CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA, BAJA CALIFORNIA



PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN FÍSICA DE MATERIALES

Nanopartículas magnéticas/luminiscentes para detección y tratamiento de cáncer por ablación térmica

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de Maestro en Ciencias

Presenta:

Nuyeli del Carmen Izaguirre Espinoza

Ensenada, Baja California, México 2014 Tesis defendida por

Nuyeli del Carmen Izaguirre Espinoza

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores Director del Comité

Dra. Olivia Amalia Graeve Miembro del Comité Dra. Carmen Guadalupe Paniagua Chávez Miembro del Comité

Dr. Mario Humberto Farías Sánchez Miembro del Comité Dr. Felipe Francisco Castillón Barraza Miembro del Comité

Dr. Leonel Susano Cota Araiza Coordinador del Posgrado en Física de Materiales Dr. Jesús Favela Vara Director de Estudios de Posgrado

Diciembre, 2014

Resumen de la tesis presentada por Nuyeli del Carmen Izaguirre Espinoza como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Física de Materiales.

Nanopartículas magnéticas/luminiscentes para detección y tratamiento de cáncer por ablación térmica

Resumen elaborado por:

Nuyeli del Carmen Izaguirre Espinoza

En los últimos años, se ha incrementado el interés en el desarrollo de materiales multifuncionales que puedan ser utilizados tanto para el diagnóstico como para las terapias de enfermedades graves, tales como el cáncer. El objetivo principal de este trabajo es la síntesis y caracterización de nanopartículas luminiscentes magnéticas (LMNP, por las siglas en inglés de *Luminescent Magnetic Nanoparticles*) compuestas de una matríz basada en óxido de lantano (La₂O₃) dopada con europio (Eu³⁺), terbio (Tb³⁺) o tulio (Tm³⁺) y combinada con magnetita (Fe₃O₄), que emitan en rojo, verde y azul, para su posible aplicación como agentes de contraste y de ablación térmica para el tratamiento de cáncer.

Para obtener las LMNP se utilizó el método de rocío pirolítico debido a que permite obtener nanopartículas con las siguientes características: morfología esférica, distribución estrecha de tamaño, tamaño ajustable, alta cristalinidad y buena estequiometría. Como primer paso se sintetizaron nanopartículas luminiscentes con diferentes concentraciones de material dopante, que a su vez fueron horneadas a diferentes temperaturas para encontrar la mejor respuesta luminiscente. Después de obtener materiales luminiscentes con luminiscencia alta, como segundo paso se síntetizaron materiales luminiscentes magnéticos. Este segundo paso se llevó a cabo para diferentes concentraciones de materiales luminiscentes y magnéticos a fin de obtener el material con las mejores propiedades multifuncionales. Para la determinación del mejor material se realizó la caracterización de las nanopartículas empleando diferentes técnicas y dispositivos como espectrofluorómetro, difractómetro de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), dispersión de luz dinámica (DLS), magnetómetro VSM y calentador de inducción magnética (MIH).

Palabras clave: Nanopartículas, luminiscentes, magnéticas, multifuncionales, compositos, ablación térmica, rocío pirolítico.

Abstract of the thesis presented by Nuyeli del Carmen Izaguirre Espinoza as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Materials Physics.

Magnetic luminescent nanoparticles for detection and treatment of cancer by thermal ablation

Abstract by:

Nuyeli del Carmen Izaguirre Espinoza

In recent years, an increasing interest has emerged for developing multifunctional materials which can be used for diagnosis and therapies of major diseases such as cancer. The purpose of this work is to synthesize and characterize luminescent magnetic nanoparticles (LMNP) composed of a host based on lanthanum oxide (La₂O₃) doped with europium (Eu³⁺), terbium (Tb³⁺) or thulium (Tm³⁺) and combined with magnetite (Fe₃O₄) for their possible application as contrast and thermal ablation agents in cancer treatment.

The method used to obtain the LMNP was spray pyrolysis because it allows the synthesis of nanoparticles with the following characteristics: spherical morphology, narrow size distribution, adjustable size, high crystallinity and good stoichiometry. Firstly, luminescent nanoparticles were prepared with different concentration of dopant material and were post annealed at different temperatures in order to find the best luminescent response. Secondly, once the luminescent materials with high luminescence were obtained, the synthesis of luminescent magnetic materials was followed. This second step was done for different concentrations of luminescent and magnetic materials in order to achieve the best multifunctional properties material. The determination of the best material was made by characterizing the nanoparticles with different techniques and devices such as spectrofluorometer, X-ray diffractometry (XRD), scanning electronic microscopy (SEM), transmission electronic microscopy (TEM), dynamic light scattering (DLS), vibrating sample magnetometer (VSM) and magnetic induction heater (MIH).

Keywords: Nanoparticles, luminescent, magnetic, multifunctional, composites, thermal ablation, spray pyrolysis.

A mis padres Rogelio Izaguirre[†] y Noira Espinoza, por todo su amor, comprensión, apoyo y confianza A mi mamá Aurora, por su cariño infinito LQM

Agradecimientos

A mi asesor de tesis el **Dr. Gustavo A. Hirata** por el apoyo brindado durante la realización del presente trabajo y por la disposición para compartir su experiencia.

A los miembros de mi comité de tesis: **Dra. Olivia A. Graeve**, **Dra. Carmen G. Paniagua**, **Dr. Mario H. Farías** y **Dr. Felipe F. Castillón**, por sus valiosos comentarios y observaciones. En especial, a **Dra. Olivia A. Graeve** por su gran apoyo durante mi estancia en la Universidad de California campus San Diego (**UCSD**), la cual fue crucial para la obtención de los resultados presentados en este trabajo.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) por facilitar y enriquecer mi estancia como parte de la planta de estudiantes de un centro de clase mundial. Especialmente, a **Ivonne Best, Rebeca Pineda, Norma Fuentes, Dolores Sarracino, Citlali Romero, Elizabeth Aviles** y al **Dr. Jesús Favela**, por su trato siempre amable y servicial y por su apoyo para llevar a cabo mis estudios de maestría.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (**CNyN**) de la Universidad Nacional Autónoma de México (**UNAM**), por permitirme hacer uso de las instalaciones y de los equipos necesarios para realizar el presente trabajo de investigación. Agradezco a los investigadores, técnicos y personal administrativo su enseñanza académica y el apoyo brindado durante mi estancia en esta institución; especialmente a **M. Eloisa Aparicio**, **Israel Gradilla**, **Francisco Ruíz**, **Jaime Mendoza**, **Aldo Rodríguez**, **Margot Sainz y Juan Peralta** por su soporte técnico y su excelente trato. Agradezco también el finaciamiento recibido de DGAPA UNAM (Proyecto No. IN109913).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**), por el financiamiento recibido a través del programa de becas en el área de posgrado y de proyectos (Beca No. 476052 y proyecto No. 232608).

A Isaac Liu, James Cahill, Keyur Karandikar, Rocío Peña, y Dra. Ekaterina Novitskaya por el ayoyo recibido durante la estancia de investigación que realicé en **UCSD**.

A César J. Fregoso por su colaboración, amistad y apoyo durante mis estudios de maestría.

A N. Lizette Michel por compartir sus conocimientos y brindarme su apoyo para la realización de esta investigación.

A mis compañeros y amigos de generación: Dalia Chávez, Espiridión Martínez, Fabian Herrera, Juanita Montes, HLinh Hmok y Omar Pérez, por tantas horas de estudio y agradable convivencia.

A mis compañeros y amigos del CNyN: Akhil Jain, Amanda Nieto, Angélica Garzón, Azucena Domínguez, Brenda Acosta, David Cervantes, Elizabeth Ramírez, Enrique Contreras, Fabian Murrieta, Felipe Ramírez, Francisco Domínguez, Gabriela Guzmán, Isabel Ponce, Juan J. Velarde, Juan F. Estrada, Karla Alejo, Karla Valdez, Leonardo Baez, Luis Pérez, Luz Zavala, Marcelo Tejeda, Marco González, Margarita Martínez, Mario Guzmán, Martín López, Miguel Estrada, Moisés Chávez, Mónica Vasquez, Oscar Jaime, Pamela Rubio, Paola Gongora, Prakhar Sengar, Ricardo Valdéz, Roberto Vazquez, Rolando Ramírez, Sandra Payán, Tarek Naime, Teresa Martínez, Viridiana Evangelista y Zaira Bedolla por sus enseñanzas académicas, sus consejos y los agradables momentos de convivencia.

A mis hermanos y amigos especiales: Adriana Jaques, Carolina López, Cecilia Cornejo, Christian Izaguirre, Diana González, Dulce Llamas, Fátima Pérez, Ivonne López, Jesús Izaguirre, Jhoana Ortíz, Juan Alvarado, Liliana Quintero, Marcel Izaguirre, Margarita Ibarra, Mayra Ramírez, Nínive Jiménez, René Lozano, Rogelio Izaguirre, Samuel Gámez y Teresa Chavez, por estar conmigo y apoyarme todo este tiempo.

Resumen en españoliii Resumen en inglésiv Dedicatoriav Agradecimientosvi Tabla de contenidoviii Lista de figurasx Lista de tablasxv						
Capítulo	1. Intr	oducciór	n v motivación	1		
4.4		:-	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
1.1.	Introduc	· .		I		
1.2.	Hipotes	SIS		5		
1.3.	Objetivo	o general		5		
1.4.	Objetivo	os particu	lares	5		
1.5.	Anteced	dentes		6		
Capítulo	2. Met	todología	1	15		
- 2 1	Síntocia	- do moto	rialas modianto la tácnica do racío pirolítico	15		
۷.۱.	2 1 1	Síntosis /	de materiales luminiscentes	10		
	2.1.1.	2111	Síntesis de Fu ^{3+,} La₀O₂	10		
		2112	Síntesis de Th ³⁺ ·l a_2O_3	21		
		2.1.1.3	Síntesis de Tm ^{3+,} I a ₂ O ₃	21		
	2.1.2.	Síntesis	de materiales luminiscentes magnéticos	22		
		2.1.2.1.	Síntesis de Eu ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄	22		
		2.1.2.2.	Síntesis de Tb ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄	23		
		2.1.2.3.	Síntesis de Tm ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄	24		
2.2.	Caracte	erización		24		
	2.2.1.	Caracter	ización estructural	24		
		2.2.1.1.	Caracterización de la estructura cristalina de las partículas	3		
			mediante difractómetro de rayos-X (XRD)	24		
		2.2.1.2.	Análisis morfológico mediante microscopía electrónica de			
			barrido (SEM)	26		
		2.2.1.3.	Caracterización estructural mediante microscopía electrón	nica		
			de transmisión (TEM)	30		
		2.2.1.4.	Medición de tamaño de LMNP mediante dispersión de luz			
		Durint	dinamica (DLS)	33		
	2.2.2.	Propieda	des luminiscentes	35		
		Z.Z.Z.1.	Caracterización de propiedades luminiscentes de NPML	2E		
	222	Dropiodo		30 27		
	2.2.3. FIUPIEUQUES III ayrielluas					
		<u></u>	magnetómetro VSM	37		
				51		

Tabla de contenido (continuación)

		2.2.3.2.	Verificación de aumento de temperatura mediante un calentador de inducción magnética (MIH)	20
				.50
Capítulo	3. Re	sultados	y discusiones	.40
3.1.	Síntesis	s de mate	riales luminiscentes	.40
	3.1.1.	Caracter	ización estructural	.41
		3.1.1.1.	Caracterización mediante difracción de rayos-X (XRD)	41
		3.1.1.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	.43
		3.1.1.3.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	.45
	3.1.2.	Propieda	ades luminiscentes	.49
		3.1.2.1.	Fotoluminiscencia (PL)	.49
3.2.	Caracte	erización	de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄	52
	3.2.1.	Caracter	ización structural	.52
		3.2.1.1.	Caracterización mediante difracción de rayos-X (XRD)	.52
		3.2.1.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	.53
		3.2.1.3.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	.54
	3.2.2.	Propieda	ades magnéticas	.55
		3.2.2.1.	Medición de las propiedades magnéticas mediante VSM.	.55
3.3.	Caracte	erización	de materiales luminiscentes magnéticos	.56
	3.3.1.	Caracter	ización estructural	.56
		3.3.1.1.	Caracterización mediante difracción de rayos-X (XRD)	.56
		3.3.1.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	.61
		3.3.1.3.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	.69
		3.3.1.4.	Medición de distribución de tamaño de partícula mediante	Э
			dispersión de luz dinámica (DLS)	.81
	3.3.2.	Propieda	ades luminiscentes	.82
		3.3.2.1.	Fotoluminiscencia y catodoluminiscencia	.82
	3.3.3.	Propieda	ades magnéticas	.89
		3.3.3.1.	Medición de las propiedades magneticas mediante VSM.	.89
		3.3.3.2.	Aumento de temperatura mediante un MIH	.90
Capítulo	4. Co	nclusion	es	.91
Referen	cias bib	liográfic	as	.93
Apéndic	es			.96
Α.	Cálculo	os estequi	ométricos para la síntesis de (La0.95Eu0.05)2O3	.96
В.	Resulta	ados de la	a caracterización de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄	.98
C.	Tarjeta	s de dato	s cristalográficos	100

Figura

1.	Esquema de un nanovector.*3
2.	Lazo de histéresis de diferentes tipos de materiales magnéticos. (a) Diamagnéticos. (b) Paramagnéticos. (c) Ferromagnéticos FM. (d) Superparamagnéticos SPM.*10
3.	Relación entre campo magnético coercitivo y radio de las nanopartículas.* 11
4.	Fenómeno de la inversión de la magnetización.*12
5.	Representación de la emisión de luz de un material luminiscente. El círculo oscuro representa a un activador que se encuentra en una red anfitriona.*13
6.	Energía transferida de un sensibilizador S a un activador A.*
7.	Partes que integran el sistema de rocío pirolítico.*15
8.	Sistema de rocío pirolítico del Centro de Nanociencias y Nanotecnología-UNAM.*
9.	Producción de gotas mediante vibración ultrasónica.*17
10.	Nebulizador ultrasónico Sonaer®.*17
11.	Diagrama esquemático del funcionamiento sistema de rocío pirolítico.*
12.	Diagrama esquemático de la formación de la partícula mediante rocío pirolítico.*
13.	Representación esquemática de la ley de Bragg25
14.	Diagrama esquemático de un difractómetro con fuente de rayos-X y monocromador fijos.*25
15.	Diagrama esquemático de un SEM de emisión termoiónica.*
16.	Diagrama esquemático de un TEM basado en un TECNAI F20/F30 de Philips.*32
17.	Diagrama esquemático de un instrumento de medición de tamaño de partícula por difracción de luz dinámica.*
18.	Diagrama esquemático del funcionamiento de un espectrofluorómetro.*36
19.	Diagrama esquemático de los componentes de un VSM.*
20.	 (a) Diagrama esquemático del circuito eléctrico de un dispositivo de inducción magnética. (b) Fotografía que muestra el calentamiento de un material mediante un MIH.*
21.	Resultados de XRD de muestras de Eu ³⁺ :La ₂ O ₃
22.	Resultados de XRD de muestras de Eu ³⁺ :La ₂ O ₃ comparados con los patrones de difracción del La ₂ O ₃ y La(OH) ₃ 42
23.	Micrografías de SEM de las partículas de $Eu^{3+}:La_2O_3$, (a) $Eu01$, (b) $Eu02$, (c) $Eu04$, (d) $Eu05$, (e) $Eu06$, (f) $Eu08$, (g) $Eu11$, (h) $Eu14$. [Escala = 1 µm]43

24.	Espectro de dispersión de energía de rayos-X de la muestra Eu0144
25.	Micrografías de TEM de la muestra Eu01. (a), (b) y (c) Morfología de las partículas. (d) Micrografía de alta resolución que muestra una distancia interplanar de 2.85 Å correspondiente al plano (101) del La ₂ O ₂ CO ₃ con una estructura monoclínica. Ref. PDF #48-111346
26.	Micrografías de TEM de la muestra Eu02. (a), (b) y (c) Morfología de las partículas. (d) Micrografía de alta resolución que muestra una distancia interplanar de 3.21 Å correspondiente al plano (101) del La(OH) ₃ con una estructura hexagonal. Ref. PDF #36-1481
27.	Micrografías de TEM de la muestra Eu14. (a), (b) y (c) Morfología de las partículas. (d) Micrografía de alta resolución que muestra una distancia interplanar de 2.80 Å correspondiente al plano (-110) del LaOOH con una estructura monoclínica. Ref. PDF #19-0656
28.	Resultados de PL de las muestras más significativas de Eu ³⁺ :La ₂ O ₃ 49
29.	Resultados de PL de muestras de Tb ³⁺ :La ² O ³ 50
30.	Variación en los resultados de PL de la muestra Eu0151
31.	Resultados de XRD de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄ del proveedor SkySpring.52
32.	Micrografía de SEM de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄ deSkyspring53
33.	Espectro de energía de rayos-X de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ de SkySpring 53
34.	Micrografías de TEM de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄ de SkySpring54
35.	Respuesta magnética de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄ de SkySpring55
36.	Resultados de XRD de las primeras muestras de Eu ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ 57
37.	Resultados de XRD de las muestras más significativas de Eu ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ comparados con los patrones de difracción del La ₂ O ₃ y La(OH) ₃ 57
38.	Resultados de XRD de las muestra de Eu ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ EuFe16 comparados con los patrones de difracción de óxido, hidróxidos y carbonatos de lantano 59
39.	Resultados de XRD de las muestra de Eu ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ EuFe16 comparados con los patrones de difracción de óxidos de hierro y nitratos de lantano59
40.	Resultados de XRD de las muestra de Eu ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ EuFe16 comparados con los patrones de difracción de La ₂ CO ₅ (PDF #23-0320) y La ₂ O ₂ CO ₃ (PDF #48-1113)
41.	Micrografías de SEM de las partículas de $Eu^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$, obtenidas por rocío pirolítico utilizando diferentes concentraciones de Fe_3O_4. (a) EuFe01, (b) EuFe02, (c) EuFe03, (d) EuFe04, (e) EuFe05, (f) EuFe06, (g) EuFe07, (h) EuFe08, (i) EuFe09, (j) EuFe10. [Escala = 1 µm]61
42.	Espectro de energía de rayos-X de la muestra de Eu ³⁺ : La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ EuFe01.62
43.	Eu ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ . (a) SEM EuFe16. (b) CL EuFe1663

44.	Tb ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ . (a) SEM TbFe02. (b) CL TbFe0263
45.	Tm ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ . (a) SEM TmFe02. (b) CL TmFe0263
46.	(a) Mapeo de elementos químicos por SEM-EDS de la muestra EuFe16. (a) Región sobre la que se llevó a cabo el análisis de EDS. (b), (c), (d), (e) y (f) Mapa composicional de carbono, europio, hierro, oxígeno y lantano, respectivamente.
47.	(a) Mapeo de elementos químicos por SEM-EDS de la muestra TbFe02. (a) Región sobre la que se llevó a cabo el análisis de EDS. (b), (c), (d), (e) y (f) Mapa composicional de carbono, terbio, hierro, oxígeno y lantano, respectivamente.67
48.	Mapeo de elementos químicos por SEM-EDS de la muestra TmFe02. (a) Región sobre la que se llevó a cabo el análisis de EDS. (b), (c), (d), (e) y (f) Mapa composicional de carbono, tulio, hierro, oxígeno y lantano, respectivamente68
49.	Micrografías de TEM de la muestra EuFe0169
50.	Micrografías de TEM de la muestra EuFe03. (a), (b) y (c) Morfología de las partículas. (d) Micrografía de alta resolución que muestra una distancia interplanar de 2.69 Å, la cual coincide con el plano (104) del Fe ₂ O ₃ con una estructura romboéfrica. Ref. PDF #01-105370
51.	Micrografías de TEM de la muestra EuFe07. (a), (b) y (c) Morfología de las partículas. (d) Micrografía de alta resolución que muestra una distancia interplanar de 1.88 Å, la cual coincide con el plano (300) del La(OH) ₃ con una estructura hexagonal. Ref. PDF #36-148171
52.	Micrografías de TEM de la muestra EuFe12. (a), (b) y (c) Morfología de las partículas. (d) Micrografía de alta resolución que muestra una distancia interplanar de 1.23 Å, la cual coincide con el plano (410) del La(OH) ₃ con una estructura hexagonal. Ref. PDF #36-148172
53.	Mapeo de elementos químicos por EDS-STEM de la muestra de Eu ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ EuFe12. (a) Imagen HAADF-STEM que indica la región sobre la que se llevó a cabo el análisis de composición química. (b) Distribución de átomos de europio (rojo) y hierro (verde) en la región analizada. (c) y (d) Distribución de átomos de europio y hierro, respectivamente, en la región analizada
54.	Barrido en línea de elementos químicos por EDS-STEM de la muestra de $Eu^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$ EuFe12. (a) Imagen HAADF-STEM que indica la región sobre la que se llevó a cabo el análisis. (b), (c), (d) y (e) Perfil de intensidad de lantano, oxígeno, europio y hierro, respectivamente
55.	Micrografías de TEM de la muestra TbFe02. (a), (b) y (c) Morfología de las partículas. (d) Micrografía de alta resolución que muestra una distancia interplanar de 1.26 Å, la cual coincide con el plano (110) del La ₂ O ₂ CO ₃ con una estructura hexagonal. Ref. PDF #37-080475

56.	Mapeo de elementos químicos por EDS-STEM de la muestra de Tb ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ TbFeO2. (a) Imagen HAADF-STEM que indica la región sobre la que se llevó a cabo el análisis de composición química. (b) Distribución de átomos de terbio (verde) y hierro (rojo) en la región analizada. (c) y (d) Distribución de átomos de hierro y terbio, respectivamente, en la región analizada
57.	Barrido en línea de elementos químicos por EDS-STEM de la muestra de Tb ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ TbFeO2. (a) Imagen HAADF-STEM que indica la región sobre la que se llevó a cabo el análisis. (b), (c), (d) y (e) Perfil de intensidad de lantano, oxígeno, terbio y hierro, respectivamente
58.	Micrografías de TEM de la muestra EuFe18. (a), (b) y (c) Morfología de las partículas. (d) Micrografía de alta resolución que muestra una distancia interplanar de 1.23 Å, la cual coincide con el plano (410) del La(OH) ₃ con una estructura hexagonal. Ref. PDF #36-1481
59.	Mapeo de elementos químicos por EDS-STEM de la muestra de $Eu^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$ EuFe18. (a) Imagen HAADF-STEM que indica la región sobre la que se llevó a cabo el análisis de composición química. (b) Distribución de átomos de europio (rojo) y hierro (verde) en la región analizada. (c) y (d) Distribución de átomos de europio y hierro, respectivamente, en la región analizada
60.	Barrido en línea de elementos químicos por EDS-STEM de la muestra de $Eu^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$ EuFe18. (a) Imagen HAADF-STEM que indica la región sobre la que se llevó a cabo el análisis. (b), (c), (d) y (e) Perfil de intensidad de lantano, oxígeno, europio y hierro, respectivamente
61.	Resultados de medición de tamaño promedio de partícula, mediante DLS, de la muestra de Eu ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ EuFe1481
62.	Muestra de Eu ³⁺ :La ₂ O ₃ Eu22. (a) Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de fotoluminiscencia. (b) Imagen de la emisión observada al excitar el material con luz UV con λ_{Ex} =254 nm
63.	Muestra de Eu ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ EuFe16. (a) Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de fotoluminiscencia. (b) Imagen de la emisión observada al excitar el material con luz UV con λ_{Ex} =254 nm
64.	Espectro de catodoluminiscencia de muestra de Eu ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ EuFe10.84
65.	Muestra de Tb ³⁺ :La ₂ O ₃ Tb10. (a) Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de fotoluminiscencia. (b) Imagen de la emisión observada al excitar el material con luz UV con λ_{Ex} =254 nm
66.	Muestra de Tb ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ EuFe16. (a) Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de FL. (b) Imagen de la emisión observada al excitar el material con λ_{Ex} =254 nm
67.	Espectro de catodoluminiscencia de muestra de Tb ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ TbFe02. 86

68.	Muestra de Tm ³⁺ :La ₂ O ₃ TmO2. (a) Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de fotoluminiscencia. (b) Imagen de la emisión observada al excitar el material con luz UV con λ_{Ex} =365 nm
69.	Muestra de Tm ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ TmFeO2. (a) Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de fotoluminiscencia. (b) Imagen de la emisión observada al excitar el material con luz UV con λ_{Ex} =365 nm
70.	Espectro de catodoluminiscencia de muestra de Tm ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ TmFe02.88
71.	Respuesta magnética de partículas de Eu ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ , Tb ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ y Tm ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄
72.	Imagen de calentador de inducción magnética (MIH)90
73.	Patrón de difracción de rayos-X de Fe ₃ O ₄ de SkySpring Nanomaterials, Inc98
74.	Micrografía de SEM de Fe ₃ O ₄ de SkySpring Nanomaterials, Inc98
75.	Respuesta magnética de Fe ₃ O ₄ de SkySpring Nanomaterials, Inc99
76.	PDF #01-1053 Fe ₂ O ₃
77.	PDF #05-0602 La ₂ O ₃ 100
78.	PDF #13-0474 Fe ₁₂ LaO ₁₉ 101
79.	PDF #15-0148 LaFeO3 101
80.	PDF #19-0629 Fe ⁺² Fe ²⁺³ O ₄
81.	PDF #19-0656 LaOOH 102
82.	PDF #23-0320 La ₂ CO ₅ 103
83.	PDF #26-0815 LaCO ₃ OH103
84.	PDF #36-1481 La(OH) ₃ 104
85.	PDF #37-0804 La ₂ O ₂ CO ₃ 104
86.	PDF #37-1493 FeLaO3 105
87.	PDF #38-0891 La ₅ O ₇ NO ₃ 105
88.	PDF #39-1346 Fe ₂ O ₃ 106
89.	PDF #47-0890 LaO(NO ₃)106
90.	PDF #48-1113 La ₂ O ₂ CO ₃ 107
91.	PDF #49-0981 LaCO3OH

Tabla

Página

1.	Nomenclatura y condiciones de síntesis de muestras Eu ³⁺ :La ₂ O ₃ 20
2.	Nomenclatura y condiciones de síntesis de muestras Tb ³⁺ :La ₂ O ₃ 21
3.	Nomenclatura y condiciones de síntesis de muestras Tm ³⁺ :La ₂ O ₃ 22
4.	Nomenclatura y condiciones de síntesis de muestras Eu ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ 23
5.	Nomenclatura y condiciones de síntesis de muestras Tb ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ 23
6.	Nomenclatura y condiciones de síntesis de muestras Tm ³⁺ :La ₂ O ₃ @Fe ₃ O ₄ 24

1.1. Introducción

A lo largo de la historia, el ser humano ha investigado la composición y la estructura de la materia. Al principio estudiaba la materia tal y como se le presentaba, pero el desarrollo del conocimiento científico lo llevó a estudiar la materia a un nivel cada vez más pequeño, hasta descubrir las partículas subatómicas.

En 1959, al dar una plática en una reunión de la "American Physical Society" en el Tecnológico de California (CalTech), Richard Feynman, físico estadounidense conocido como el padre de la nanotecnología, describió un proceso en el que los científicos podrían manipular y controlar los átomos y las moléculas de forma individual. Esta plática dio origen a diversas ideas y conceptos de lo que hoy se conoce como nanociencias y nanotecnología. El término nanotecnología, como tal, fue inventado más de 10 años después de esta conferencia por el profesor Norio Taniguchi. En 1981, con el descubrimiento del microscopio de efecto túnel, que permite medir y manipular la materia a nivel atómico, comenzó la nanotecnología moderna (Nano.gov). Al estudiar la materia a dicho nivel, los investigadores se percataron de que los materiales con dimensiones nanométricas tienen propiedades (físicas, químicas, mecánicas y ópticas) diferentes a los materiales con dimensiones métricas. Estas propiedades permiten que los científicos construyan nuevos materiales que contribuyan a sus investigaciones en los campos de la medicina clínica, la imagenología, el cómputo, la impresión, la catálisis química y muchos otros (Nano.gov). En 2000, la nanotecnología recibió un apoyo significativo cuando Estados Unidos dio a conocer la creación de la Iniciativa Nacional de Nanotecnología (NNI, por las siglas en inglés de National Nanotechnology Initiative) (Malsch, 2005).

La nanotecnología se define como la disciplina en la que se analiza, manipula y diseña la materia a nivel atómico y molecular en una escala de entre 1 y 100 nm a fin de entender, crear y usar estructuras, dispositivos y sistemas con propiedades fundamentalmente nuevas y funciones atribuibles a sus estructuras diminutas (Malsch, 2005).

Una de las principales razones para la aplicación de la nanotecnología en el campo de la biotecnología y la medicina es que los nanomateriales tienen al menos una dimensión entre 1 y 100 nm y muchos sistemas biológicos tienen dimensiones nanométricas; por ejemplo, los virus, las membranas celulares y los complejos de proteínas. Las dimensiones de los nanomateriales y de los sistemas biológicos antes mencionados permiten manipular moléculas individuales mediante la nanobiotecnología y no estar limitados a la manipulación de poblaciones de moléculas o sistemas biológicos mayores mediante la biotecnología. El uso de los nanomateriales, además de permitir la manipulación de moléculas individuales, permite llegar a lugares a los que antes no se tenía acceso; por ejemplo, el interior de la célula o el cerebro. Esto se debe a que los nanomateriales, por su tamaño, pueden atravesar la membrana de las células y la barrera hematoencefálica (Malsch, 2005) (Laval, 1999).

Otra de las razones para la aplicación de la nanotecnología en el campo de la biotecnología y la medicina es que los nanomateriales pueden ser dirigidos a sitios específicos del organismo mediante el uso de biomarcadores y agentes de identificación. Un biomarcador es una característica que se puede medir y evaluar objetivamente como un indicador de los procesos biológicos normales, de los procesos patógenos o de la respuesta a un medicamento. Ejemplo de biomarcadores son los generadores de anticuerpos (antígenos) que se localizan en la membrana de las células y que permiten diferenciar los tipos de células y las células sanas de las células cancerosas. Un agente de identificación es un material biológico que detecta y se dirige hacia el biomarcador con el que es compatible (Wang, 2006).

La nanotecnología permite transformar o producir nuevos materiales y nanobiosistemas, que son sistemas de materiales nanométricos combinados con moléculas biológicas, para aplicarlos en campos como, por ejemplo, la síntesis de medicamentos, el suministro dirigido de medicamentos, el estudio del cerebro, el estudio de los procesos internos de la célula, el reemplazo de partes del cuerpo, la creación de nuevas herramientas para intervenciones médicas, el diagnóstico y la imagenología, entre otras (Malsch, 2005). Algunas herramientas creadas mediante la nanotecnología son: los nanotubos, los fulerenos, los nanoalambres, los nanocantiléveres y los nanovectores. Los nanotubos son ensambles de átomos de carbono que tienen forma de cilindro con un diámetro de aproximadamente un nanómetro y una longitud que puede ser de micras, o sea hasta mil veces su diámetro. Los fulerenos son estructuras de carbono con forma parecida a un balón de futbol de dimensiones nanométricas. Los nanoalambres son alambres nanométricos que pueden usarse como sensores ya que se pueden cubrir con moléculas, por ejemplo anticuerpos, que se unen a proteínas de interés y al nanoalambre. Los nanocantiléveres son dispositivos flexibles que pueden ser cubiertos con moléculas que tienen la capacidad de unirse con biomarcadores moleculares presentes en las células cancerosas. Una vez que el cantiléver se une a los biomarcadores, cambian las propiedades del nanodispositivo. Por ejemplo, su frecuencia de resonancia aumenta o disminuye y dichos cambios pueden ser detectados. Los nanovectores son estructuras sólidas o huecas que miden de 1 a 1000 nm de diámetro y pueden contener diversos compuestos, como: agentes contrastantes, agentes de identificación y medicamentos. Estos nanomateriales se consideran herramientas porque se pueden usar como medios de transporte, detectores, agentes contrastantes, entre otros. Ver Figura 1 (Ferrari, 2005).



Figura 1. Esquema de un nanovector.*

*Fuente original (Ferrari, 2005).

Como se mencionó anteriormente, una característica de los nanovectores es que pueden contener agentes contrastantes que permiten hacer visibles las áreas del cuerpo que se necesitan investigar. Dichos agentes contrastantes pueden ser, por ejemplo, materiales magnéticos y/o materiales luminiscentes (Ferrari, 2005).

Una nanopartícula magnética es un ejemplo de nanovector tipo *core-shell*, ya que el centro está compuesto de material magnético y el recubrimiento puede contener diferentes sustancias (Ferrari, 2005). Las ventajas de estas partículas son: (1) se puede controlar su tamaño, lo que permite su interacción con estructuras biológicas de interés como células, proteínas o genes; (2) su propiedad magnética, combinada con la penetrabilidad de los campos magnéticos en el tejido humano, permite el transporte y/o inmovilización de las nanopartículas magnéticas o de las entidades biológicas etiquetadas magnéticamente; (3) su propiedad magnética permite hacerlas vibrar mediante un campo externo variante en el tiempo y, con esto, se puede transmitir energía del campo magnético al área donde se encuentra (Pankhurst, 2003). Las nanopartículas magnéticas, debido a sus características, se pueden usar como herramienta para el diagnóstico, monitoreo y tratamiento del cáncer, ya que, a diferencia de los tratamientos actuales, su uso permite que el tratamiento sea dirigido sólo al área donde se encuentra magnética sea dirigido sólo al área donde se encuentra magnéticas.

Los materiales luminiscentes pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos y pueden ser naturales o sintéticos. Los materiales luminiscentes transforman algunos tipos de energía incidente en radiación electromagnética, que puede estar, o no, en el rango visible. La transformación de la energía de excitación en radiación electromagnética sucede cuando se excita a un electrón y éste "salta" de su nivel de energía base a un nivel de energía mayor; cuando el electrón regresa a su nivel de energía base, el exceso de energía se libera en forma de radiación (Blasse, 1994).

El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar nanopartículas luminiscentes magnéticas, para el tratamiento de células cancerosas mediante ablación térmica. Las propiedades luminiscentes tienen como objetivo incrementar los agentes de contraste y poder ver las imágenes con diferentes técnicas.

1.2. Hipótesis

Las nanopartículas compuestas de óxido de lantano dopado con europio (Eu^{3+:}La₂O₃), óxido de lantano dopado con terbio (Tb^{3+:}La₂O₃) u óxido de lantano dopado con tulio (Tm^{3+:}La₂O₃) combinado con magnetita (Fe₃O₄) dan lugar a compositos multifuncionales que pueden ser usados como agentes de contraste en imagenología y permiten elevar su temperatura convirtiendo la energía magnética en energía térmica.

1.3. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar partículas luminiscentes magnéticas compuestas de una matríz basada en óxido de lantano (La₂O₃) dopada con europio (Eu³⁺), terbio (Tb³⁺) o tulio (Tm³⁺) y combinada con magnetita (Fe₃O₄), que emitan en rojo, verde y azul y que puedan aumentar su temperatura hasta aproximadamente 42°C al aplicar un campo magnético externo para su posible aplicación en tratamiento de cáncer mediante ablación térmica.

1.4. Objetivos particulares

- Sintetizar nanopartículas compuestas de una matríz basada en óxido de lantano (La₂O₃) dopada con europio (Eu³⁺), terbio (Tb³⁺) o tulio (Tm³⁺) y combinada con magnetita (Fe₃O₄) mediante la técnica de rocío pirolítico.
- Caracterizar las nanopartículas mediante difracción de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), medición de distribución de tamaño de partícula mediante dispersión de luz dinámica (DLS), fotoluminiscencia (PL), catodoluminiscencia (CL), medición de propiedades magnéticas por medio de un VSM y verificación de aumento de temperatura mediante un dispositivo generador de campo magnético.

1.5. Antecedentes

El cáncer es una de las principales causas de muerte a nivel mundial. En 2008, el cáncer fue la causa de 7.6 millones de muertes (aproximadamente un 13% del total) y se estima que el número de muertes debido al cáncer vaya en aumento y alcance los 13.1 millones de muertes en el 2030 (OMS, 2013).

El cáncer comienza en una célula. La transformación de una célula normal a una cancerosa es un proceso de varias fases y, generalmente, inicia como una lesión precancerosa que se convierte en un tumor maligno. Una lesión precancerosa muestra la pérdida de, al menos, uno de los procesos de regulación celular, entre los que están la respuesta a factores externos y a genes reguladores del crecimiento, la apoptosis o la muerte celular, así como la interacción entre células y la angiogénesis.

El crecimiento de la célula depende de las señales externas que recibe del ambiente en el que se encuentra, que fomentan o reprimen su desarrollo y de la "programación" de los genes reguladores del crecimiento. Para que suceda la mitosis (división celular) en una célula normal, ésta debe recibir una señal que promueva su crecimiento y estimule la división celular. El cáncer surge cuando una célula, por diferentes razones, deja de responder a las señales del ambiente extracelular y empieza a dividirse a un ritmo incontrolado. Las células, además de las señales recibidas del entorno, también responden a las señales de otras células. Las células normales controlan su reproducción cuando tienen contacto con otras células. Las células cancerosas pierden este control y se siguen reproduciendo aun cuando estén en contacto con otras células. Otro cambio que diferencia a una célula normal de una cancerosa se observa en la apoptosis o muerte celular programada. Una célula normal debe cumplir ciertas condiciones antes de dividirse, por ejemplo, que el ADN no tenga daños irreparables para que el ADN que ha sufrido una mutación no se trasmite a otras células. En las células cancerosas, las moléculas que regulan el proceso de apoptosis sufren mutaciones, con lo cual se pierde el mecanismo de programarse para morir y se dividen sin control (Alison, 2003).

Otras diferencias entre el tejido normal y el canceroso son la angiogénesis, la metástasis y los marcadores que se encuentran en la membrana de las células. La

angiogénesis es el crecimiento excesivo de vasos sanguíneos nuevos que permiten que un tumor (grupo de células con crecimiento o división anormal) exceda 1 mm de diámetro (límite de crecimiento sin vasos sanguíneos nuevos). La metástasis es la capacidad que tienen las células cancerosas para migrar del lugar del tumor original y formar tumores en otras partes del cuerpo. Por su parte, los marcadores son ciertas moléculas biológicas, también llamadas antígenos, que se encuentran en la membrana de las células; se denominan marcadores porque sirven para identificar distintos tipos de células. Los marcadores de una célula normal son diferentes a los de una célula cancerosa (Alison, 2003).

En la actualidad, el tratamiento del cáncer involucra la cuidadosa selección de una o más modalidades terapéuticas, como la cirugía, la radioterapia o la quimioterapia (OMS, 2013). El tratamiento del cáncer no está dirigido al tumor, sino que también afecta el tejido sano y, por lo tanto, la salud del paciente.

Por esta razón, una de las aplicaciones de la nanotecnología en la biomedicina es la creación de nanomateriales con superficies que puedan ser modificadas químicamente para adjuntar moléculas biológicas o ligandos que identifiquen ciertos marcadores en la membrana de las células cancerosas. Estos nanomateriales se pueden utilizar como biosensores, etiquetadores fluorescentes a escala molecular, agentes de imágenes o vehículos para suministro dirigido, entre otras herramientas biológicas, para identificar y tratar las células cancerosas directamente. En otras palabras, los nanomateriales con ligandos en la superficie se unen preferentemente a las células que tienen los marcadores compatibles con estos ligandos, lo cual permite que el tratamiento del cáncer se pueda dirigir al tumor y, así, reducir el daño a células sanas (McNeil, 2005).

Ejemplos de los materiales diseñados para formular el diagnóstico, monitorear y dirigir el tratamiento del cáncer son las nanopartículas de oro (GNP, por las siglas en inglés de *gold nanoparticles*) y las nanopartículas magnéticas (MNP, por las siglas en inglés de *magnetic nanoparticles*). Las GNP pueden convertir fotones en energía térmica para suministrar medicamentos y para aplicar terapia fototérmica; sin embargo, el material tiene la desventaja de que la profundidad de la penetración de la radiación está limitada. Las MNP tienen la ventaja de que la profundidad de la penetración del campo magnético no está limitada. Además de esta ventaja, las MNP tienen diferentes características que las convierten en una posible herramienta de la biomedicina (Lee, 2011).

La primera característica es que las dimensiones de las MNP se pueden controlar en un intervalo de unos pocos nanómetros hasta decenas de nanómetros. Esto significa que su dimensión es menor o comparable a la de una célula (10–100 μ m), a la de un virus (20–450 nm), a la de una proteína (5–50 nm) o a la de un gen (2 nm de ancho y 10–100 nm de largo) (Pankhurst, 2003).

La segunda característica es que las MNP son, como su nombre lo indica, magnéticas, lo cual significa que pueden ser manipuladas por un gradiente de campo magnético externo. Esta capacidad de "responder a distancia" combinada con la propiedad intrínseca de un campo magnético de penetrar en el tejido humano, permite que las MNP puedan tener aplicaciones que incluyan el transporte y/o la inmovilización de estas nanopartículas, o de entidades biológicas etiquetadas magnéticamente. Esto admite que las MNP puedan usarse para suministrar un medicamento anticancerígeno en una región definida del cuerpo, como un tumor (Pankhurst, 2003).

La tercera característica es que las MNP pueden entrar en resonancia como respuesta a un campo magnético variante en el tiempo y esto facilita que haya transferencia de energía de la fuente de excitación a la nanopartícula. Por ejemplo, la nanopartícula puede calentarse y ser usada como agente de hipertermia, es decir, la nanopartícula puede transmitir energía térmica que dañe entidades biológicas etiquetadas, como, por ejemplo, tumores o puede ser usada como agente para aumentar la eficiencia de la quimioterapia y radioterapia, es decir, la nanopartícula puede transmitir energía térmica a un tejido sin dañarlo pero elevando la temperatura de forma que la radiación o radioterapia sean más efectivas (Pankhurst, 2003).

Una de las ventajas de la ablación térmica sobre la extirpación de tejido por cirugía es que es mínimamente invasiva y el tiempo de recuperación es menor; otra ventaja es que permite tratar tumores que se encuentran en lugares de los que no pueden ser removidos quirúrgicamente. El factor clave para la ablación térmica de células cancerosas es exceder de manera confiable el umbral de resistencia de calor que tiene la célula. El umbral de calor para destruir células individuales no es necesariamente el calor necesario para elevar la temperatura de toda la célula sino que puede ser menor si se induce daño localizado a sub-compartimentos de la célula. Las nanopartículas, mediante el efecto de un campo magnético externo, permiten inducir calor en la membrana, proteínas y ADN de la célula, con lo cual éstos se dañan y causan la apoptosis de la célula (Xu, 2012).

El tratamiento de cáncer mediante ablación térmica requiere inicialmente la dispersión de MNP en el tejido que se desea tratar. Las MNP pueden ser suministradas en forma intravenosa o ser inyectadas directamente en el tejido canceroso. Las MNP se cubren con anticuerpos u otras moléculas identificadoras para dirigirlas a la zona que se desea tratar y se cubren con otras moléculas biológicas para hacerlas biocompatibles, así como para evitar que sean rechazadas por el sistema inmunológico. Una vez que las MNP están en el área a tratar, se aplica un campo magnético alterno (AMF, por las siglas en inglés de alternating magnetic field) para inducir en las partículas una magnetización y revertirla continuamente; de esta manera, la energía magnética se convierte en energía térmica. La energía térmica generada en las MNP rápidamente causará un calentamiento y, posteriormente, la necrosis del tejido que se encuentra a su alrededor. Si se logra mantener la temperatura por encima del umbral terapéutico de 42°C durante 30 minutos o más, las células cancerígenas serán destruidas. El incremento de temperatura deseado solo se puede lograr si se controlan varios parámetros, por ejemplo, la concentración y morfología de las nanopartículas, las características del campo magnético, etc (Figuerola, 2010), (Xu, 2012).

La generación de calor mediante el uso de nanopartículas magnéticas depende de la respuesta de las nanopartículas a un campo magnético. Los materiales se clasifican, de acuerdo a su respuesta a un campo magnético, en 5 tipos básicos: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos. Los materiales diamagnéticos, como el cuarzo y el óxido de silicio (SiO₂), tienen una susceptibilidad magnética negativa (χ <0) y repelen débilmente al campo magnéticos, como el aluminio, el que los momentos magnéticos electrónicos se encuentran en pares y prácticamente se cancelan unos con otros. Los materiales paramagnéticos, como el aluminio, el magnesio y el titanio (AI, Mg, Ti), tienen una susceptibilidad magnética positiva (χ <0) y atraen débilmente al campo magnético aplicado debido a que los momentos magnético aplicado aplicado debido a magnético y el titanio (AI, Mg, Ti), tienen una susceptibilidad magnética positiva (χ <0) y

electrónicos no están en pares y no están alineados. Los materiales ferromagnéticos, como el hierro, el níquel y el cobalto (Fe, Ni, Co), tienen momentos magnéticos atómicos que se alinean en una misma dirección, por lo cual atraen fuertemente al campo magnético aplicado e incluso pueden mostrar una magnetización espontánea y mantener la magnetización en ausencia de un campo magnético. Los materiales antiferromagnéticos, como el sulfuro de hierro (FeS), tienen momentos magnéticos atómicos ordenados de forma antiparalela y se cancelan unos a otros, por lo que su magnetización neta es cero. Los materiales ferrimagnéticos, como la magnetita, (Fe₃O₄) tienen momentos magnéticos atómicos ordenados de forma antiparalela y se cancelan unos a otros, por lo que su magnetización neta es cero. Los materiales ferrimagnéticos, como la magnetita, (Fe₃O₄) tienen momentos magnéticos atómicos ordenados de forma antiparalela pero su magnetización neta no es cero debido a que las magnitudes de los momentos magnéticos por debajo de una temperatura característica de cada material y como paramagnéticos por encima de dicha temperatura, la cual se conoce como temperatura de Néel (Pankhurst, 2003) (Akbarzadeh, 2012).



Figura 2. Lazo de histéresis de diferentes tipos de materiales magnéticos. (a) Diamagnéticos. (b) Paramagnéticos. (c) Ferromagnéticos FM. (d) Superparamagnéticos SPM.*

*Fuente original (Pankhurst, 2003).

La respuesta de los materiales ferromagnéticos a un campo magnético se representa por un lazo de histéresis, ver Figura 2, el cual se caracteriza por dos parámetros: la magnetización remanente y el campo magnético coercitivo. La magnetización remanente es la magnetización del material cuando el campo magnético es cero. El campo magnético coercitivo es el campo magnético que debe aplicarse para que la magnetización sea cero. El campo magnético coercitivo, conforme se reduce el tamaño de la partícula, incrementa hasta un máximo y luego disminuye hasta cero. Ver Figura 3. Cuando el tamaño del material magnético disminuye por debajo de una dimensión crítica, el campo magnético coercitivo se vuelve cero y dichas partículas son superparamagnéticas, es decir, solamente son magnéticas en presencia de un campo magnético (Pankhurst, 2003) (Akbarzadeh, 2012).



Figura 3. Relación entre campo magnético coercitivo y radio de las nanopartículas.* *Fuente original (Akbarzadeh, 2012).

El calentamiento de las nanopartículas se debe a la superposición de las contribuciones Brownianas, el cual es el movimiento aleatorio de las nanopartículas, y al tiempo de relajación de Néel, que es el tiempo entre dos cambios de dirección del momento magnético de la nanopartícula. La Figura 4 muestra los fenómenos físicos y los mecanismos específicos de calentamiento que han sido observados en MNP (Hilger, 2004) (Figuerola, 2010).

Robert Ivkov *et al.* (2005) aplicaron a un modelo de ratón un AMF confinado y pulsado de amplitud de 0, 400, 700, 950, 1150 y 1300 Oe (1 Oe u Oersted = $10^{3}/4\pi$ A/m) y con duración de 1, 10, 15 y 20 minutos, a fin de entender la eficacia del calentamiento de nanopartículas magnéticas que fueron suministradas por vía intravenosa. Los estudios revelaron que no había efectos adversos significativos con amplitudes de hasta 700 Oe, pero, con amplitudes mayores a los 950 Oe, el ratón sufrió una lesión y no experimentó ningún cambio en el estado de la enfermedad. La conclusión es que se pueden tolerar

amplitudes grandes del AMF (700 Oe) si el proceso se ajusta a fin de minimizar el calor. Estos estudios indican claramente la posibilidad de tratar células y tejidos cancerosos que contengan nanopartículas magnéticas exponiéndolos a AMF de gran amplitud durante el tiempo necesario para causar daño en el tejido de manera controlada (Ivkov, 2005).



Figura 4. Fenómeno de la inversión de la magnetización.*

*Fuente original (Figuerola, 2010).

Existen varios tipos de nanopartículas magnéticas de óxidos de compuestos magnéticos con respuesta magnética más eficiente a la de los óxidos de hierro, por ejemplo, CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄, pero no se utilizan debido a su posible toxicidad. En cambio, las nanopartículas magnéticas compuestas de óxidos de hierro, como la maghemita (γ-Fe₂O₃) y la magnetita (Fe₃O₄), tienen propiedades magnéticas muy altas y se consideran más seguras para usarse en sistemas biológicos. Las nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro en ausencia de un campo magnético, lo que constituye otra ventaja (Xu, 2012).

Las nanopartículas magnéticas, además de usarse para inducir calor y causar daños irreversibles en las células y tejidos cancerosos (tratamiento por ablación térmica), se usan para diagnóstico y monitoreo del cáncer, ya que pueden actuar como agentes contrastantes de alta resolución y, a fin de mejorar sus propiedades como agentes contrastantes, las nanopartículas pueden combinarse con materiales luminiscentes.

Los materiales luminiscentes son materiales que pueden convertir ciertos tipos de energía en radiación electromagnética por encima de la radiación térmica. Existen

varias formas de excitar a los materiales luminiscentes para que emitan luz. Las formas más comunes son por radiación electromagnética ultravioleta o infraroja (UV o IR; fotoluminiscencia), por bombardeo de electrones (catodoluminiscencia) o mediante la aplicación de un campo eléctrico (electroluminiscencia). Los materiales luminiscentes de óxidos, generalmente, consisten de una red anfitriona impurificada, de 0.005 hasta 13 %, con iones activadores, usualmente metales de transición (Sc, Y, La, etc.) o metales de tierras raras (Eu, Gd, Tb, etc). La red anfitriona es transparente a la radiación incidente y el activador se excita para emitir fotones y calor (fonones). Este proceso se conoce como excitación directa y se muestra en la Figura 5 (McKittrick, 2002). En ocasiones, la red anfitriona o un material usado como sensibilizador, absorbe la energía y la transmite al activador. Este proceso se conoce como excitación indirecta y se muestra en la Figura 6 (Blasse, 1994).



Figura 5. Representación de la emisión de luz de un material luminiscente. El círculo oscuro representa a un activador que se encuentra en una red anfitriona.*

*Fuente original (McKittrick, 2002).

Los óxidos de tierras raras como Y₂O₃ y La₂O₃, en bulto, son redes anfitrionas ideales para la luminiscencia y son polvos fluorescentes comerciales (Yu, 2006).



Figura 6. Energía transferida de un sensibilizador S a un activador A.*

*Fuente original (Blasse, 1994).

El interés por investigar materiales luminiscentes magnéticos ha crecido en los últimos años y se ha dirigido a hetero-estructuras tipo *core-shell* que integran diferentes funciones en los núcleos y los revestimientos de las nanopartículas. La combinación de propiedades magnéticas y fluorescentes permite formar compuestos con posibles aplicaciones en la biología y la química. Por ejemplo, en la catálisis, en las imágenes de resonancia magnética (MRI, por las siglas en inglés de *magnetic resonance imaging*), en el suministro dirigido de medicamento, en el diagnóstico clínico y en la separación magnética de componentes biológicos. La magnetita, Fe₃O₄, como se mencionó previamente, es un candidato ideal para aplicaciones biológicas, como el suministro de medicamentos o de genes, de separación de células, etiquetado de células madre y MRI debido a sus propiedades magnéticas, baja toxicidad y biocompatibilidad. Las nanopartículas impurificadas con lantánidos, han sido reconocidas como etiquetadores fluorescentes prometedores debido a son materiales luminiscentes que ofrecen estabilidad química y se considera que tienen baja toxicidad (Handa, 2010).

Debido a las características antes mencionadas, las nanopartículas luminiscentes magnéticas tienen buenas posibilidades de aplicación en la biología y la química. Sin embargo, las diferencias en la estructura de ambos materiales hacen que sea difícil cubrir directamente las MNP de óxido de hierro con el material fluorescente. Se han desarrollado diferentes métodos para fabricar materiales luminiscentes magnéticos, los cuales se pueden dividir en 3 grupos: (1) MNP y QD (puntos cuánticos o *quantum dots*) encapsulados en un polímero o matriz de sílica (2) núcleo magnético cubierto con sílica que contiene componentes fluorescentes y (3) un núcleo magnético unido a un material fluorescente por medio de un espaciador. Recientemente se encontró un método de precipitación homogénea para sintetizar nanopartículas luminiscentes magnéticas (LMNP, por las siglas en inglés de *luminiscent magnetic nanoparticles*) tipo *core-shell* con Fe₃O₄ en el núcleo y Y₂O₃:Eu en el revestimiento (Ma, 2009).

Tomando como base las investigaciones antes mencionadas, en esta investigación se tiene como objetivo sintetizar LMNP con óxido de lantano dopado con europio (La₂O₃:Eu), óxido de lantano dopado con terbio (La₂O₃:Tb) u óxido de lantano dopado con tulio (La₂O₃:Tm) combinado con magnetita (Fe₃O₄) para su posible aplicación como agente de contraste y de ablación térmica para el tratamiento de cáncer.

El primer paso para realizar este trabajo de investigación fue sintetizar material mediante la técnica de rocío pirolítico. Primero, se sintetizó X³⁺:La₂O₃, (donde X representa europio, Eu; terbio, Tb; o tulio, Tm), variando la concentración de X³⁺ a fin de encontrar la concentración a la que se obtiene la máxima eficiencia de luminiscencia. Una vez definida la concentración de X³⁺, se sintetizó X³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ variando la concentración de Fe₃O₄ a fin de obtener un material con respuesta luminiscente y respuesta superparamagnética. Tanto el material luminiscente como el luminiscente magnético fueron caracterizados por XRD, SEM, TEM y PL. Adicionalmente, las partículas luminiscentes magnéticas fueron caracterizadas por DLS, CL, VSM y MIH.

2.1. Síntesis de materiales mediante la técnica de rocío pirolítico

La síntesis de un material mediante la técnica de rocío pirolítico permite obtener nanopartículas esféricas no aglomeradas, distribución de tamaño estrecho, alta cristalinidad y buena estequiometría (Okuyama y Lenggoro, 2003) y además no restringe la temperatura de síntesis; por lo que se usó este método de síntesis.



Figura 7. Partes que integran el sistema de rocío pirolítico.*

*Fuente original (Michel, 2014).

El método de síntesis de rocío pirolítico se basa en la descomposición térmica de un aerosol (partículas sólidas o líquidas suspendidas en un gas) que fluye en un gas y que es generado por un nebulizador (Bang y Suslick, 2010).

El sistema de rocío pirolítico usado para obtener partículas luminiscentes magnéticas se compone principalmente de los siguientes elementos: nebulizador ultrasónico, gas portador, horno tubular y colector (Figura 7 y Figura 8; Michel, 2014).



Figura 8. Sistema de rocío pirolítico del Centro de Nanociencias y Nanotecnología-UNAM.* *Fuente original (Michel, 2014).

El nebulizador ultrasónico se utiliza para generar gotas de dimensiones micrométrias a partir de una solución precursora. Para que se generen las gotas, la solución debe estar en contacto con la parte del nebulizador que oscila a alta frecuencia por lo que se utiliza como contenedor de la solución un vaso de teflón que tiene en el fondo un orificio con el mismo diámetro que el nebulizador y ambos se sujetan de modo que el fondo del vaso sea el nebulizador (Figura 9; Michel, 2014). En este caso se utilizó un nebulizador ultrasónico comercial del proveedor Sonaer® con una frecuencia de 2.4 MHz (Figura 10; Sonaer, 2014). El diámetro promedio (D) de las gotas puede ser controlado al cambiar varios parámetros, sin embargo, al usar agua como solvente de la solución precursora y un nebulizador a una frecuencia alrededor de los 2 MHz, se obtienen gotas

de aproximadamente 5 µm de diámetro (Bang y Suslick, 2010). La ecuación que describe el diámetro promedio de las gotas es la siguiente:

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

en donde D_{gota} es el diámetro promedio de la gota, γ (N m⁻¹) es la tensión superficial, ρ (kg m⁻³) es la densidad de la solución y *f* (MHz) es la frecuencia a la que vibra el nebulizador.



Figura 9. Producción de gotas mediante vibración ultrasónica.*

*Fuente original (Michel, 2014).

El horno tubular se requiere para aumentar la temperatura de las gotas de solución precursora a fin de evaporar el solvente de las gotas y obtener partículas sólidas.



Figura 10. Nebulizador ultrasónico Sonaer®.*

El gas portador es un gas que debe fluir desde el lugar donde se generan las gotas de la solución precursora hasta el lugar donde se colectan las partículas sólidas ya que es el encargado de transportar las gotas al interior del horno y, una vez que se lleva a cabo la evaporación del solvente, se utiliza para transportar las partículas sólidas hasta el lugar donde se depositan y posteriormente se colectan. En este trabajo experimental se utilizó nitrógeno (N₂) como gas portador.

El colector, como su nombre lo indica, es el lugar donde se colectan las partículas sintetizadas. En este caso se utiliza como colector un tubo de cuarzo por el que se hacen pasar las gotas de solución precursora a través del horno tubular. Una vez que el solvente se evapora, las partículas sólidas son transportadas a la salida del horno y se adhieren a las paredes del tubo de cuarzo, de donde posteriormente son removidas para un tratamiento térmico posterior y para ser analizadas. El agua evaporada de las gotas y otros productos de la reacción son arrastrados hacia una campana de extracción mediante el gas portador. La Figura 11 y la Figura 12 muestran de forma gráfica el funcionamiento del sistema de rocío pirolítico (Michel, 2014).



Figura 11. Diagrama esquemático del funcionamiento sistema de rocío pirolítico.*

*Fuente original (Michel, 2014).



Figura 12. Diagrama esquemático de la formación de la partícula mediante rocío pirolítico.* *Fuente original (Michel, 2014).

2.1.1. Síntesis de materiales luminiscentes

Primero se sintetizó Eu³⁺:La₂O₃ variando la concentración de Eu a fin de encontrar la concentración a la que se obtiene la máxima eficiencia de luminiscencia. Una vez definida la concentración de Eu³⁺, se siguió el mismo procedimiento para obtener Tb³⁺:La₂O₃ y Tm³⁺:La₂O₃.

2.1.1.1. Síntesis de Eu³⁺:La₂O₃

La solución precursora usada para sintetizar $Eu^{3+}:La_2O_3$ se hizo disolviendo nitrato de lantano [La(NO)₃·6H₂O, Alfa Aesar, 99.99%] y nitrato de europio [Eu(NO)₃·6H₂O, Alfa Aesar, 99.9%] en agua destilada. La reacción general de oxidación que lleva a la formación de X₂O₃ a partir de X(NO)₃, en donde X es La o Eu, es la siguiente:

$$2X(NO_3)_3 \rightarrow X_2O_3 + 6NO_2 + 3\frac{1}{2}O_2$$
(2)

Después de preparar la solución precursora, ésta se coloca en un baño ultrasónico para evitar que los precursores permanezcan aglomerados y para asegurar una mezcla uniforme. Una vez hecho esto, la solución se vierte en el vaso de teflón que esta unido al nebulizador ultrasónico y éste a su vez se coloca en el sistema de rocío pirolítico. Posteriormente el horno se programa a la temperatura deseada y al alcanzar dicha temperatura se enciende el nebulizador y se abre el flujo de N₂. Una vez que se ha producido la cantidad deseada de material, se cierra el flujo de N₂ y se apaga el nebulizador. Finalmente, cuando el horno se encuentra a temperatura ambiente, se colectan las partículas sólidas que se depositaron en la pared del tubo de cuarzo.

Como se mencionó previamente, para encontrar la concentración de Eu adecuada para obtener emisión visible de color rojo intensa, se hicieron experimentos con diferentes concentraciones. En el apéndice A se muestran los cálculos realizados para la síntesis de (La_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃, que significa Eu³⁺:La₂O₃ con concentración de Eu de 5%. Los cálculos estequiométricos de concentraciones diferentes de Eu, Tb o Tm se obtienen siguiendo el mismo procedimiento.

Además de la concentración de Eu, también se hicieron experimentos variando el lugar de síntesis del material (entrada o salida del horno) y la temperatura de horneado. La molaridad de la solución en la mayoría de las muestras fue 150 mM. En la tabla 1 se indican las condiciones de síntesis de las muestras realizadas de Eu³⁺:La₂O₃.

Muestra	Dopaje Eu (%)	Molaridad de Solución (mM)	Lugar de síntesis en horno tubular	Síntesis Temp (°C)	Horneado 1 hora Temp (°C)
Eu01	5	150	Entrada	900	900
Eu02	5	150	Salida	900	900
Eu03	8	150	Entrada	900	900
Eu04	8	150	Salida	900	900
Eu05	8	150	Entrada	900	NA
Eu06	8	150	Salida	900	NA
Eu07	10	150	Entrada	900	900
Eu08	10	150	Salida	900	900
Eu09	10	150	Entrada	900	900
Eu10	10	150	Salida	900	900
Eu11	10	150	Entrada	900	NA
Eu12	NA	150	Salida	900	900
Eu13	3	150	Entrada	900	900
Eu14	3	150	Salida	900	900
Eu15	4	150	Entrada	900	NA
Eu16	4	150	Salida	900	NA
Eu17	4	150	Entrada	900	900
Eu18	4	150	Salida	900	900
Eu19	5	150	Entrada	900	1000
Eu20	5	150	Salida	900	1000
Eu21	5	50	Entrada	500	500
Eu22	5	50	Salida	500	500

Tabla 1. Nomenclatura y condiciones de síntesis de muestras $Eu^{3+}:La_2O_3$.

2.1.1.2. Síntesis de Tb³⁺:La₂O₃

Como se mencionó previamente, para encontrar la concentración de Tb adecuada para obtener emisión visible de color verde intensa, se hicieron experimentos con diferentes concentraciones de Tb. En el apéndice A se muestran los cálculos estequiométricos realizados para la síntesis de Eu³⁺:La₂O₃ con concentración de Eu de 5%. Los cálculos estequiométricos de concentraciones diferentes de Eu, Tb o Tm se obtienen siguiendo el mismo procedimiento.

Además de la concentración de Tb, también se hicieron experimentos variando el lugar de síntesis del material (entrada o salida del horno), la molaridad y la temperatura de horneado. En la tabla 2 se indican las condiciones de síntesis de las muestras realizadas de Tb³⁺:La₂O₃.

Muestra	Dopaje Tb (%)	Molaridad de Solución (mM)	Lugar de síntesis en horno tubular	Síntesis Temp (°C)	Horneado 1 hora (°C)
Tb01	1	150	Entrada	900	1000
Tb02	1	150	Salida	900	1000
Tb03	1	150	Entrada	900	900
Tb04	1	150	Salida	900	900
Tb07	2	150	Entrada	900	900
Tb08	2	150	Salida	900	900
Tb09	1	50	Entrada	500	500
Tb10	1	50	Salida	500	500

Tabla 2. Nomenclatura y condiciones de síntesis de muestras Tb³⁺:La₂O₃.

Las muestras Tb09 y Tb10, después de haber sido horneadas 1 hora a 500°C, fueron horneados 26 horas a 500°C a fin de aumentar la cristalinidad de la red para obtener luminiscencia.

2.1.1.3. Síntesis de Tm³⁺:La₂O₃

Como se mencionó previamente, para encontrar la concentración de Tm adecuada para obtener emisión visible de color azul intensa, se hicieron experimentos con diferentes concentraciones de Tm. En el apéndice A se muestran los cálculos estequiométricos realizados para la síntesis de Eu³⁺:La₂O₃ con concentración de Eu de 5%. Los cálculos estequiométricos de concentraciones diferentes de Eu, Tb o Tm se obtienen siguiendo
el mismo procedimiento. A diferencia de los materiales luminiscentes dopados con Eu y con Tb, en el caso del Tm, la concentración que se usaría para obtener las partículas

luminiscentes magnéticas se obtuvo sintetizando el material luminiscente por el método de combustion haciendo experimentos con concentraciones de Tm de 0.5%, 2%, 4% y 6% calculados de manera similar que la indicada en el apéndice A, la variación es que solo se usaron 20 ml de agua destilada, se agregaron 0.275 g de carbohidracida como combustible y la solución se puso en una mufla a 480°C durante 15 minutos.

Al analizar luminiscencia de las 4 muestras se uso la concentración de la muestra que presentó mejor luminiscencia, la cual fue la que contenía 0.5% de Tm, para sintetizar Tm³⁺:La₂O₃ por el método de rocío pirolítico. En la tabla 3 se indican las condiciones de síntesis de las muestras de Tm³⁺:La₂O₃ realizadas por el método de rocío pirolítico.

Tabla 3. Nomenclatura y condiciones de síntesis de muestras Tm³⁺:La₂O₃.

Muestra	Dopaje Tm (%)	Molaridad de Solución (mM)	Lugar de síntesis en horno tubular	Síntesis Temp (°C)	Horneado 1 hora (°C)
Tm01	0.5	50	Entrada	500	500
Tm02	0.5	50	Salida	500	500

2.1.2. Síntesis de materiales luminiscentes magnéticos

2.1.2.1. Síntesis de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄

Una vez obtenidas partículas luminiscentes con emisión visible intensa, se sintetizó material preparando la solución de manera similar a la utilizada para obtener los materiales luminiscentes sólo que además se agregó Fe₃O₄ (magnetita) a fin de que las partículas obtenidas también tuvieran propiedades magnéticas.

En la tabla 4 se indican las condiciones de síntesis de las muestras de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ realizadas por el método de rocío pirolítico.

Muestra	Dopaje Eu (%)	Dopaje Fe₃O₄ (%)	Molaridad de Solución (mM)	Lugar de síntesis en horno tubular	Síntesis Temp (°C)	Horneado 1 hora Temp (°C)
EuFe01	5	1.2	150	Entrada	900	900
EuFe02	5	1.2	150	Salida	900	900
EuFe03	5	3.6	150	Entrada	900	900
EuFe04	5	3.6	150	Salida	900	900
EuFe05	5	4.8	150	Entrada	900	NA
EuFe06	5	4.8	150	Salida	900	NA
EuFe07	5	9.1	50	Entrada	900	NA
EuFe08	5	9.1	50	Salida	900	NA
EuFe09	5	33.3	10	Entrada	900	NA
EuFe10	5	33.3	10	Salida	900	NA
EuFe11	5	17	50	Entrada	500	500
EuFe12	5	17	50	Salida	500	500
EuFe13	5	17	50	Entrada	500	500
EuFe14	5	17	50	Salida	500	500
EuFe15	5	17	50	Entrada	500	500
EuFe16	5	17	50	Salida	500	500
EuFe17	5	17	50	Entrada	500	NA
EuFe18	5	17	50	Salida	500	NA

Tabla 4. Nomenclatura y condiciones de síntesis de muestras Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄.

Las respuestas luminiscente y magnética de las primeras muestras no fueron buenas, por lo que se hicieron experimentos con diferentes concentraciones de Fe₃O₄ y temperatura de síntesis para mejorar las propiedades magnéticas sin sacrificar demasiado las luminiscentes. Una vez obtenidas partículas de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ con respuestas eficientes, se sintetizaron partículas dopadas con Tb y Tm.

2.1.2.2. Síntesis de Tb³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄

En la tabla 5 se indican las condiciones de síntesis de las muestras de Tb³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ realizadas por el método de rocío pirolítico.

Muestra	Dopaje Tb (%)	Dopaje Fe ₃ O4 (%)	Molaridad de Solución (mM)	Lugar de síntesis en horno tubular	Síntesis Temp (°C)	Horneado 1 hora Temp (°C)
TbFe01	1	11.1	50	Entrada	500	500
TbFe02	1	11.1	50	Salida	500	500

Tabla 5. Nomenclatura y condiciones de síntesis de muestras Tb³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄.

Las muestras TbFe01 y TbFe02, después de haber sido horneadas 1 hora a 500°C, fueron horneadas 26 horas a 500°C a fin de aumentar la cristalinidad de la red para obtener luminiscencia.

2.1.2.3. Síntesis de Tm³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄

En la tabla 6 se indican las condiciones de síntesis de las muestras de Tm³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ realizadas por el método de rocío pirolítico.

Tabla 6. Nomenclatura y condiciones de síntesis de muestras $Tm^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$.

Muestra	Dopaje Tb (%)	Dopaje Fe3O4 (%)	Molaridad de Solución (%)	Lugar de síntesis en horno tubular	Síntesis Temp (°C)	Horneado 1 hora Temp (°C)
TmFe01	0.5	11	50	Entrada	500	500
TmFe02	0.5	11	50	Salida	500	500

2.2. Caracterización

2.2.1. Caracterización estructural

2.2.1.1. Caracterización de la estructura cristalina de las partículas mediante difractómetro de rayos-X (XRD)

La difracción de rayos-X (XRD, por las siglas en inglés de *X-Ray Diffraction*) es una técnica de caracterización rápida y no destructiva que se usa para estudiar la estructura cristalina y el espaciamiento atómico de los materiales. Las muestras que se analizan mediante esta técnica son principalmente polvos finos pero también se pueden analizar materiales con superficies planas y lisas, por ejemplo, películas delgadas (Dutrow y Clark, 2013).

XRD se basa en el hecho de que los materiales cristalinos (materiales que tienen ordenamiento atómico periódico) funcionan como rejillas de difracción tridimensionales para los rayos-X que tienen una longitud de onda λ similar a la distancia interplanar d de dichos materiales. La interacción de los rayos-X y la muestra resulta en interferencia constructiva cuando se satisface la Ley de Bragg $n\lambda = 2d$ sen θ (Figura 13). Esta ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciamiento de la red de la muestra cristalina (Dutrow y Clark, 2013).



Figura 13. Representación esquemática de la ley de Bragg.

Los difractómetros de rayos-X se componen principalmente de tres elementos: una fuente de rayos-X, una muestra y un detector de rayos-X, ver Figura 14.



Figura 14. Diagrama esquemático de un difractómetro con fuente de rayos-X y monocromador fijos.*

Los rayos-X se generan elevando la temperatura de un filamento mediante corriente eléctrica. El aumento de temperatura reduce la función de trabajo del material del filamento y permite remover electrones mediante un campo eléctrico. Los electrones provenientes del filamento son dirigidos hacia un blanco, a fin de remover electrones de los orbitales internos de los átomos que constituyen dicho blanco; cuando éstos son removidos, los electrones de los orbitales externos ocupan los huecos generados y pierden energía que es liberada en forma de rayos-X. Los rayos-X generados son característicos del material del que esté constituido el blanco, que generalmente es de cobre, y tienen varias componentes de las cuales las más comunes son la K $_{\alpha}$ y la K $_{\beta}$. La K_{α} se compone a la vez de la $K_{\alpha 1}$ y la $K_{\alpha 2}$. La $K_{\alpha 1}$ es dos vez más intensa y tiene una longitud de onda ligeramente menor que la K_{α2}, sin embargo, debido a que la longitud de onda es casi la misma, se utiliza una Ka promedio. El haz de rayos-X generado se hace incidir sobre la muestra. Debido a la orientación aleatoria de los polvos, es posible obtener todas las posibles direcciones de difracción al escanear la muestra en un rango de 20 (Dutrow y Clark, 2013). Los difractometros de rayos-X pueden tener diferentes arreglos, en el más simple, la fuente de rayos-X permanece fija mientras que la muestra y el detector giran en un ángulo θ y 2 θ , respectivamente. Otro de estos arreglos es en el que la fuente de rayos-X y el monocromador están fijos y la muestra y el detector rotan en un ángulo θ y 2 θ , respectivamente (Figura 14; Cockcroft, 1997).

En este trabajo, para obtener el espectro por XRD, se utilizó un difractómetro marca Philips, modelo X'pert MPD que posee una fuente de radiación proveniente de la línea CuK α y λ =0.154 nm. El intervalo de medición del ángulo 20 fue de 10° a 90° con pasos de 0.2° cada 0.5 segundos. El difractograma de la señal medida se obtuvo mediante el programa GATEWAY 2000 P5-60 PW1877 y se utilizó para verificar la cristalinidad, identificar el material sintetizado y determinar la estructura cristalina.

2.2.1.2. Análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por las siglas en inglés de *Scanning Electron Microscope*) se utiliza principalmente para estudiar la morfología externa de los micro y nanomateriales debido a que permite obtener imágenes con mucha mayor amplificación que el microscopio óptico. Esto se debe a que, en lugar de utilizar un haz de luz visible con una longitud de onda de 400 a 700 nm, utiliza un haz de electrones

con una longitud de onda asociada de 0.001 a 0.01 nm (AMMRF, 2014). Además de una mayor amplificación, comparado con el microscopio óptico, el SEM es mejor en tres áreas clave:

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

El funcionamiento del SEM se basa en un haz de electrones que "barre" la superficie del material que se está analizando y la señal obtenida se manda a un detector que genera una imagen en una pantalla. Los componentes principales de un SEM son: Cañón de electrones, lentes condesadoras, bobinas deflectoras, lentes objetivas, detector de electrones retrodispersados y detector de electrones secundarios (Figura 15; Ludwig, 2012) (AMMRF, 2014).

El cañón de electrones, puede ser termoiónico o de campo. El cañón termoiónico consta principalmente de tres partes: filamento (también llamado cátodo o emisor), capuchón Wehnelt y ánodo; la emisión de este tipo de cañón se genera aumentando la temperatura del filamento (que puede ser de tungsteno o de un cristal de hexaboruro de lantano) mediante el flujo de una corriente eléctrica. El aumento de temperatura reduce la función de trabajo del material del filamento y permite remover electrones mediante un campo eléctrico generado entre éste y un ánodo que se encuentra por debajo de él y del capuchón Wehnelt, el cual se utiliza para condensar el haz de electrones obtenido del filamento. A diferencia de los cañones termoiónicos, los cañones de efecto de campo no requieren aumento de temperatura del filamento por lo que también se conocen como fuentes frías (AMMRF, 2014).



Figura 15. Diagrama esquemático de un SEM de emisión termoiónica.*

*Fuente original (Ludwig, 2012).

Una vez generado el haz de electrones, su trayectoria se controla mediante bobinas generadoras de campos electromagnéticos. Estas bobinas reciben el nombre de lentes condensadoras o lentes objetivas. Las lentes condensadoras se utilizan para controlar la intensidad con la que llega a la muestra el haz de electrones y las lentes objetivas condensan el haz de electrones a fin de enfocarlo en la muestra. Posteriormente, el haz "barre" la muestra por medio de unas bobinas deflectoras las cuales desvían el haz de lado a lado y gradualmente hacia abajo (AMMRF, 2014).

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra se obtienen varios tipos de señales: emisión de electrones secundarios (baja energía, menor de 50eV), electrones retrodispersados (alta energía), electrones Auger, rayos-X característicos y cátodo-luminiscencia. Los electrones secundarios son los provenientes de la superficie de la

muestra y se utilizan para generar la imagen topográfica de ésta. Los electrones retrodispersados son aquellos del haz incidente que después de colisionar escapan con una energía mayor a los 50eV y cuyo alcance depende de las características topográficas, físicas y químicas de la muestra. Los electrones retrodispersados permiten obtener imágenes de la composición de la muestra e imágenes de su topografía diferentes a las obtenidas mediante los electrones secundarios. Los electrones Auger son electrones provenientes de la muestra que son emitidos para liberar energía cuando un electrón de un orbital externo ocupa el hueco generado por electrón de un orbital interno que fue desplazado por un electrón primario o retrodispersado. Los electrones Auger son utilizados para realizar análisis guímico de la superficie de la muestra y espectroscopia de electrones Auger (AES, por las siglas en inglés de Auger *Electron Spectroscopy*). Los rayos-X son un tipo de radiación electromagnética que se produce cuando un electrón pierde energía al "caer" de un orbital externo a uno interno a fin de llenar un hueco. Cada elemento tiene rayos-X característicos por lo que estos pueden usarse para hacer análisis químico mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS, por las siglas en inglés de Energy Dispersive Spectroscopy) y también se puede obtener una imagen en la que se pueda observar donde se localiza en la muestra determinado elemento, a está técnica se le conoce como mapeo de elementos químicos. La catodoluminiscencia es la radiación electromagnética en forma de fotones que se produce para liberar el exceso de energía de electrones que cambian de orbital a fin de llenar huecos provocados por la interacción del haz primario con la muestra (AMMRF, 2014) (Center for ultra structural research, 1998).

Los detectores son dispositivos que convierten las señales obtenidas a señales que permitan formar imágenes de la muestra que se está analizando (imágenes que muestren la topografía, composición química ó cátodoluminiscencia) (AMMRF, 2014).

La evaluación de la morfología del material sintetizado en esta investigación se realizó en un equipo SEM JEOL JIB-4500. Las mediciones de catodoluminiscencia se llevaron a cabo mediante el uso de un sistema Gatan MonoCL4.

2.2.1.3. Caracterización estructural mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, por las siglas en inglés de *Transmission Electron Microscope*) se utiliza principalmente para caracterizar, con alta amplificación y alta resolución, la microestructura de los materiales pues permite obtener información sobre su morfología, estructura cristalina, defectos, fases cristalinas y composición química (AMMRF, 2013).

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

- Resolución. La resolución es la distancia mínima que hay entre dos puntos y que permite que se vean como entidades separadas. La mejor resolución de un microscopio óptico es de alrededor de 200 nm mientras que la resolución de un TEM puede llegar a ser menor de 1 nm (dependiendo de la capacidad del microscopio).
- 2) Información estructural. Si los átomos que componen al material tienen un ordenamiento periódico, la manera en que el haz de electrones es difractado puede proporcionar información sobre la estructura cristalina, la simetría y la orientación de los materiales.
- Microanálisis. El TEM permite realizar análisis de composición química de la muestra.

El funcionamiento del TEM se basa en electrones que son transmitidos a través del material que se está analizando y posteriormente son colectados bajo la muestra en una pantalla fosforescente o a través de una cámara. En la imagen obtenida, las zonas oscuras muestras los lugares de la muestra en donde no pasaron electrones, las zonas brillantes muestran los lugares de la muestra en los que los electrones no fueron dispersados y las zonas con tonos grises muestran los lugares en donde hubo mayor y menor dispersión de electrones. Los componentes principales de un TEM son: Cañón de electrones, columna de electrones, sistema de lentes electromagnéticas, detectores,

cámara de la muestra, captura de la imagen, panel de control principal y controles de operación (Figura 16; AMMRF, 2013).

El cañón de electrones de un TEM funciona de la misma manera que el de un SEM, ver sección 2.2.1.2.

La columna de electrones debe estar al vacío y está formada por el cañón de electrones que se encuentra en la parte superior, una columna que tiene varias lentes electromagnéticas, una sección con compartimento hermético donde se coloca el portamuestras y un conjunto de aperturas que se pueden mover hacia adentro y hacia afuera de la trayectoria del haz de electrones. En la base de la columna se encuentra una cámara donde se puede visualizar la imagen de la muestra en una pantalla fluorescente. Esta pantalla se utiliza para realizar un enfoque fino de la imagen (AMMRF, 2013).

El sistema de lentes electromagnéticas se usa para controlar del haz de electrones el cual viaja con una trayectoria en forma de espiral. Las lentes electromagnéticas están hechas de bobinas de alambre de cobre por el que se hace pasar una corriente eléctrica. Las bobinas tienen forma de cilindro con un hueco en el centro, que es por donde pasa el haz de electrones (AMMRF, 2013).

El TEM tiene diferentes tipos de detectores que se usan para colectar las señales generadas por la interacción del haz de electrones con la muestra (emisión de rayos-X, electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, electrones no dispersados, electrones dispersados eléctricamente y electrones dispersados inelásticamente; ver sección 2.2.1.2). Los detectores básicos que se encuentran en el TEM son el de campo brillante (BF, por las siglas en inglés de *Bright Field*) y el de campo oscuro anular de gran ángulo (HAADF, por las siglas en inglés de *High-Angle Annular Dark Field*). Además de los detectores básicos, el TEM cuenta con detectores adicionales, de los cuáles el más común es el de espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDX, EDS o XEDS, por las siglas en inglés de *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) (AMMRF, 2013).

La cámara de la muestra es en donde se coloca el portamuestras donde a su vez se coloca la rejilla que contiene el material que se va a analizar (AMMRF, 2013).



Figura 16. Diagrama esquemático de un TEM basado en un TECNAI F20/F30 de Philips.*

*Fuente original (AMMRF, 2013).

El panel de control principal y los controles de operación se componen de botones, interruptores y perillas que se usan para cambiar los parámetros de funcionamiento del microscopio, por ejemplo, la corriente que circula por el filamento del cañón de electrones y el zoom con el que se va a ver la imagen, (AMMRF, 2013).

La captura de la imagen se hace de forma temporal en la pantalla que está en la base de la columna de electrones y de forma permanente (en formato digital) en una cámara CCD (siglas en inglés de *Charge Coupled Device*) que está insertada en la trayectoria del haz (AMMRF, 2013).

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

2.2.1.4. Medición de tamaño de LMNP mediante dispersión de luz dinámica (DLS)

La técnica para medir la distribución de tamaño de partícula mediante dispersión de luz dinámica (DLS, por las siglas en inglés de *Dynamic Light Scattering*) se basa en la detección de las fluctuaciones de la luz difractada por la muestra al hacer pasar a través de ella un haz láser (LS Instruments, 2014).

La técnica de DLS también es conocida como espectroscopia de correlación de fotones (Photon Correlation Spectroscopy) o dispersión de luz quasi-elástica (Quasi-Elastic Light Scattering) (LS Instruments, 2014).

Las fluctuaciones de la luz difractadas por la muestra analizada son detectadas a un ángulo θ conocido y proporcionan información sobre las partículas. En la Figura 17 se muestra el diagrama esquemático de dicha técnica (LS Instruments, 2014).



Figura 17. Diagrama esquemático de un instrumento de medición de tamaño de partícula por difracción de luz dinámica.*

Los instrumentos DLS más sencillos hacen la medición a un ángulo fijo y pueden determinar el tamaño de partícula promedio en un rango de tamaño limitado. Los instrumentos DLS más complejos hacen la medición a diferentes ángulos y pueden determinar la distribución completa de tamaño de partícula (LS Instruments, 2014).

^{*}Fuente original (LS Instruments, 2014).

Experimentalmente, las fluctuaciones de la intensidad se describen calculando la función de correlación de intensidad $g_2(t)$, cuyo análisis permite obtener el coeficiente (o constante) de difusión de las partículas. El coeficiente de difusión D se relaciona con el radio R de las partículas mediante la ecuación Stokes-Einstein:

$$D = \frac{kT}{6\pi R\eta} \tag{3}$$

Donde *k* es la constante de Boltzmann, *T* es la temperatura y η la viscosidad.

La correlación de la intensidad puede hacerse mediante un dispositivo electrónico o mediante software para análisis estadístico de fotones. Debido a que la fluctuación, por lo general, está en el rango de nanosegundos, generalmente se utiliza un dispositivo electrónico para hacer la correlación ya que para dicho rango es el más rápido y más confiable (LS Instruments, 2014).

La calidad de una medición por DLS depende de varios factores. Algunos de estos son obvios, como la calidad del láser y del detector; otros factores no son tan directos pero pueden influir significativamente en la medición, como el ángulo de difracción y la difracción múltiple (LS Instruments, 2014).

El ángulo de difracción influye en la medición porque la tasa de decaimiento depende del vector de onda y por lo tanto del ángulo en que es difractado. Partículas de diferentes tamaños difractan con diferentes intensidades dependiendo del ángulo de difracción. Por esta razón, existe un ángulo de detección óptimo para cada tamaño de partícula. Un análisis de alta calidad debería realizarse siempre a varios ángulos de difracción (DLS multiángulo). Esto llega a ser aún más importante en los casos de muestras polidispersivas con distribución de tamaño de partícula desconocida, ya que, a ciertos ángulos, la intensidad de dispersión de algunas partículas se superpondrá completamente a la señal de dispersión débil de otras partículas, volviéndolas invisibles para el análisis de datos a ese ángulo (LS Instruments, 2014).

La teoría de la dispersión de luz dinámica solo es válida para dispersión simple de luz. Como todos los métodos de dispersión, la interpretación llega a ser excesivamente difícil para sistemas con contribuciones no despreciables provenientes de dispersión múltiple. Aún las pequeñas contribuciones de dispersión múltiple pueden resultar en grandes errores de análisis. Particularmente para las partículas más grandes con contraste de dispersión alto, esto limita la técnica a concentraciones muy bajas de partículas. Debido a esta razón, se excluye de las investigaciones realizadas con DLS convencional, una gran variedad de sistemas. Sin embargo, es posible eliminar dispersión múltiple en DLS mediante la aproximación de correlación cruzada. La idea general es aislar la dispersión simple de luz y eliminar las contribuciones no deseadas de dispersión múltiple al hacer un experimento mediante DLS. Se han desarrollado y aplicado diferentes maneras de implementar la dispersión de luz de correlación cruzada. Actualmente, el método más exitoso de implementar este tipo de correlación es el llamado método de correlación cruzada 3D. Este mismo método puede ser utilizado para corregir datos obtenidos por difracción de luz estática provenientes de contribuciones de dispersión múltiple. Además, en los casos de dispersión múltiple fuerte, se puede aplicar como alternativa una variante de la dispersión de luz dinámica llamada espectroscopia de onda difusa (LS Instruments, 2014).

La medición de tamaño promedio de partícula, mediante DLS, de material luminiscente magnético se realizó en un instrumento Microtrac Nanotrac Ultra. Para llevar a cabo la medición se diluyó 0.1 g de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ de la muestra EuFe14 en 25ml de Etanol y la solución obtenida se agitó durante 15min y posteriormente se puso en un baño ultrasónico durante 5 min. Antes de realizar la medición de tamaño de partícula se midió el potencial zeta de la solución el cual fue de 52.2mV.

2.2.2. Propiedades luminiscentes

2.2.2.1. Caracterización de propiedades luminiscentes de NPML mediante espectrofluorómetro

Mediante el uso de un espectrofluorómetro se pueden medir propiedades ópticas del material tales como: los espectros de excitación y de emisión, el tiempo de vida y/o la polarización de la fluorescencia (So y Dong, 2002). Estas propiedades son importantes para determinar las condiciones óptimas de eficiencia luminiscente del material.

Un espectrofluorómetro típico se compone principalmente de: fuente de luz, cámara donde se coloca la muestra, detectores de alta sensibilidad (como fotomultiplicadores o cámaras con dispositivo de carga acoplada también conocidas como cámaras CCD por

las siglas en inglés de *charge-coupled device*) y componentes ópticos (tales como rejillas monocromadoras, lentes y espejos) (Figura 18; Michel, 2014).

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



Figura 18. Diagrama esquemático del funcionamiento de un espectrofluorómetro.*

*Fuente original (Michel, 2014).

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

Los espectros de excitación y emisión de fotoluminiscencia presentados en este trabajo se obtuvieron mediante un espectrofluorómetro Hitachi modelo F-7000 con lámpara de Xenón.

2.2.3. Propiedades magnéticas

2.2.3.1. Caracterización de propiedades magnéticas mediante magnetómetro VSM

El magnetómetro de muestra vibrante u oscilante (VSM, por las siglas en inglés de *Vibrating Sample Magnetometer*) es utilizado para medir el momento magnético *m* y el momento de dipolo magnético $j = \mu_0 m$ en la presencia de un campo magnético estático o lentamente variable. La mayoría de los instrumentos utilizan bobinas rígidas y muestras vibrantes pero también son viables arreglos con bobinas vibrantes y muestras montadas rígidamente. El impulso es proporcionado por un motor eléctrico o por un transductor similar a un sistema de altoparlantes (Wecker, 2006).

En la Figura 19 (Wecker, 2006) se despliega el diagrama de los componentes de un VSM genérico. La muestra se suspende entre los polos de los electroimanes, ésta oscila verticalmente hacia la dirección de campo y debe ser cuidadosamente centrada entre las bobinas de captación. En las bobinas de captación, se induce una señal a la frecuencia de vibración. Esta señal es proporcional al momento del dipolo magnético de la muestra pero también a la amplitud y a la frecuencia de la vibración. El diseño de los devanados asegura que sea independiente de las variaciones en el campo generado por el electroimán. La frecuencia y amplitud pueden ser medidas por separado, por ejemplo usando: un capacitor con 2 conjuntos de placas uno fijo y otro movible, una bobina de captación y un imán permanente o un sistema de sensado electro-óptico (Wecker, 2006).

Las señales alimentan a un amplificador diferencial para que los cambios en la frecuencia y amplitud de la oscilación sean compensados. Un detector síncrono (amplificador de amarre) seguido de un filtro pasabajas produce una señal de salida de corriente directa (DC) que solo depende del momento magnético (Wecker, 2006).

Para la generación del campo magnético exterior se requiere de un electroimán poderoso. Generalmente se usan imanes con sistema de enfriamiento a base de agua pero también son comunes los imanes superconductores. La potencia necesaria es aún mayor que para la gráfica de histéresis ya que el volumen entre las tapas de los polos es bastante grande. El poste de la muestra debe ser capaz de oscilar y debe haber

suficiente espacio entre el portamuestras y las tapas de los polos para el sistema de bobinas de captación. Para aplicaciones prácticas y para separar el sistema mecánico de las oscilaciones de la construcción, éste es montado sobre el electroimán. Esto ofrece una base sólida debido a que posee una gran masa. Un resonador mecánico es usado para evitar la transferencia de las oscilaciones del generador a las bobinas de captación, en este caso la frecuencia del generador debe ser igual a la frecuencia de resonancia (Wecker, 2006).



Figura 19. Diagrama esquemático de los componentes de un VSM.*

*Fuente original (Wecker, 2006).

Los VSMs son instrumentos altamente sensibles. Los sistemas comerciales ofrecen capacidades de medición de hasta 10⁻⁹ Am². Un sistema que utiliza un sensor SQUID en lugar de las bobinas de captación alcanza una resolución de 10⁻¹² Am². Un instrumento altamente relacionado con el VSM es el magnetómetro de gradiente de campo alterno (AGM, por las siglas en inglés de *Alternating Gradient Magnetometer*).

La medición de la magnetización de las nanoparticulas de magnetita de SkySpring y de las partículas luminiscentes magnéticas se realizó en un magnetómetro VersaLab VSM del fabricante Quantum Design.

2.2.3.2. Verificación de aumento de temperatura mediante un calentador de inducción magnética (MIH)

El dispositivo utilizado para aumentar la temperatura de un material se basa en el principio de inducción magnética y se conoce como calentador de inducción magnética (MIH, por las siglas en inglés de *Magnetic Induction Heater*).

En la Figura 20 (a) se exhibe el diagrama esquemático del circuito eléctrico usado para construir un MIH; está compuesto de resistencias (R1 y R2), diodos (D1 y D2), transistores (T1 y T2), bobinas (L1 y L2) y capacitores (C1). Básicamente, el circuito se alimenta con 15-20 V de corriente continua, los transistores se activan y desactivan en conjunto con el circuito resonante generando una señal de corriente alterna (200 KHz) y la bobina L1 produce un campo magnético de esta frecuencia (RMCybernetics, 2011). Generalmente, un MIH se usa para inducir una corriente en la superficie de un material que se coloca en el centro de la bobina L1 a fin de aumentar su temperatura, ver Figura 20 (b). Utilizando frecuencias altas en la señal de corriente alterna el efecto de inducción es bastante grande y se concentrará en la superficie del material, produciendo calentamiento. Típicamente, los calentadores de inducción usan frecuencias entre 10 kHz y 1 MHz (RMCybernetics, 2011).

En este trabajo, se utilizó un MIH a fin de verificar el aumento de temperatura de las partículas luminiscentes magnéticas. La verificación se realizó colocando las partículas en el interior del devanado de la bobiba L1 a fin de inducirles una magnetización y cambiar la dirección de su momento magnético a la frecuencia del MIH. El calentamiento de las partículas se debe a la superposición de las contribuciones Brownianas, el cual es el movimiento aleatorio de las partículas, y al tiempo de relajación de Néel, que es el tiempo entre dos cambios de dirección del momento magnético. El MIH usado se construyó en base al circuito eléctrico de RMCybernetics.



Figura 20. (a) Diagrama esquemático del circuito eléctrico de un dispositivo de inducción magnética. (b) Fotografía que muestra el calentamiento de un material mediante un MIH.*

^{*}Fuente original (RMCybernetics, 2011).

Como se indicó previamente, el objetivo de este trabajo es obtener partículas luminiscentes magnéticas cuya emisión pueda ser observada como roja, verde o azul y que presenten respuesta superparamagnética. El primer paso para cumplir dicho objetivo fue sintetizar Eu³⁺:La₂O₃ para obtener partículas con emisión roja, Tb³⁺:La₂O₃ para obtener partículas con emisión verde y Tm³⁺:La₂O₃ para obtener partículas con emisión azul. Los materiales luminiscentes se obtuvieron haciendo experimentos con diferentes concentraciones del ion dopante en la solución precursora con la finalidad de encontrar la concentración que permite obtener partículas con emisión visible intensa. Una vez que se encontró la concentración óptima de los tres tipos de ion dopante, el segundo paso para cumplir el objetivo de esta investigación fue sintetizar partículas $Eu^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$, Tb³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ luminiscentes magnéticas de У Tm³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ variando la concentración de Fe₃O₄ en la solución precursora con el propósito de obtener partículas con respuesta superparamagnética lo suficientemente intensa para elevar su temperatura al aplicar un campo magnético alterno externo pero manteniendo respuesta luminiscente visiblemente intensa.

Los resultados de la caracterización de los materiales luminiscentes obtenidos durante la primera etapa de la investigación, se presentan en la sección 3.1. En la sección 3.2 se incluyen los resultados de la caracterización de las nanopartículas superparamagnéticas comerciales utilizadas para obtener las partículas luminiscentes magnéticas. Finalmente, en la sección 3.3 se dan a conocer los resultados de la caracterización de las partículas luminiscentes magnéticas obtenidas en este trabajo de investigación. Junto con los resultados se incluye la discusión de los mismos.

3.1. Síntesis de materiales luminiscentes

A continuación se muestran, en la sección 3.1.1, los resultados de la caracterización morfológica y estructural y, en la sección 3.1.2, los resultados de la caracterización de las propiedades luminiscentes de los materiales de obtenidos durante la primera etapa de la investigación.

3.1.1. Caracterización estructural

La caracterización morfológica y estructural de los materiales luminiscentes se realizó mediante XRD, SEM y TEM.

3.1.1.1. Caracterización mediante difracción de rayos-X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos-X de las muestras de Eu³⁺:La₂O₃ obtenidas durante la primera etapa de la investigación (ver sección 2.1.1.1, Tabla 1) se muestran en la Figura 21. Como se indica en la sección 2.1.1.1, las muestras difieren unas de otras en cuanto a la concentración del ion dopante (en este caso Eu³⁺), temperatura de horneado y lugar del sistema de rocío pirolítico en donde fueron sintetizadas (entrada o salida del horno tubular). En los patrones de difracción se puede observar que las muestras corresponden a tres difractogramas diferentes, por lo que se seleccionó una muestra de cada uno de estos tres difractogramas, se compararon con el patrón de difracción del La₂O₃ y se determinó que solo uno de ellos correspondía a éste (Figura 22), por lo que se investigó a qué patrones de difracción correspondían los otros dos difractogramas y la causa de haber obtenido sustancias diferentes al La₂O₃.



Figura 21. Resultados de XRD de muestras de Eu³⁺:La₂O₃.

De acuerdo a la investigación realizada y a los resultados obtenidos mediante la técnica de difracción por rayos-X, se determinó que los materiales obtenidos presentan cristalinidad asociada con el La₂O₃ y con el La(OH)₃. En la Figura 22 se muestran los 3 difractogramas diferentes mencionados previamente y los patrones de difracción del La₂O₃ y del La(OH)₃. Los picos más intensos, que son los que representan a los planos que ocasionan las reflexiones principales, se encuentran indizados de acuerdo a las tarjetas de difracción de la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por las siglas en inglés de *International Centre for Diffraction Data*) PDF #05-0602 y #36-1481. Ambos patrones de difracción corresponden a la estructura hexagonal. Al comparar los resultados obtenidos con los patrones de difracción se observa claramente que las muestras presentan la estructura del La₂O₃, del La(OH)₃ o ambas. Lo anterior se debe a que el La₂O₃ es higroscópico (absorbe agua del ambiente), por lo que al estar expuesto al ambiente cambia de fase a La(OH)₃.



Figura 22. Resultados de XRD de muestras de $Eu^{3+}:La_2O_3$ comparados con los patrones de difracción del La_2O_3 y $La(OH)_3$.

3.1.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En las ilustraciones de la Figura 23 se muestran micrografías de SEM de diferentes muestras de Eu³⁺:La₂O₃, cuyas condiciones de síntesis se pueden consultar en la sección 2.1.1.1.



Figura 23. Micrografías de SEM de las partículas de Eu^{3+} :La₂O₃, (a) Eu01, (b) Eu02, (c) Eu04, (d) Eu05, (e) Eu06, (f) Eu08, (g) Eu11, (h) Eu14. [Escala = 1 µm].

Los resultados de la caracterización mediante el SEM mostrados en la Figura 23 indican lo siguiente: 1) las partículas sintetizadas a 900°C a la entrada del horno tubular y que no fueron horneadas posteriormente, presentan morfología esférica con minimas irregularidades en la superficie, ver micrografías d y g; 2) las partículas sintetizadas a 900°C a la salida del horno tubular y que no fueron horneadas posteriormente, presentan tendencia a la morfología esférica, pues la mayoría la presentan, sin embargo, también se observan partículas con forma irregular (ver micrografía e); 3) Las partículas sintetizadas a 900°C no presentan morfología esférica y muestran irregularidades significativas en la superficie (ver micrografía a); 4) Las partículas sintetizadas a 900°C a la salida del horno tubular y norneadas durante 1 h a 900°C no presentan morfología esférica y muestran irregularidades significativas en la superficie (ver micrografía a); 4) Las partículas sintetizadas a 900°C a la salida del horno tubular y horneadas durante 1 h a 900°C no presentan morfología esférica y muestran irregularidades significativas en la superficie (ver micrografía a); 4) Las partículas sintetizadas a 900°C a la salida del horno tubular y horneadas durante 1 h a 900°C no presentan morfología esférica sintetizadas a 900°C a la salida del horno tubular y horneadas durante 1 h a 900°C no presentan morfología esférica sintetizadas a 900°C a la salida del horno tubular y horneadas durante 1 h a 900°C no presentan morfología esférica sintetizadas a 900°C no prese

Del análisis anterior se puede concluir que, a fin de obtener partículas con morfología esférica, éstas se deben sintetizar y hornear a temperaturas inferiores a los 900°C.



Figura 24. Espectro de dispersión de energía de rayos-X de la muestra Eu01.

Al caracterizar las muestras Eu³⁺:La₂O₃ por medio del SEM, además de las micrografías, también se obtuvo el espectro de dispersión de rayos-X (EDS) de varias de las muestras; sin embargo, debido a que todos los espectros son iguales, únicamente se presenta el espectro de la muestra Eu01, ver Figura 24.

En el espectro de la muestra Eu01, obtenido por EDS, se observan los picos característicos de las energías de rayos-X del oxígeno K $\alpha_{1,2}$ =0.525 keV, lantano K α_1 =33.442 keV, L α_1 =4.651 keV y M α_1 =0.833 keV y europio L α_1 = 5.846 keV y M α_1 =1.131 keV (Bearden, 1967).

3.1.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En las siguientes figuras se muestran micrografías de partículas de Eu³⁺:La₂O₃ que se obtuvieron al hacer la caracterización con el TEM. Las condiciones de síntesis de estas muestras se pueden consultar en la sección 2.1.1.1.

La micrografía (a) de la Figura 25 muestra partículas con forma irregular y una partícula con morfología esférica de aproximadamente 800 nm de diámetro que tiene irregularidades en la superficie. La micrografía (b) muestra en la parte central una partícula de aproximadamente 400 nm de diametro formada por sub-partículas que miden en su parte más larga aproximadamente 200 nm; las sub-partículas están formadas a su vez por cristalitos cuyo tamaño varía pero es menor de 100 nm. La micrografía (c) muestra partículas de aproximadamente 200 nm que tambien presentan forma irregular y fracturas. Finalmente, la micrografía (d) es de alta resolución y muestra, en un área de 30 X 30 nm, los planos cristalográficos que presenta una de las partículas en su superficie. En la micrografía (d) se puede observar que la dirección de los planos varía de una zona a otra, con lo cual se demuestra que la partícula está formada de cristalitos. El inserto de la micrografía (d) indica que la distancia interplanar medida en esa zona es de 2.85 Å la cual, de acuerdo al PDF #48-1113, corresponde al plano cristalino (101) del La₂O₂CO₃, con una estructura monoclínica.



Figura 25. Micrografías de TEM de la muestra Eu01. (a), (b) y (c) Morfología de las partículas. (d) Micrografía de alta resolución que muestra una distancia interplanar de 2.85 Å correspondiente al plano (101) del La₂O₂CO₃ con una estructura monoclínica. Ref. PDF #48-1113

Las micrografías de la Figura 26 y de la Figura 27 muestran imágenes similares a las de la Figura 25, es decir, se observan partículas con tendencia a la morfología esférica o cuasiesférica pero que presentan fracturas en todo el volumen e irregularidades en la superficie. También se observa que las partículas más grandes están formadas por subpartículas con forma irregular que a su vez están formadas por cristalitos como se puede ver claramente en las imágenes (b) y (c) de ambas figuras.



Figura 26. Micrografías de TEM de la muestra Eu02. (a), (b) y (c) Morfología de las partículas. (d) Micrografía de alta resolución que muestra una distancia interplanar de 3.21 Å correspondiente al plano (101) del La(OH)₃ con una estructura hexagonal. Ref. PDF #36-1481

La imagen (d) de la Figura 26 es una micrografía de alta resolución de la muestra Eu02. En ella se pueden observar, en un área de 30 X 30 nm, los planos cristalográficos que presenta una de las partículas en su superficie. En esta micrografía se aprecia que la dirección de los planos varía de una zona a otra con lo que se demuestra que las partículas de la muestra Eu02 también están formadas de pequeños cristalitos. El inserto en esta imagen indica que la distancia interplanar medida en esa zona es de 3.21 Å la cual, de acuerdo al PDF #36-1481, corresponde al plano cristalino (101) del La(OH)₃ con una estructura hexagonal.



Figura 27. Micrografías de TEM de la muestra Eu14. (a), (b) y (c) Morfología de las partículas. (d) Micrografía de alta resolución que muestra una distancia interplanar de 2.80 Å correspondiente al plano (-110) del LaOOH con una estructura monoclínica. Ref. PDF #19-0656.

La imagen (d) de la Figura 27 es una micrografía de alta resolución de la muestra Eu14. En ella se pueden observar, en un área de 30 X 30 nm, los planos cristalográficos que presenta una de las partículas en su superficie. En esta micrografía se observa que la dirección de los planos varía de una zona a otra, con lo que se demuestra que las partículas de la muestra Eu14 también están formadas de pequeños cristalitos. El inserto en esta imagen indica que la distancia interplanar medida en esa zona es de 2.80 Å la cual, de acuerdo al PDF #19-0656, corresponde al plano cristalino (-110) del LaOOH con una estructura monoclínica.

3.1.2. Propiedades luminiscentes

3.1.2.1. Fotoluminiscencia (PL)

En la Figura 28 y Figura 29 se dan a conocer los espectros de emisión de muestras de $Eu^{3+}:La_2O_3$ y $Tb^{3+}:La_2O_3$, respectivamente. Las condiciones de síntesis de estas muestras se pueden consultar en la sección 2.1.1.1 y 2.1.1.2.

En la Figura 28 se muestran los espectros de emisión de 11 muestras de Eu³⁺:La₂O₃. Como se puede apreciar en la gráfica, la mayoría de los picos de los espectros de emisión se deben a las transiciones electrónicas del nivel excitado ⁵D₀ a los niveles ⁷F_J,(J= 0, 1, 2), los cuales son característicos del Eu³⁺. También se observa emisión de los niveles superiores ⁵D₁→⁷F₁ y ⁵D₂→⁷F₀. En la gráfica se demuestra, además, que la emisión dominante corresponde a la transición ⁵D₀→⁷F₂, la cual aparece como un pico con la intensidad máxima ubicado en la longitud de onda λ_{Em} =626 nm y un pico con intensidad menor ubicado en la longitud de onda λ_{Em} =614 nm. Es bien conocido que la transición electrónica ⁵D₀→⁷F₂ es de tipo dipolo eléctrico y la transición electrónica ⁵D₀→⁷F₁ es de tipo dipolo magnético (Blasse, 1994).



Figura 28. Resultados de PL de las muestras más significativas de Eu³⁺:La₂O₃.

De acuerdo a la teoría Judd-Ofelt, la cual describe las intensidades de los electrones del orbital 4f en sólidos y soluciones y es referenciada en varios artículos a fin de describir las transiciones de emisión, la transición dipolo magnético es permitida pero la transición dipolo eléctrico es prohibida y se presenta excepcionalmente cuando el ion europio ocupa un sitio sin centro de inversión y es susceptible a la simetría local. En el $Eu^{3+}:La_2O_3$ y en el $Eu^{3+}:La(OH)_3$, la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ es predominante pero la ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ tabién está presente, por lo que, en base a la teoría Judd-Ofelt, los iones de europio ocupan en su mayoría sitios sin centros de inversión y son hipersensibles a la simetría local pero también hay iones de europio que ocupan sitios con centros de inversión que dan origen a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. (Blase, 1994; Ferhi, 2009)

Con base a los espectros de excitación y emisión obtenidos para las partículas de $Eu^{3+}:La_2O_3$ se determinó que: la intensidad de la emisión de las partículas de $Eu^{3+}:La_2O_3$ es óptima con la concentración de Eu^{3+} al 5% y que el espectro de excitación y de emisión del $Eu^{3+}:La_2O_3$ es máximo a una longitud de onda $\lambda_{Ex}=300$ nm y $\lambda_{Em}=626$ nm, respectivamente.



Figura 29. Resultados de PL de muestras de Tb³⁺:La²O³.

De la misma manera, de acuerdo a los espectros de excitación y emisión obtenidos para las partículas de Tb³⁺:La₂O₃ se determinó que: la intensidad de la emisión de las partículas de Tb³⁺:La₂O₃ es óptima con la concentración de Tb³⁺ al 1% y que el espectro de excitación y de emisión de Tb³⁺:La₂O₃ es máximo a una longitud de onda λ_{Ex} =280 nm y λ_{Em} =549 nm, respectivamente. La emisión intensa en λ_{Em} =549 nm corresponde a la transición electrónica ⁵D₄ \rightarrow ⁷F₅, la cual es característica del Tb³⁺ al igual que las demás transiciones observadas en el espectro (Figura 29).

Al realizar la caracterización de las propiedades luminiscentes se detectaron inconsistencias en los resultados obtenidos por lo que se repitió varias veces la medición del espectro de emisión de una muestra y se detectó que la intensidad del espectro disminuía significativamente conforme se repetían las mediciones (ver Figura 30), por lo que al investigar la causa de la variación se determinó que a medida que el material se encuentra expuesto al ambiente y cambia de fase cristalina de Eu³⁺:La₂O₃ a Eu³⁺:La(OH)₃, la intensidad de la fotoluminiscencia disminuye (Figura 30).



Figura 30. Variación en los resultados de PL de la muestra Eu01

3.2. Caracterización de las nanopartículas de Fe₃O₄

Como se mencionó previamente, para obtener partículas luminiscentes magnéticas se usaron, además de los nitratos usados como reactivos para obtener el material luminiscente, nanopartículas superparamagnéticas de Fe₃O₄ obtenidas con el proveedor SkySpring Nanomaterials, Inc. Dichas nanopartículas se caracterizaron estructural y magneticamente a fin de tener información que pudiera usarse en el análisis del material luminiscente magnético una vez que se hubiera obtenido.

3.2.1. Caracterización structural

Las nanopartículas comerciales de Fe₃O₄ se caracterizaron por XRD, SEM y TEM a fin de verificar su fase cristalina, morfología y tamaño de partícula.

3.2.1.1. Caracterización mediante difracción de rayos-X (XRD)

El difractograma de rayos-X de las nanopartículas de Fe₃O₄ y el patrón de difracción de la base de la ICDD PDF #19-0629 se muestran en la Figura 31. En dicha figura se observa que el difractograma corresponde al patrón de difracción de la Fe₃O₄, la cual presenta una estructura cubica centrada en las caras.



Figura 31. Resultados de XRD de las nanopartículas de Fe₃O₄ del proveedor SkySpring.

3.2.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Al hacer la caracterización por SEM de las nanopartículas de Fe₃O₄ de SkySpring se analizó la morfología del material (ver Figura 32) y el espectro de dispersión de energía de rayos-X (ver Figura 33). En las micrografías se ve que las nanopartículas se encuentran aglomeradas formando estructuras micrométricas de forma irregular.



Figura 32. Micrografía de SEM de las nanopartículas de Fe₃O₄ deSkyspring.

El espectro muestra los picos característicos de las energías de rayos-X del oxígeno K $\alpha_{1,2}$ =0.525 keV y del hierro K α_1 =6.398 keV y L $\alpha_{1,2}$ =0.705 keV (Bearden, 1967).



Figura 33. Espectro de energía de rayos-X de las nanopartículas de Fe₃O₄ de Skyspring.

3.2.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En las micrografías obtenidas por TEM, ver Figura 34, se observa que las nanopartículas de Fe₃O₄ de SkySpring están separadas; esto se logra al diluirlas en un líquido y agitarlas en un baño ultrasónico. También se observa que las nanopartículas son esféricas y que su diámetro es menor a los 20 nm.



Figura 34. Micrografías de TEM de las nanopartículas de Fe₃O₄ de SkySpring.

3.2.2. Propiedades magnéticas

3.2.2.1. Medición de las propiedades magnéticas mediante VSM

A fin de poder comparar la respuesta magnética de las partículas luminiscentes magnéticas con las nanopartículas de magnetita comerciales usadas como reactivo, se midió la respuesta magnética de ambas con un VSM. En esta sección se dan a conocer los resultados de la caracterización de las propiedades magnéticas de las nanopartículas de magnetita comercial, ver Figura 35.



Figura 35. Respuesta magnética de las nanopartículas de Fe₃O₄ de SkySpring.

En la Figura 35 se dan a conocer, mediante una gráfica, los resultados de la medición del momento magnético (emu/gr) con respecto al campo magnético aplicado. En la gráfica se observa que el momento magnético de las nanopartículas de Fe₃O₄ se midió aplicando un campo magnético alterno con intensidad máxima de 30, 000 Oe.

Al analizar en la gráfica el comportamiento del momento magnético de las nanopartículas, se comprueba que éstas presentan respuesta superparamagnética,

pues el material alcaza un alto porcentaje de su magnetización de saturación (~70%) con un campo magnético débil (~1000 Oe). Además, la magnetización remanente (magnetización que presenta el material cuando el campo magnético aplicado se reduce a cero) es practicamente cero y el campo coercitivo (campo magnético requerido para que la magnetización sea cero) también es practicamente cero, es decir, el material presenta momento magnético únicamente en presencia de un campo magnético y alcanza un alto porcentaje de su momento magnético máximo aún cuando dicho campo sea débil.

3.3. Caracterización de materiales luminiscentes magnéticos

Después de encontrar las condiciones óptimas para obtener partículas luminiscentes, la segunda fase del proceso fue sintetizar partículas luminiscentes magnéticas con diferentes concentraciones de Fe₃O₄. A continuación se muestra, en la sección 3.3.1, los resultados de la caracterización estructural, en la sección 3.3.2, los resultados de la caracterización de las propiedades luminiscentes y en la sección 3.3.3, los resultados de la caracterización de las propiedades magnéticas de dichas partículas.

3.3.1. Caracterización estructural

A continuación se presentan los resultados de la caracterización por XRD, SEM, TEM y DLS de las partículas luminiscentes magnéticas obtenidas.

3.3.1.1. Caracterización mediante difracción de rayos-X (XRD)

En la Figura 36 se presentan los patrones de difracción de rayos-X de muestras de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ obtenidas durante la segunda etapa de la investigación. Estas muestras, denominadas como EuFe05, EuFe07, EuFe08 y EuFe09 difieren unas de otras en la concentración de Fe₃O₄, la molaridad de la solución y el lugar del sistema de rocío pirolítico en donde fueron colectadas (Ver sección 2.1.2.1, tabla 4). Los difractogramas de la Figura 36 corresponden únicamente a dos patrones de difracción diferentes, por lo que se seleccionó una muestra de cada difractograma y, al igual que las muestras luminiscentes, se compararon con los patrones de difracción del La₂O₃ y del La(OH)₃; ver Figura 37.



Figura 36. Resultados de XRD de las primeras muestras de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄.

En la Figura 37 se observa que, al igual que los materiales luminiscentes, los materiales luminiscentes magnéticos presentan cristalinidad asociada con los dos compuestos. Los picos más intensos se indizaron de acuerdo a los archivos de difracción de polvos de la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (PDF y ICDD, por las siglas en inglés de *Powder Diffraction File* y de *International Centre for Diffraction Data*) PDF #05-0602 y #36-1481. Ambos patrones de difracción corresponden a la estructura hexagonal.



Figura 37. Resultados de XRD de las muestras más significativas de $Eu^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$ comparados con los patrones de difracción del La_2O_3 y $La(OH)_3$.
Las muestras EuFe05, EuFe07, EuFe08 y EuFe09, se seleccionaron para ser caracterizadas debido a que, de diez muestras sintetizadas (EuFe01-EuFe10), éstas presentaron mejor respuesta luminiscente y magnética. Sin embargo, como la respuesta magnética de las muestras era débil (respondían débilmente al acercarse a un imán) y se observó que el lugar de síntesis influía en las propiedades magnéticas (las muestras colectadas a la entrada del horno se sintetizaron a menor temperatura que las colectadas a la salida del horno), se hicieron más experimentos disminuyendo la temperatura de síntesis a fin de mejorar las propiedades magnéticas sin sacrificar demasiado las propiedades luminiscentes.

Después de sintetizar partículas de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ con buenas respuestas luminiscente y magnética, se obtuvo su difractograma de rayos-X, se comparó con los patrones de difracción del La₂O₃ y del La(OH)₃ y se determinó que no correspondía a ninguno de ellos, por lo que también se comparó con los patrones de difracción de otros compuestos que se podían obtener a partir de la solución precursora y la magnetita (ver Figura 38 y Figura 39).

En la Figura 38 se observa el difractograma de la muestra de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ EuFe16 y los patrones de difracción de La₂O₃ (PDF #05-0602), LaOOH (PDF #19-0656), La(OH)₃ (PDF #36-1481), LaCO₃OH (PDF #26-0815), LaCO₃OH (PDF #49-0981), La₂CO₅ (PDF #23-0320), La₂O₂CO₃ (PDF #37-0804), La₂O₂CO₃ (PDF #48-1113). Al compararlos resulta que la muestra EuFe16 concuerda con el patrón de difracción de La₂CO₅ y de La₂O₂CO₃.

En la Figura 39 se muestra el difractograma de la muestra de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ EuFe16 y los patrones de difracción de LaFeO₃ (PDF #15-0148), FeLaO₃ (PDF #37-1493), Fe₁₂LaO₁₉ (PDF #13-0474), Fe₂O₃ (PDF #39-1346), FeFe₂O₄ (PDF #19-0629), Fe₂O₃ (PDF #01-1053), La₅O₇NO₃ (PDF #38-0891), LaO(NO₃) (PDF #47-0890). Al hacer la comparación del difractograma de la muestra con los patrones antes mencionados, parece que los picos de la muestra EuFe16 concuerdan con los patrones de difracción de La₅O₇NO₃ y de LaO(NO₃), sin embargo, al hacer la comparación más cuidadosamente se observa que algunos picos del difractograma de la muestra no están o están muy desplazados con respecto a los patrones de difracción de los nitratos.



Figura 38. Resultados de XRD de las muestra de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ EuFe16 comparados con los patrones de difracción de óxido, hidróxidos y carbonatos de lantano.

Además, al ver la Figura 39 se observa que la presencia de Fe₃O₄ (PDF #19-0629) no es detectable en el difractograma obtenido. Se considera que esto se debe al bajo porcentaje de Fe₃O₄ en la solución precursora (17%).



Figura 39. Resultados de XRD de las muestra de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ EuFe16 comparados con los patrones de difracción de óxidos de hierro y nitratos de lantano.

En la Figura 40 se presentan solamente el difractograma de la muestra EuFe16 y los patrones de difracción con los que concuerda, que son los correspondientes al La₂CO₅,también conocido como I-La₂O₂CO₃ (PDF #23-0320) y al La₂O₂CO₃, también conocido como la-La₂O₂CO₃ (PDF #48-1113). En esta figura se observa claramente que los picos de difracción de la muestra sintetizada presentan consitencia con los picos de difracción de La₂CO₅ y La₂O₂CO₃. Estas fases presentan una estructura tetragonal y monoclínica, respectivamente.



Figura 40. Resultados de XRD de las muestra de $Eu^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$ EuFe16 comparados con los patrones de difracción de La_2CO_5 (PDF #23-0320) y $La_2O_2CO_3$ (PDF #48-1113).

Los resultados que se dan a conocer en la Figura 40 concuerdan con los de otras investigaciones sobre La₂O₃ (Klingenberg et al, 1996; Mendez et al, 2012). La obtención de estos compuestos se debe a que el La₂O₃ y La₂(OH)₃ pueden reaccionar relativamente rápido con el dióxido de carbono (CO₂) y con el agua que se encuentran en la atmósfera formando compuestos terciarios, principalmente I-La₂O₂CO₃, Ia-La₂O₂CO₃ y II-La₂O₂CO₃ (cuyo patrón de difracción es PDF #37-0804).

3.3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 41 se muestran micrografías de SEM de las primeras muestras obtenidas de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄. Las condiciones de síntesis de estas muestras se pueden consultar en la sección 2.1.2.1.



Figura 41. Micrografías de SEM de las partículas de $Eu^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$, obtenidas por rocío pirolítico utilizando diferentes concentraciones de Fe₃O₄. (a) EuFe01, (b) EuFe02, (c) EuFe03, (d) EuFe04, (e) EuFe05, (f) EuFe06, (g) EuFe07, (h) EuFe08, (i) EuFe09, (j) EuFe10. [Escala = 1 µm].

Las micrografías de SEM muestran que las partículas luminiscentes magnéticas presentan resultados muy similares a los obtenidos para las partículas luminiscentes como morfología esférica, irregularidades en la superficie y mayor deformación en las partículas sintetizadas a la salida del horno tubular.

Al realizar la caracterización por SEM, además de las micrografías, se obtuvo el espectro de EDS de varias muestras de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄, sin embargo, debido a que todos los espectros son iguales, únicamente se muestra el espectro de la muestra EuFe01, ver Figura 42.



Figura 42. Espectro de energía de rayos-X de la muestra de Eu³⁺: La₂O₃@Fe₃O₄ EuFe01.

En la Figura 43, Figura 44 y Figura 45 se muestran micrografías e imágenes de SEM que muestran la morfología esférica y la catodoluminiscencia (CL) de las muestras EuFe16, TbFe02 y TmFe02 correspondientes a Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄, Tb³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ y Tm³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄, respectivamente. Las condiciones de síntesis de estas muestras se pueden consultar en la sección 2.1.2.1, 2.1.2.2 y 2.1.2.3.



(a) (b) Figura 43. Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄. (a) SEM EuFe16. (b) CL EuFe16.



Figura 44. Tb³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄. (a) SEM TbFe02. (b) CL TbFe02.



Figura 45. Tm³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄. (a) SEM TmFe02. (b) CL TmFe02.

La Figura 43 (b), que es una imagen de catodoluminiscencia, revela que las partículas de la muestra Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄, EuFe16, presentan luminiscencia uniforme, ya que se observa una imagen similar a la mostrada en la Figura 43 (a), la cual es una imagen de SEM.

La Figura 44 (b), la cual es una imagen de catodoluminiscencia, indica que las partículas de la muestra Tb³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄, TbFe02, presentan luminiscencia uniforme, ya que se aprecia una imagen similar a la que aparece en la Figura 44 (a), la cual corresponde a una imagen de SEM de dicha muestra.

La Figura 45 (b), que es una imagen de catodoluminiscencia, da a conocer que las partículas de la muestra Tm³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄, TmFeO2, presentan luminiscencia menos uniforme, ya que, con respecto a las muestras dopadas con Eu y Tb, la imagen observada tiene menos similitud a la imagen de SEM mostrada en la Figura 45 (a).

Al comparar la Figura 43, la Figura 44 y la Figura 45 resulta que las partículas dopadas con Tb son las que emiten con mayor intensidad y las dopadas con Tm la menor intensidad.

Al realizar la caracterización de las muestras luminiscentes magnéticas por SEM, además de obtener micrografías de la morfología e imágenes de catodoluminiscencia, se obtuvieron también, mediante EDS, imágenes de mapeo químico de las muestras EuFe12, TbFe02 y TmFe02 correspondientes a Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄, Tb³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄, g Tm³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄, respectivamente; ver Figura 46, Figura 47 y Figura 48. Las imágenes de mapeo de elementos químicos (también conocidos como mapas composicionales) se obtuvieron a fin de observar la distribución de hierro, europio, terbio y tulio en las partículas obtenidas.

En la Figura 46 se presentan los mapas composicionales de la muestra EuFe12; en ella se observa que los elementos químicos de los que se constituye el material, en este caso, oxígeno, lantano, europio y hierro, se encuentran, con excepción del hierro, distribuidos uniformemente. En la imagen (d) se puede notar la ausencia de hierro en algunas regiones, por lo que se puede deducir que algunas nanopartículas de la muestra EuFe16 no contienen hierro o lo contienen en muy pocas cantidades, de modo que no es posible detectarlo por esta técnica de caracterización. En esta figura también

se incluye, en la imagen (b), el mapa composicional de carbono, ya que de acuerdo a la caracterización por XRD se determinó que las partículas luminiscentes magnéticas no están constituidas de óxido de lantano sino de carbonato de lantano, lo cual concuerda con los resultados de EDS obtenidos y mostrados en los mapas composicionales.

En la Figura 47 se presentan los mapas composicionales de la muestra TbFe02 y en la Figura 48 los de la muestra TmFe02. Como se puede observar, los resultados obtenidos son muy similares a los de la muestra EuFe16 con la excepción de que la distribución de terbio y tulio se observa menos uniforme que la de europio, ver imágenes (c) de las tres figuras de mapas composicionales.



Figura 46. (a) Mapeo de elementos químicos por SEM-EDS de la muestra EuFe16. (a) Región sobre la que se llevó a cabo el análisis de EDS. (b), (c), (d), (e) y (f) Mapa composicional de carbono, europio, hierro, oxígeno y lantano, respectivamente.

67



Figura 47. (a) Mapeo de elementos químicos por SEM-EDS de la muestra TbFe02. (a) Región sobre la que se llevó a cabo el análisis de EDS. (b), (c), (d), (e) y (f) Mapa composicional de carbono, terbio, hierro, oxígeno y lantano, respectivamente.



Figura 48. Mapeo de elementos químicos por SEM-EDS de la muestra TmFe02. (a) Región sobre la que se llevó a cabo el análisis de EDS. (b), (c), (d), (e) y (f) Mapa composicional de carbono, tulio, hierro, oxígeno y lantano, respectivamente.

3.3.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En las siguientes figuras se muestran micrografías de TEM de partículas de $Eu^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$ y de $Tb^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$. Las condiciones de síntesis de estas muestras se pueden consultar en la sección 2.1.2.1. y 2.1.2.2.

En la Figura 49 se muestran partículas que presentan morfología cuasiesférica, huecas y con irregularidades en la superficie pero en menor proporción que las observadas en las partículas luminiscentes mostradas en la sección 3.1.1.3, por lo que es posible que la presencia de magnetita en el material ocasione que su estructura sea más resistente a las altas temperaturas.



(a)





Figura 49. Micrografías de TEM de la muestra EuFe01.

En las micrografías de la muestra EuFe03 presentadas en la Figura 50 se observan partículas esféricas y cuasiesféricas con algunas de ellas aglomeradas y en la Figura 51 se dan a conocer micrografías de la muestra EuFe07 cuyas partículas se ven esféricas y no aglomeradas. En ninguna de estas dos figuras se observan fracturas en las partículas y tampoco se observa que estén compuestas de cristalitos. En la Figura 50 y Figura 51d se muestran imágenes de alta resolución y en cada una de ellas se agregó un inserto en el que se indica la distancia interplanar medida y el plano cristalino correspondiente.



Figura 50. Micrografías de TEM de la muestra EuFe03. (a), (b) y (c) Morfología de las partículas. (d) Micrografía de alta resolución que muestra una distancia interplanar de 2.69 Å, la cual coincide con el plano (104) del Fe₂O₃ con una estructura romboéfrica. Ref. PDF #01-1053.



Figura 51. Micrografías de TEM de la muestra EuFe07. (a), (b) y (c) Morfología de las partículas. (d) Micrografía de alta resolución que muestra una distancia interplanar de 1.88 Å, la cual coincide con el plano (300) del La(OH)₃ con una estructura hexagonal. Ref. PDF #36-1481.

En la Figura 52 se muestran cuatro micrografías de TEM de la muestra EuFe12 en las que se pueden observar partículas que miden desde 250 hasta 500 nm. Todas las partículas muestran morfología esférica y bordes regulares, es decir, no se observan fracturas. Las partículas no están aglomeradas pues en las micrografías se pueden ver los bordes de la mayoría de ellas. En la Figura 52d se indica la distancia interplanar medida en una de las partículas de la muestra EuFe12 y el plano cristalino correspondiente.



Figura 52. Micrografías de TEM de la muestra EuFe12. (a), (b) y (c) Morfología de las partículas. (d) Micrografía de alta resolución que muestra una distancia interplanar de 1.23 Å, la cual coincide con el plano (410) del La(OH)₃ con una estructura hexagonal. Ref. PDF #36-1481.

Al realizar la caracterización por TEM, además de las micrografías se obtuvieron resultados cualitativos de la composición química, dichos resultados se presentan en las imágenes de mapeo químico y línea espectral mostrados en la Figura 53 y Figura 54 correspondientes a la muestra EuFe12. En la Figura 55, Figura 56, Figura 57, Figura 58, Figura 59 y Figura 60, se muestran las micrografías e imágenes de mapeo químico y línea espectral de las muestras TbFe02 y EuFe18. Las condiciones de síntesis de estas muestras se pueden consultar en la sección 2.1.2.1 y 2.1.2.2.

En la Figura 53 se muestran imágenes de mapeo de los elementos químicos de los que se compone una partícula de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ de la muestra EuFe12. La imagen HAADF-STEM (a) muestra la partícula en la que se realizá el mapeo de elementos químicos y la imagen (b) muestra una superposición del mapeo de Eu en color rojo y del mapeo de Fe en color verde. En la figura se observa en la imagen (c) que la distribución de europio es uniforme y en la figura (d) se observa que la distribución de hierro se concentra cerca del centro de la partícula.





Figura 53. Mapeo de elementos químicos por EDS-STEM de la muestra de $Eu^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$ EuFe12. (a) Imagen HAADF-STEM que indica la región sobre la que se llevó a cabo el análisis de composición química. (b) Distribución de átomos de europio (rojo) y hierro (verde) en la región analizada. (c) y (d) Distribución de átomos de europio y hierro, respectivamente, en la región analizada. En la Figura 54 se muestran imágenes de barrido en línea de una partícula de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ de la muestra EuFe12. La imagen HAADF-STEM (a) muestra la partícula en la que se realizó el mapeo de elementos químicos y el resto de las imágenes muestran la intensidad de la energía de rayos-X de los elementos químicos que la componen (b) lantano, (c) oxígeno, (d) europio y (e) hierro. Mediante esta caracterización se observa que el hierro tiende a concentrarse en el centro de la partícula.





Figura 54. Barrido en línea de elementos químicos por EDS-STEM de la muestra de $Eu^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$ EuFe12. (a) Imagen HAADF-STEM que indica la región sobre la que se llevó a cabo el análisis. (b), (c), (d) y (e) Perfil de intensidad de lantano, oxígeno, europio y hierro, respectivamente.

En la Figura 55 se muestran cuatro micrografías de TEM de la muestra TbFe02 en las que se pueden observar partículas que miden desde 250 hasta 500 nm. Todas las partículas muestran morfología esférica o cuasiesférica y bordes regulares, es decir, no se observan fracturas. Las partículas no están aglomeradas pues en las micrografías se pueden ver los bordes de la mayoría de ellas. En la Figura 55d se indica la distancia interplanar medida en una de las partículas de la muestra TbFe02 y el plano cristalino correspondiente.



Figura 55. Micrografías de TEM de la muestra TbFe02. (a), (b) y (c) Morfología de las partículas. (d) Micrografía de alta resolución que muestra una distancia interplanar de 1.26 Å, la cual coincide con el plano (110) del La₂O₂CO₃ con una estructura hexagonal. Ref. PDF #37-0804.

En la Figura 56 se muestran imágenes de mapeo de los elementos químicos de los que se compone las partículas de $Tb^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$ de la muestra TbFe02. La imagen HAADF-STEM (a) muestra partículas en las que se realizó el mapeo de elementos químicos y la imagen (b) muestra una superposición del mapeo de Tb en color verde y del mapeo de Fe en color rojo. En la figura se observa en la imagen (c) la distribución de hierro y en la figura (d) se observa la distribución de terbio.



Figura 56. Mapeo de elementos químicos por EDS-STEM de la muestra de Tb³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ TbFe02. (a) Imagen HAADF-STEM que indica la región sobre la que se llevó a cabo el análisis de composición química. (b) Distribución de átomos de terbio (verde) y hierro (rojo) en la región analizada. (c) y (d) Distribución de átomos de hierro y terbio, respectivamente, en la región analizada.

En la Figura 57 se muestran imágenes de barrido en línea de dos partículas de $Tb^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$ de la muestra TbFe02. La imagen HAADF-STEM (a) muestra las partículas en las que se realizó el mapeo de elementos químicos y el resto de las imágenes muestran la intensidad de la energía de rayos-X de los elementos químicos que las componen (b) lantano, (c) oxígeno, (d) terbio y (e) hierro. Mediante esta caracterización se observa que el hierro tiende a concentrarse en el centro de ambas partículas.





Figura 57. Barrido en línea de elementos químicos por EDS-STEM de la muestra de $Tb^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$ TbFe02. (a) Imagen HAADF-STEM que indica la región sobre la que se llevó a cabo el análisis. (b), (c), (d) y (e) Perfil de intensidad de lantano, oxígeno, terbio y hierro, respectivamente.

En la Figura 58 se muestran cuatro micrografías de TEM de la muestra EuFe18, en las que se pueden observar partículas que miden desde 200 hasta 600 nm. Todas las partículas muestran morfología esférica o cuasiesférica y bordes regulares, es decir, no se observan fracturas. Las partículas no están aglomeradas pues en las micrografías se pueden ver los bordes de la mayoría de ellas. En la Figura 58d se indica en un inserto la distancia interplanar medida en una de las partículas de la muestra EuFe18 y el plano cristalino correspondiente.



Figura 58. Micrografías de TEM de la muestra EuFe18. (a), (b) y (c) Morfología de las partículas. (d) Micrografía de alta resolución que muestra una distancia interplanar de 1.23 Å, la cual coincide con el plano (410) del La(OH)₃ con una estructura hexagonal. Ref. PDF #36-1481.

En la Figura 59 se muestran imágenes de barrido en línea de una partícula de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ de la muestra EuFe18. La imagen HAADF-STEM (a) muestra la partícula en la que se realizó el mapeo de elementos químicos y el resto de las imágenes muestran la intensidad de la energía de rayos-X de los elementos químicos que la componen (b) lantano, (c) oxígeno, (d) europio y (e) hierro. Mediante esta caracterización se observa que el hierro tiende a concentrarse en el centro de la partícula.



Figura 59. Mapeo de elementos químicos por EDS-STEM de la muestra de $Eu^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$ EuFe18. (a) Imagen HAADF-STEM que indica la región sobre la que se llevó a cabo el análisis de composición química. (b) Distribución de átomos de europio (rojo) y hierro (verde) en la región analizada. (c) y (d) Distribución de átomos de europio y hierro, respectivamente, en la región analizada. En la Figura 60 se muestran imágenes de barrido en línea de una partícula de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ de la muestra EuFe18, la cual no fue horneada despues de colectarla del sistema de rocío pirolítico. La imagen HAADF-STEM (a) muestra la partícula en la que se realizó el mapeo de elementos químicos y el resto de las imágenes muestran la intensidad de la energía de rayos-X de los elementos químicos que la componen (b) lantano, (c) oxígeno, (d) europio y (e) hierro. Nuevamente se observa que el hierro tiende a concentrarse en el centro de la partícula.





Figura 60. Barrido en línea de elementos químicos por EDS-STEM de la muestra de $Eu^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$ EuFe18. (a) Imagen HAADF-STEM que indica la región sobre la que se llevó a cabo el análisis. (b), (c), (d) y (e) Perfil de intensidad de lantano, oxígeno, europio y hierro, respectivamente.

Los resultados obtenidos de la muestra TbFe02 y EuFe12 muestran resultados similares a la muestra EuFe18. Las micrografías revelan que las partículas presentan morfología esférica. Las imágenes de mapeo químico y barrido en línea muestran que existe tendencia a la formación de partículas con el óxido de hierro en el centro o cerca del centro de la partícula y que el resto de los elementos se encuentran uniformemente distribuidos.

3.3.1.4. Medición de distribución de tamaño de partícula mediante dispersión de luz dinámica (DLS)

Como parte de la caracterización estructural de las partículas luminiscentes magnéticas, se realizó medición de tamaño promedio de partícula mediante DLS. En la Figura 61 se pueden observar los resultados de dicha caracterización. El tamaño promedio de partícula obtenido fue 364.9 ± 134.9 nm. En la sección 2.2.1.4 se indica la forma en la que se preparó la muestra para hacer la solución.



Figura 61. Resultados de medición de tamaño promedio de partícula, mediante DLS, de la muestra de Eu^{3+} :La₂O₃@Fe₃O₄ EuFe14.

á

3.3.2. Propiedades luminiscentes

3.3.2.1. Fotoluminiscencia y catodoluminiscencia

Las primeras muestras de material se sintetizaron y hornearon a 900°C pero debido a que las partículas luminiscentes magnéticas obtenidas hasta el momento presentaban respuesta magnética nula, las siguientes muestras no se hornearon pero se sintetizaron aumentando la concentración de Fe₃O₄ y manteniendo la temperatura de síntesis en 900°C a fin de mejorar las propiedades magnéticas sin sacrificar demasiado las propiedades luminiscentes. Con este cambio si se obtuvo respuesta magnética pero sólo en las partículas que se sintetizaron a la entrada del horno y la respuesta luminiscente se perdió considerable o totalmente. Finalmente, se hicieron más experimentos disminuyendo la temperatura de síntesis a 500°C y usando la misma temperatura para calcinar el material, lo cual resultó en emisión visible intensa al excitar el material obtenido con una lámpara UV de 254 nm y en respuesta magnética pero sintesizente y magnética, se caracterizaron ambas propiedades. Los resultados de la caracterización de luminiscencia se presentan en esta sección y los resultados de la caracterización de la magnetización en la siguiente.

A continuación se muestran los espectros de excitación y de emisión de fotoluminiscencia de las muestras luminiscentes y de las luminiscentes magnéticas. También se muestran imágenes de la emisión observada al excitar las muestras con lámparas de luz UV y espectros de catodoluminiscencia.

En la Figura 62, se muestran el espectro de excitación (azul) y el de emisión (verde y rojo) de fotoluminiscencia (FL) de la muestra de Eu³⁺:La₂O₃ Eu22. En el espectro de excitación se observa que la longitud de onda que predomina es la de λ_{Exc} =465 nm, seguida por la λ_{Exc} =395 nm, por lo que se usaron ambas longitudes de onda para obtener el espectro de emisión el cual es más intenso en la λ_{Em} =619 nm. La luminiscencia emitida a 619 nm se observa visiblemente en color rojo y corresponde a la transición del estado excitado ⁵D₀ al nivel ⁷F₂. Esta transición es característica del Eu³⁺ y ocurre cuando los iones de europio ocupan sitios de la red anfitriona que no tienen centros de inversión pero que son hipersensibles a la simetría local, ver sección 3.1.2.1.



Figura 62. Muestra de Eu³⁺:La₂O₃ Eu22. (a) Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de fotoluminiscencia. (b) Imagen de la emisión observada al excitar el material con luz UV con λ_{Ex} =254 nm.



Figura 63. Muestra de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ EuFe16. (a) Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de fotoluminiscencia. (b) Imagen de la emisión observada al excitar el material con luz UV con λ_{Ex} =254 nm.

En la Figura 63, se muestran el espectro de excitación (azul) y el de emisión (rojo) de la muestra de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ EuFe16. En el espectro de excitación se observa un comportamiento semejante al de la muestra sin magnetita excepto que la longitud de onda de excitación que predomina es la de λ_{Exc} =280 nm, por lo que fue la longitud de onda de excitación con la que se obtuvo el espectro de emisión el cual muestra emisión más intensa en la λ_{Em} =619 nm. La luminiscencia emitida a 619 nm se observa visiblemente en color rojo y corresponde a la transición del estado excitado ⁵D₀ al nivel ⁷F₂. Esta transición ocurre cuando los iones de Eu³⁺ ocupan sitios de simetría sin centros de inversión dentro de la red anfitriona. También se observan otras transiciones características del Eu³⁺, ver sección 3.1.2.1.

En la Figura 64 se muestra el espectro de catodoluminiscencia de la muestra Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ EuFe16, el cual presenta consistencia con el espectro de emisión de fotoluminiscencia. El espectro de emisión de catodoluminiscencia muestra que material solo presenta europio trivalente y que algunas de las transiciones electrónicas corresponden al óxido de lantano y otras al carbonato de lantano lo cual concuerda con los resultados obtenidos en otros trabajos de investigación (Li et al, 2010).



Figura 64. Espectro de catodoluminiscencia de muestra de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ EuFe10.

En la Figura 65 se muestran los espectros de excitación (en magenta) y de emisión (azul y verde) de fotoluminiscencia, de las partículas de Tb³⁺:La₂O₃ Tb10. En esta imagen se muestra que los espectros de excitación y de emisión del Tb³⁺:La₂O₃ son máximos a una longitud de onda λ_{Ex} =258 nm y λ_{Em} =545 nm, respectivamente. El espectro de emisión de este material corresponde a las transiciones electrónicas del Tb³⁺. La emisión más intensa que se observa a λ_{Em} =545 nm, corresponde a la transición electrónica del nivel ⁵D₄ al ⁷F₅, lo cual councide con resultados obtenidos en investigaciones sobre Tb³⁺:La₂O₃ (Li et al, 2010).



Figura 65. Muestra de Tb³⁺:La₂O₃ Tb10. (a) Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de fotoluminiscencia. (b) Imagen de la emisión observada al excitar el material con luz UV con λ_{Ex} =254 nm.

Con respecto a las partículas de Tb³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄, ver Figura 66, mediante los espectros de excitación y emisión de fotoluminiscencia obtenidos se determinó que los espectros de excitación y de emisión del Tb³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ son máximos a una longitud de onda λ_{Ex} =223 nm y λ_{Em} =545 nm, respectivamente. Esto concuerda con los resultados obtenidos en otras investigaciones de materiales luminiscentes que utilizan terbio como dopante, excepto para el material luminiscente magnético debido al contenido de oxido de hierro en las partículas (Li et al, 2010).



Figura 66. Muestra de Tb³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ EuFe16. (a) Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de FL. (b) Imagen de la emisión observada al excitar el material con λ_{Ex} =254 nm.

En la Figura 67 se muestra el espectro de catodoluminiscencia de la muestra Tb³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ TbFe02, el cual presenta consistencia con el espectro de emisión de fotoluminiscencia. El espectro de emisión de catodoluminiscencia muestra que material solo presenta europio trivalente y que algunas de las transiciones electrónicas corresponden al óxido de lantano y otras al carbonato de lantano lo cual concuerda con los resultados obtenidos en otros trabajos de investigación (Li et al, 2010).



Figura 67. Espectro de catodoluminiscencia de muestra de Tb³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ TbFe02.

En la figura 68 se muestran los espectros de excitación y de emisión de fotoluminiscencia, de las partículas de Tm³⁺:La₂O₃, los cuales muestran que el material no presenta longitud de onda de excitación ni de emisión específica, la emisión se presenta en un rango de longitud de onda muy amplio mientras que la intensidad del espectro de excitación aumenta a medida que aumenta la longitud de onda.



Figura 68. Muestra de Tm³⁺:La₂O₃ Tm02. (a) Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de fotoluminiscencia. (b) Imagen de la emisión observada al excitar el material con luz UV con λ_{Ex} =365 nm.

En la Figura 69 se muestran los espectros de excitación y de emisión de fotoluminiscencia, de las partículas de Tm³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄, los cuales muestran que, al igual que la muestra de Tm³⁺:La₂O₃, el material no presenta longitud de onda de excitación ni de emisión específica, la emisión se presenta en un rango de longitud de onda muy amplio mientras que la intensidad del espectro de excitación aumenta a medida que aumenta la longitud de onda.

Los resultados de luminiscencia obtenidos no concuerdan con los publicados en otros trabajos de investigación en los que se utilizó tulio como ion activador. Cabe aclarar que dichos trabajos correspondian a otras redes anfitrionas.

En la Figura 70 se presenta el espectro de catodoluminiscencia de Tm³⁺:La₂O_{3@}Fe₃O₄ de la muestra TmFe02. Dicho espectro no concuerda con el espectro fotoluminiscencia obtenido.



Figura 69. Muestra de Tm³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ TmFe02. (a) Espectro de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de fotoluminiscencia. (b) Imagen de la emisión observada al excitar el material con luz UV con λ_{Ex} =365 nm.

No fue posible comparar las transiciones electrónicas del espectro de CL ya que casi no se encontraron otros trabajos de investigación en donde se den a conocer los resultados de catodoluminiscencia de materiales dopados con tulio, sin embargo, al comparar el espectro de CL con espectros de PL se determinó que la emisión en 457 nm se atribuye a la transición ${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}F_{4}$, la emisión en 487 nm a la ${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ y la emisión en 544 nm a la transición ${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{5}$.



Figura 70. Espectro de catodoluminiscencia de muestra de Tm³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ TmFe02.

3.3.3. Propiedades magnéticas

3.3.3.1. Medición de las propiedades magnéticas mediante VSM

En la Figura 71 se muestra el momento magnético de las muestras EuFe16, EuFe02 y TmFe02 con respecto al campo magnético aplicado.



Figura 71. Respuesta magnética de partículas de $Eu^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$, $Tb^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$ y $Tm^{3+}:La_2O_3@Fe_3O_4$.

En la gráfica se observa que el momento magnético de las nanopartículas se midió aplicando un campo magnético alterno con intensidad máxima de 30, 000 Oe. Al analizar el comportamiento del momento magnético de las muestras se comprueba que éstas presentan respuesta superparamagnética, pues, al igual que las nanopartículas usadas como reactivo, el material alcaza un alto porcentaje de su magnetización de saturación (~70%) con un campo magnético débil (~700 Oe). Además, la magnetización remanente y el campo coercitivo son practicamente cero, en otras palabras, el material presenta momento magnético únicamente en presencia de un campo magnético y alcanza un alto porcentaje de su momento magnético máximo aún cuando dicho campo sea débil.

3.3.3.2. Aumento de temperatura mediante un MIH

Una vez caracterizadas las propiedades luminiscentes y magnéticas, se verificó que los materiales aumentaran de temperatura al aplicar un campo magnético alterno externo, lo cual se comprobó utilizando el calentador de inducción magnética mostrado en la Figura 72.



Figura 72. Imagen de calentador de inducción magnética (MIH).

Para verificar el aumento de temperatura de las partículas mediante su exposición a un campo magnético alterno externo, se colocaron partículas de Fe₃O₄ del proveedor SkySpring y partículas luminiscentes magnéticas de Eu³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ muestra EuFe16 y Tb³⁺:La₂O₃@Fe₃O₄ muestra TbFe02 en un contenedor de cerámica o vidrio (material que no fuera susceptible a un campo magnético) el cual a su vez se colocó en el interior del devanado de la bobina del MIH descrito en la sección 2.2.3.2.

Las partículas se expusieron al campo magnético durante periodos de 5 a 10 minutos y posteriormente se retiró el campo magnético y se midió la temperatura. El aumento de temperatura depende del tiempo de exposición de las partículas al campo magnético. Durante la medición se comprobó un aumento de temperatura de 27°C a 50°C al exponer partículas luminiscentes magnéticas a un campo alterno durante aproximadamente 10 minutos.

Con la verificación de aumento de temperatura, medición del momento magnético y de fotoluminiscencia, se comprueba que las partículas luminiscentes magnéticas podrían ser usadas como agentes de contraste y ablación térmica en el tratamiento de cáncer.

- v Se sintetizaron por el método de rocío pirolítico partículas luminiscentes y luminiscentes magnéticas con emisión en rojo, verde y azul.
- Las partículas obtenidas son superparamagnéticas y responden a un campo magnético externo.
- v Tanto las partículas luminiscentes como las partículas luminiscentes magnéticas presentan morfología esférica, la cual no se modifica después de calcinar las partículas a 500°C.
- La morfología de las partículas cambia de esférica a irregular al ser sintetizadas y/o horneadas a 900°C.
- La intensidad de la emisión de las nanopartículas de Eu³⁺:La₂O₃ sintetizadas por rocío pirolítico es óptima con la concentración de Eu³⁺ al 5%.
- La intensidad de la emisión de las nanopartículas de Tb³⁺:La₂O₃ sintetizadas por rocío pirolítico es óptima con la concentración de Tb³⁺ al 1%.
- La intensidad de la emisión de las nanopartículas de Tm³⁺:La₂O₃ sintetizadas por rocío pirolítico es óptima con la concentración de Tm³⁺ al 0.5%.
- v El espectro de excitación y de emisión del Eu³⁺:La₂O₃ es máximo a una longitud de onda λ_{Ex} =290 nm y λ_{Em} =626 nm, respectivamente.
- v El espectro de excitación y de emisión de Tb³⁺:La₂O₃ es máximo a una longitud de onda λ_{Ex} =276 nm y λ_{Em} =545 nm, respectivamente.
- v El espectro de excitación y de emisión del Eu³⁺:La₂O₂CO₃ es máximo a una longitud de onda λ_{Ex} =280 nm y λ_{Em} =619 nm, respectivamente.
- v El espectro de excitación y de emisión del Tb³⁺:La₂O₂CO₃ es máximo a una longitud de onda λ_{Ex} =258 nm y λ_{Em} =545 nm, respectivamente.

- v El espectro de emisión del Tm³⁺:La₂O₂CO₃ es máximo a una longitud de onda λ_{Em}=470 nm. El espectro de excitación de este material no presenta una longitud de onda de excitación específica sino que la absorción aumenta a medida que aumenta la longitud de onda.
- ν El espectro de excitación y de emisión del Eu³⁺:La₂O₂CO₃@Fe₃O₄ es máximo a una longitud de onda λ_{Ex} =281 nm y λ_{Em} =619 nm, respectivamente.
- ν El espectro de excitación y de emisión del Tb³⁺:La₂O₂CO₃@Fe₃O₄ es máximo a una longitud de onda λ_{Ex} =223 nm y λ_{Em} =545 nm, respectivamente.
- v El espectro de emisión del Tm³⁺:La₂O₂CO₃@ Fe₃O₄ es máximo a una longitud de onda λ_{Em}=470 nm. El espectro de excitación de este material no presenta una longitud de onda de excitación específica sino que la absorción aumenta a medida que aumenta la longitud de onda.
- v Debido a que el tamaño promedio de la partícula es 365 nm, a fin de obtener partículas con dimensiones nanométricas (1-100 nm) se necesita continuar la investigación de estos materiales.
- Las partículas de La₂O₃ y La₂O₂CO₃ tipo I y IA reaccionan rápidamente con H₂O y CO₂ por lo que se requeriría continuar la investigación a fin de determinar el método más adecuado para obtener partículas de La₂O₂CO₃ tipo II o para estabilizarlas.
- v Adicionalmente, se recomienda hacer una investigación más profunda de los materiales sintetizados en este trabajo para funcionalizarlos y determinar su aplicación en la detección y tratamiento de un tipo de cáncer específico.

- Akbarzadeh, A., Samiei, M., and Davaran, S. (2012). Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale research letters*, *7*(1), 1–13.
- Alison, M. (2003). The Cancer Handbook (pp. 13–33). Nature Publishing Group.
- AMMRF (2013). *Transmission Electron Microscope: Training module*. Recuperado el 01 de septiembre de 2014, de <u>http://www.ammrf.org.au/myscope/pdfs/tem.pdf</u>.
- AMMRF (2014). Scanning Electron Microscope: Training module. Recuperado el 01 de septiembre de 2014, de <u>http://www.ammrf.org.au/myscope/pdfs/sem.pdf</u>.
- Bang, J. H., and Suslick, K. S. (2010). Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advanced Materials*, 22(10), 1039–1059.
- Bearden, J. A. (1967). X-Ray wavelengths. *Review of Modern Physics*, (January 1967) 86–99. Recuperado el 23 de octubre de 2014, de <u>http://www.med.harvard.edu/jpnm/physics/refs/xrayemis.html</u>.
- Blasse, G., and Grabmaier, B. C. (1994). *Luminescent materials* (pp. 1–50). Berlin, Springer-Verlag.
- Center for ultra structural research (1998). SEM notes. Georgia University of Technology. Recuperado el 8 de octubre de 2014, de <u>http://www.uga.edu/caur/semnote1.htm</u>.
- Cockcroft, J. K. (1997). *Instrument X-ray Optics*. Recuperado el 30 de septiembre de 2014, de <u>http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/optics1.htm</u>.
- Dutrow, B. L., Clark, C. M. (2013). *X-ray Powder Diffraction*. Recuperado el 29 de septiembre de 2014, de <u>http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.ht</u><u>ml</u>.
- Ferhi, M., Horchani-Naifer K., Férid M. (2009). Combustion synthesis and luminescence properties of LaPO₄:Eu (5%). *Journal of Rare Earths*, 27(2), 182–186.
- Ferrari, M. (2005). Cancer nanotechnology: opportunities and challenges. *Nature Reviews Cancer*, *5*(3), 161-171.
- Figuerola, A., Di Corato, R., Manna, L., and Pellegrino, T. (2010). From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications. *Pharmacological Research*, *62*(2), 126–143.
- Handa, S., Gnanadesikan, V., Matsunaga, S., and Shibasaki, M. (2010). Heterobimetallic transition metal/rare earth metal bifunctional catalysis: A
Cu/Sm/Schiff base complex for syn-selective catalytic asymmetric nitro-mannich reaction. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(13), 4925–4934.

- Hilger, I., Kießling, A., Romanus, E., Hiergeist, R., Hergt, R., Andrä, W., et al. (2004). Magnetic nanoparticles for selective heating of magnetically labelled cells in culture: preliminary investigation. Nanotechnology, 15(8), 1027–1032.
- Ivkov, R., DeNardo, S. J., Daum, W., Foreman, A. R., Goldstein, R. C., Nemkov, V. S., and DeNardo, G. L. (2005). Application of high amplitude alternating magnetic fields for heat induction of nanoparticles localized in cancer. *Clinical Cancer Research*, 11(19), 7093–7103.
- Laval, J. M., Mazeran, P. E., and Thomas, D. (2000). Nanobiotechnology and its role in the development of new analytical devices. Presented at SAC 99, Dublin, Ireland, July 25–30, 1999. *Analyst*, 125(1), 29–33.
- Lee, J. H., Jang, J. T., Choi, J. S., Moon, S. H., Noh, S. H., Kim, J. W., *et al.* (2011). Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction. *Nature nanotechnology*, *6*(7), 418–422.
- LS Instruments (2014). Dynamic Light Scattering: Measuring the Particle Size Distribution. Recuperado el 30 de septiembre de 2014, de http://www.lsinstruments.ch/technology/dynamic_light_scattering_dls/.
- Ludwig, T. (2012). Scanning electron microscope (SEM). Recuperado el 30 de septiembre de 2014, de <u>http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~hb6/labor/rem/index_en.html</u>.
- Ma, Z. Y., Dosev, D., Nichkova, M., Gee, S. J., Hammock, B. D., and Kennedy, I. M. (2009). Synthesis and bio-functionalization of multifunctional magnetic Fe₃O₄ @ Y₂O₃: Eu nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, *19*(27), 4695–4700.
- Malsch, N. H. (Ed.). (2005). Biomedical nanotechnology (pp. 7-14). CRC Press.
- McKittrick, J. (2002). *Luminescent Inorganic Materials*. Recuperado el 26 de junio de 2013, de <u>http://www.4physics.com/phy_demo/glow/luminescent.html</u>.
- McNeil, S. E. (2005). Nanotechnology for the biologist. *Journal of Leukocyte Biology*, 78(3), 585–594.
- Michel García, N. L. (2014). Síntesis de partículas Magnético-luminiscentes por el método de spray pirólisis. Tesis de maestría en ciencia e ingeniería de materiales. Universidad Nacional Autónoma de México. 111 p.
- NNI (ND). What is Nanotechnology?. Recuperado el 27 de Mayo de 2013, de Official website of the United States National Nanotechnology Initiative (NNI): <u>http://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition</u>.
- Okuyama, K. y Lenggoro, I. W. (2003) Preparation of nanoparticles via spray route. *Chemical Engineering Science*, 58, 537–547.

- OMS (2013). Cáncer Nota descriptiva N°297. Recuperado el 27 de Junio de 2013, de http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/es/index.html.
- Pankhurst, Q. A., Connolly, J., Jones, S. K., and Dobson, J. (2003). Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(13), 167–181.
- RMCybernetics (2011). A DIY Induction Heater. Recuperado el 30 de septiembre de 2014, de <u>http://www.rmcybernetics.com/projects/DIY_Devices/diy-induction-heater.htm</u>.
- SkySpring Nanomaterials, Inc. (2014). Characterizations for product Fe3O4 nanoparticles, product # 3326 NG. Recuperado el 01 de septiembre de 2014, de http://www.ssnano.com/moreinfo/3326NG.pdf
- So, P. T. C. and Dong, C. Y. (2002). Fluorescence Spectrophotometry. *Encyclopedia of life sciences*. Macmillan Publishers Ltd, Nature Publishing Group. Recuperado el 6 de octubre de 2014, de <u>http://web.mit.edu/solab/Documents/Assets/So-Fluorescence%20spectrophotometry.pdf</u>
- Sonaer Ultrasonics. (ND). *Ultrasonic Nebulizers and Accesories*. Recuperado el 01 de septiembre de 2014, de <u>http://sonozap.com/Nebulizer.html</u>
- Sonvico, F., Mornet, S., Vasseur, S., Dubernet, C., Jaillard, D., Degrouard, J., *et al.* (2005). Folate-conjugated iron oxide nanoparticles for solid tumor targeting as potential specific magnetic hyperthermia mediators: synthesis, physicochemical characterization, and in vitro experiments. *Bioconjugate Chemistry*, *16*(5), 1181– 1188.
- Thrall, J. H. (2004). Nanotechnology and Medicine 1. Radiology, 230(2), 315–318.
- Wang, J., Liu, G., Engelhard, M. H., and Lin, Y. (2006). Sensitive immunoassay of a biomarker tumor necrosis factor-α based on poly (guanine)-functionalized silica nanoparticle label. *Analytical Chemistry*, 78(19), 6974–6979.
- Wecker, J., Bayreuther, G., Ross, G., and Grössinger, R. (2006). Magnetic properties.
 In: H. Czichos, T. Saito, and L. Smith (Eds.). Springer Handbook of Materials Measurement Methods (pp. 485–529). Springer Berlin Heidelberg.
- Xu, Y., Heberlein, W. E., Mahmood, M., Orza, A. I., Karmakar, A., Mustafa, T., *et al.* (2012). Progress in materials for thermal ablation of cancer cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22(38), 20128–20142.
- Yu, L., Song, H., Liu, Z., Yang, L., and Lu, S. (2006). Fabrication and photoluminescent characteristics of La₂O₃: Eu³⁺ nanowires. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(2), 303–308.

Apéndices

A. Cálculos estequiométricos para la síntesis de (La_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃

Ecuación de la reacción:

 $1.90 \text{ La}(\text{NO}_3)_3 + 0.10 \text{ Eu}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow 1 \text{ (La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3 + 6 \text{ NO}_2 + 1.5 \text{ O}_2$

Pesos moleculares:

PM del La(NO₃)₃ · 6 H₂O = 433.01 g/mol

PM del Eu(NO₃)₃ · 6 H₂O = 446.07 g/mol

PM del (La_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃ = 327.11 g/mol

Cálculo del número de moles necesarios para obtener 1 g de (La0.95Eu0.05)2O3:

$$n = \frac{m}{PM} = \frac{1 g}{327.11 g/mol} = 0.00306 mol$$

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

Cálculo de la masa necesaria de La(NO₃)₃ para obtener 1 g de (La_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃:

Para un mol de La₂O₃:Eu³⁺ se necesitan 1.9 mol de La(NO₃)₃

Por lo que para 0.00306 mol de La₂O₃:Eu³⁺ se necesitan 0.0058084 mol de La(NO₃)₃

$$m = nPM = 0.0058084 \ mol \ \left(433.01 \frac{g}{mol}\right) = 2.5151 \ g$$

Cálculo de la masa necesaria de Eu(NO₃)₃ para obtener 1 g de (La_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃:

Para un mol de La₂O₃:Eu³⁺ se necesitan 0.10 mol de Eu(NO₃)₃

Por lo que para 0.00306 mol de La₂O₃:Eu³⁺ se necesitan 0.0003057 mol de Eu(NO₃)₃

$$m = nPM = 0.0003057 \ mol \ \left(446.07 \frac{g}{mol}\right) = 0.1364 \ g$$

Cálculo del volumen de H₂O necesario para obtener una solución 150 mM:

$$L = \frac{m_{La} + m_{Eu}}{M} = \frac{0.0058084 \ mol + 0.0003057 \ mol}{0.150 \ M} = 0.04076 \ L$$

donde L son los litros de H₂O necesarios para obtener la molaridad deseada, M es la molaridad, m_{La} son los moles de La(NO₃)₃ y m_{Eu} son los moles de Eu(NO₃)₃.

B. Resultados de la caracterización de las nanopartículas de Fe₃O₄.

Resultados de la caracterización de las nanopartículas de Fe₃O₄ usadas como reactivo para obtener las partículas luminiscentes magnética. Estos resultados fueron proporcionados por el proveedor SkySpring Nanomaterials, Inc.



Figura 73. Patrón de difracción de rayos-X de Fe₃O₄ de SkySpring Nanomaterials, Inc.



Figura 74. Micrografía de SEM de Fe₃O₄ de SkySpring Nanomaterials, Inc.



Figura 75. Respuesta magnética de Fe₃O₄ de SkySpring Nanomaterials, Inc.

C. Tarjetas de datos cristalográficos

01-1053 (Deleted) CAS Number: Molecular Weight: 159.69 Volume[CD]: 300.60 0 Dx: 1.764 Dm: 5.260 Sys: Rhombohedral Lattice: Rhombohedral Lattice: Rhombohedral Cell Parameters: 0 13.720	Fe2 03 Iron Oxide Ref: Hanawalt. e	et al., Anal. Chem., 10,	475 (1938) 	
<u>α β γ</u> SS/FOM: F23=7(0.055, 60) I/Icor: Rad: MoKa Lambda: 0.709 Filter: Zr02 <u>d-sp:</u> Mineral Name: Hematite	0 24.164 18 33.279 100 35.743 75 40.990 18 49.496 63 54.231 63 57.557 13 62.258 50	25 50 h k l 29 0 1 2 64.177 1 0 4 69.581 1 1 0 72.030 1 1 3 75.372 0 2 4 77.547 1 1 6 80.676 1 2 2 83.217 2 1 4 85.015 ura 76. PDF #	75 100 125 : Int-f h k l 26 Int- 50 3 0 0 88.895 - 3 2 0 8 93.217 18 1 010 106.71 - 13 2 1 7 108.35 3 3 0 6 117.71 8 3 1 2 122.16 5 0 210 132.98 13 1 3 4 01-1053 Fe ₂ O ₃	20° f h k l 0 2 2 6 8 2 110 0 3 2 4 5 4 1 0 3 3 012 5 4 1 6 5 1 016

05-0602 Quality: *	La2 03										
CAS Number:	Lanthan	num Oxide									
Molecular Weight: 325.81	Ref: Sw	anson, Fuy	iat, Nal	tl. Bur. Stan	±. (U.S.),	Circ. 539, I	11, 33 (195	4]			
Volume[CD]: 82.30											
Dx: 6.574 Dm:	Ŷ										
Sys: Hexagonal	₩										
Lattice: Primitive	USI V			L .							
S.G.: P3m1 (164)	a fe							8			
Lell Parameters:	÷ -			li -				4 9			
a 3.337 D C 6.123	L			ب و الل	يا سيا ا			-			
SS/FOM: F30=47(.0160, 40)	o	25		50	75	100 1	125	2 0 °			
I/Icor:											
Rad: CuKa1	20	Int-f ł	n k	1 20	Int-f	hkl	20	Int-f	h k	. 1	
Lambda: 1.5405	26.110	34 1	100	73.394	2	210	109.04	<1	3 1	0	
Filter: Ni	29.130	31 (0 0 2	2 75.302	12	211	110.55	3	22	2	
a-sp:	29.960	100 1	01	79.155	6	114	111.02	5	3 1	1	
	39.527	58 1	102	80.848	4	212	115.04	2	3 0	4	
	45.084	53 1 52 1	1 1 1	0 05 052	4	204	110.25	2	2 1	Б	
	53 716	4 2	, u s , n r	1 85 320	4	204	120.20	1	2 0	0 A	
	55 439	24 1	112	89.920	7	213	127.64	4	3 1	3	
	55.953	17 2	201	92.560	4	302	130.55	2	1 0	17	
	60.370	3 (004	97.824	<1	006	131.65	1	4 0	1	
	62.258	5 2	202	2 101.42	3	205	136.85	2	22	4	
	66.870	2 1	104	103.03	3	220	146.22	1	31	4	
	72.094	1 2	2 0 3	103.82	1	106	148.31	2	2 1	Б	
	•						•				

Figura 77. PDF #05-0602 La₂O₃

13-0474 Quality:	Fe12LaC	D19						
CAS Number:	Iron Lanth	hanum Oxide						
Molecular Weight: 1113.06	Ref: Moru	uzzi, Shater, J. Am.	Ceram. Soc., 43	. 367 (1960)				
Volume[CD]: 684.85								
Dx: Dm:	Ŷ					8		
Sys: Hexagonal	sity					8		
S.G.:	l a a							
Cell Parameters:	ž -							
a 5.879 b c 22.88	-		- III II - I - I - I - I - I - I - I -		1			
α p γ SS/FOM: F26=3(0.065,139)	0	15	30 45	60	75	2 0	,	
Bad: CoKa	20	Int-f h k l	20 Int-f	hkl	20	Int-f	h k l	
Lambda: 1.7902	7 817	10 0 0 2	36190 10	202	56 402	60	304	
Filter: Fe	17.724	10 1 0 1	37.280 80	203	57.166	80	2 0 11	
d-sp:	19.279	10 0 0 5	40.605 80	205	57.557	10	1 1 1 2	
	23.390	20 1 0 4	42.611 80	206	60.676	10	0 015	
	30.378	40 1 1 0	47.305 20	211	63.058	80	2 1 10	
	31.361 33.655	40 1 1 2	49.496 U E0.672 20	200	68.140	80 10	2 0 14	
	34 195	90 1 1 4	53,886 20	203	72.030	10	2 1 1 3	
	35 164	10 2 0 0	55 294 80	217	82 521	60	3 2 0	
					02.021			
	_				•			

Figura 78. PDF #13-0474 Fe₁₂LaO₁₉

15-0148 (Deleted) CAS Number:	La Fe O3 Iron Lanthar	num Oxide			
15-0148 (Deleted) CAS Number:	La Fe 03 Iron Lanthar <u>Ref: Geller, Y</u> <u>tion Lanthar</u> <u>Ref: Geller, Y</u> <u>tion Lanthar</u> <u>tion Lantharthar</u> <u>tion Lanthartharthartharthart</u>	num Dxide Wood, Acta Crys 15 15 40 1 1 1 100 2 0 0 30 0 2 1 40 2 1 1	tallogr., 9, 563 (1956) 41 June 1956 20 Int-f h k l 47,621 40 0 2 3 50,583 20 3 0 1 52,005 50 3 1 0 53,310 50 1 3 1 57,439 90 3 1 2 50 10 1 0 5	2€ Int-f h k 75 2 €* 2€ Int-f h k 70.905 30 4 1 1 72.030 40 3 1 4 73.261 30 3 3 1 76.52 40 4 2 0 4	
	41.423 43.037 46.158	20 1 1 3 10 2 1 2 80 0 0 4	63.685 30 1 1 5 63.685 30 0 4 0 67.251 30 0 4 0 67.360 80 4 0 0	77.772 30 4 2 1 77.772 30 4 2 1 81.170 40 4 2 2 82.179 70 3 3 3	

Figura 79. PDF #15-0148 LaFeO3

<u>19-0629 Quality: *</u>	Fe+2Fe	e2 +3 O4											
CAS Number:	Iron Oxio	de											
CAS Number: Molecular Weight: 231.54 Volume(CD): 591.86 Dx: 5.197 Dm: 5.176 Sys: Cubic Lattice: Face-centered S.G.: Fd3m (227) Cell Parameters: a 8.396 b c α β γ SS/FOM: F26=58(.0132, 34) 1/Icor: 4.30 Rad: CuKa1 Lambda: 1.54056 Filter: Ni d-sp: Mineral Name: Magnetite syn Magnetite syn Magnetite syn	Item Usic Ref: Na Ref: Na Na III Image: Second	let Bur. S itt. Bur. S 2 Int-f 8 30 100 8 20 100 8 20 100 8 20 100 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	tand. [[55 h k k 2 2 2 3 1 2 2 2 4 0 5 1 4 2 5 3	J.S.) J.S.) 1 5 1 1 0 2 1 0 2 1 0 1 1 0 1 0 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	Monogr. 29 70.924 73.948 74.960 78.929 86.702 94.425 102.22 105.21	25, 5, 3 	l (1967 100 h k 6 2 5 3 6 2 4 4 6 4 6 4 6 4 6 4 7 5) I 0324210 01	.125 26 106.20 110.26 118.73 122.11 128.05 143.23 144.84	98. ††1 2 0 1nt-f 4 4 2 6 8 4 6 4	• 6 8 9 10 9	k 1 6 2 6 4 6 4 6 4 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	

Figura 80. PDF #19-0629 Fe⁺²Fe₂⁺³O₄

19-0656 Quality:	LaOO	Н								
CAS Number:	Lantha	num Oxide Hydroxide								
Molecular Weight: 171.91	Ref: Kl	evtsov, Sheina, Inor <u>o</u>	j. Mater. (Er	ngl. Trans	sl.), 1, 200	6 (1965)				
Volume[CD]: 105.37										
Dx: 5.418 Dm: 5.360	Ŷ									
Sys: Monoclinic	it si									
Lattice: Primitive	<u> </u>			1						
S.G.: P21/M (11) Cell Parameters:	e ti			∥ ,			33			
a 4.417 b 3.929 c 6.572	Ξ.					111 .	8			
α β 112.5 γ							11			
SS/FOM: F25=11(0.059, 37)		0 10 2	0 30) (40	50	2 0	•		
I/Icor:	20		1.00	1-1-1		20	1		ь т	
Rad: CuKa	20	Int-r h k l	20	Int-r r	nĸı	20	Int-f	h	кі	
Lambda: 1.5418 Filter	14.581	30 <u>0</u> 0 1	38.472	10 1	111	50.284	25	2	10	
d-sp: Debue-Scherrer	21.136	30 1 0 1	40.932	15 2		51.594	10	1	20	
	21.819	40 1 0 0	42.334	10 4	2021	52.383	10	Ŧ	0 I 2 2	
	29.355		44.645	15 (0 0 3	56.364	15	i	21	
	30.698	45 1 0 1	46.233	15 (0 2 0	57.834	5	ż	ī i	
	31.249	45 1 1 1	47.780	25]	<u>1</u> 13	58.234	5	1	03	
	31.589	55 1 1 0	49.154	25 2	212					
	37.392	35 0 1 2	49.756	25 2	2 U 3					
		Figura 81. l	PDF #1	9-065	6 LaO	OH				

23-0320 Quality: I	La2 C	05												
CAS Number: 12011-96-0	Lantha	anum Oxid	e Carb	onat	е									
Molecular Weight: 369.82	Ref: C	aro et al.,,	Arizon	a Sta	te Univers	ity, Arizo	ona, l	JSA,	, Pri	ivate Cor	mmunical	ion		
Volume[CD]: 222.86														
Dx: 5.511 Dm:	^													
Sys: Tetragonal	≝ ≿													
Lattice: Body-centered	sit o													
S.G.: 14/mmm (139)	a a										2			
Cell Parameters:	2 H							1			ম্			
a 4.063 b c 13.50	-				1.1		11	1.						
	'	0 1	<u> </u>	2	1 2	1	40		50		<u> </u>	*		
SS/FUM: F13=17(0.040, 19)		0 1	0	21	J J	,	40		00	, ,	00 20			
Rad: CuKa	20	Int-f	h k	Т	20	Int-f	h	k	ιI	20	Int-f	h	k	1
Lambda: 1.5418	12.000	25	0.0	2	22.020		-	1 2		E1 CE7	20	-	-	c
Filter: Ni	22 902		1 0	1	40.040	4	'n	0 6	1	54,370	20	2	1	3
d-sp:	26.346	10	οŏ	4	41.284	16	ĭ	1 4	íl	61.434	4	2	ò.	6
	29.554	100	ŤŎ	ġ.	44.599	25	ż	οd	i I	01.101		-	č	Ū.
	31.126	40	1 1	0	46.610	6	2	0 2	2					
		Figu	ira 8	32.	PDF #	23-03	320	La	1 ₂ C	O_5				

26-0815 Quality: I	LaCO3OH							
CAS Number: 12601-61-5	Lanthanum C	Carbonate Hydro	oxide					
Molecular Weight: 215.92 Volume[CD]: 1381.43 Dx: 4.672 Dm:	Ref: Christen	isen, Acta Lhen	<u>n. Scand., 2</u>	27, 2973 (1973	<u>}]</u>			
Sys: Hexagonal Lattice: Primitive S.G.: P6 (174) Cell Parameters: a 12,61 b c 10.022	Fixed Slit Intensity							
α <u>β</u> γ SS/FOM: F15=3(0.034,160)	0	15	30	45	60	2.0°		
I/Icor: Rad: Cu	20 Int	f h k l	20	Int-f h k	1 20	Int-f	h k	1
Lambda: 1.54056 Filter: d-sp: Guinier	17.618 24.366 30.283 11 35.847 42.972	60 0 0 2 80 3 0 0 00 3 0 2 20 0 0 4 50 3 3 0	43.848 46.839 50.077 53.546 57.166	70 3 0 45 3 3 20 6 0 25 6 0 25 3 3	4 61.030 2 63.058 0 68.027 2 70.905 4 72.094	20 19 19 16 25	3 0 6 0 7 1 3 3	6 4 0 3 6

Figura 83. PDF #26-0815 LaCO₃OH

36-1481 Quality: *	La(Oł	La (O H)3											
CAS Number: 14507-19-8	Lantha	anthanum Hydroxide											
Molecular Weight: 189.93	Ref: Mo	cMurdie, H	Hetal.	<u>, Po</u>	wder Diffra	action, 1,	90 (19	1 86)					
Volume[CD]: 142.44													
Dx: 4.428 Dm:	Ŷ												
Sys: Hexagonal	a ≣ ≿				l 1								
Lattice: Primitive	usi (1			- I							
S.G.: P63/m (176)	9 E									38			
Leii Farameters: ≥ 6.528 b c 3.858	Ê -				I. I		1.1			8			
α β γ	L						_lu	. I.	بالار خار				
SS/FOM: F27=82(.0107, 31)	(D	15		30	45	60	0	75	2 🖯	•		
I/Icor:					1.00				1.0-				
Rad: CuKa1	20	Int-f	hκ	Ι	20	Int-f	hκ	I	20	Int-f	h	κI	
Lambda: 1.5405981	15.665	59	10	0	48.643	61	21	1	69.706	14	3	0 2	
d-sp: diffractometer	27.308	62	11	0	49.890	9	10	2	70.946	4	4	01	
a sp. aintactomotor	27.972	100	2 0	0	55.263	21	2 2	2	75 790	2	3 1	2 U 0 2	
	36.013	8	1 1	1	57 820	6	20	2	76.339	9	2	$\frac{0}{2}$ $\frac{3}{2}$	
	39.477	75	ź Ó	i	58.865	Ğ	3 ĭ	ō	77.277	14	4	īō	
	42.267	12	21	0	64.026	15	31	1	77.590	14	3	21	
	47.062	13	0 0	2	65.094	6	21	2	78.520	5	3	12	
	48.264	38	30	0	66.038	3	40	U	82.278	5	2	0 3	
			-										

Figura 84. PDF #36-1481 La(OH)₃

<u>37-0804 Quality: *</u> <u>CAS Number:</u> Molecular Weight: <u>369.82</u> Volume[D]: <u>229.71</u>	La2 02 C 03 Lanthanum Oxide Carbon Ref: Scharfenberger, Eyse	ate al, Mineralogisch-Petr	rogr. Institut, Universitat Heidel	berg, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1985)
Dx: 5.37 Dm: Sys: Hexagonal Lattice: Primitive S.G.: P63/mmc (194) Cell Parameters: a 4.078 b c 15.950	Fixed Slit Intensity ->		76.02	
<u>α β γ</u> SS/F0M: F29=58(.0128, 39) I/Icor: 3.38 Rad: CuKa1 Lambda: 1.54056 Filter: d-sp: Guinier	0 15 20 Int-f h k l 11.078 12 0 0 2 22.239 30 0 0 4 25.172 30 1 0 0 25.779 80 1 0 1 27.602 30 1 0 2 30.346 100 1 0 3 33.666 25 0 0 6 33.875 20 1 0 4 42.514 35 1 0 6 44.396 75 1 1 0	30 45 26 Int-f 45.911 12 47.441 55 50.234 35 51.748 7 52.065 14 53.080 5 54.740 30 56.881 40 57.762 7 58.202 18	In In In 60 75 2 6° h k I 29 Int-f 1 1 2 63.178 10 1 0 7 63.994 8 1 1 4 66.983 16 2 0 70.789 12 2 0 71.626 5 2 0 2 73.005 25 2 0 3 74.967 6 1 1 6 75.654 16 0 0.10 76.025 12 1 1 0 9 1 1 1	h k l 2 0 6 1 010 2 0 7 2 1 1 2 1 2 2 1 3 2 1 4 1 110 2 0 9

Figura 85. PDF #37-0804 La₂O₂CO₃

Fe La O	3										
Iron Lar	nthanum I	Oxide									
Ref: Mc	:Murdie, I	Het a	I., Po	wder Diffra	action, 1,	269 (1986))				
^			1								
# <											
or €											
ъË								7			
ĕĔ					1			8			
ίΞ.		1.1		1	1 .			7			
L			. I.	عليا بل	<u> </u>	ي دي ا		1			
0	I	20		40	60	80	100	2 😚	•		
20	Int-f	h k	: T	20	Int-f	h k l	20	Int-f	h	kΙ	
22 605	17	1.0	1 1	62,659	2	2 2 1	00 000	/1	2	5.2	
25 303	^A	1 1	Ύι.	67 347	15	2 4 2	89 975	2	2	6 2	
32 189	100	1 2	γi.	68 396	2	<u>4</u> 10	90.850	1	5	1 1	
34 1 4 4	3	21	'n	68 561	~1	250	91 131	i	1	15	
36.089	<1	20) Ť	70.823	<1	332	94,386	13	ż	4 Ă	
37.937	3	1 1	2	70.918	<1	152	95.345	<1	4	5 0	
39.673	18	2 2	2 0	72.066	4	143	97.667	<1	3	34	
41.388	3	1 3	1	73.175	1	313	99.733	1	5	31	
42.999	<1	2 2	2 1	76.639	11	204	99.901	1	3	53	
46.143	30	2 0	2	77.636	2	412	103.19	2	4	04	
47.637	5	2 3	0 (77.729	2	252	103.34	1	0	8 0	
50.591	1	1 3	3 2	80.063	<1	053	104.31	2	4	52	
51.998	7	14	1	81.114	3	260	107.74	2	4	60	
53.302	4	3 1	1	82.167	2	351	107.91	1	1	8 1	
57.397	39	24	0	85.432	4	440	108.83	1	5	13	
58.674	1	23	2	85.612	3	U 4 4	109.04	<1	3	15	
59.943	<1	24	1	86.551	1	432	112.35	4	5	23	
61.286	<1	03	3	88.763	<1	4 1 3	112.53	9	3	ь з	
	Fe La O Iron Lar Ref: Mo	Fe La 03 Iron Lanthanum I Ref: McMurdie, I Put Put Put Put Put Put Put P	Fe La 03 Iron Lanthanum Oxide Ref: McMurdie, H et a Tion Lanthanum Oxide Ref: McMurdie, H et a 100 21 22 24 41.388 31 22 44.330 20 42.999 <1 22 46.143 30 20 43 51.998 71 4 53.302 4 31 23 50.591 11 12 23 50.591 11 22 45.674 12 24 50.9943 <1 24 50.286 <1 0 30 <1 24 50.286 <1 0 30 $<12450.286<1030<12450.286<1030<124<124<124<124<124<124<124<124<124<124<124<124<124<124<1>0>$	Fe La 03 Iron Lanthanum Oxide Ref: McMurdie, H et al., Po The first part of the first part of th	Fe La 03 Iron Lanthanum Oxide Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffra Potential for the set of	Fe La 03 Iron Lanthanum Oxide Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 4 1 1 1 1 1 1 1 1	Fe La 03 Iron Lanthanum Oxide Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 269 (1986) $\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $

Figura 86. PDF #37-1493 FeLaO₃



Figura 87. PDF #38-0891 La₅O₇NO₃





Figura 89. PDF #47-0890 LaO(NO₃)

48-1113 Quality: *	La2 02 C 03										
CAS Number: 12011-96-0	Lanthanum Oxide Carbonate										
Molecular Weight: 369.82	Her: Louer, D., Gobichon, AE., Univ. de Rennes, Laboratoire de Cristallochimie, France, ICDD Grant-in-Aid, (1996)										
Volume[CD]: 224.42											
Dx: 5.473 Dm:	<u>^</u>										
Sys: Monoclinic	sity slit										
5.6.	ъ										
Cell Parameters:			1			49					
a 4.080 b 13.50 c 4.072	iii					69					
α β 90.97 γ					<u> </u>	<u> </u>					
SS/FOM: F30=27(.0130, 85)] 0	15	30	45	60	2 0 °					
I/Icor:					1.00						
Rad: CuKa1	28 1	nt-t h k l	20	Int-th k I	20	Int-f	n k I				
Lambda: 1.5406	13.078	86 0 2 0	40.012	20 0 6 0	57.101	9	142				
Filter: Ge dien: diffractomotor	22.765	57 1 1 0	40.012	20 0 5 1	57.683	2	241				
u-sp. unracionneier	22.765	57 0 1 1	40.930	5 1 4 1	61.021	5	152				
	25.519	5 1 2 0	41.375	9 1 4 1	61.281	5	260				
	20.019	5 U Z I 11 O A O	44.394 AA 996	27 2 0 0	61.074	2	2 0 1				
	29.505	100 1 3 0	46.330	5 2 2 0	64.023	5	212				
	29.527	100 0 3 1	50 154	5 1 1 2	65 267	2	2 0 2				
	30.740	34 1 0 1	50.864	7 1 1 2	66.296	2	Īšō				
	31.271	32 1 0 1	51.560	14 2 2 1	66.296	2	091				
	33.545	5 1 2 1	52.399	11 1 7 0	66.735	2	072				
	33.993	2121	52.399	11 <u>0</u> 7 1	69.493	2	010 0				
	34.434	2140	53.873	7 2 3 1							
	37.240	2 1 3 1	54.581	9231							
	I		I		I						



49-0981 Quality: I CAS Number:	La C O3 Lanthar Ref: Su tilo pe	3 O H hum Carbonate Hydr n, J., Kyotani, T., To	oxide mita, A., J. Solid S	State Chem.,	65, 94 (1986) <u>8</u>		
cen Parameters. a 5.033 b 8.598 c 7.401 α β γ SS/FOM: F30=10(0.047, 64)) 10 20	30	40 5	ه <u>الالالية</u> 0 60 2	€.	
I/Icor: Rad: CuKa Lambda: 1.5418 Filter: d-sp:	28 15,757 20,683 23,761 24,000 24,000 26,229 29,925 31,874 33,472 35,630 36,570 38,098	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	26 Int-f 39.767 2 41.515 16 42.085 16 43.363 40 43.863 15 44.762 38 46.081 23 47.639 10 48.718 26 49.267 9 50.357 3 52.155 7	h k l 0 3 2 2 2 0 1 1 3 2 2 1 0 4 1 2 1 2 1 2 3 1 4 1 0 3 3 0 0 4 1 3 3 0 1 4 1 3 3	26 Int-f 52.595 10 52.595 10 52.393 6 53.833 13 55.651 8 56.550 6 57.769 7 59.298 5 59.847 6 60.386 9 61.765 12	h k I 1 4 2 1 0 4 2 1 3 1 5 0 2 4 1 3 1 0 2 4 1 0 3 4 1 4 3 3 2 1 3 2 1 3 0 2 3 3	

Figura 91. PDF #49-0981 LaCO₃OH