

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**Síntesis de nanopartículas de TiO_2 y SiO_2
dopadas con Er^{3+}**

**Synthesis of TiO_2 and SiO_2 nanoparticles
doped with Er^{3+}**

Para acceder al Título de

Graduado en Ingeniería Química

Autor: Javier Zorrilla Bringas

TÍTULO	Síntesis de nanopartículas de TiO ₂ Y SiO ₂ dopadas con Er ³⁺		
AUTOR	Javier Zorrilla Bringas		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Rosa Martín Rodríguez/ Lorena González Legarreta		
TITULACIÓN	GRADO EN INGENIERIA QUIMICA	FECHA	20/09/2021

PLABRAS CLAVE/KEYWORDS

Nanopartículas, Titanio, Silicio, Erblio, Sol-Gel, Luminiscencia.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las nanopartículas presentan novedosas propiedades que se obtienen al cambiar de la escala macroscópica a la nano (10⁻⁹ m). En la industria esto tiene un gran interés por las múltiples aplicaciones, por ejemplo, en medicina como agentes terapéuticos o sensores ópticos, o en fotocatalisis, para descontaminación mediante el empleo de radiación solar ultravioleta. En particular, las nanopartículas de óxidos de titanio y silicio son las más utilizadas en las aplicaciones mencionadas. En los últimos años, sus propiedades se han optimizado mediante el dopaje de las nanopartículas con otros elementos como son los lantánidos o tierras raras.

En este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de nanopartículas de SiO₂ y TiO₂ dopadas con el ion lantánido Er³⁺. El erbio trivalente, debido a las transiciones de energía en los niveles f-f, presenta absorción y emisión de luz visible, dotando a los óxidos dopados con interesantes propiedades ópticas. Las síntesis se han llevado a cabo por medio de métodos sol-gel, optimizando diversos parámetros de la síntesis. Los métodos presentados son simples, económicos y fácilmente reproducibles a escala industrial. Para determinar las características y propiedades de las nanopartículas sintetizadas se han caracterizado estructuralmente, por medio de la difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. También se han caracterizado sus propiedades ópticas por medio de espectrofotometría determinando la absorbancia/reflectancia, luminiscencia y sus niveles de emisión y excitación, así como espectroscopía Raman.

RESULTADOS

Se han sintetizado nanopartículas de TiO_2 dopadas con 2% molar de Er^{3+} y SiO_2 con 2% y 1% molar Er^{3+} . En algunos casos se han sometido a procesos de calcinación. Se ha observado que las nanopartículas de TiO_2 presentan mayoritariamente fase anatasa, y que la calcinación no produce ningún cambio en la fase cristalina, mientras que sí se observa un ligero aumento de la distribución de los diámetros promedio de los nanocristales. En cuanto a las muestras de SiO_2 , se ha sintetizado SiO_2 amorfo y las muestras presentan un tamaño promedio de 789 y 455 nm debido a que se han formado agregados. En cuanto a las propiedades ópticas se han medido espectros de absorción, emisión y excitación. Se han correlacionado las propiedades ópticas con la configuración electrónica del Er^{3+} . Se ha observado emisión de luz en las nanopartículas a una longitud de onda de 550nm correspondiendo a la transición desde el nivel ($^4\text{S}_{3/2}$) al estado fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$) Dicha transición resulta de gran interés para aplicaciones biomédicas, en particular como sensor de temperatura.

CONCLUSIONES

- Se ha logrado sintetizar con éxito NPs de TiO_2 mediante métodos Sol-gel al 2% molar de Er^{3+} . También se ha sintetizado NPs de SiO_2 amorfo mediante el método sol-gel al 2% y 1% molar de Er^{3+} .
- Se ha determinado la estructura cristalina de las NPs mediante difracción de rayos X y su morfología mediante microscopía electrónica de transmisión. - Se ha caracterizado la estructura cristalina, determinando que las nanopartículas de TiO_2 cristalizan mayoritariamente en fase anatasa, mientras que las de SiO_2 son amorfas. La calcinación, a la cual se han sometido las muestras, no ha modificado la estructura cristalina de las NPs de TiO_2 , ha incrementado ligeramente el tamaño promedio de los nanocristales. Sin embargo, para las muestras de SiO_2 se observa que las NPs también mantiene su estructura amorfa, en cambio pierden su morfología esférica, debido a la compresión que sufren durante la calcinación.

- Se ha observado absorción de luz debida a las transiciones energéticas del erbio, confirmando la presencia del lantánido en las muestras. Dichas transiciones presentan potencial para aplicación en fotocatalisis con luz visible.
- Respecto a las propiedades luminiscentes se han observado valores de emisión correspondiendo a la transición de energía del nivel ($^4S_{3/2}$) al estado fundamental ($^4I_{15/2}$). Esta emisión presenta gran interés en el campo de la medicina, en particular para aplicación como sensor de temperatura.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] LUSVARDI, G., BARANI, C., GIUBERTONI, F. y PAGANELLI, G., 2017. [26] Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles for the reduction of water pollutants. *Materials*, vol. 10, no. 10, pp. 1-11. ISSN 19961944. DOI 10.3390/ma10101208.
- [2] FARALDOS, M. y GOBERNA, C., 2011. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales* [en línea]. S.l.: s.n. ISBN 978-84-00-09387-7. Disponible en: http://libros.csic.es/product_info.php?products_id=498.
- [3] MART, R., 1990. Chapter 2 Theory. , pp. 53-116. DOI 10.1016/s0075-7535(08)70093-7.
- [4] DILUTION, I. y SPECTROMETRY, M., 1995. Chapter 4 Experimental Methods and., pp. 89-133.
- [5] HENCH, L.L. y WEST, J.O.N.K., 1990. The Sol-Gel Process. , pp. 33-72.

TÍTULO	Synthesis of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles doped with Er³⁺		
AUTOR	Javier Zorrilla Bringas		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Rosa Martín Rodríguez/ Lorena González Legarreta		
TITULACIÓN	<i>GRADO EN INGENIERIA QUIMICA</i>	FECHA	20/09/2021

PLABRAS CLAVE/KEYWORDS

Nanoparticles, Titanium, Silicon, Erbium, Sol-Gel, Luminescence.

SCOPE

Nanoparticles have novel properties that are obtained by switching from the macroscopic to the nano scale (10⁻⁹ m). In industry, this is of great interest because of the many applications, for example, in medicine as therapeutic agents or optical sensors, or in photocatalysis, for decontamination using solar ultraviolet radiation. In particular, nanoparticles of titanium and silicon oxides are the most widely used in these applications. In recent years, their properties have been optimized by doping the nanoparticles with other elements such as lanthanides or rare earths.

In this work, the synthesis of SiO₂ and TiO₂ nanoparticles doped with the lanthanide ion Er³⁺ has been carried out. The trivalent erbium, due to the energy transitions at the f-f levels, shows visible light absorption and emission, giving the doped oxides interesting optical properties. The syntheses have been carried out by sol-gel methods, optimizing various parameters of the synthesis. The methods presented are simple, inexpensive and easily reproducible on an industrial scale. To determine the characteristics and properties of the synthesized nanoparticles, they have been structurally characterized by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Their optical properties have also been characterized by means of spectrophotometry determining absorbance/reflectance, luminescence and their emission and excitation levels, as well as Raman spectroscopy.

RESULTS

TiO₂ nanoparticles doped with 2% molar Er³⁺ and SiO₂ with 2% and 1% molar Er³⁺ have been synthesized. In some cases, they have been subjected to calcination processes. It has been observed that the TiO₂ nanoparticles present mostly anatase phase, and that calcination does not produce any change in the crystalline phase, while a slight increase in the distribution of the average diameters of the nanocrystals is observed. As for the SiO₂ samples, amorphous SiO₂ has been synthesized and the samples have an average size of 789 and 455 nm due to the formation of aggregates. As for the optical properties, absorption, emission and excitation spectra have been measured. The optical properties have been correlated with the electronic configuration of Er³⁺. Light emission has been observed in the nanoparticles at a wavelength of 550nm corresponding to the transition from the level (⁴S_{3/2}) to the ground state (⁴I_{15/2}). This transition is of great interest for biomedical applications, in particular as a temperature sensor.

CONCLUSIONS

- TiO₂ NPs have been successfully synthesized by 2% molar Er³⁺ sol-gel methods. Amorphous SiO₂ NPs have also been synthesized by sol-gel method at 2% and 1% molar Er³⁺.
- The crystalline structure of the NPs has been determined by X-ray diffraction and their morphology by transmission electron microscopy. - The crystalline structure has been characterized, determining that TiO₂ nanoparticles crystallize mostly in the anatase phase, while SiO₂ nanoparticles are amorphous. The calcination, to which the samples have been subjected, has not modified the crystalline structure of the TiO₂ NPs, it has slightly increased the average size of the nanocrystals. However, for the SiO₂ samples, it is observed that the NPs also maintain their amorphous structure, but lose their spherical morphology, due to the compression they undergo during calcination.
- Light absorption due to erbium energy transitions has been observed, confirming the presence of the lanthanide in the samples. These transitions show potential for application in visible light photocatalysis.

- Regarding the luminescent properties, emission values have been observed corresponding to the energy transition from the level ($^4S_{3/2}$) to the fundamental state ($^4I_{15/2}$). This emission is of great interest in the medical field, in particular for application as a temperature sensor.

REFERENCES

- [1] LUSVARDI, G., BARANI, C., GIUBERTONI, F. y PAGANELLI, G., 2017. [26] Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles for the reduction of water pollutants. *Materials*, vol. 10, no. 10, pp. 1-11. ISSN 19961944. DOI 10.3390/ma10101208.
- [2] FARALDOS, M. y GOBERNA, C., 2011. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales* [en línea]. S.l.: s.n. ISBN 978-84-00-09387-7. Disponible en: http://libros.csic.es/product_info.php?products_id=498.
- [3] MART, R., 1990. Chapter 2 Theory. , pp. 53-116. DOI 10.1016/s0075-7535(08)70093-7.
- [4] DILUTION, I. y SPECTROMETRY, M., 1995. Chapter 4 Experimental Methods and., pp. 89-133.
- [5] HENCH, L.L. y WEST, J.O.N.K., 1990. The Sol-Gel Process. , pp. 33-72.



Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación



Índice

1. Introducción.....	1
2. Desarrollo experimental	7
2.1 Métodos de síntesis de nanopartículas	7
2.1.1 Método desarrollado por Lusvardi.....	7
2.1.2 Método Sol-gel	8
2.2 Técnicas de caracterización	12
2.2.1 Análisis Termogravimétrico.....	12
2.2.2 Difracción de rayos X (DRX).....	13
2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	15
Técnicas Espectroscópicas	16
2.2.6 Luminiscencia	19
3. Resultados	21
3.1 Caracterización estructural y morfológica.....	21
3.1.1 Difracción de rayos X.....	21
3.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	24
3.2 Propiedades ópticas.....	27
3.2.1 Espectroscopia Raman	27
3.2.2 Absorbancia/reflectancia	29
3.2.3 Luminiscencia	32
4. Conclusiones.....	35
5. Bibliografía.....	36

Índice de figuras.

Figura 1. Diagrama de Dieke de iones de RE^{3+} .	4
Figura 2. Diagrama de flujo del método sol-gel (a) y el diagrama de flujo del método basado en el trabajo de Lusvardi (b).	9
Figura 3. Análisis termogravimétrico de las muestras de Oxido de Titanio (a) y de silicio (b).	12
Figura 4. Esquema del fenómeno de difracción de Rayos X.	13
Figura 5. Difractómetro Bruker, modelo D8 Advance empleado en este trabajo.	14
Figura 6. Equipo JEOL modelo JEM 1011 utilizado en este trabajo.	15
Figura 7. Diagrama energético en que las líneas horizontales representan distintos estados en que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.	17
Figura 8. Imagen del Raman portátil, espectrofotómetro SM245.	17
Figura 9. Diagrama de niveles de energía del Er^{3+} .	18
Figura 10. Espectrofotómetro Cary 6000i utilizado para mediciones de reflectancia. Diseño óptico de la esfera de reflectancia difusa (a) y los componentes de la luz reflejada, la reflexión especular y difusa (b).	19
Figura 11. Fluorímetro FLS920 de Edinburgh Instrument para la adquisición de espectros de emisión/excitación. Se compone de un doble monocromador de excitación y otro doble monocromador para emisión.	20
Figura 12. Diagrama de DRX de las muestras 1 y 2 de TiO_2 calcinadas y sin calcinar, obtenidas mediante el método de Lusvardi (a) y el método Sol-gel (b).	21
Figura 13. Diagrama de DRX de las muestras 3 y 4 de SiO_2 calcinadas y sin calcinar, dopadas al 2% de Er^{3+} (a) y al 1% de Er^{3+} (b).	23
Figura 14. TEM de las muestras sintetizadas de SiO_2 por el método Sol-gel al 2% de Er^{3+} , sin calcinar (a) y después de la calcinación (b).	24
Figura 15. TEM de las muestras sintetizadas de SiO_2 por el método Sol-gel al 1% Er^{3+} , sin calcinar (a) y después de la calcinación (b).	25
Figura 16. TEM de las muestras sintetizadas de TiO_2 por el método de Lusvardi sin calcinar (a) y calcinadas (b) y el método Sol-gel sin calcinar (c) y calcinadas (d).	26

Figura 17. Espectro Raman de las muestras sintetizadas de TiO₂ por el método de Lusvardi sin calcinar y calcinadas (a) y el método Sol-gel sin calcinar y calcinadas (b). 27

Figura 18. Espectro Raman de las muestras sintetizadas de SiO₂ dopadas al 2% de Er³⁺ sin calcinar y calcinadas (a) y dopadas al 1% de Er³⁺ sin calcinar y calcinadas (b). 28

Figura 19. Espectros de absorción de las muestras sintetizadas de TiO₂ por el método de Lusvardi (a) y el método Sol-gel (b). 29

Figura 20. Diagrama de niveles de energía del Er³⁺. 31

Figura 21. Espectros de reflectancia de las muestras de SiO₂ dopadas al 2% de Er³⁺ (a) y al 1% de Er³⁺ (b). 31

Figura 22. Espectros de emisión de las NPs TiO₂ Sol-gel, TiO₂ Lusvardi y SiO₂ 2%Er³⁺ (a) y su representación en el diagrama de niveles de emisión del Er³⁺(b). 33

Figura 23. Espectros de excitación de las NPs TiO₂ Sol-gel, TiO₂ Lusvardi y SiO₂ 2%Er³⁺ (a) y su representación en el diagrama de niveles de excitación del Er³⁺(b). 34

Índice de tablas

Tabla 1. Resumen de los reactivos empleados en las síntesis 11

Tabla 2. Tamaño promedio de los nanocristales de las muestras TiO₂. 22

Tabla 3. Longitud de onda (nm) y número de onda (cm⁻¹) de las muestras de TiO₂ responsables de las transiciones entre niveles energéticos. 30

Tabla 4. Longitud de onda (nm) y número de onda (cm⁻¹) de las muestras de SiO₂ responsables de las transiciones entre niveles energéticos. 32

1. Introducción

En las últimas décadas ha aumentado notablemente el interés por el campo de la nanotecnología. [1]. La nanotecnología y la nanociencia se describen como aquellas ciencias que estudian estructuras u objetos en la escala del nanómetro (nm - 10^{-9}m) [2]. En 2011, para unificar criterios, la UE adoptó la siguiente definición de nanomaterial: “material de origen natural, accidental o de manufactura que contiene partículas independientes o formando agregados, donde al menos el 50% de las partículas presenta una o más dimensiones externas en el rango de tamaños 1 – 100 nm” [3]. De este modo, los nanomateriales, materiales cuyo tamaño se aproxima al átomo, manifiestan propiedades que no presentan cuando tienen tamaño macroscópico. Los efectos que producen estas dimensiones son una mayor área superficial relativa, efecto de confinamiento cuántico, cambios en la forma y en la composición química. Esto les confiere unas nuevas propiedades físicas, químicas, mecánicas y ópticas.[1] El incremento del área superficial relativa y el número de átomos presentes en la superficie provoca un aumento en la reactividad química de la superficie de las nanopartículas (NPs). Debido a la elevada área superficial relativa se manifiesten propiedades novedosas en las NPs como actividades catalíticas, interacción con microorganismos y reducción de los puntos de fusión y de ebullición [4].

Por otro lado, el efecto del confinamiento cuántico determina que la partícula solo puede tener ciertos niveles de energía específicos. El movimiento de electrones está delimitado en las tres dimensiones espaciales, este efecto se da en las NPs semiconductoras que corresponden a los sistemas 0D llamados puntos cuánticos o *Quantum dots* [5]. Debido a la restricción espacial del movimiento del electrón, el ancho de banda del gap aumenta cuando el tamaño de la partícula decrece. Los niveles electrónicos en su estructura como consecuencia modifican considerablemente las propiedades ópticas y eléctricas. Debido a la cuantificación hay una mejora en el gap en comparación con los semiconductores a granel [6,7].

Uno de los grandes campos de aplicación de las NPs es la catálisis, y en particular, procesos de fotocatalisis. La oxidación fotocatalítica permite la destrucción de los

contaminantes mediante el empleo de radiación solar ultravioleta y catalizadores con el objeto de formar radicales hidroxilos, los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos. [8] El óxido de titanio o TiO_2 es uno de los óxidos de más interés debido a su bajo coste, baja toxicidad, elevada estabilidad y alta actividad fotocatalítica [9]. Es un semiconductor de amplio gap y tiene muchos polimorfos. Cuando se expone a la luz ultravioleta, ésta se absorbe y un electrón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción, generando un par e^-h^+ . Estos pares e^-h^+ producen radicales durante la fotocatalisis, hidroxilo (OH^-) o peróxido (O_2^-) que tienen aplicaciones en remediación ambiental mediante la oxidación de materia orgánica a CO_2 y H_2O . De esta forma, son capaces de degradar sustancias tóxicas bioresistentes en aguas residuales, en emisiones gaseosas y suelos contaminados. [10] Existen numerosos trabajos que analizan la influencia del tamaño de partícula y la proporción de fases anatasa/rutilo en la eficiencia fotocatalítica. De forma general se acepta que existe un efecto de sinergia y la actividad fotocatalítica se maximiza para una composición aproximada de 70% anatasa y 30% rutilo. [11] Asimismo, existen varios trabajos en los que se analiza la influencia del dopaje con iones de metales de transición en la eficiencia catalítica. La modificación del gap con estos iones induce un desplazamiento del gap hacia el visible que puede resultar en un aumento de la actividad. [12,13] Por el contrario, el dopaje con iones de lantánidos o tierras raras se ha explorado en mucha menor medida.

Por otro lado, las propiedades únicas de las NPs tienen múltiples aplicaciones en las ramas de la medicina como agentes terapéuticos y de diagnóstico. Las NPs pueden proporcionar vías de administración más efectivas, reducir la toxicidad terapéutica o extender el ciclo de vida del producto. Como sistemas de administración terapéutica, las NPs permiten una administración más dirigida y una liberación controlada lo que a menudo resulta en una mayor eficiencia terapéutica de los medicamentos, por ejemplo, debilitando los efectos secundarios [14,15]. Ejemplo de ello son las NPs mesoporosas de SiO_2 son unos de los sistemas de administración de fármacos más empleado debido a sus excelentes propiedades como son gran capacidad de modificar su tamaño, forma y porosidad, alta capacidad de carga, estabilidad coloidal, fácil funcionalización y baja toxicidad [16,17].

Además, cabe destacar las propiedades ópticas permiten el uso de NPs, generalmente, semiconductoras metálicas, como agentes de contraste para marcaje *in vivo*. Estos nuevos sistemas aumentan la sensibilidad y ofrecen imágenes con un mayor contraste [18]. Sin embargo, la síntesis de las NPs con las propiedades requeridas no siempre es posible o simplemente no es rentable. Por lo tanto, una alternativa es dopar con lantánidos o también conocidos como tierras raras a óxidos metálicos fácilmente sintetizables y así dotarles de las propiedades necesarias. Uno de los sistemas más empleados para este fin son las NPs de SiO₂ ya que son fácilmente funcionalizables, biocompatibles y su proceso de producción es barato, rápido y reproducible [19].

Las tierras raras o lantánidos comprenden la serie de elementos en la sexta fila de la tabla periódica que se extiende desde el lantano hasta el iterbio. Se caracterizan por una capa 4f parcialmente llena que está protegida de los campos externos por electrones 5s² y 5p⁶. Por lo tanto, los niveles de energía de los elementos de esta serie son en gran medida insensibles al entorno en el que se colocan. Cuando se incorporan en huéspedes cristalinos o amorfos, las tierras raras existen como iones 3+, u ocasionalmente 2+. El blindaje proporcionado por los electrones de las capas 5s² y 5p⁶ significa que las transiciones radiactivas de tierras raras en huéspedes sólidos se asemejan a las de los iones libres y el acoplamiento electrón-fonón es débil. Aunque algunas de las especies divalentes también exhiben luminiscencia, son los iones trivalentes los de mayor interés. Estos han sido reconocidos como los activadores del fenómeno de luminiscencia con mayor potencial para obtener una emisión en la región visible del espectro electromagnético. Estos elementos y sus compuestos poseen propiedades únicas. Muchas de las tecnologías que se encuentran en aparatos electrónicos se basan en la aplicación de las tierras raras como semiconductores, capacitores, emisores de luz y sensores [20,21].

La interpretación de los espectros ópticos de los iones RE³⁺ se basa en el llamado diagrama de Dieke (Figura 1) [22]. Este diagrama muestra la energía del estado fundamental y de los diversos estados excitados, hasta los 40000 cm⁻¹, de todos los RE³⁺. Este diagrama fue obtenido por Dieke midiendo el espectro óptico de los iones lantánidos en la red del cloruro de lantano, LaCl₃. Estos valores de energía son similares

para los iones RE^{3+} en otras redes, tales como los óxidos, debido a que sus electrones 4f están apantallados por los electrones de las capas 5s y 5p [23].

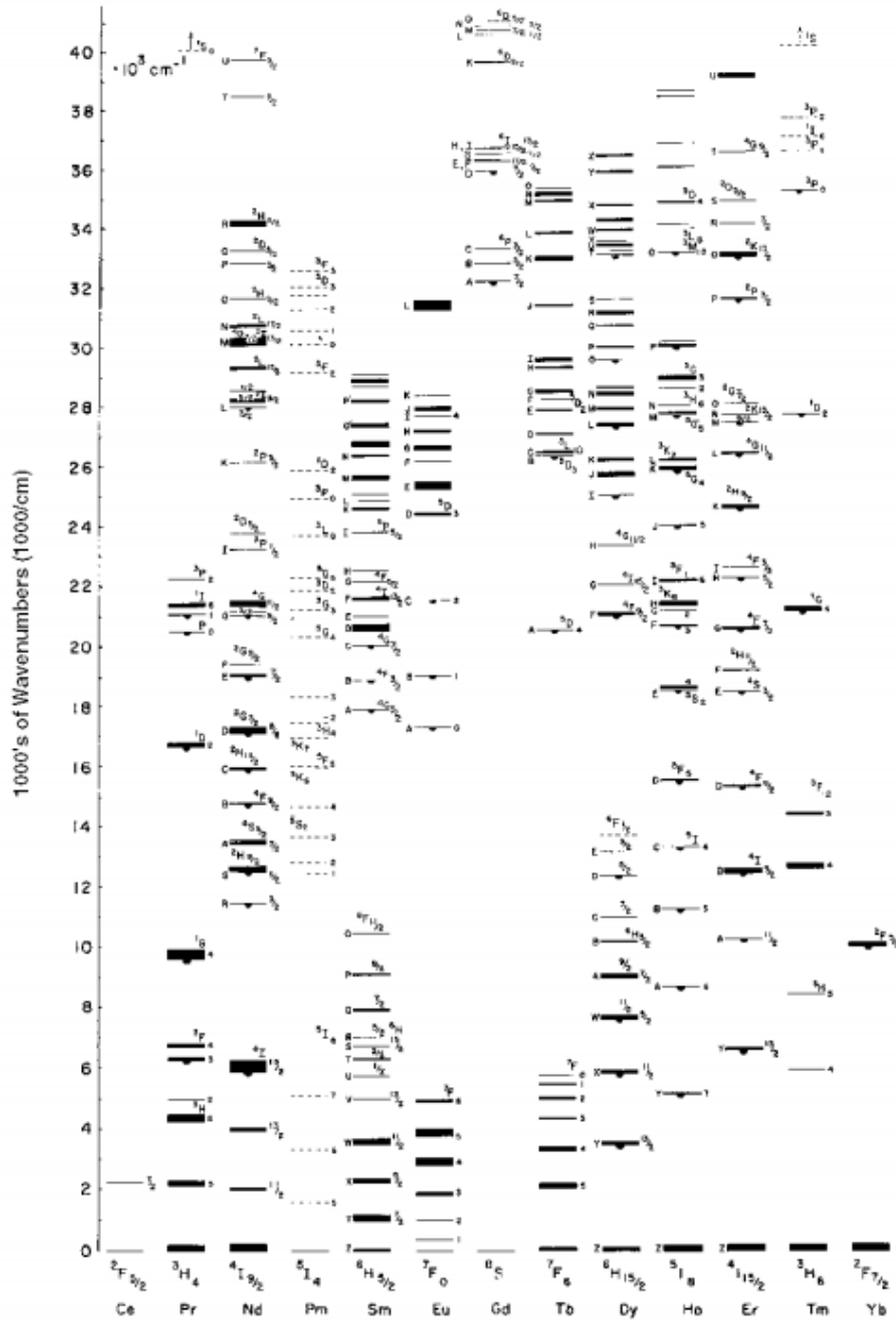


Figura 1. Diagrama de Dieke de iones de RE^{3+} . [22]

Los procesos de síntesis de NPs pueden clasificarse en dos grandes grupos: *top-down* y *bottom-up*. El primer tipo, *top-down* (descendente), consiste en la descomposición de material masivo (bulk o micropartículas) hasta alcanzar un rango nanométrico,

mediante procedimientos como la molienda mecánica o la litografía. El segundo grupo, *bottom-up* (ascendente), obtiene NPs a partir de moléculas o átomos que se ensamblan hasta lograr estructuras moleculares de tamaño nano, e involucra procesos de síntesis química como el método coloidal, sol-gel o reacciones de precipitación.[23]

El desarrollo y la aplicación de métodos de síntesis que permitan mayor control sobre la composición y el tamaño de las NPs y faciliten el escalado, reduciendo costes y usando condiciones suaves de temperatura tiene mucho interés tanto en ciencia básica como para la industria. La incorporación de dopantes de forma homogénea y en un solo paso también resulta un factor clave. [24]

En las síntesis desarrolladas en este trabajo, empleamos el método sol-gel cuya motivación principalmente es la pureza y homogeneidad potencialmente más altas a temperaturas de procesamiento más bajas. Siendo entonces, un método más económico comparándolo con otros métodos tradicionales [25]. Además, una variante de este mismo método desarrollada por Lusvardi y colaboradores cuyos métodos fueron probados y reproducidos en el laboratorio para obtener NPs de TiO_2 mediante el procedimiento más sencillo y económico de acuerdo con los requerimientos del mercado [26].

La finalidad principal de este trabajo es la síntesis y caracterización estructural y espectroscópica de NPs de óxidos dopados con erbio, Er^{3+} , que presentan interés en diversas aplicaciones biomédicas y medioambientales. Para ello se proponen los siguientes objetivos:

- Síntesis de NPs de TiO_2 y SiO_2 dopados con Er^{3+} mediante el método sol-gel.
- Caracterización morfológica y estructural de las NPs mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (DRX).
- Caracterización de las propiedades ópticas mediante diferentes técnicas espectroscópicas de absorción, emisión, excitación y Raman para determinar cuál de las NPs sintetizadas presenta mejores propiedades ópticas para aplicarlas en el campo de la biomedicina, bien como nanomarcador biológico, sensor de temperatura o nanoterapia.

El presente trabajo se estructura en 5 capítulos. Tras realizar una introducción del trabajo en el capítulo 1, en el capítulo 2 se recoge una descripción detallada de las síntesis llevadas a cabo, así como de las técnicas experimentales empleadas. En el capítulo 3 se exponen los resultados obtenidos y en el capítulo 4 se recogen las conclusiones fundamentales obtenidas. En el último capítulo se presenta la bibliografía empleada para el desarrollo del trabajo.

2. Desarrollo experimental

A continuación, se describen los métodos de síntesis y las técnicas experimentales empleadas.

2.1 Métodos de síntesis de nanopartículas

En este apartado se describen los métodos de síntesis empleados para la obtención de NPs de óxido de Titanio (TiO_2) y silicio (SiO_2) dopadas con Er^{3+} . El siguiente esquema (1) muestra un proceso general del método Sol-gel.



El primero de los métodos empleados está basado en el trabajo de Lusvardi y colaboradores [26]. Este procedimiento permite sintetizar las NPs de óxido de titanio en fase anatasa, y presenta la ventaja de ser un método simple que logra el ajuste de escala laboratorio a escala industrial sin el uso de productos peligrosos. El otro método empleado es el sol-gel, al igual que el empleado por Lusvardi, se caracteriza por ser un método sencillo. En un proceso sol-gel típico, se forma una suspensión coloidal, o sol, a partir de las reacciones de hidrólisis y polimerización de los precursores, que generalmente son sales de metales inorgánicos o compuestos orgánicos de metales tales como alcóxidos de metales [27].

2.1.1 Método desarrollado por Lusvardi.

Para comenzar, se prepara la disolución precursora (M-Precursor) en un vaso de precipitados con agua desionizada. En este método Lusvardi propone utilizar urea como reactivo para facilitar la precipitación de las NPs. A continuación, se añade el precursor del dopante a la disolución, nitrato de erbio pentahidratado (D-dopante). Una vez añadido el dopante, se añade gota a gota el precursor Isopropóxido de titanio. Las muestras se agitan a una temperatura constante 50°C durante una hora. Finalmente, se

seca la muestra durante 24 horas en una estufa a 65°C. Llegado a este punto las NPs del óxido dopado (M-D-Oxido) ya se han formado. Para asegurarse de eliminar restos orgánicos se calcina a altas temperaturas (500°C). El procedimiento detallado se corresponde a la muestra 1 de TiO₂, la muestra 2 se ha llevado a cabo mediante un método de Sol-gel típico.

2.1.2 Método Sol-gel

El método Sol-gel es un método análogo ya que el método de Lusvardi no deja de ser una variante de este método [26].

Para comenzar se disuelven el precursor, tetraetil ortosilicato (TEOS) en etanol ya que es insoluble en agua. Esto se lleva a cabo en un baño de ultrasonidos durante una hora para así formar la disolución precursora (M-Precursor). En este punto, se lleva a cabo la hidrólisis del precursor formando las moléculas de óxido. A continuación, se procede a introducir el dopante disuelto en agua, nitrato de erbio pentahidratado. Se somete a sonicación durante una hora más, donde se forma la mezcla coloidal con todos los componentes de la disolución (“sol”). Una vez terminado se introduce en un horno a 80°C para favorecer la polimerización y obtener el “gel” y formándose las NPs de óxido dopado (M-D-Óxido). Por último, se calcina el gel a alta temperatura 700°C.

Este método se ha desarrollado exactamente igual para ambas muestras de SiO₂ salvo que se ha modificado la concentración del dopante. En el caso de la muestra 3, 2% de Er³⁺ y muestra 4 un 1% de Er³⁺.

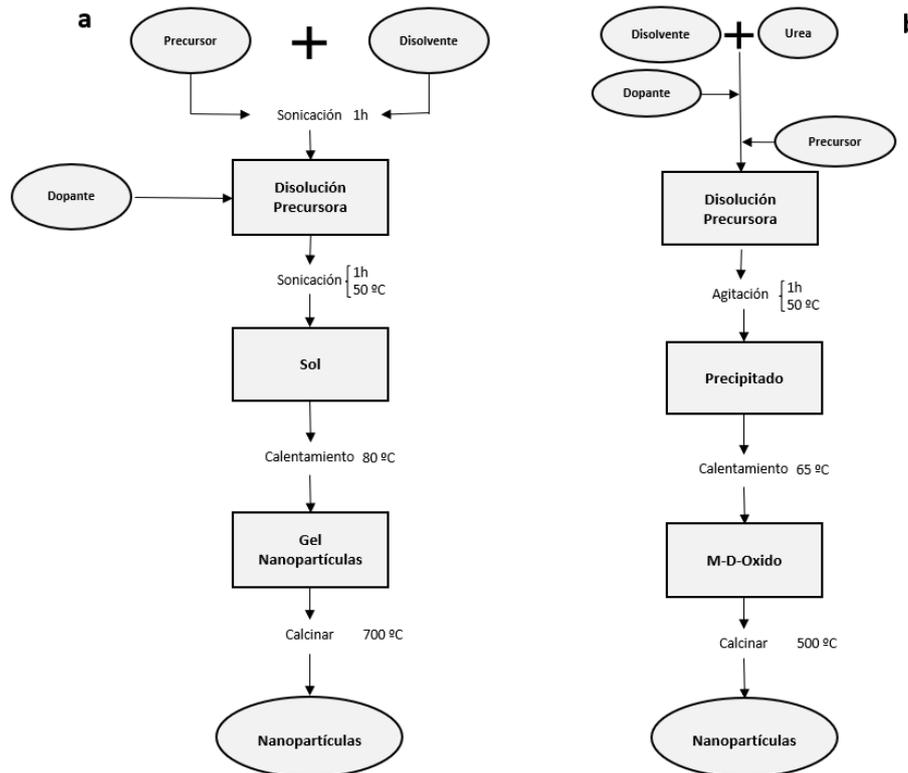
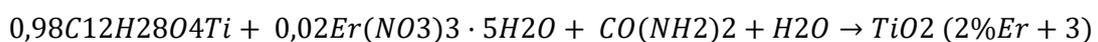


Figura 2. Diagrama de flujo del método sol-gel (a) y el diagrama de flujo del método basado en el trabajo de Lusvardi (b).

El procedimiento experimental llevado a cabo en el laboratorio es el siguiente:

Muestra 1. Síntesis de Oxido de Titanio dopado Er^{3+} al 2%.

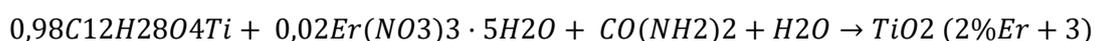
En un vaso de precipitados se prepara la disolución precursora, se disuelven 0.5045 g de urea en agua desionizada, posteriormente se añade el dopante, en este caso se emplea el nitrato de Erblio pentahidratado, la cantidad correspondiente al 2%, 0.1496 g. Sin embargo, la cantidad real empleada en la síntesis fueron 0.1504 g. Con un imán se agita la mezcla y se añaden los 5 ml del otro precursor de titanio gota a gota, dejándolo agitar durante 30 minutos. Una vez finalizado se introduce la mezcla en un baño de agua a 50°C durante 50 minutos. A continuación, se coloca la muestra en un calentador a [70-80] °C agitándolo con un imán durante 60 minutos para evaporar el agua y reducir el volumen. Finalmente, se seca la muestra en una estufa a 65°C durante 24 h. La reacción que tiene lugar se muestra a continuación:



Muestra 2. Síntesis de Oxido de Titanio dopado Er³⁺ al 2%.

Para este método a diferencia del primero no es necesario el uso de urea para facilitar la precipitación. El proceso experimental para esta muestra es el siguiente. En un vaso de precipitados aproximadamente 50 ml de agua desionizada se agitan mientras se añade el precursor de Isopropóxido de titanio gota a gota (5ml) y se sónica durante una hora. Una vez finalizado, se añade el dopante de Er³⁺ diluido en agua desionizada y se sónica otra hora más. Para finalizar la muestra se introduce en una estufa a 65°C durante 24h para eliminar los restos de agua.

Las cantidades de dopante y precursor utilizadas en esta síntesis son idénticas a las de la síntesis anterior y la reacción que tiene lugar también.



Muestra 3. Síntesis de Oxido de Silicio dopado Er³⁺ al 2%.

Para llevar a cabo esta síntesis, el primero de los pasos es verter en un vaso de precipitados aproximadamente 50 ml de etanol, 50 ml de agua desionizada y gota a gota 2.45 ml de TEOS con una micropipeta. Todo ello, se ha puesto en una placa calefactora y se ha agitado durante una hora a 50°C. El etanol es necesario para que el TEOS se disuelva en el agua mediante una reacción de hidrolisis. Pasado este tiempo se añade 0.1 g de Nitrato de Erblio y se vuelve a agitar durante una hora más a 50°C. Por último, se mete en la estufa durante 24 horas a 80°C. La reacción que tiene lugar se muestra a continuación:



Muestra 4. Síntesis de Oxido de Silicio dopado Er³⁺ al 1%.

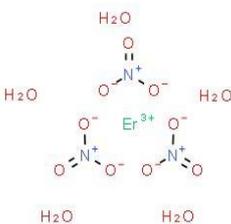
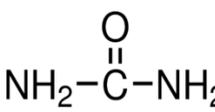
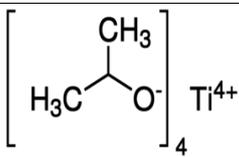
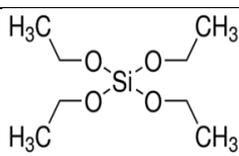
Esta síntesis sigue el mismo procedimiento que el empleado para la muestra 3, simplemente se cambia la cantidad del dopante. Se vierten en un vaso de precipitados aproximadamente 50 ml de agua desionizada, 50 ml de etanol y gota a gota 4.9 ml de TEOS. Se sónica durante una hora. Una vez finalizado, se incorpora el nitrato de erbio. A continuación, se sónica durante otra hora más.

Después se mete en la estufa durante 24 horas a 80°C para evaporar los restos de agua y etanol que pudieran quedar.



La siguiente tabla recoge los reactivos empleados para llevar a cabo las síntesis:

Tabla 1. Resumen de los reactivos empleados en las síntesis

Nombre	Fórmula	Fórmula extendida	Peso molecular (g/mol)	CAS	Peligros
Nitrato de Erblio pentahidratado	Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O		443,35	10031-51-3	
Urea	(CO(NH ₂) ₂)		60,06	57-13-6	-
Isopropóxido de Titanio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti		284,22	546-68-9	
TEOS	Si(OC ₂ H ₅) ₄		208,32	78-10-4	

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Análisis Termogravimétrico

La termogravimetría (TG) mide la variación de la masa de una sustancia en función de la temperatura o tiempo en una atmósfera controlada [28]. En este trabajo se empleó el análisis termogravimétrico para poder definir el rango de temperaturas donde ocurre la pérdida de masa, y así poder determinar la temperatura adecuada para la calcinación de las muestras, es decir, la eliminación de la materia orgánica.

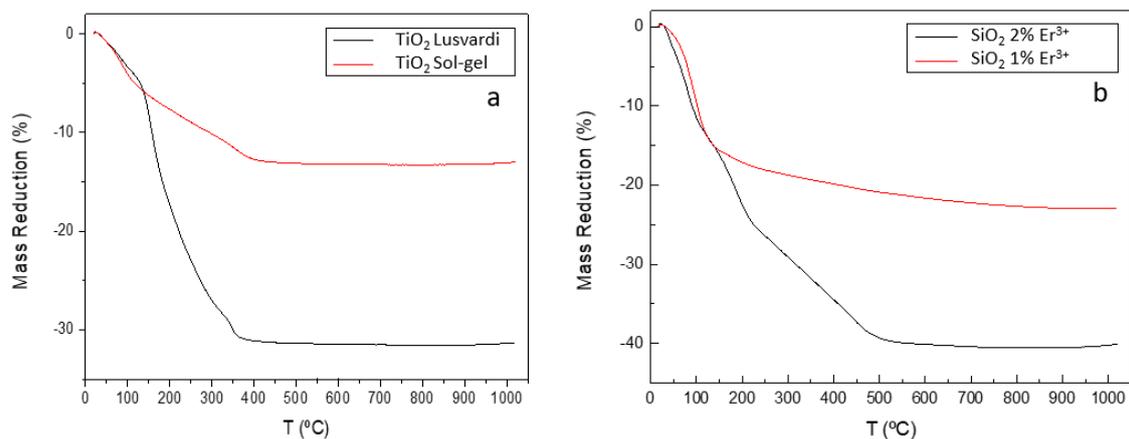


Figura 3. Análisis termogravimétrico de las muestras de Oxido de Titanio (a) y de silicio (b).

En la **Figura 3 (a)** se observa que a partir de los 500°C la reducción de masa se mantiene constante pese al aumento de la temperatura. Sin embargo, para las muestras de óxido de silicio la pérdida de masa se estabiliza a los 700°C, **Figura 3 (b)**.

El equipo utilizado para el análisis TG-DSC es de la marca SETARAM SETSYS. Para la realización del análisis se han utilizado cantidades de muestra entre 10 y 25 mg, en un rango de temperaturas de 25 a 1000°C, velocidad de calentamiento de 5 °C/min, y en una atmosfera controlada de aire con un flujo de 50 mL/min.

2.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

Es una técnica de caracterización basada en la interacción de los rayos X con la materia. Cuando los rayos X inciden con una longitud de onda λ sobre la muestra y se encuentran en fase, las ondas difractadas producirán intensidad máxima en un detector. En este caso, cuando se representa la intensidad de radiación frente al Angulo θ se genera un pico en forma de máximo. Esta representación se conoce como diagrama de difracción. Este fenómeno se fundamenta en la ley de Bragg **(1)**, relaciona la longitud de onda de los rayos X incidentes (λ), el ángulo de difracción entre el haz incidente y los planos atómicos (θ) y la distancia entre los planos atómicos de la red cristalina(d).

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (1)$$

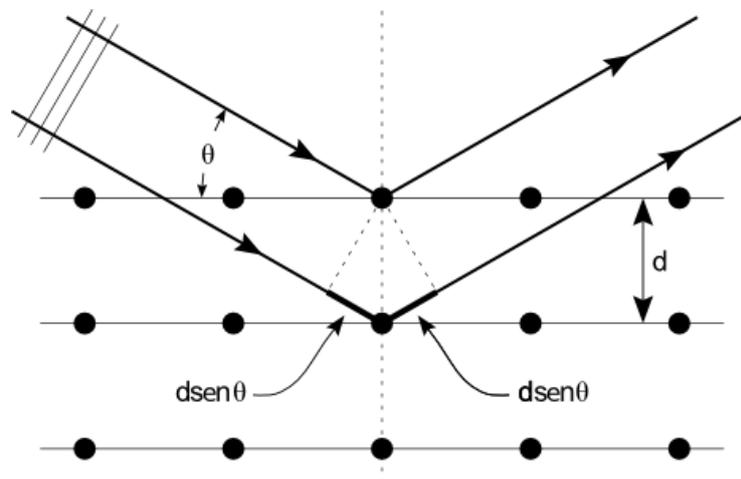


Figura 4. Esquema del fenómeno de difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X permite determinar las fases que componen al compuesto además del tamaño promedio de los cristales que forman la muestra. El valor de cada pico de un diagrama de difracción es característico de cada especie cristalina, se puede identificar la fase en la que se encuentra comparándolo con las tablas JCPDS de DRX. [29].

El tamaño promedio de los cristales que conforman las muestras se obtiene aplicando la ecuación de Scherrer **(2)** a las anchuras de los picos de difracción de rayos X:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

donde D es el tamaño de la muestra, K la constante de Scherrer ($0,8 < K < 1,1$), λ la longitud de onda monocromática, β es la anchura del pico a media altura medido en radianes y θ ángulo en el que se encuentra el pico en radianes. [29]

El equipo utilizado fue un difractómetro de la marca Bruker, modelo D8 Advance con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ de 40kV y 30 mA, mostrado en la **Figura 5**.

Los diagramas de difracción se han adquirido en un intervalo 2θ entre $1,5-70^\circ$, para un paso de $\Delta 2\theta = 0,03^\circ$ y un tiempo de adquisición de 30 segundos.



Figura 5. Difractómetro Bruker, modelo D8 Advance empleado en este trabajo.

2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Observar la morfología y el tamaño a escala nanométrica no es posible hacerlo con los microscopios convencionales de luz. Para ello se emplea el TEM, que permite determinar el tamaño y la morfología de la materia en una escala entre la micra y el nanómetro. Esto se lleva a cabo mediante la focalización de un haz de electrones sobre la muestra a estudiar [30]. Cuando los electrones colisionan, parte de ellos son conducidos y modulados por una serie de lentes electromagnéticas para formar una imagen de alta resolución [31].

EL equipo utilizado en el análisis de las muestras es *JEOL modelo JEM 1011*, mostrado en la Figura 6.

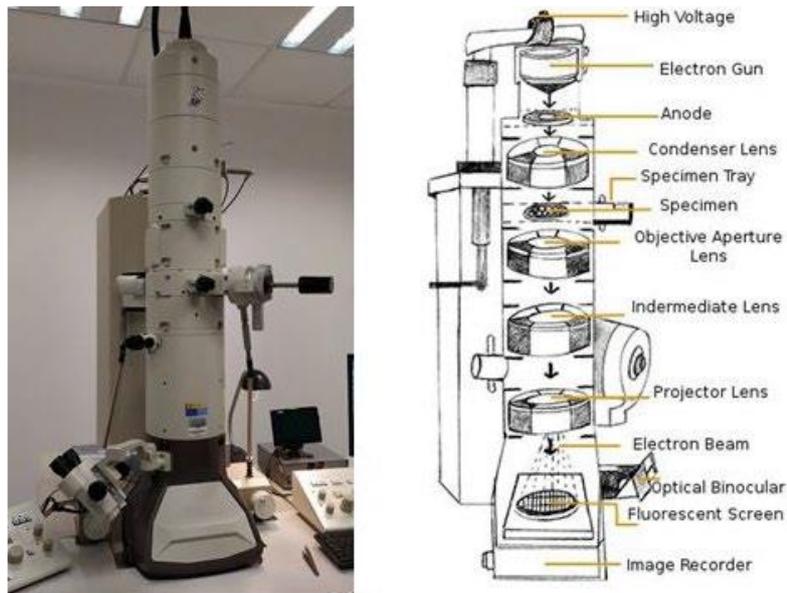


Figura 6. Equipo JEOL modelo JEM 1011 utilizado en este trabajo.

La preparación de las muestras consiste en dispersar las NPs en etanol para posteriormente depositarlas sobre un grid de cobre con una lámina de carbono que sirve para sustentar las NPs. Para que no se contamine el interior del microscopio y las imágenes presenten la mejor calidad posible, las muestras deben secarse completamente antes de realizar las medidas.

Técnicas Espectroscópicas

Uno de los objetivos de este trabajo es dotar de propiedades ópticas a los óxidos de las NPs sintetizadas. Para el estudio de las propiedades ópticas se emplean técnicas de espectroscopia, ciencia que estudia el comportamiento de la materia frente a la radiación electromagnética en función del rango de longitud de onda. Se puede determinar los valores de absorbancia y emisión relacionados con las transiciones de los niveles de energía, de los que también dependen las propiedades ópticas.

2.2.4 Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman se trata de una técnica no destructiva en la identificación de compuestos que nos permite obtener una visión de la estructura de la sustancia. Un haz de luz monocromática caracterizada por una sola longitud de onda incide sobre el sistema o muestra, dispersándolo. Cuando el haz dispersado tiene la misma energía que el haz incidente, se produce la dispersión elástica o Rayleigh. Cuando la energía del haz de luz dispersado es distinta al incidente se habla de dispersión inelástica o de Raman. En este caso, la energía liberada será diferente de la absorbida, de tal manera, que ha habido un intercambio de energía en el que la molécula acaba en un nivel energético más elevado, de forma que la energía liberada es menor que la que la absorbida, por lo tanto, aumenta la longitud de onda y disminuye la frecuencia de la radiación. Esta dispersión Raman se denomina Stokes. Si la molécula acaba en un nivel energético inferior, la energía liberada será mayor que la absorbida; por tanto, disminuye la longitud de onda, aumenta la frecuencia de la radiación. Esta dispersión Raman se denomina anti-Stokes. [29]

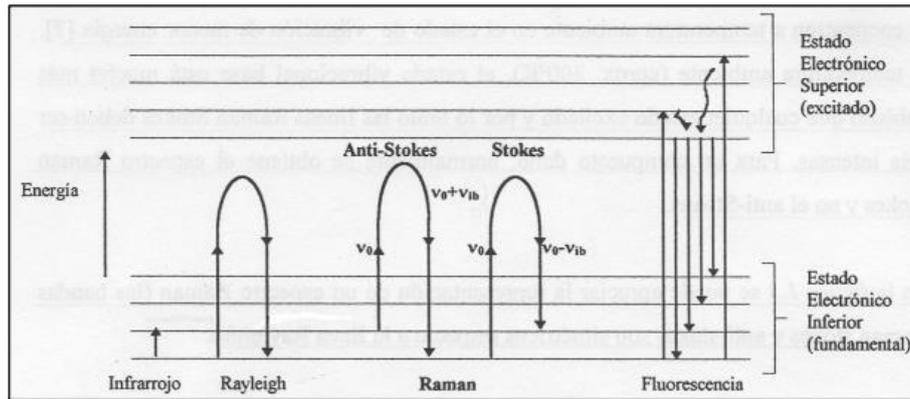


Figura 7. Diagrama energético en que las líneas horizontales representan distintos estados en que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia [32].

La caracterización de las muestras se llevó a cabo con un espectrofotómetro SM245 equipado con un detector CCD y un láser de estado sólido que emite a 785 nm y se enfoca en la muestra con un objetivo de 40X para las muestras sin calcinar mientras que para las muestras calcinadas se utilizó un objetivo con un aumento 20X. Los espectros se adquirieron en el rango $60-800 \text{ cm}^{-1}$ para el TiO_2 y entre $60-1800 \text{ cm}^{-1}$ para el SiO_2 , con una resolución de 5 cm^{-1} , una potencia láser de 150 mW y un tiempo de adquisición de 60 segundos.



Figura 8. Imagen del Raman portátil, espectrofotómetro SM245.

2.2.5 Absorbancia/ reflectancia

El proceso para determinar la absorbancia se basa en que la muestra sólida al ser iluminada por un haz de luz de intensidad I_0 , la intensidad de este haz se atenúa después de atravesar la muestra; es decir, la intensidad I del haz después de atravesar la muestra es menor que I_0 . [33] Este proceso se cuantifica mediante la ley de Lambert-Beer. (3)

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3)$$

donde I es la intensidad de la luz a una distancia x del medio, I_0 la intensidad de luz incidente, α el coeficiente de absorción y A la absorbancia.

En este caso no se puede medir la absorbancia directamente debido a que se tratan de muestras en polvo. [29] En su defecto, el espectrofotómetro mide la reflectancia, pero el equipo te muestra valores de absorbancia. La reflectancia espectral se define como la relación entre el flujo reflejado por la muestra y el de la superficie bajo idénticas condiciones geométricas y espectrales. Los espectros de reflectancia se pueden registrar en dos modos diferentes: reflectancia especular y reflectancia difusa, para este último, se requiere una esfera integradora para recolectar la luz reflejada difusa para diferentes longitudes de onda. [30] Los picos que se muestran en los espectros de absorción, combinado con el diagrama de Dieke (Figura 1 y Figura 9), permitirá determinar la presencia de Erblio y así saber si el dopaje de los óxidos ha sido un éxito.

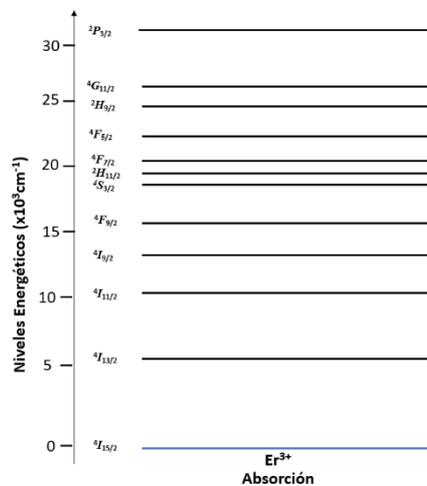


Figura 9. Diagrama de niveles de energía del Er^{3+} .

El espectrofotómetro que se ha utilizado en el presente trabajo es el Cary 6000i (Varian), mostrado en la Figura 10. Para la obtención de los espectros de reflectancia se utilizó una esfera integradora cuya función es recoger la luz difundida por la muestra para las diferentes longitudes de ondas. El equipo consta también de una lámpara halógena para el espectro visible e infrarrojo y otra lámpara de deuterio para el ultravioleta, además de dos detectores, un fotomultiplicador (Hamamatsu R928) para el espectro visible y un InGaAs para la región infrarroja cercana.

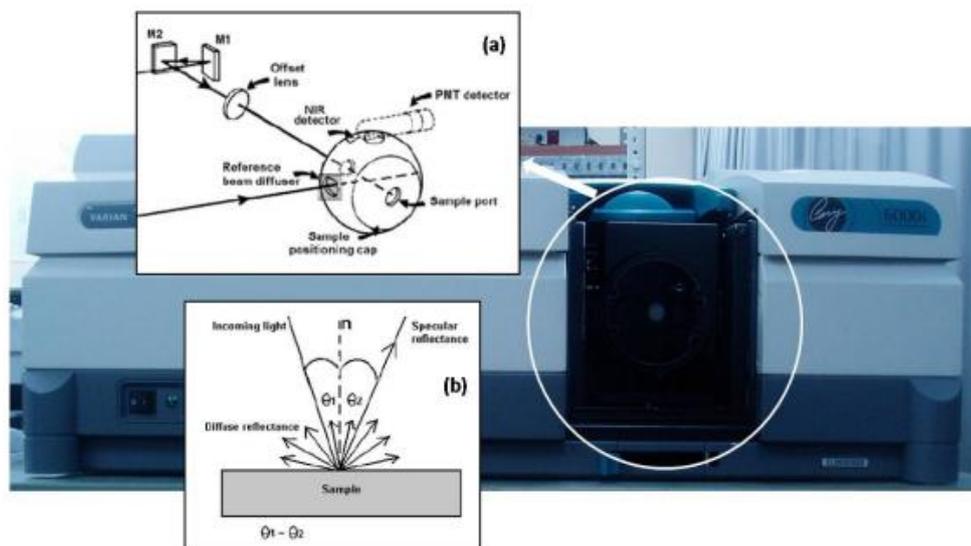


Figura 10. Espectrofotómetro Cary 6000i utilizado para mediciones de reflectancia. Diseño óptico de la esfera de reflectancia difusa (a) y los componentes de la luz reflejada, la reflexión especular y difusa (b).

2.2.6 Luminiscencia

El proceso de luminiscencia consiste en la emisión de radiación electromagnética en el rango visible por parte de átomos o moléculas de la muestra a analizar tras su excitación. Por tanto, la espectroscopia de luminiscencia es un proceso inverso al de absorción. Los espectros de absorción y emisión de fluorescencia de una molécula son imágenes especulares, estando normalmente el de fluorescencia desplazado a longitudes de onda mayores. En general se basa en la excitación de la muestra mediante una fuente de energía. El estado excitado es estable solo durante un tiempo ($1-10 \times 10^{-9}$ segundos).

Seguidamente sus moléculas o átomos excitados vuelven al estado fundamental con la correspondiente emisión de fotones. [29]

Una característica de la fluorescencia es que generalmente se observa el mismo espectro de emisión independientemente de la longitud de onda de excitación por lo que se mide a una longitud de onda de excitación fija.[34]

El equipo estándar empleado fue el espectrofotómetro de fluorescencia FLS-920 (Edinburgh Instruments) el cual nos permite determinar los espectros de emisión y excitación (Figura 11). Como fuente de luz se ha utilizado una lámpara de Xenón de 450 W, y cuenta con un monocromador que permite seleccionar la longitud de onda de excitación de la muestra. El sistema para detectar la luz emitida por la muestra está formado por un monocromador que permite seleccionar la longitud de onda de detección, en un rango de 300-500 nm para la excitación y 500-700 nm para la emisión. La detección se encuentra a 90° respecto de la luz de excitación con el fin de asegurar que la luz detectada proviene únicamente de la muestra. Las muestras se introdujeron en el equipo por medio de un capilar de ~1 mm de diámetro el cual se ha introducido en el fluorímetro de tal forma que permite colocar dichos capilares siempre en la misma posición y realizar las medidas en las mismas condiciones.



Figura 11. Fluorímetro FLS920 de Edinburgh Instrument para la adquisición de espectros de emisión/excitación. Se compone de un doble monocromador de excitación y otro doble monocromador para emisión.

3. Resultados

En el siguiente apartado se desarrollarán los resultados obtenidos en este trabajo de las diferentes NPs sintetizadas mediante las técnicas descritas anteriormente.

3.1 Caracterización estructural y morfológica

La caracterización estructural de las NPs es de gran importancia para interpretar sus propiedades y sus posibles aplicaciones. A continuación, se muestran los resultados obtenidos mediante la difracción de rayos X (DRX) y la Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

3.1.1 Difracción de rayos X

La DRX es una de las técnicas empleadas para determinar la estructura cristalina, así como el tamaño promedio de los cristales que conforman las muestras.

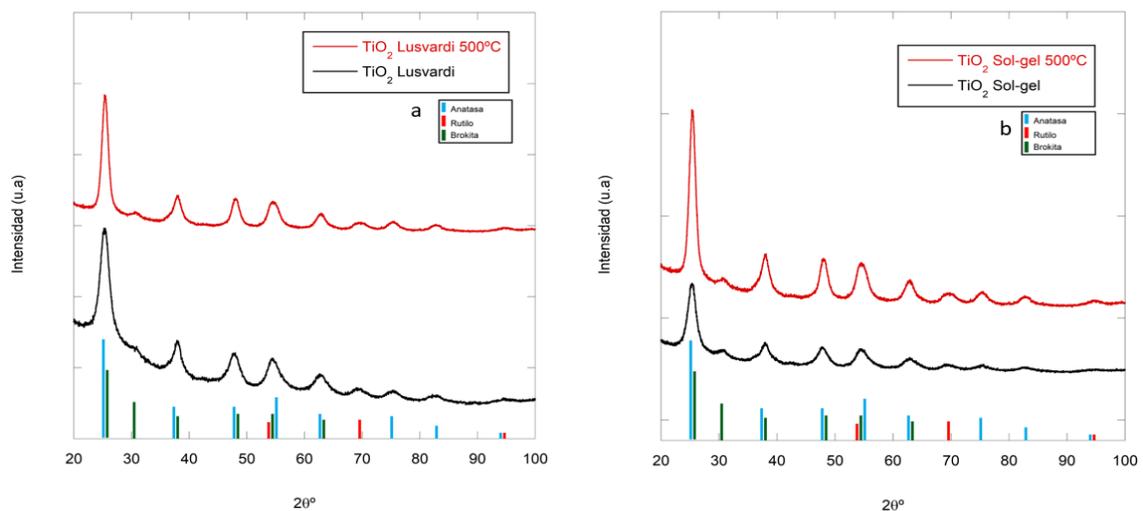


Figura 12. Diagrama de DRX de las muestras 1 y 2 de TiO_2 calcinadas y sin calcinar, obtenidas mediante el método de Lusvardi (a) y el método Sol-gel (b).

En la **figura 12** se muestran los diagramas de DRX de las NPs de TiO_2 sin calcinar y calcinadas a 500°C sintetizadas por los dos métodos descritos en este trabajo; el método de Lusvardi (**a**) y el método Sol-gel (**b**). La DRX permite determinar las fases cristalinas que conforman la muestra. El TiO_2 se puede encontrar en fase anatasa, rutilo o

brookita. Como se puede apreciar las muestras sintetizadas por ambos métodos presentan una composición cristalográfica similar. Ambas muestras están formadas principalmente por anatasa (cuyos picos característicos se encuentran en las posiciones 25.33°, 38°, 48°, 54.44°, 63.11°, 75.11°, 82.8°, 94.4°), en una proporción más pequeña encontramos presencia de rutilo (54.44°, 69.3°, 94.4°) y en una proporción mucho menor, con un pico situado en 30.7°, podemos encontrar brookita aunque en estudios similares de muestras de TiO₂ dopadas con Er³⁺ se ha encontrado la presencia de Er₂TiO₇, un plano cristalográfico que favorece la fluorescencia [33]. Cabe destacar que el tratamiento térmico no ha influido en la composición de la fase cristalina de las muestras.

Otro de los motivos por los que empleamos la DRX es determinar el tamaño promedio de los nanocristales que conforman las muestras, empleando la ecuación de Scherrer **(2)** sobre el diagrama de rayos X como se mencionó en el apartado anterior.

A la hora de realizar los cálculos se empleó una $K=1$, la longitud de onda (λ) con la que se incide a todas las muestras por igual es 1,54178 Å, las muestras se midieron en las mismas condiciones y mismo equipo. Los cálculos se llevaron a cabo sobre el primero de los picos de los diagramas de DRX, debido a que es el pico que está mejor definido y tiene una mayor intensidad.

Tabla 2. Tamaño promedio de los nanocristales de las muestras TiO₂.

Muestras	Diámetro (nm)
TiO ₂ Lusvardi 500°C	12
TiO ₂ Lusvardi sin calcinar	9
TiO ₂ Sol-Gel 500°C	16
TiO ₂ Sol-Gel sin calcinar	10

Esta técnica permite estimar el diámetro de los nanocristales suponiendo una forma esférica. Los tamaños de las muestras sin calcinar son similares, 9 nm las muestras sintetizadas por el método de Lusvardi y 10 nm por el método de sol-gel. Mientras que los tamaños de los nanocristales después del tratamiento térmico aumentan de 9 a 12

nm y de 10 a 16 nm, respectivamente. Esto se debe a que, al aumentar la temperatura, las NPs se unen formando agregados aumentando el tamaño.

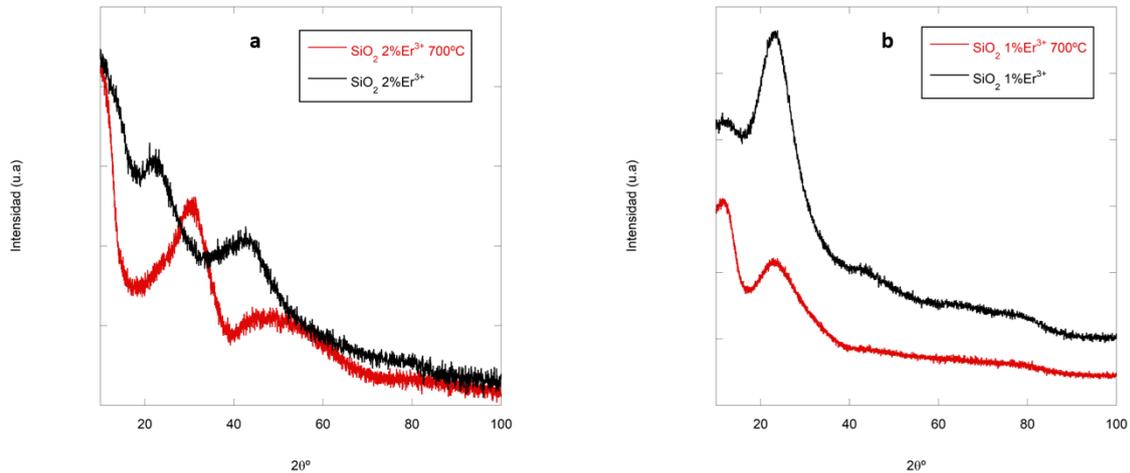


Figura 13. Diagrama de DRX de las muestras 3 y 4 de SiO₂ calcinadas y sin calcinar, dopadas al 2% de Er³⁺ (a) y al 1% de Er³⁺ (b).

El análisis de DRX (**Figura 13**) permite corroborar la ausencia de cristalinidad en las NPs de SiO₂ sintetizadas, ya que no se observa ningún pico de difracción solo dos amplias bandas relacionadas con el SiO₂ y el Er [35]. Después de la calcinación estas bandas se desplazan hacia ángulos mayores lo cual indica una compresión del material, según la ley de Bragg (1) nos indica que un incremento en el ángulo de difracción es resultado de una disminución en la distancia inter-planar.

3.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El TEM es una técnica no invasiva que permite determinar el tamaño promedio del diámetro de las NPs, así como observar la morfológica de las mismas. Mediante el software imageJ se mide el diámetro de cada una de las NPs.

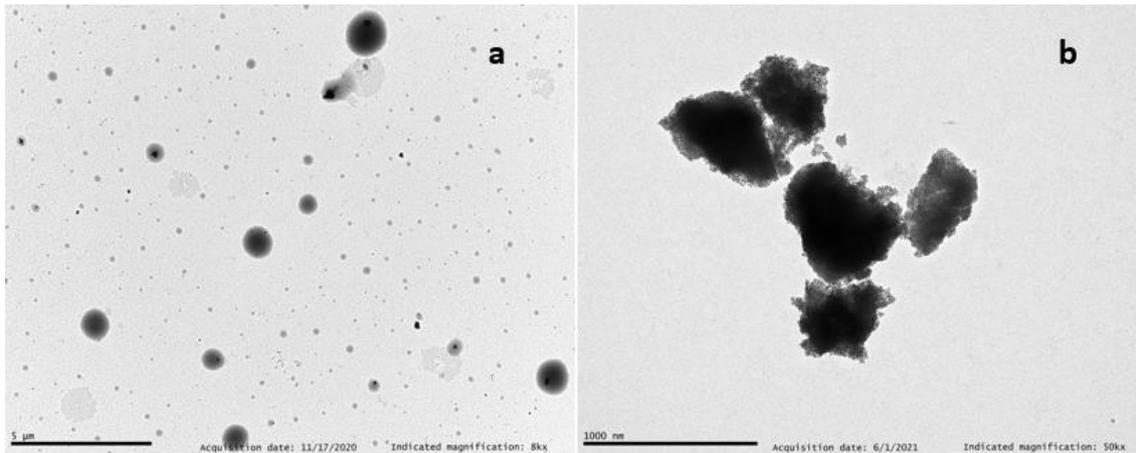


Figura 14. TEM de las muestras sintetizadas de SiO₂ por el método Sol-gel al 2% de Er³⁺, sin calcinar (a) y después de la calcinación (b).

La **Figura 14** muestra dos imágenes tomadas por el TEM de las muestras sintetizadas mediante el método Sol-gel dopadas al 2% Er³⁺. Estas imágenes comparan las muestras de SiO₂ sin calcinar tomadas a una escala de 5 μm (**a**) y después de someterse a la calcinación a una escala de 1000 nm (**b**). Para las NPs sin calcinar se ha tomado una muestra de 41 de NPs, las cuales presentan una morfología esférica. Se ha medido el diámetro de cada una NPs obteniendo una distribución de diámetros que van desde los 140 nm a 3100 nm. Esto se puede deber a que las NPs se han adherido unas a otras formando NPs más grandes. El diámetro promedio de las muestras es de 789 nm.

Respecto a las muestras calcinadas **Figura 14 (b)** se observa una morfología irregular la cual impide obtener un diámetro medio. Esto se puede deber a que las NPs de SiO₂ al no presentar una estructura interna hueca, al someterlas a una calcinación, a una temperatura tan elevada 700°C, las NPs se comprimen, como también indica la DRX, llegando a romperse.

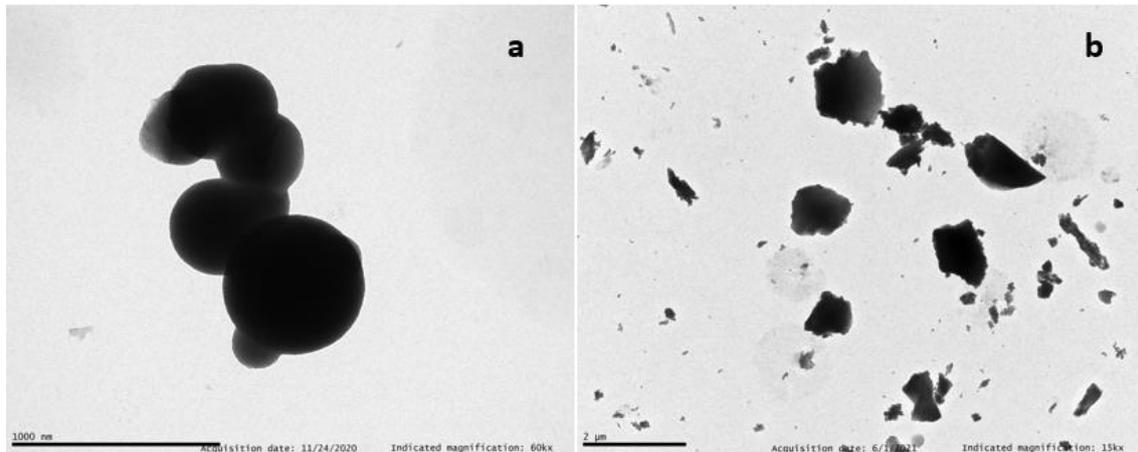


Figura 15. TEM de las muestras sintetizadas de SiO_2 por el método Sol-gel al 1% Er^{3+} , sin calcinar (a) y después de la calcinación (b).

La **Figura 15** muestra dos imágenes tomadas por el TEM de las muestras sintetizadas mediante el método Sol-gel dopadas al 1% de Er^{3+} . Las muestras de SiO_2 sin calcinar están tomadas a una escala de 1000 nm (**a**) y después de someterse a la calcinación a una escala de 2 μm (**b**). Las muestras sin calcinar presentan una morfología esférica con una alta agregación. En esta muestra se han medido 31 NPs obteniendo un diámetro promedio de 455 nm.

Al igual que las muestras sintetizadas al 2% de Er^{3+} al someter a calcinación las muestras, ya no se observa una morfología esférica sino irregular. Por lo tanto, tampoco se puede determinar el tamaño promedio de las muestras calcinadas al 1% de Er^{3+} **Figura 15 (b)**. Como se ha comentado para las NPs sintetizadas al 2% de Er^{3+} , se debe a la compresión de las NPs hasta romperse.

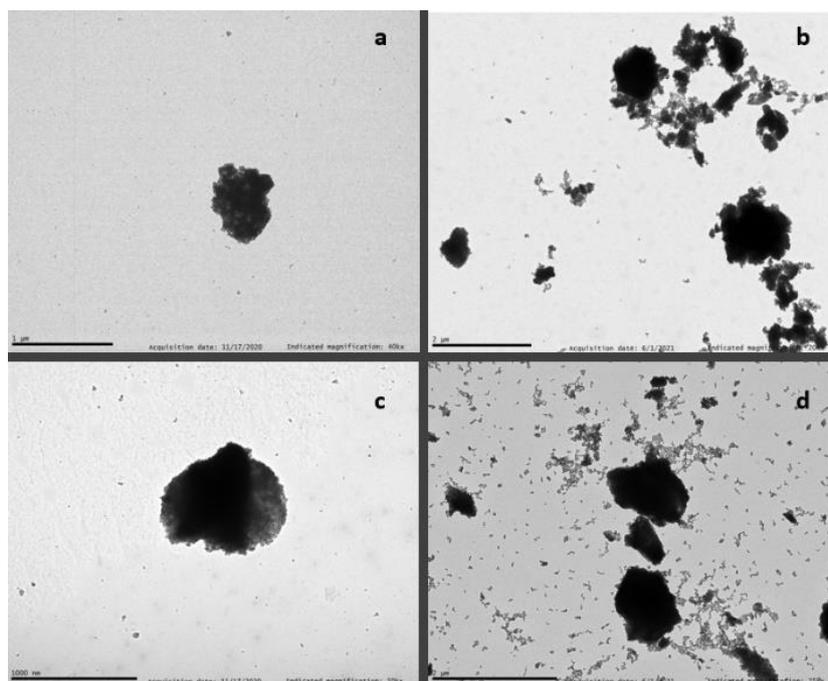


Figura 16. TEM de las muestras sintetizadas de TiO_2 por el método de Lusvardi sin calcinar (a) y calcinadas (b) y el método Sol-gel sin calcinar (c) y calcinadas (d).

Las imágenes del TEM del TiO_2 muestran unas NPs completamente irregulares imposibilitando obtener un tamaño promedio de las NPs.

3.2 Propiedades ópticas

En este apartado se determinará la presencia de erbio en los óxidos de titanio y silicio mediante la técnica de absorbancia/reflectancia, así como espectroscopía Raman. También se analizarán las propiedades ópticas analizando los espectros de emisión y excitación.

3.2.1 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se caracteriza por ser una técnica no destructiva sensible para estudiar las propiedades estructurales de los materiales a nivel atómico.

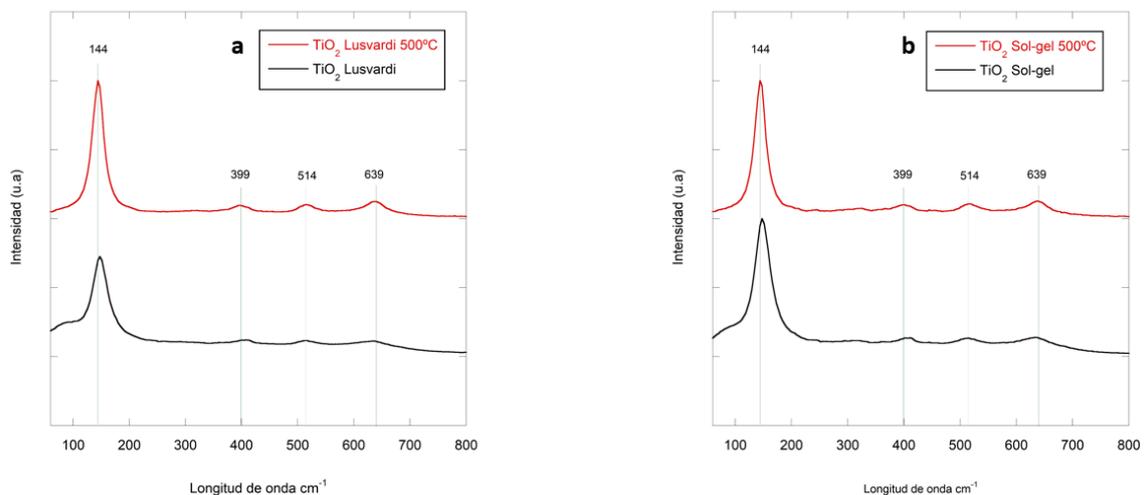


Figura 17. Espectro Raman de las muestras sintetizadas de TiO₂ por el método de Lusvardi sin calcinar y calcinadas (a) y el método Sol-gel sin calcinar y calcinadas (b).

La **Figura 17.** Muestra los espectros Raman de las NPs de TiO₂ sintetizadas por el método de Lusvardi **(a)** los picos detectados en el Raman (144, 399, 514 y 369 cm⁻¹) corresponden a una fase Anatasa. En el Raman no se detectaron picos adicionales que pertenezcan al óxido de erbio. Las NPs fueron sometidas a calcinación a 500°C con la esperanza de modificar la fase cristalina para obtener una proporción anatasa rutilo más optima (70/30). Pero como se puede observar la calcinación no ha modificado la fase cristalina.

El espectro de Raman de las NPs sintetizadas mediante el método Sol-gel **(b)** es muy similar al del método de Lusvardi, los picos detectados en el Raman (144 , 399 , 514 y 369 cm^{-1}) corresponden a la fase Anatasa y al igual que el otro sistema de síntesis, la calcinación (500°C) no ha modificado la fase cristalina.

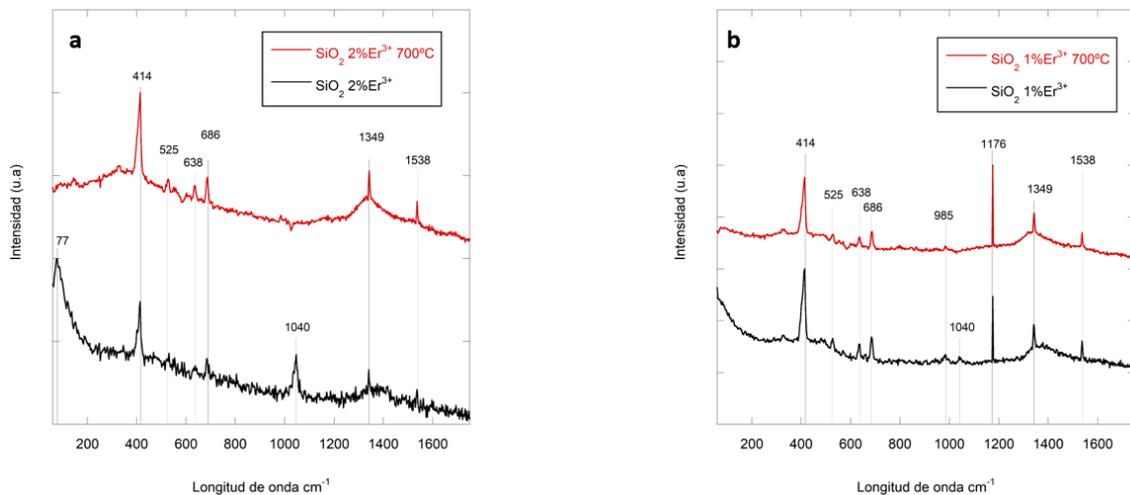


Figura 18. Espectro Raman de las muestras sintetizadas de SiO_2 dopadas al 2% de Er^{3+} sin calcinar y calcinadas (a) y dopadas al 1% de Er^{3+} sin calcinar y calcinadas (b).

La **Figura 18.** muestra los espectros de Raman de las NPs de SiO_2 sintetizadas mediante el método Sol-gel al 2% **(a)** y 1% **(b)** de Erbio. El espectro de Raman (a) está definido principalmente por 4 picos de mayor intensidad en el espectro sin calcinar (414 , 686 , 1040 y 1349 cm^{-1}) mientras que, después de someterse a la calcinación a 700°C el espectro presenta más picos. Todos ellos están relacionados con el SiO_2 y el óxido de Erbio [35]. En el caso de la muestra dopada al 1% de Er^{3+} , los picos característicos son similares, observando por tanto que las NPs de SiO_2 presentan la señal debida al erbio.

3.2.2 Absorbancia/reflectancia

En la **Figura 19** se muestran los espectros de reflectancia de las muestras de TiO_2 dopadas con Er^{3+} obtenidas mediante los métodos de Lusvardi y Sol-gel. Las muestras fueron medidas a temperatura ambiente, sin haberse sometido a calcinación y con una longitud de onda con un rango de [200-1800] nm, por lo tanto, se midió tanto en el rango infrarrojo como en el rango visible. A partir de esta técnica se puede llegar a conocer si el erbio se ha incorporado a los óxidos y se encuentra presente en cada una de las muestras.

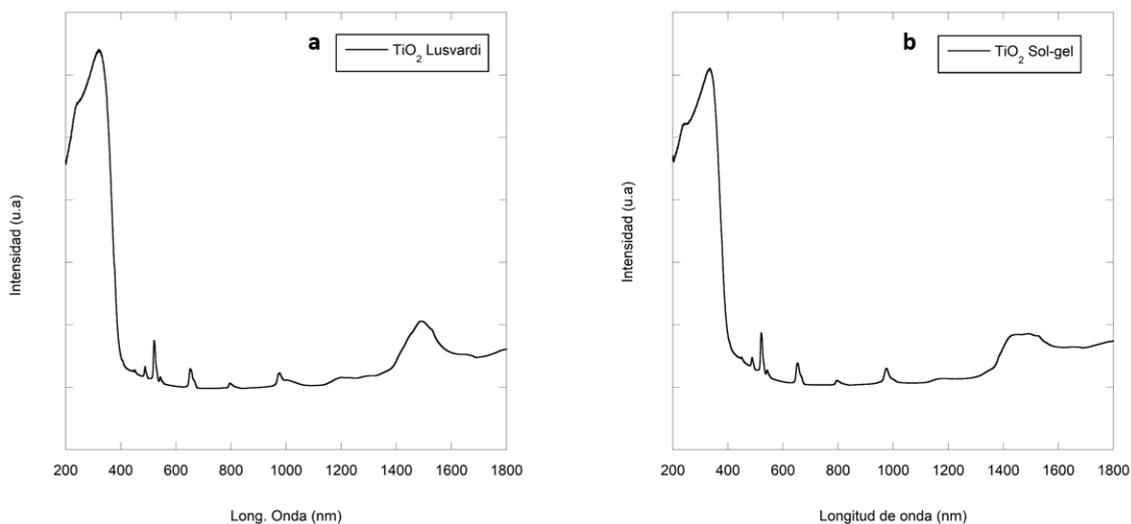


Figura 19. Espectros de absorción de las muestras sintetizadas de TiO_2 por el método de Lusvardi (a) y el método Sol-gel (b).

Se observa el borde de absorción correspondiente al gap de energía del TiO_2 y asociado a una transición de la banda de valencia a la banda de conducción, con un valor de 320 nm y 333 nm, para las NPs sintetizadas por Lusvardi y Sol-gel, respectivamente. Estos valores se corresponden con una energía de 3.2 eV, correspondiente a NPs en la fase anatasa. Asimismo, también se produce absorción como consecuencia del paso de un electrón de un nivel inferior de energía correspondiente a un orbital 4f en el caso de los lantánidos. Los picos resultantes son generalmente estrechos y se presentan tanto en la región ultravioleta como en la visible del espectro. [29]

Los picos obtenidos en las longitudes de onda de los espectros de absorbancia corresponden a las transiciones del estado fundamental del erbio ($^4I_{15/2}$) a sus distintos niveles energéticos. Como se muestra resumido en la tabla 3 y en el diagrama de Dieke del erbio, **figura 20**. La presencia de estas bandas de absorción adicionales en el rango visible abre la posibilidad de mejorar la eficiencia fotocatalítica de las nanopartículas de TiO_2 .

Tabla 3. Longitud de onda (nm) y número de onda (cm^{-1}) de las muestras de TiO_2 responsables de las transiciones entre niveles energéticos.

Long de onda Lusvardi(nm)	Número de onda Lusvardi (cm^{-1})	Long de onda Sol-gel (nm)	Número de onda Sol-gel (cm^{-1})	Transiciones entre niveles energéticos
320	31250	333	30000	$^4I_{15/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$
449	22282	449	22278	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$
489	20454	489	20454	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$
520	19231	520	19231	$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$
547	18292	542	18443	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$
653	15306	653	15306	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$
800	12500	800	12500	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$
978	10227	978	10227	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$
1489	6716	1480	6757	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$

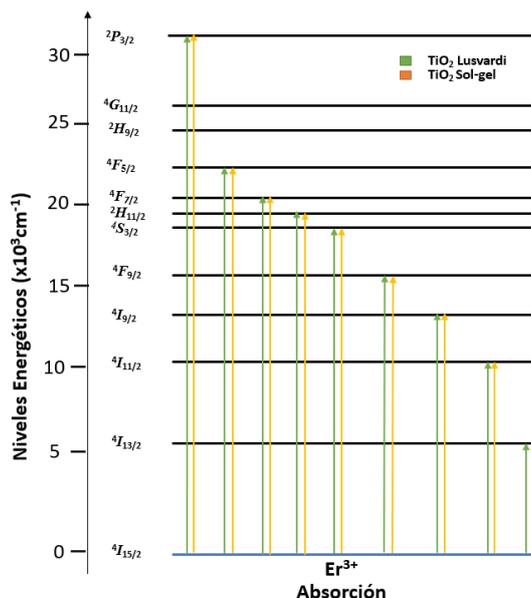


Figura 20. Diagrama de niveles de energía del Er^{3+} .

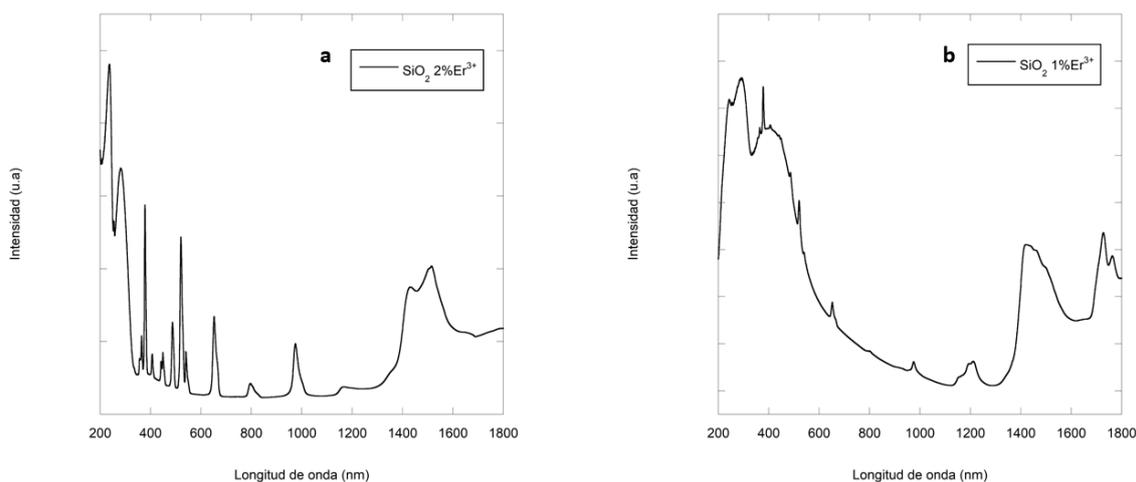


Figura 21. Espectros de reflectancia de las muestras de SiO_2 dopadas al 2% de Er^{3+} (a) y al 1% de Er^{3+} (b).

De forma equivalente, la **figura 21** muestra los espectros de reflectancia de las NPs de SiO_2 dopadas con Er^{3+} . Se observan también bandas de absorción asociadas a las transiciones del Er^{3+} desde el estado fundamental a distintos estados excitados. La tabla 4 resume los valores de longitud de onda, número de onda de cada transición, así como su asignación. Dichos valores están ligeramente desplazados con respecto a lo observado en las NPs de TiO_2 , poniendo de manifiesto la ligera influencia de la red cristalina en la que se encuentra el ion lantánido.

Tabla 4. Longitud de onda (nm) y número de onda (cm^{-1}) de las muestras de SiO_2 responsables de las transiciones entre niveles energéticos.

Long de onda SiO_2 2% Er^{3+} (nm)	Número de onda SiO_2 2% Er^{3+} (cm^{-1})	Long de onda SiO_2 1% Er^{3+} (nm)	Número de onda SiO_2 2% Er^{3+} (cm^{-1})	Transiciones entre niveles energéticos
364	27439	364	27439	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$
378	26470	-	-	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$
409	24457	-	-	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$
449	22278	-	-	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$
489	20455	-	-	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$
520	19231	520	19231	$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$
542	18443	542	18443	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$
653	15306	653	15306	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$
796	12570	800	12500	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$
973	10274	973	10274	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$
1431	6988	1418	7053	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$
1516	6598	-	-	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$

3.2.3 Luminiscencia

Las propiedades ópticas de las NPs dopadas con Er^{3+} estudiadas en este trabajo se deben a transiciones entre los niveles f-f de los iones de Er^{3+} . Mediante la caracterización de los niveles de excitación y emisión podemos determinar si las NPs presentan propiedades ópticas aplicables en el campo de la biomedicina, bien como nanomarcador biológico, sensor de temperatura o nanoterapia. En particular, la emisión verde del Er^{3+} desde el estado $^4S_{3/2}$ es ampliamente utilizada para el desarrollo de nanotermómetros, de gran aplicación en terapia contra el cáncer, donde resulta de gran interés conocer la temperatura que alcanzan las células durante un tratamiento [37].

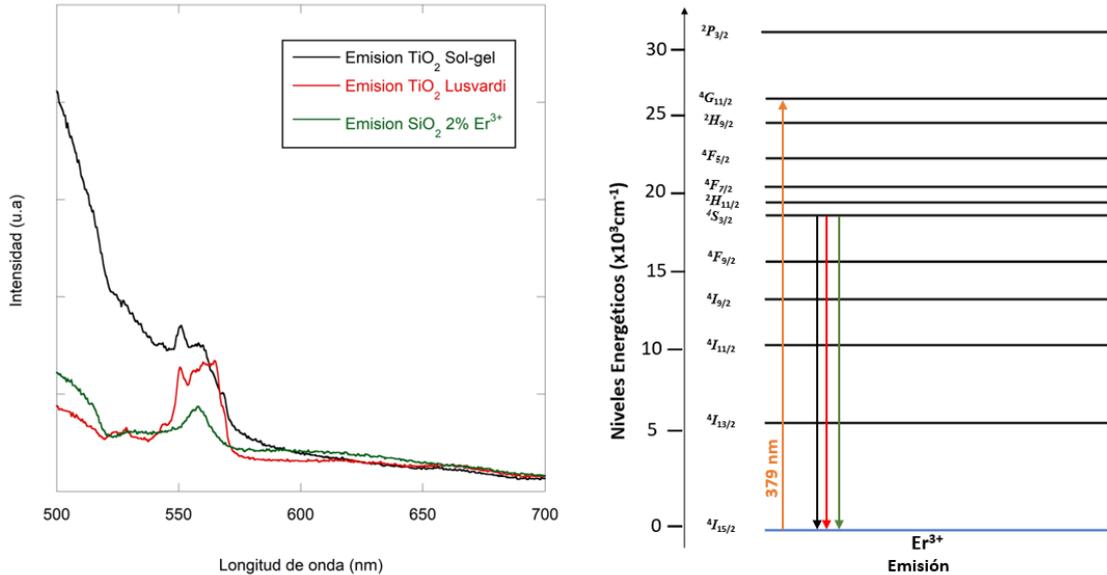


Figura 22. Espectros de emisión de las NPs TiO₂ Sol-gel, TiO₂ Lusvardi y SiO₂ 2%Er³⁺ (a) y su representación en el diagrama de niveles de emisión del Er³⁺(b).

La figura 22 muestra los valores de emisión de las NPs habiendo sido excitadas a una longitud de onda de 379 nm, correspondiendo a la transición del estado fundamental (⁴I_{15/2}) al nivel energético (⁴G_{11/2}). Como respuesta a la excitación en todas las NPs, TiO₂ Sol-gel (negro), TiO₂ Lusvardi (rojo) y SiO₂ 2% (verde) se observaron valores de emisión en torno a 550-560 nm correspondiendo a la transición de energía del nivel (⁴S_{3/2}) al estado fundamental (⁴I_{15/2}). Dicha transición de nivel corresponde a la emisión de color verde del erbio, verificando la posible aplicación como sensor de temperatura. [38]

Los espectros de excitación se determinan mediante una longitud de onda de detección de la emisión. En este caso es de 551 nm para la muestra de SiO₂, 560 y 558 nm para las muestras de TiO₂ Lusvardi y Sol-gel, respectivamente. Coincidiendo con la banda de emisión obtenida en el apartado anterior. Se mide entonces la intensidad de la emisión en función de la longitud de onda de excitación.

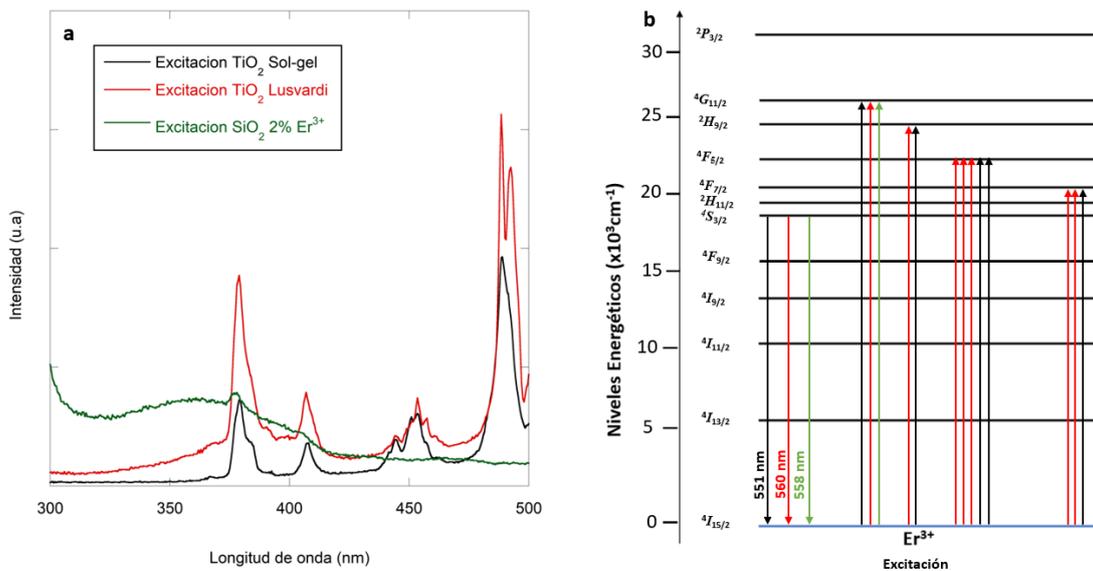


Figura 23. Espectros de excitación de las NPs TiO₂ Sol-gel, TiO₂ Lusvardi y SiO₂ 2%Er³⁺ (a) y su representación en el diagrama de niveles de excitación del Er³⁺(b).

La caracterización de los espectros de excitación permite determinar que longitudes de onda maximizan la emisión. Como se observa en la **figura 23 (a)** para la muestra de SiO₂ el único pico de excitación se encuentra en la longitud de onda 379 nm coincidiendo con las muestras de TiO₂ sintetizadas por ambos métodos, siendo uno de los picos más intensos. Sin embargo, para las muestras de TiO₂ se encuentran 2 picos de mayor intensidad (489, 493) para la muestra de TiO₂ Lusvardi y (489) para la desarrollada por el método sol-gel.

4. Conclusiones

- Se ha logrado sintetizar con éxito NPs de TiO_2 mediante los métodos Sol-gel al 2% molar de Er^{3+} . También se ha sintetizado NPs de SiO_2 amorfo mediante el método sol-gel al 2% y 1% molar de Er^{3+} .
- Se ha determinado la estructura cristalina de las NPs mediante DRX y su morfología mediante el TEM.
- Se ha caracterizado la estructura cristalina, determinando que las nanopartículas de TiO_2 cristalizan mayoritariamente en fase anatasa, mientras que, las de SiO_2 son amorfas. La calcinación, a la cual se han sometido las muestras, no ha modificado la estructura cristalina de las NPs de TiO_2 , ha incrementado ligeramente el tamaño promedio de los nanocristales. Sin embargo, para las muestras de SiO_2 se observa que las NPs también mantiene su estructura amorfa, en cambio pierden su morfología esférica, debido a la compresión que sufren durante la calcinación.
- Se ha observado absorción de luz debida a transiciones de energéticas del erbio, confirmando la presencia del lantánido en las muestras. Dichas transiciones presentan potencial para aplicación en fotocatalisis con luz visible.
- Respecto a las propiedades luminiscentes se han observado valores de emisión correspondiendo a la transición de energía del nivel ($^4S_{3/2}$) al estado fundamental ($^4I_{15/2}$). Esta emisión presenta gran interés en el campo de la medicina, en particular para aplicación como sensor de temperatura.

5. Bibliografía

- [1] MOHANRAJ, V.J. y CHEN, Y., 2007. Nanoparticles - A review. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, vol. 5, no. 1, pp. 561-573. ISSN 1596-5996. DOI 10.4314/tjpr.v5i1.14634.
- [2] WONG, C., 2005. Ley De Moore, Nanotecnología Y Nanociencias : Síntesis Y Modificación De Nanopartículas Mediante La Implatación De Iones. *Digital universitaria*, vol. 6, pp. 10.
- [3] COMMISSION, T., EUROPEAN, T. y JOINT, C., 2010. Commission recommendations. *Nursing Standard*, vol. 24, no. 26, pp. 6-6. ISSN 0029-6570. DOI 10.7748/ns.24.26.6.s4.
- [4] CORNEJO, L., 2015. La revolución nanotecnológica en los nuevos materiales. Un reto tecnológico para el siglo XXI. *España* [en línea], pp. 57. Disponible en: https://www.nuevatecnologiasymateriales.com/wp-content/uploads/edd/2015/06/Revolucion_Nanotecnologica.pdf
<https://nuevatecnologiasymateriales.com/resonancia-del-plasmon-de-la-superficie-rps-propiedades-optoelectronicas/>
<https://nuevatecnologiasymat.>
- [5] ALIVISATOS, A.P., 1996. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, vol. 271, no. 5251, pp. 933-937. ISSN 00368075. DOI 10.1126/science.271.5251.933.
- [6] KANDI, D., MARTHA, S. y PARIDA, K.M., 2017. Quantum dots as enhancer in photocatalytic hydrogen evolution: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* [en línea], vol. 42, no. 15, pp. 9467-9481. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2017.02.166. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.166>.
- [7] TREMBLAY, N., 2008. Instituto Politécnico Nacional. *Cic.Ipn.Mx* [en línea], pp. 105. Disponible en: <http://www.cic.ipn.mx/sitioCIC/images/sources/cic/tesis/B020892.pdf>.
- [8] FERNANDO, L., GIRALDO, G., ALEJANDRO, E., FRANCO, M., JULIÁN, J. y ARANGO, S., 2004. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, vol. 1, no. 1, pp. 83-92. ISSN 1794-4449.

- [9] DOCTORAL, T. Dimensionalidad para la obtención fotocatalítica de hidrógeno TESIS DOCTORAL Gabino Lester Martínez Martínez fotocatalítica de hidrógeno.
- [10] NAVARREZ, M.C., ESPINOZA, P.J., QUIROZ, F.J. y BUNSHO, O., 2017. Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectiva a través del TiO. *Avances en química* [en línea], vol. 12, no. Marzo 2018, pp. 1-50. ISSN 1856-5301. Disponible en: www.drugabuse.gov.
- [11] HE, J., DU, Y., BAI, Y., AN, J., CAI, X., CHEN, Y. y WANG, P., 2019. Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Molecules*, vol. 24, no. 2996, pp. 1-14.
- [12] MONDOL, B., SARKER, A., SHAREQUE, A.M., DEY, S.C., ISLAM, M.T., DAS, A.K., SHAMSUDDIN, S.M., MOLLA, M.A.I. y SARKER, M., 2021. Preparation of Activated Carbon/TiO₂ Nanohybrids for Photodegradation of Reactive Red-35 Dye Using Sunlight. *Photochem*, vol. 1, no. 1, pp. 54-66. DOI 10.3390/photochem1010006.
- [13] YADAV, S. y JAISWAR, G., 2017. Review on Undoped/Doped TiO₂ Nanomaterial; Synthesis and Photocatalytic and Antimicrobial Activity. *Journal of the Chinese Chemical Society*, vol. 64, no. 1, pp. 103-116. ISSN 21926549. DOI 10.1002/jccs.201600735.
- [14] KHAN, Ibrahim, SAEED, K. y KHAN, Idrees, 2019. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry* [en línea], vol. 12, no. 7, pp. 908-931. ISSN 18785352. DOI 10.1016/j.arabjc.2017.05.011. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.
- [15] ZHANG, L., GU, F.X., CHAN, J.M., WANG, A.Z., LANGER, R.S. y FAROKHZAD, O.C., 2008. Nanoparticles in medicine: Therapeutic applications and developments. *Clinical Pharmacology and Therapeutics*, vol. 83, no. 5, pp. 761-769. ISSN 00099236. DOI 10.1038/sj.clpt.6100400.
- [16] ENRICH, F., 2008. Luminescent amino-functionalized or erbium-doped silica spheres for biological applications. *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 1130, pp. 262-266. ISSN 17496632. DOI 10.1196/annals.1430.030.
- [17] PARIS, J.L., TORRE, P.D. La, MANZANO, M., CABAÑAS, M.V., FLORES, A.I. y VALLET-REGÍ, M., 2016. Decidua-derived mesenchymal stem cells as carriers of mesoporous

silica nanoparticles. in vitro and in vivo evaluation on mammary tumors. *Acta Biomaterialia*, vol. 33, pp. 275-282. ISSN 18787568. DOI 10.1016/j.actbio.2016.01.017.

[18] LANDÍN, J., 2016. Nanopartículas como agentes teranósticos. [en línea], Disponible en: [http://www.oc.lm.ehu.es/Departamento/TFG/TFG Julen Landin.pdf](http://www.oc.lm.ehu.es/Departamento/TFG/TFG%20Julen%20Landin.pdf).

[19] KENYON, A.J., 2002. *Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics*. S.l.: s.n. ISBN 4417141932.

[20] UNA, I.D.E., ACUERDO, M.D.E. y GUM, A.L.A., 2018. Estudio de las propiedades luminiscentes de nanopartículas de SnO₂ dopadas con tierras raras para su aplicación como sensor de gases. , no. 2008, pp. 79.

[21] CALLEJAS, J.F., READ, C.G., ROSKE, C.W., LEWIS, N.S., SCHAAK, R.E., SONG, Y., XIN, X., GUO, S., ZHANG, Y.Y.Y., YANG, L., WANG, B.B., LI, X.X.X.X., WOLFF, A., DOERT, T., HUNGER, J., KAISER, M., PALLMANN, J., REINHOLD, R., YOGENDRA, S., GIEBELER, L., SICHELSCHEMIDT, J., SCHNELLE, W., WHITESIDE, R., GUNARATNE, H.Q.N., NOCKEMANN, P., WEIGAND, J.J., BRUNNER, E., RUCK, M., STAN, M.C., KLÖPSCH, R., BHASKAR, A., LI, J.J., PASSERINI, S., WINTER, M., DU, H., KONG, R.M., GUO, X., QU, F., LI, J.J., WEI, S., QI, K., JIN, Z., CAO, J., ZHENG, W., CHEN, H., CUI, X., MA, L., SHEN, X., ZHOU, H., ZHU, J., XI, C., JI, Z., KONG, L., TIAN, J., LIU, Q., CHENG, N., ASIRI, A.M., SUN, X., BHUSHAN, M., CATALANO, A., LUBER, E.J., MOBAROK, M.H., BURIK, J.M., GREUTERS, J., RIZVI, N.H., SUN, M., LIU, H., QU, J., LI, J.J., HAO, J., YANG, W., HUANG, Z., ZHANG, C., SHEN, R., XIE, J., DING, Y., LIU, S.Y., ADAMSKI, A., CHEN, X., LI, X.X.X.X., KONG, M., SONG, H., ZHOU, J., WANG, R., DONG, X.Y., DU, J., ZHAO, J.Y., ZANG, S.Q., MANNA, G., BOSE, R., PRADHAN, N., KRISTENSEN, A., YANG, J.K.W., BOZHEVOLNYI, S.I., LINK, S., NORDLANDER, P., HALAS, N.J., MORTENSEN, N.A., DE TRIZIO, L., GASPARI, R., BERTONI, G., KRIEGEL, I., MORETTI, L., SCOTOGNELLA, F., MASERATI, L., ZHANG, Y.Y.Y., MESSINA, G.C., PRATO, M., MARRAS, S., CAVALLI, A., MANNA, L., BACHMANN, K.J., MIAO, S., HICKEY, S.G., RELLINGHAUS, B., WAURISCH, C., EYCHMÜLLER, A., TIAN, Z., WANG, J., ZHANG, H., ANN AITKEN, J., GANZHA-HAZEN, V., BROCK, S.L., WANG, X.X., HAN, K., GAO, Y., WAN, F., JIANG, K., WOLFF, A., PALLMANN, J., BOUCHER, R., WEIZ, A., BRUNNER, E., DOERT, T., RUCK, M., BARRY, B.M., GILLAN, E.G., MATER, R.E.C., MU, H., LIU, Z., BAO, X., WAN, Z., LIU, G., LI, X.X.X.X., SHAO, H., XING, G., SHABBAR, B., LI, L., SUN, T., LI, S., MA, W., BAO, Q., LIU, J.,

MEYNS, M., ZHANG, T., ARBIOL, J., CABOT, A., SHAVEL, A., BOL, A.A., VAN BEEK, R., MEIJERINK, A., HU, H., ZHANG, W., KENYON, A.J., PACHECO-SALAZAR, D.G., ARAGÓN, F.F.H., VILLEGAS-LELOVSKY, L., ORTIZ DE ZEVALLOS, A., MARQUES, G.E., COAQUIRA, J.A.H., EL-HAMIDY, S.M., SALLES, L.D.O., ARA, F., NETO, R.D.M., SICURO, F.L., VERASSANI, F., GHOSH, P., PATRA, A., SHARMA, R.K., MUDRING, A.V., GHOSH, P., KAR, A., PATRA, A., SHARMA, R.K., NIGAM, S., CHOURYAL, Y.N., NEMA, S., BERA, S.P., BHARGAVA, Y., GHOSH, P., CHAUDHARI, S., SARAVANAKUMAR, J., DEY, S.R., GHOSH, P., NIGAM, S., SARAVANAKUMAR, J., BARIK, S., GHOSH, P., SHARMA, R.K., CHOURYAL, Y.N., MUDRING, A.V., MARSH, K.N., BOXALL, J.A., LICHTENTHALER, R., WEINGÄRTNER, H., DAHL, J.A., MADDUX, B.L.S., HUTCHISON, J.E., PARNHAM, E.R., SLAWIN, A.M.Z., MORRIS, R.E., ARCO, S.D., LAXAMANA, R.T., GIRON, O.D., OBLIOSCA, J.M., GHOSH, P., MUDRING, A.V., SHARMA, R.K., CHOURYAL, Y.N., GHOSH, P., SLESAREV, A.I., IVANOVSKIKH, K. V., LEONIDOV, I.I., LEONIDOV, I.I., NIGAM, S., MONDAL, I., MAHATA, A., KIM, H., PAL, U., DE ANGELIS, F., PARK, J.Y., LI, X.X.X.X., ZHANG, J., ZHANG, Y.Y.Y., ZHANG, R., CHEN, D., ZHANG, C., ZHANG, X., WANG, B.B., LUO, H.Q., LI, N.B., ZHAO, R., GENG, Q., CHANG, L., WEI, P., LUO, Y., SHI, X., ASIRI, A.M., LU, S., WANG, Z., SUN, X., XU, P., DAI, K., YANG, C., WANG, X.X., ZOU, R., SHAO, J., ZENG, G., ZHANG, M., HUANG, Q., SU, Z., DAI, D., WEI, B., LI, Y., MA, X., LIANG, S., WANG, S., XU, L., TAPPAN, B.A., CHEN, K., LU, H., SHARADA, S.M., BRUTCHEY, R.L., CHOURYAL, Y.N., NEMA, S., SHARMA, R.K., KEWAT, H.L., PANDEY, A., GHOSH, P., BHARGAVA, Y., KUMAR, S.S., AZIZ, S.K.T., KUMAR, S.S., RIYAJUDDIN, S., YANIV, G., MESHI, L., NESSIM, G.D., GHOSH, K., RACHKOV, A.G., SCHIMPF, A.M., CHOURYAL, Y.N., SHARMA, R.K., IVANOVSKIKH, K. V., ISHCENKO, A. V., SHI, Q., IVANOV, V.Y., NIGAM, S., PANDEY, A., GHOSH, P., ARTICLE, R., CHOURYAL, Y.N., SHARMA, R.K., ACHARJEE, D., GANGULY, T., PANDEY, A. y GHOSH, P., 2002. *Journal Pre-proof* [en línea].

S.l.: s.n. ISBN 0123456789. Disponible en:
<http://dx.doi.org/10.1039/C9NJ04526K%0Apapers2://publication/uuid/CABDB80E-5C08-415B-AAAD-7D3E4C8E9251%0Ahttps://doi.org/10.1016/j.asoc.2018.03.037>.

[22] MART, R., 1990. Chapter 2 Theory. , pp. 53-116. DOI 10.1016/s0075-7535(08)70093-7.

[23] Dieke, G. H., Crosswhite, H. M.; The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. *Applied optics*, 2(7), 675-686. (1963).

- [24] UBAHN, H.O.U.R., 2009. Orst uenter ubahn . DOI 10.1002/14356007.n17.
- [25] KHAN, Ibrahim, SAEED, K. y KHAN, Idrees, 2019. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry* [en línea], vol. 12, no. 7, pp. 908-931. ISSN 18785352. DOI 10.1016/j.arabjc.2017.05.011. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
- [26] HENCH, L.L. y WEST, J.O.N.K., 1990. The Sol-Gel Process. , pp. 33-72.
- [27] LUSVARDI, G., BARANI, C., GIUBERTONI, F. y PAGANELLI, G., 2017. [26] Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles for the reduction of water pollutants. *Materials*, vol. 10, no. 10, pp. 1-11. ISSN 19961944. DOI 10.3390/ma10101208.
- [28] CHEN, X. y MAO, S.S., 2007. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 7, pp. 2891-2959. ISSN 00092665. DOI 10.1021/cr0500535.
- [29] MOSQUERA MOSQUERA, D.M., 2016. Análisis termogravimétrico de la cascarilla de arroz para la estimación del modelo cinético del proceso de gasificación y pirolisis. *Repositorio UniAndes*, pp. 1-41.
- [30] FARALDOS, M. y GOBERNA, C., 2011. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales* [en línea]. S.l.: s.n. ISBN 978-84-00-09387-7. Disponible en: http://libros.csic.es/product_info.php?products_id=498.
- [31] DILUTION, I. y SPECTROMETRY, M., 1995. Chapter 4 Experimental Methods and. , pp. 89-133.
- [32] TANG, C.Y. y YANG, Z., 2017. *Transmission Electron Microscopy (TEM)* [en línea]. S.l.: Elsevier B.V. ISBN 9780444637918. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5>.
- [33] SALA, O., 1996. Capítulo 1: Fundamentos de espectroscopía Raman. *Fundamentos da espectroscopía Raman e no infravermelho*, pp. 10-34.
- [34] GARCIA', J.S., BAUSIA', LE y JAQUE, D., 2005. An Introduction to the Optical Spectroscopy. S.l.: s.n. ISBN 0011-1384.

[35] P. Jia, X. Liu, M. Yu, Y. Luo, J. Fang, J. Lin. Luminescence properties of sol–gel derived spherical $\text{SiO}_2@\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ particles with core–shell structure. CHEM PHYS LETT. 2006, 424, 358–363.

[36] R.Y.S. Zampiva et al. Optical Materials 76 (2018) 407e415.

[37] QUINTANILLA, M. y LIZ-MARZÁN, L.M., 2018. Guiding Rules for Selecting a Nanothermometer. *Nano Today* [en línea], vol. 19, pp. 126-145. ISSN 1878044X. DOI 10.1016/j.nantod.2018.02.012. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2018.02.012>.

[38] LÓPEZ PADILLA, V.E., 2006. Modelado y Caracterización de Fibras Ópticas Dopadas con Erblio para Sensores basados en Fluorescencia. ,