 2014. Nanopartículas de sílice: preparación y aplicación en biomedicina. *Afinidad*, 71(565).
- Llinàs, M. C. & Sanchez, D., 2014. Nanopartículas de sílice: preparación. *Afinidad*, 71(565).
- Louis, C. y otros, 2003. *J Solid State Chem*, Volumen 173, p. 335.
- Lundeen, A. J. & Hoozee, R. V., 2009. Selective Catalytic Dehydration. Thoria-Catalyzed Dehydration of Alcohols. *J. Org. Chem.*, Volumen 32, pp. 3386-3389.
- Machida, M., Kawamura, K., Ito, K. & Ikeue, K., 2005. Large-capacity oxygen storage by lanthanide oxysulfate/oxysulfide systems. *Chem. Mater.*, Volumen 17, pp. 1487-1492.
- Masato, M., Kiyotaka, K., Kazuhiro, I. & Keita, I., 2005. Large-Capacity Oxygen Storage by Lanthanide Oxysulfate/Oxysulfide Systems. *Chem. Mater.*, 17(6), p. 1487–1492.
- McCarthy, S. A., Davies, G. L. & Gun'ko, Y. K., 2012. Preparation of multifunctional nanoparticles and their assemblies. *Nat. Protoc.*, 7(9).
- Meija, J. y otros, 2016. Atomic weights of the elements. *Pure Appl. Chem.*, Volumen 3, pp. 265-291.
- Michalet, X. y otros, 2005. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics, *Science. Sci.*, Volumen 307.

Miran, H. A. y otros, 2018. Thermo-mechanical properties of cubic lanthanide oxides. *Thin Solid Films*, Volumen 653, pp. 37-48.

Moadhen, A. y otros, 2003. Evidence for energy transfer between Eu³⁺ and Tb³⁺ in porous silicon matrix. *Mater. Sci. Eng., B*, Volumen 105, pp. 157-160.

Moadhen, A., Elhouichet, H., Oueslati, M. & Flerid, M., 2002. Photoluminescence properties of europium-doped porous. *J. Lumin.*, Volumen 99, pp. 13-17.

Najar, A. y otros, 2006. Optical properties of erbium-doped porous silicon waveguides. *Journal of Luminescence*, Volumen 121, pp. 245-248.

Najar, A. y otros, 2006. Optical properties of erbium-doped porous silicon waveguides. *J. Lumin*, pp. 245-248.

Naoto, H., Shigenobu, O. & Kocer, C., 2003. Ab initio calculation of the crystal structure of the lanthanide Ln₂O₃ sesquioxides. *J. Alloys and Compounds*, Volumen 351, pp. 31-34.

Okada, A. & Usuk, A., 2006. Twenty years of polymer-clay nanocomposites. *Macromol Mater Eng*, Issue 144-1476, p. 291.

Paez & Jorge, 2001. Ceramic powdes synthesis to precipitation method. *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, Volumen 40, pp. 173-1884.

Pakhare , D. & Spivey, . J., 2014. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Royal Society of Chemistry*, Volumen 43, pp. 7813-7837.

Paul, D. R. & Robeson, L. M., 2008. . Polymer Nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*. *Polymer*, 49(15), pp. 3187-3204.

Peng , Z. y otros, 2008. Covalent sidewall functionalization of carbon nanotubes by a "formation-degradation" approach. *Chem Mater*, 20(19), pp. 6068-6075.

Pomogailo, A. D. & Kestelman, V. N., 2005. En: *Metallopolymer Nanocomposites*. New York: Springer–Verlag.

Qiu , J., Wang, G. & Zhao , C., 2008. Preparation and characterization of amphiphilic multi-walled carbon nanotubes. *J Nanopart Res*, 10(4), pp. 65-663.

Que., W. X. y otros, 2001.. *J. Appl. Phys.*, Volumen 90., p. 4865..

Quintili, M., 2012. Nanociencia y Nanotecnología. *Scielo*, Issue 42, pp. 1853-3523.

Roco, M. C., 1999. Shaping the World Atom by Atom. *Nanotechnology* , pp. 1-12.

Roushani, M., Mavaei, M. & Rajabi, H. R., 2015. Graphene quantum dots as novel and green nano-materials for the visible-light-driven photocatalytic degradation of cationic dye. *J. Mol. Catal. A Chem.*, Volumen 409, pp. 102-109.

Savita , C. & Ahmad, U., 2016. Glycols functionalized fluorescent Eu₂O₃ nanoparticles: Functionalization effect on the structural and optical properties. *J. Alloys Compd.*, Volumen 682, pp. 160-169.

Schmechel, R. y otros, 2001. Luminescence properties of nanocrystalline Y₂O₃:Eu³⁺ in different host materials. *J. Appl. Phys.*, Volumen 89, p. 1679.

Seraphin, A. A., Ngiam, S. T. & Kolenbrander, K. D., 1996. Surface control of luminescence in silicon nanoparticles. *J. of Appl. Phy.*, Volumen 80, p. 6429.

Shahgaldi, S., Yaakob, Z., Jalil, N. M. & Tasirin, S. M., 2012. Synthesis of high-surface-area hexagonal LaNi₅ nanofibers via electrospinning. *J. Alloys Compd.*, Volumen 541, pp. 335-337.

Shao, Z., Yang, X., Zhu, G. & Zhong, M., 2017. Photon-induced interfacial charge transfer mechanism of porous silicon/TiO₂ nanoparticles for photoelectrochemical performance. *J. Photochem. Photobiol Chem*, Volumen 338, pp. 72-84.

Skoog, D. A., Crouch, S. R. & Holler, F. J., 2007. En: *Principles of instrumental analysis.* s.l.:Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole.

Smith, R. L. & Collins, S. D., 1991. A theoretical model of the formation morphologies of porous silicon. *J Appl. Phys*, Volumen 71.

Sokolov, S. A. y otros, 2014. Photoluminescence of rare earth ions (Er³⁺, Yb³⁺) in a porous. *Thin Solid Films*.

Stefanescu, E., Daranga, C. & Stefanescu, C., 2009. Insight into the Broad Field of Polymer Nanocomposites: From Carbon Nanotubes to Clay Nanoplatelets, via Metal Nanoparticles.. *Materials*, 9(6), p. 2095–2153..

Steveler, E., Rinnert, H. & Vergnat, M., 2017. Low-temperature photoluminescence properties of Nd-doped silicon oxide thin films containing silicon nanocrystals. *J. Lumin*, Volumen 183, pp. 311-314.

Sudipta , S., Alapon , B. & Avishek , A., 2013. Nanotechnology: Shaping the world atom by atom. *Int. J. Mod Eng Res.*, Volumen 3, pp. 2219-2225.

Tian, J., Bai-ming, Z. U. & Jing-qun, Y. N., 2002. *J. Rare Earth*, Volumen 23, pp. 16-19.

Tian, M., Zhong, F. R. & Li, S. M., 2011. Photoluminescence of porous silicon doped with europium complexes. *Adv. Mater Res.*, Volumen 236-238, pp. 1856-1862.

Toney, M. F., 1992. X-Ray Diffraction. En: C. R. Brundle, S. Wihon & C. A. E. Jr, edits. *Encyclopedia of Materials Characterization*. United States of America: Butterworth-Heinemann, pp. 198-212.

Torres, J., Castillejo, F. E., López Carreño, L. D. & Alfonso, J. E., 2006. ESTUDIO DE FOTOLUMINISCENCIA EN PELÍCULAS DELGADAS DE SILICIO. *Revista de Colombia de física*, 38(2).

Vandana, G., Mukund, V. D. & Kishore, M. P., 2011. Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants. *Biotechnol. Adv.*, Volumen 29, pp. 792-803.

Vast, L. y otros, 2009. Multiwalled carbón nanotubes functionalized with 7-octenyltrichlorosilane and octyltrichlorosilane. *J Mater Sel*, 43(13), pp. 3476-3482.

Wakefield, G., Keran, H. A. & Dobson, P. J., 1999. Synthesis and Properties of Sub-50 nmEuropium Oxidos Nanoparticles. *Journal of Colloidal and interface Science*, Volumen 215, pp. 179-182.

Yan, T., Zhang, D., Shi, L. & Li, H., 2009. Low-temperature synthesis and characterization of the single chalcopyrite phase CuInS₂ compound by vacuum sintering method. *Journal of Alloys and Compounds*, Volumen 487, pp. 483-488.

Yongy, H., Qibiao, L., Yongzhao, W. & Yongxiang, Z., 2010. Selective Catalytic Dehydration of 1,4-Butanediol to 3-Buten-1-ol over CeO₂ with Different Morphology. *Chin. J. Catal.*, Volumen 31, p. 619–62.

Yu, S. H. y otros, 2004. Synthesis and formation mechanism of La₂O₂S via a novel solvothermal pressure-relief process. *Chem. Mater*, Volumen 126.

Zawadzki, M. & Kepinski, L., 2004. Synthesis and characterization of neodymium oxide nanoparticles. *J. Alloys Compd.*, Volumen 380, p. 255–259.

Zhang, L. y otros, 2007. Synthesis of Eu₂O₃ hollow submicrometer spheres through a sol-gel template approach. *Mater. Lett.*, Volumen 61.

Zheng., Y. y otros, 2004.. *J. Phys.*, Volumen 37., pp. 531-534.

Zhou, Y. y otros, 2001. Yellow-to-violet upconversion in neodymium oxide nanocrystal/titania/ormosil composite sol-gel thin films derived at low temperature. *J. Appl. Phys.*, Volumen 90, p. 4865.

ANEXOS

Calculo distancia interplanar, parámetro de red y tamaño de cristal para los dos tipos de óxidos en este caso fueron europio y neodimio.

Tabla. Anexo 1 datos de parámetro de red, distancia interplanar y tamaño de cristal.

2θ	hkl	d(Å)	a₀ (Å)
20.0	(211)	4.22	10.33
28.3	(222)	3.11	10.86
32.8	(400)	2.70	10.82
47.3	(400)	1.90	10.74
56.0	(622)	1.63	10.82

Tabla. Anexo 2 información básica para los cálculos requeridos.

Estructura del cristal	Cubica simple a=b=c
λ	1.54 Å
Factor de forma (k)	1
FWHM (ancho altura media)	0.477 Rad
2θ	28. 70°

Los siguientes datos que se muestran son del difractograma de óxido de europio para realizar los cálculos antes mencionados se utilizaron las siguientes ecuaciones descritas continuación, cabe mencionar que el óxido de neodimio no se calculó el tamaño de cristal debido a que no era uno de los objetivos principales.

Se utilizaron las siguientes ecuaciones para calcular los datos de la tabla anexo 1, para calcular distancia interplanar utilizamos la ecuación 3.7

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta$$

posteriormente calculamos el parámetro de red con la ecuación despejando a_0 para calcular la distancia interplanar.

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

Por último, calculamos el tamaño de cristalito teniendo en cuenta que conocemos toda la constante.

$$\theta = \frac{k\lambda}{\xi \cos \theta}$$