ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

Síntesis y caracterización de nanopartículas luminiscentes

(Synthesis and characterization of luminescent nanoparticles)

Para acceder al Título de

Graduada en Ingeniería Química

Autor: Marina San Miguel





TÍTULO	SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOPARTICULAS LUMINISCENTES			
AUTOR	MARINA SAN MIGUEL GUTIERREZ			
DIRECTOR/CODIRECTOR	ROSA MARTIN RODRIGUEZ			
TITULACIÓN	INGENIERIA QUIMICA	FECHA	13/07/2016	

PLABRAS CLAVE

Síntesis sol-gel, nanopartículas, propiedades ópticas.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El gran potencial de la nanotecnología se basa no sólo en obtener la misma función con elementos más pequeños, si no en aprovechar el hecho de que algunas propiedades físicas y químicas de los materiales cambian drásticamente al reducir el tamaño. Los nanomateriales que se están desarrollando actualmente tienen un amplio campo de aplicaciones en la industria. En particular, en la industria médica resulta de especial relevancia la coincidencia de escala de tamaño de las nanopartículas, el nanómetro (10⁻⁹ m), con el tamaño de los distintos componentes celulares, lo cual tiene una trascendental incidencia tanto en terapia como en el transporte selectivo de fármacos.

El objetivo de este trabajo es la síntesis y caracterización estructural y espectroscópica de nanopartículas de óxidos dopadas con iones de metales de transición (MT) o tierras raras (TR), en particular Cr^{3+} y Er^{3+} , respectivamente. Estos iones tienen propiedades ópticas que pueden ser utilizadas en numerosas aplicaciones, particularmente en biomedicina, a modo de sensores ópticos. Sus propiedades ópticas se basan en la absorción o emisión de luz a determinadas longitudes de onda. Dichos procesos se deben a transiciones entre distintos niveles energéticos de los iones ópticamente activos (TR y MT). Se ha empleado un método de síntesis que combina un proceso sol-gel con ultrasonidos, e incorpora los dopantes en un mismo paso. Este proceso resulta ventajoso respecto a otros ya que se trata de un método sencillo, económico y que permite seleccionar las propiedades ópticas deseadas. Se han estudiado las condiciones óptimas de síntesis variando los precursores, el tiempo de síntesis y el tratamiento térmico.

Para determinar posibles aplicaciones y mejorar la eficiencia en su uso es necesario caracterizar las propiedades de los materiales a través del uso de diferentes técnicas experimentales. Por un lado se ha empleado la técnica de difracción de rayos X para obtener información estructural de las nanopartículas. Asimismo, se han utilizado técnicas espectroscópicas de absorción, emisión, excitación y Raman para la caracterización de sus propiedades ópticas.

RESULTADOS

Se han sintetizado nanopartículas de Al₂O₃ dopadas con Cr³⁺. Modificando la temperatura de calcinación, se obtienen nanopartículas en distinta fase cristalina de la alúmina. En particular, las nanopartículas calcinadas a 600°C presentan una fase cúbica, Υ -Al₂O₃, mientras que las calcinada a 1000°C se corresponden con una fase monoclínica, θ - Al₂O₃. Tanto el tamaño de partícula como las propiedades ópticas dependen también de la temperatura de calcinación.





Se ha observado una luminiscencia roja del Cr^{3+} muy intensa y caracterizada por líneas finas (Figura 1a), lo que convierte a las nanopartículas de Al₂O₃: Cr^{3+} en buen candidato para su uso como sensor de temperatura y presión en diferentes aplicaciones.

Asimismo, se ha logrado la síntesis de nanopartículas de SiO_2 dopadas con Er^{3+} que presentan emisión verde, lo cual posibilita sus uso como sensor de temperatura (Figura 1b).



Figura1. a) Espectro de emisión de $Al_2O_3:2\%Cr^{3+}$. b) Espectro de emisión de nanopartículas de SiO₂: $2\%Er^{3+}$.

CONCLUSIONES

1. Se ha implementado de forma efectiva un método de síntesis de nanopartículas dopadas que combina un procedimiento sol-gel con la aplicación de ultrasonidos. En concreto, se han sintetizado nanopartículas de Al_2O_3 : Cr^{3+} y SiO_2 : Er^{3+} , en las que el dopante se ha incorporado con éxito.

2. Los nanomateriales sintetizados presentan propiedades luminiscentes con las características necesarias (intensidad y forma de sus líneas de emisión) para ser utilizado como sensor óptico.

3. Las propiedades ópticas dependen de la estructura cristalina de las nanopartículas, que a su vez viene determinada por la temperatura de calcinación empleada en la síntesis. Además, el aumento de la temperatura de calcinación produce un incremento en el tamaño de las partículas, así como mayor grado de cristalización, modificando también las propiedades luminiscentes.

4. Las propiedades ópticas, en particular la intensidad de luminiscencia del Cr^{3+} en una matriz de Al₂O₃, dependen también de la concentración de Cr^{3+} . En las nanopartículas de Al₂O₃: Cr^{+3} sintetizadas, la intensidad de luminiscencia aumenta al disminuir la concentración.

BIBLIOGRAFÍA

[1] KUNIYILL, P.-, PRABHAKARAN, G. 2008. Methods of synthesis of non-toxic multifunctional nanoparticles and applications. Solicitud: 12-135-206. US 20080305045 A1.

[2] GARCIA-SOLÉ, J.; BAUSÁ, L.; JAQUE, D. 2005. "An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids" .Wiley and Sons.





TÍTULO	Synthesis and characterization of luminescent nanoparticles			
AUTOR	MARINA SAN MIGUEL GUTIERREZ			
DIRECTOR/CODIRECTOR	ROSA MARTIN RODRIGUEZ			
TITULACIÓN	CHEMICAL ENGINEERING	FECHA	13/07/2016	

KEYWORDS

Sol-gel synthesis, nanoparticles, optical properties.

SCOPE

The potential of nanotechnology relies not only in obtaining the same function with smaller elements, but also in taking advantage of the fact that some physical and chemical properties dramatically change when reducing size. The nanomaterials that are currently being developed show a large field of applications in industry. In particular, in medical industry, the fact that the average size of nanoparticles, nanometer (10^{-9} m) is in the range of cellular components is extremely relevant for both therapy and drug delivery.

The aim of this project is the synthesis as well as structural and spectroscopic characterization of oxide nanoparticles doped with transition metal (TM) and rare earth (RE) ions, particularly Cr^{3+} and Er^{3+} , respectively. These ions show optical properties that can be utilized in numerous applications, particularly in biomedicine, as optical sensors. The optical properties are based on light absorption and emission at particular wavelengths. Such processes are due to transitions among different energy levels of the optically active ions (TM and RE). A synthesis method which combines a sol-gel process with sonication and dopant incorporation in a single step has been employed. This process presents several advantages since it is a simple and economic method which allows tailoring of the nanoparticles to achieve the desired optical properties. The optimal synthesis conditions have been studied by changing precursors, reaction time and heat treatment. To characterize the as-prepared nanomaterials properties, diverse experimental techniques have been employed. Firstly, X-ray diffraction has been used to obtain structural and size information of the nanoparticles. Secondly, spectroscopic techniques such as absorption, emission, excitation and Raman has been employed to analyse the optical properties.

RESULTS

Al₂O₃ nanoparticles doped with Cr³⁺ have been synthesized. By changing the calcination temperature, nanoparticles with different crystalline phase were obtained. Particularly, nanoparticles calcined at 600 °C show a cubic phase, Υ -Al₂O₃, while, if the calcination temperature is 1000°C, it corresponds to a monoclinic phase, θ -Al₂O₃. Both the particle size and the optical properties also depend on the calcination temperature.





An intense red luminescence produced by Cr^{3+} , and characterized by sharp lines, (Figure 1a) has been observed. Therefore, this ion is a suitable candidate to be used as a temperature and pressure sensor in different applications.

Besides, SiO_2 nanoparticles functionalized with Er^{3+} , also synthetized by a sol-gel procedure, produces a green emission that can be used as temperature sensor (Figure 1b).



Figure 1. a) Emission spectrum of Al_2O_3 : 2% Cr^{3+} nanoparticles. b) Emission spectrum of SiO₂: 2% Er^{3+} nanoparticles.

CONCLUSIONS

1. A synthesis method of functionalized nanoparticles combining a sol-gel process with sonication has been implemented. Specifically, Al_2O_3 : Cr^{3+} and SiO_2 : Er^{3+} nanoparticles have been synthesized, and the dopant has been successfully incorporated.

The as-synthesized nanomaterials show luminescent properties with the necessary characteristics (intensity and shape of the emission lines) to be used as an optical sensor.
 The optical properties depend on the crystal structure of nanoparticles, which is determined by the calcination temperature employed in the synthesis. In addition, the increase of the calcination temperature causes a rise in the particle size and a higher degree of crystallization, modifying the luminescent properties.

4. The luminescence intensity of Cr^{3+} in Al₂O₃, also depends on the concentration of Cr^{3+} . This luminescence intensity increases with the decrease of the concentration.

REFERENCES

[1] KUNIYILL, P.-, PRABHAKARAN, G. 2008. Methods of synthesis of non-toxic multifunctional nanoparticles and applications. Solicitud: 12-135-206. US 20080305045 A1.

[2] GARCIA-SOLÉ, J.; BAUSÁ, L.; JAQUE, D. 2005. "An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids" .Wiley and Sons.

Índice

1. Introducción1
2. Desarrollo9
2.2 Síntesis nanopartículas9
2.1.1 Síntesis de óxido de aluminio puro10
2.1.2 Síntesis de óxido de aluminio dopado con Cr ³⁺ 11
2.1.3 Síntesis de óxido de silicio dopado con Cr ³⁺ o Er ³⁺ 13
2.2 Técnicas de caracterización16
2.2.1 Termogravimetría16
2.2.2 Difracción de rayos X17
2.2.3 Espectroscopia de infrarrojo18
2.2.4 Espectroscopia Raman19
2.2.5 Luminiscencia20
2.3 Resultados22
2.3.1 Análisis termogravimétrico de nanopartículas de óxido de aluminio
puro22
2.3.2 Caracterización estructural23
2.3.3 Espectroscopia infrarroja (IR) y Raman de nanopartículas de óxido de
aluminio puro y óxido de aluminio impurificado con Cr ³⁺ 25
2.3.4 Propiedades ópticas32
3. Conclusiones
4. Bibliografía45
5. Anexo

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de Dieke de iones de TR ³⁺ en LaCl ₃ . El semicírculo de la parte inferior
de un nivel indica que en esta red se produce emisión desde dicho nivel5
Figura 2. Diagrama de Tanabe-Sugano para un ion d ³ en un campo cristalino
octaédrico4
Figura 3. Diagrama de flujo del proceso empleado en la síntesis de nanomateriales15
Figura 4. Esquema instrumental de un termobalanza16
Figura 5. DRX por un material cristalino de acuerdo con la ley de Bragg17
Figura 6. Diagrama energético en la que las líneas horizontales representan distintos
estados vibracionales y las distintas transiciones entre estados energéticos para
diferentes interacciones luz-materia20
Figura 7. Imagen y esquema instrumental de un fluorímetro
Figura 8. Análisis termogravimétrico del "gel" precursor de nanopartículas de Al ₂ O _{3.}
Figura 9. DRX de la muestra de Al ₂ O ₃ calcinada a 600ºC y patrón de difracción de la
estructura Υ- Al ₂ O ₃ (PDF-29-0063)24
Figura 10. DRX de nanopartículas de Al ₂ O ₃ : 2%Cr ³⁺ calcinadas a 1000ºC, y diferentes
patrones de difracción correspondientes a las estructuras gamma $\Upsilon\text{-}Al_2O_3$ (PDF-29-
0063), alfa α - Al_2O_3 (PDF-46-1212) y theta θ - Al_2O_3 (PDF-11-0517)25
Figura 11. DRX de las muestras Al ₂ O ₃ : 2%Cr ⁺³ calcinadas a 600ºCy a 1000ºC. Estructuras
patrón de difracción de estructura Y- Al ₂ O ₃ (PDF-29-0063) y θ - Al ₂ O ₃ (PDF-11-0517)26
Figura 12. DRX de SiO ₂ : 2%Cr ³⁺ y SiO ₂ : 2%Er ³⁺ y diferentes patrones de difracción de
estructuras cristalinas de SiO ₂ tales como cristobalita (PDF-03-0424), melanoflogita
(PDF-03-0393), cuarzo (PDF-02-0458), y tridimita (PDF-01-0378)28
Figura 13. Espectro IR de nanopartículas de Al ₂ O ₃ y Al ₂ O ₃ : 2%Cr ³⁺ 30
Figura 14. Espectro Raman de nanopartículas de Al₂O ₃ : 2%Cr ³⁺ calcinadas a 1000ºC31
Figura 15. Espectros de emisión de nanopartículas de Al ₂ O ₃ : 0,5%Cr ³⁺ calcinadas a
distinta temperatura, excitando a una λ_{ex} =570 nm para la muestra calcinada a 1000ºC,
y a una $\lambda_{\text{ex}}\text{=}555$ nm para la muestra calcinada a 600ºC33

Figura 16. Espectros de excitación de las nanopartículas $Al_2O_3:0,5\% Cr^{3+}$ calcinadas a
distinta temperatura, detectando a una λ_{det} =570 nm para la muestra calcinada a 1000ºC,
y a una λ_{det} =555 nm para la muestra calcinada a 600ºC35
Figura 17. Espectros de emisión de Al ₂ O ₃ dopado con distintas concentraciones de Cr ⁺³
calcinado a 600ºC excitando a una λ_{ex} =555nm37
Figura 18. Espectros de emisión del Al ₂ O ₃ dopado con distintas concentraciones de Cr ³⁺
excitando a una λ_{ex} =580 nm
Figura 19. Espectros de excitación del Al ₂ O ₃ dopado con distintas concentraciones de
Cr^{+3} detectando a una λ_{detec} =683nm
Figura 20. Espectros de luminiscencia de Al ₂ O ₃ :2%Cr ³⁺ excitando con un láser a una λ_{ex}
= 514,5 nm40
Figura 21. a) Espectros de emisión de nanopartículas de SiO ₂ : 2%Er ³⁺ y Y ₂ O ₃ : 2%Er ³⁺
excitando a una $\lambda_{\text{ex}}\text{=}377$ y 380 nm, respectivamente. b) Esquema que representa los
niveles del Er ³⁺ de acuerdo con el diagrama de Dieke42

Índice de tablas

Tabla 1: Resumen de los reactivos utilizados10
Tabla 2: Resumen de nanopartículas sintetizadas de Al ₂ O ₃ puro y Al ₂ O ₃ dopado con Cr ³⁺
reactivos y condiciones del proceso14
Tabla 3: Resumen de nanopartículas sintetizadas de SiO ₂ dopado con Cr ³⁺ o Er ³⁺
reactivos y condiciones del proceso1
Tabla 4. Tamaños de partícula obtenidos a partir de los picos de DRX

1. Introducción

La nanociencia y la nanotecnología han despertado un gran interés en los últimos años. El prefijo "nano" significa 10⁻⁹ unidades y por tanto la nanotecnología se basa en el estudio y aplicaciones de materiales con tamaño en el rango de los nanómetros (10⁻⁹) [1]. En primer lugar, hay un claro interés en el desarrollo de componentes con tamaños de este orden de magnitud, no sólo en electrónica sino también en campos tan diversos como las ciencias de la salud o las energías renovables. En segundo lugar, el gran potencial de la nanotecnología se basa no sólo en obtener la misma función con elementos más pequeños, si no en aprovechar el hecho de que algunas propiedades físicas y químicas de los materiales cambian drásticamente al reducir el tamaño. Por ejemplo, al reducir el tamaño aumenta el cociente superficie/volumen, dando lugar a efectos de superficie que aumentan la tensión superficial y la reactividad de los materiales [2]. A escala nanométrica se producen cambios en la estructura electrónica de los materiales. Un claro ejemplo de este efecto es el aumento de la energía del *gap* en nanopartículas de semiconductor, también llamadas *quantum dots*, al disminuir el tamaño [3].

Los nanomateriales que se están desarrollando actualmente tienen un amplio campo de aplicaciones en la industria. El sector de las tecnologías de la información se están desarrollando por ejemplo, nanotubos de carbono, estos poseen propiedades electrónicas y mecánicas excepcionales, su alta conductividad térmica podría solventar el problema de disipación existente actualmente en dispositivos nanoelectrónicos [4]. En la industria cosmética la nanotecnología se utiliza en el desarrollo de las cremas solares, nuevos nanopolvos reflectantes que permiten un espectro mayor de protección contra la luz ultravioleta. En la industria biotecnológica existen aplicaciones en desarrollo como los fotosistemas para la conversión de energía solar, fotosistema de recolección de energía compuesto de bacterias y plantas verdes, se ha demostrado que los fotones pueden convertirse directamente en electrones mediante máquinas moleculares biosolares. Las nanomembranas de alúmina son otro material nanométrico que presenta un gran potencial en procesos de nanofiltración en continuo, construcción de nanoelectrodos; almacenamiento de energía solar.

1

Las nanopartículas también tienen gran variedad de aplicaciones en la industria médica y farmacéutica, resulta de especial relevancia la coincidencia de escala de tamaño de las nanopartículas, el nanómetro, con las unidades básicas de la vida encerradas dentro de la membrana celular o de su núcleo, como son los cromosomas. Una de las últimas aplicaciones más interesantes de las nanomembranas de alúmina citadas anteriormente, es la construcción de cápsulas para realizar implantes celulares que produzcan sustancias que el organismo receptor no puede producir, por ejemplo insulina. La biocompatibilidad y rigidez de la alúmina unida al tamaño nanométrico de los poros permite que las células sean protegidas de las respuestas inmunológicas y, sin embargo, puedan seguir realizando sus funciones biológicas. La utilización de nanopartículas puede tener una trascendental incidencia en otros fenómenos como la hipertermia y el transporte selectivo de fármacos, ambos de prometedor futuro en la terapia del cáncer. Fenómenos, todos ellos, basados en la endocitosis celular mediante la cual la célula capta e introduce en su interior a las nanopartículas portadas dando lugar a una quimioterapia selectiva que reduciría al máximo los efectos secundarios del tratamiento. Las nanopartículas metálicas transportarán moléculas como ácidos nucleicos, aminoácidos, azúcares o ADN enlazadas a los átomos de la superficie y que podrán viajar por el organismo hasta depositarse en dianas bien definidas. En su lugar de anclaje liberarían las moléculas transportadas dando lugar a una quimioterapia selectiva que reduciría al máximo los efectos secundarios. Otra aplicación en medicina es el uso de la hipertermia, se trata de un procedimiento terapéutico basado en la elevación de la temperatura de una región del cuerpo, afectada por un proceso maligno, con el fin de eliminar dicho proceso. Las investigaciones más recientes sobre hipertermia tienen como objetivo estabilizar y homogeneizar la temperatura alrededor de 42-43ºC para que este tratamiento resulte efectivo [2].

Para aplicar el tratamiento de la hipertermia es necesario tener un control de la temperatura. Nanopartículas con la capacidad de proporcionar medidas de la temperatura podrían resultar útiles, por esta razón existe un gran interés en el desarrollo de nanomateriales con alguna propiedad física o química que dependa de la temperatura, en particular nanomateriales luminiscentes, capaces de emitir luz en el rango visible (400-700 nm), cuya luminiscencia sea función de la temperatura.

2

En este sentido, el estudio de las propiedades ópticas de nanopartículas impurificadas con iones ópticamente activos tales como metales de transición (MT) o tierras raras (TR) ha experimentado un gran desarrollo debido a sus numerosas aplicaciones a modo de sensores ópticos en biomedicina, como su uso en la hipertermia citada anteriormente.

La espectroscopia es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia en función de la longitud de onda, λ . Se basa en la absorción o emisión de radiación por un material, a determinadas longitudes de onda, que se debe a transiciones entre distintos niveles de energía. Por tanto, es importante conocer los niveles energéticos de los centros ópticamente activos, iones de MT o TR, ya que las propiedades ópticas se deben a transiciones entre estos niveles. Pueden ocurrir diversos procesos, por ejemplo, la absorción de luz se debe a transiciones desde el nivel fundamental a diversos niveles excitados, mientras que la emisión de luz se produce cuando un ion excitado decae a un nivel de más baja energía.

Los iones de MT provienen de los elementos situados en el cuarto periodo de la tabla periódica, y poseen una configuración electrónica 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3dⁿ. Por tanto, los electrones responsables de las transiciones ópticas son los 3dⁿ, que no están apantallados por capas externas. Por ello, los espectros de los iones de MT pueden presentar tanto bandas anchas como líneas finas. Estos electrones interaccionan con el campo cristalino de los ligandos, y por ello, la energía de sus niveles dependen fuertemente del entorno. Sugano y Tanabe calcularon la energía de los estados derivados de iones dⁿ en función del mencionado campo cristalino. La figura 2 representa el diagrama de Tanabe Sugano para un ion d³. En él se muestran la energía de los estados excitados, con respecto al fundamental, en función del campo cristalino [5]. Los nanomateriales impurificados con Cr³⁺ pueden aplicarse para sensores de presión y temperatura. Esto es debido a que sus propiedades luminiscentes varían en función de estos dos parámetros. En el caso de las partículas de Cr³⁺ que se encuentran en el rubí, la intensidad del espectro de luminiscencia varia linealmente en función de la presión, por lo que el Cr³⁺ en estas condiciones se convierte en un excelente sensor de presión. Además la relación de las intensidades de luminiscencia es función de la temperatura. Debido a estas propiedades se estudia al Cr³⁺ como otro posible ion ópticamente activo en este trabajo.



Figura 2: Diagrama de Tanabe-Sugano para un ion d³ en un campo cristalino octaédrico [5].

Los lantánidos o TR son los elementos situados en el sexto periodo de la tabla periódica, después del lantano, desde el cerio con una configuración electrónica externa $5s^25p^64f^{15}d^{1}6s^2$ al yterbio, con configuración $5s^25p^64f^{14}5d^{1}6s^2$. Estos átomos de TR se incorporan en cristales como cationes trivalentes, y sus propiedades ópticas se deben a transiciones entre sub-niveles de la configuración electrónica correspondiente $4f^n$. Los iones trivalentes de (TR³⁺) tienen una configuración electrónica externa $5s^25p^64f^n$, donde n varía desde n=1 (Ce³⁺) a n=13 (Yb³⁺) e indica el número de electrones en la capa incompleta 4f. Los electrones f, aunque apantallados por electrones de capas más externas, son los responsables de la mayor parte de las propiedades físico-químicas, en particular, de las propiedades ópticas. Esto explica el hecho de que los espectros de absorción y emisión de los iones TR³⁺ presenten una estructura de líneas finas y que éstos sean similares para distintas redes cristalinas. La interpretación de los espectros de absorción y luminiscencia de los iones TR³⁺ se basa en el diagrama de Dieke (Figura 1). El diagrama de Dieke muestra la energía del estado fundamental y de diversos estados excitados, hasta 40.000 cm⁻¹, para todos los TR³⁺.

Estas energías fueron determinadas por Dieke para los lantánidos en la red LaCl₃, sus valores son muy similares para los iones TR³⁺ en otras redes, tales como óxidos y fluoruros, ya que los electrones 4f, responsables de las propiedades ópticas, están apantallados por los electrones 5s y 5p, y por tanto, apenas sienten la influencia de los ligandos [5].



Figura 1. Diagrama de Dieke de iones de TR³⁺ en LaCl₃. El semicírculo de la parte inferior de un nivel indica que en esta red se produce emisión desde dicho nivel [5].

Los sensores ópticos de temperatura basados en nanopartículas impurificadas con iones de TR³⁺, principalmente Er³⁺, aprovechan el hecho de que su intensidad de emisión depende de la temperatura. La luminiscencia del Er³⁺ produce una emisión de dos bandas en la región verde del espectro de luminiscencia. La intensidad relativa entre estas bandas es función de la temperatura. Por esta razón se estudia el Er³⁺ como posible centro ópticamente activo en este trabajo.

Los materiales elegidos para ser dopados con estos centros ópticamente activos en este trabajo se presentan a continuación: entre los materiales inorgánicos, se ha elegido el óxido de aluminio por ser uno de los más utilizados para aceptar impurezas trivalentes, en particular Cr³⁺. De hecho, por ejemplo, el rubí consiste en una matriz de Al₂O₃ impurificado con iones Cr³⁺, con concentraciones inferiores al 0,1% (1 ion de Cr³⁺ por cada 1000 de Al³⁺). En este caso, la alúmina cristaliza en la fase α - Al₂O₃ o corindón, con una estructura hexagonal en la que los iones Al³⁺ ocupan sitios hexaédricos de simetría trigonal [6]. El óxido de aluminio existe también en otras fases polimórficas, incluyendo las fases y-, δ -, y θ -Al₂O₃, con estructura cúbica, ortorrómbica y monoclínica, respectivamente. En general, es difícil adaptar los métodos de síntesis para obtener cada una de las fases de forma aislada. El óxido de silicio o sílice también tiene gran importancia y aplicación en el campo de la ciencia de materiales. En particular, en los últimos años se está utilizando en biomedicina como portador de fármacos o ADN, microscopía de imagen óptica o biomarcadores [7]. Por ello, resulta también muy interesante dopar sílice con iones ópticamente activos, tales como Cr³⁺ o Er³⁺, para complementar estas aplicaciones.

La síntesis de nanopartículas puede clasificarse en dos tipos de métodos, top-down y bottom-up; El primer tipo, *Top-down (descendente*), este método 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 método *Bottom-up (ascendente)*, obtiene nanopartículas a partir de moléculas o átomos que se ensamblan hasta lograr estructuras moleculares de tamaño nano, este método involucra síntesis químicas como el método coloidal, sol-gel, el hidrotermal o reacciones de combustión [4].

Entre todos los métodos, los químicos permiten mayor control sobre el tamaño de las nanopartículas y sobre la concentración del dopante respecto a los métodos físicos descendentes. A su vez entre los métodos químicos, el método sol-gel se destaca por ser un método versátil y conveniente que permite la obtención de nanomateriales con alta pureza y homogeneidad con menores costes económicos, además no es necesario el uso de elevadas temperaturas lo cual facilita su implementación, reduciendo también costes. Algunas síntesis de nanopartículas se llevan a cabo en más de una fase, como en la síntesis de una red porosa de sílice dopada con metales magnéticos, en este proceso se necesitan dos etapas, en la primera se obtiene el precursor o soporte del dopante y en la segunda se realiza la inserción del propio dopante. Sería muy conveniente realizar la síntesis en un solo paso y sin necesidad de un gran aporte energético. En este sentido se ha descrito la síntesis que combina un proceso sol-gel con ultrasonidos, e incorpora las impurezas en un mismo paso. La capacidad de las propiedades ópticas de las nanopartículas depende de manera crucial de lo bien que pueden dispersarse las partículas en disolventes ordinarios. La aplicación de ultrasonidos proporciona mayor dispersión de las partículas, mejora la solubilidad del precursor y también favorece la incorporación del dopante durante la formación de la red [8].

El objetivo de este trabajo es la síntesis y caracterización estructural y espectroscópica de nanopartículas de óxidos impurificadas con iones de MT o TR, en particular erbio, Er^{3+} , y cromo, Cr^{3+} , mediante un método de síntesis sol-gel combinado con ultrasonidos. Se han estudiado las condiciones óptimas de síntesis variando los precursores, el tiempo de síntesis y el tratamiento térmico. El desarrollo de nanomateriales tiene gran interés en el campo de la biomedicina, ya que la reducción del tamaño de partícula tiene mucha importancia en numerosas aplicaciones como el desarrollo de nanomarcadores biológicos, sensores de presión y temperatura o nanoterapia [8]. Un buen conocimiento de las características de las nanopartículas es indispensable tanto para determinar posibles aplicaciones como para mejorar la eficiencia en su uso. Para caracterizar los nanomateriales se requiere el uso de diversas técnicas experimentales que proporcionan información complementaria. Por un lado se ha empleado la técnica de difracción de rayos (DRX) para obtener información estructural de las nanopartículas.

Asimismo, se han utilizado técnicas espectroscópicas de absorción, emisión, excitación y Raman para la caracterización de sus propiedades ópticas.

La presente memoria está estructurada en 5 capítulos. Tras la introducción, en el capítulo 2 se recoge el desarrollo de este trabajo estructurado en distintas secciones. En la sección 2.1 del desarrollo se detallan las síntesis que se llevan a cabo agrupadas según los materiales obtenidos. En la sección 2.2 se describen los fundamentos de las técnicas empleadas para la caracterización de las muestras obtenidas y la información que proporcionan cada una de ellas, termogravimetría (TG), DRX, espectroscopia infrarroja (IR), espectroscopia Raman y luminiscencia. La sección 2.3 presenta los resultados obtenidos con las técnicas descritas en la sección 2.2. A partir de estos resultados se definen las características del material; temperatura de descomposición, estructura, tamaño de partícula y propiedades ópticas. El capítulo 3 recoge las conclusiones, mostrando de forma breve y concisa las características más relevantes del trabajo realizado y los logros más destacables, en relación con los objetivos planteados inicialmente. El capítulo 4 muestra la bibliografía utilizada y el capítulo 5 contiene el anexo donde se reúne toda la información complementaria de este trabajo.

2. Desarrollo

2.1 Síntesis de nanopartículas

En este capítulo se describe el método de síntesis empleado para la obtención de nanopartículas de alúmina (Al₂O₃) y sílice (SiO₂) dopadas con Cr³⁺ o Er³⁺. En todos los casos el procedimiento experimental llevado a cabo está basado en el procedimiento sol-gel descrito por el siguiente esquema [8]:



La gran ventaja de este procedimiento de síntesis consiste en el uso simultáneo, en un solo paso, del método sol-gel, la aplicación de ultrasonidos y la incorporación de dopantes para obtener una dispersión de nanopartículas ("sol") de óxidos impurificadas con iones ópticamente activos. A continuación, dicha disolución se calienta a 80-90°C para obtener el "gel", y por último puede calcinarse a diferentes temperaturas para obtener las nanopartículas en polvo en la fase cristalina deseada. En primer lugar se forma la disolución precursora (M-precursor), para ello se disuelve el precursor del óxido correspondiente en agua en un baño de ultrasonidos. En particular, se ha empleado terbutóxido de aluminio e isopropóxido de aluminio como precursor de la alúmina y tetraetil ortosilicato (TEOS) como precursor de la sílice. En el caso del TEOS es necesario la adición de etanol porque es insoluble en agua. La hidrólisis del precursor produce moléculas del óxido. A este paso le sigue la adición del dopante (D-dopante), preferiblemente en forma de sal disuelta en agua. En concreto, se ha utilizado nitrato de cromo y nitrato de erbio. Una vez añadido el dopante, la mezcla coloidal con todos los componentes de la disolución ("sol") se sonica exhaustivamente y se introduce en un crisol que se lleva en una primera etapa de secado en un horno a 80ºC para favorecer la polimerización y obtener el "gel". Por último, se calcina el gel a alta temperatura para obtener las nanopartículas del óxido dopado (M-D-Óxido).

Nombre	Fórmula	Fórmula extendida	Peso molecular	CAS	Peligros
Nitrato de cromo	Cr(NO₃)₃·9H₂O	0 [×] N [×] 0 0 0 [×] N ^{-Cr} 0 [×] N [*] 0 0 [×] N ^{-Cr} 0 [×] N [*] 0	400,14	7789-02-8	(!)
Nitrato de Erbio	Er(NO₃)₃·XH₂O	-0 _{N+} 0 -0 -0 _{N+} 0- Er ³⁺ -0 _{N+} 0 -0 _{N+} 0- Er ³⁺ -0 _{N+} 0	125,27	10031-51-3	٥
Terbutóxido de aluminio	AI[OC(CH₃)₃]₃	ос(сн ₃) ₃ (сн ₃) ₃ со ^{- Аl} -ос(сн ₃) ₃	246,33	556-91-2	٨
TEOS	Si (OC ₂ H ₅) ₄	$H_{3}C \xrightarrow{0} H_{3}C$	208,32	78-10-4	()
lsopropóxido de aluminio	AI[OCH(CH ₃) ₂] ₃	H ₃ C H ₃ C H ₃ C H ₃ C H ₃ C CH ₃ H ₃ C CH ₃	204,24	555-37-7	۲

Tabla 1: Resumen de los reactivos utilizados.

2.1.1 Síntesis de óxido de aluminio puro

Las nanopartículas de Al_2O_3 puro se han sintetizado mediante los procedimientos sol-gel y baño de ultrasonidos mencionados, de manera simultánea. Se utilizó isopropóxido de aluminio como precursor, de acuerdo con la reacción:

$$Al[OCH(CH_3)_2]_3 \rightarrow Al_2O_3$$

El procedimiento experimental llevado a cabo para la síntesis de este óxido es el siguiente. En primer lugar se prepara la disolución precursora, para ello se disuelve en 150 ml de agua desionizada la cantidad estimada de isopropóxido (M-precursor). Dicha disolución se calienta moderadamente, a unos 50°C, y se sonica durante aproximadamente 3 horas. En este paso se produce la reacción de hidrólisis en la que

las moléculas de agua sustituyen los brazos de carbono suprimiendo la fracción orgánica de la molécula.

A continuación, se somete la disolución obtenida al siguiente tratamiento térmico: en primer lugar se calienta la mezcla a 80°C durante 72 horas para obtener el gel, una mezcla amorfa de óxidos. Por último, se calcina el gel a 500°C para inducir la cristalización del mismo, obteniéndose de esta manera los nanocristales de Al₂O₃.

Esta síntesis sirve como prueba de concepto para la realización posterior de síntesis en las que se dopa la matriz con lantánidos o MT.

2.1.2 Síntesis de óxido de aluminio dopado con Cr³⁺

Se han sintetizado nanopartículas de alúmina impurificadas con cromo, Al₂O₃: Cr ⁺³. En la búsqueda de las condiciones óptimas para la síntesis se han utilizado diferentes materiales de partida, terbutóxido de aluminio e isopropóxido de aluminio, para obtener la disolución precursora. Se ha impurificado con distintas concentraciones de cromo, Al₂O₃ dopado con 0,5%, 1% y 2% Cr³⁺, y se han empleado distintos tiempos de reacción y temperaturas de calcinación.

1. Tertbutóxido de aluminio Al $[OC(CH_3)_3]_3$ como precursor de la matriz Al₂O₃ y nitrato de cromo Cr $(NO_3)_3$ como precursor del dopante Cr³⁺.

Como primer ensayo se probó terbutóxido de aluminio, la disolución inicial se obtiene sonicando el precursor durante 1 hora. A continuación se añaden cantidades estequiométricas de nitrato de cromo. Como primera prueba se planteó incorporar el 5% de Cr. Como el cromo sustituye al aluminio, y en cada unidad de Al₂O₃ hay dos átomos de Al, para obtener Al₂O₃ impurificado con 5%Cr³⁺ se establece la relación en la que por cada 1,90 átomos de Al debe haber 0,1 de Cr. Con la aplicación de esta estequiometría, se han utilizado 1,17 g de terbutóxido y 100 mg de nitrato de cromo. La reacción que se produce es la siguiente:

 $1,9Al[OC(CH_3)_3]_3 + 0,1Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \rightarrow Al_2O_3:5\%Cr^{3+}$

El procedimiento experimental para la síntesis del Al_2O_3 : Cr^{3+} es el siguiente. En primer lugar se prepara la disolución precursora, para ello se disuelve en 125 ml de agua desionizada la cantidad estimada de terbutóxido (1,17 g). Dicha disolución se calienta a 50ºC y se sonica durante 1 hora en el baño de ultrasonidos. En este procedimiento, a pesar del uso del baño de ultrasonidos, no se produce reacción de hidrólisis, ya que la cantidad introducida de terbutóxido se encuentra en suspensión y no reacciona con el agua. Por lo tanto, el terbutóxido de aluminio no permite la síntesis deseada y se descarta este reactivo como posible precursor.

2. Isopropóxido de aluminio Al $[OCH(CH_3)_2]_3$ como precursor de la matriz Al $_2O_3$ y nitrato de cromo Cr $(NO_3)_3$ como precursor del dopante Cr³⁺.

Los procedimientos de síntesis que se han realizado pueden dividirse en dos partes. En primer lugar, se han sintetizado nanopartículas con distintas concentraciones de dopante. En segundo lugar, se ha estudiado la influencia de la temperatura de calcinación en la estructura cristalina de las nanopartículas obtenidas.

Se han sintetizado nanopartículas de alúmina dopadas con diferentes concentraciones de cromo, 2%, 1% y 0,5%, Al_2O_3 : X $\%Cr^{3+}$. En primer lugar es necesario establecer las cantidades de cada reactivo como en el caso anterior. De forma general, la estequiometría de la síntesis puede describirse con la siguiente reacción:

$$(2 - X)Al[OCH(CH_3)_2]_3 + XCr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \rightarrow Al_2O_3: X \% Cr^{3+}$$

El procedimiento experimental llevado a cabo es el siguiente. En primer lugar se prepara la disolución precursora, para ello se disuelve en 150 ml de agua desionizada la cantidad estimada de isopropóxido (0,6 g, para la síntesis de Al_2O_3 : 1 %Cr y Al_2O_3 : 0,5 %Cr³⁺ y 2,5 g para la síntesis de Al_2O_3 : 2%Cr³⁺). Dicha disolución se calienta a 50°C y se sonica durante 1 hora. En este paso el isopropóxido, a diferencia del terbutóxido, sí reacciona con el agua y se produce la reacción de hidrólisis en la que se forman las unidades de Al_2O_3 . A continuación, se introduce el Cr (D-dopante) en forma de disolución acuosa. Este va a sustituir a los átomos de aluminio en el porcentaje calculado. En concreto, se han utilizado 100 mg ,12 mg y 6 mg de nitrato de cromo para obtener concentraciones de Cr como impureza en un 2%, 1% y 0,5% en Al_2O_3 respectivamente. Una vez introducido el dopante, se sonica la disolución durante 1 hora.

A continuación, la disolución obtenida se somete al siguiente tratamiento térmico: en primer lugar se calienta la mezcla a 80°C durante 24 horas para obtener el gel, una mezcla amorfa de óxidos. Posteriormente se calcina el gel para inducir la cristalización

del mismo, obteniéndose de esta manera los nanocristales de Al₂O₃. Se han utilizado dos temperaturas de calcinación distintas, 600ºC y 1000ºC, para estudiar la influencia de la temperatura en la fase cristalina de las nanopartículas.

2.1.3 Síntesis de óxido de silicio dopado con Cr³⁺ o Er³⁺

Se han sintetizado nanopartículas de sílice dopadas Cr^{3+} o Er^{3+} . La síntesis se ha llevado a cabo mediante los procedimientos sol-gel y baño de ultrasonidos descritos en el apartado anterior. En este caso, se ha utilizado TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$ como precursor de la matriz SiO_2 , y nitratos de cromo $Cr(NO_3)_3$ y erbio $Er(NO_3)_3$ como precursores del dopante, Cr^{3+} y Er^{3+} , respectivamente.

1. TEOS, Si $(OC_2H_5)_4$ como precursor de la matriz SiO₂, y nitrato de cromo Cr $(NO_3)_3$ como precursor del dopante Cr³⁺.

Se han sintetizado nanopartículas de óxido de sílice, impurificadas con distintas concentraciones de cromo, en concreto SiO₂: X% Cr⁺³, siendo X=1 o 2%. Por cada unidad de SiO₂ hay un átomo de Si, y cierto porcentaje va a ser sustituido por Cr. De forma general, la estequiometría de la síntesis se puede describir por la siguiente reacción:

$$(1 - X)Si(OC_2H_5)_4 + XCr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \rightarrow Al_2O_3: X \% Cr^{3-3}$$

2. TEOS, Si $(OC_2H_5)_4$ como precursor de la matriz SiO₂, y nitrato de erbio Er $(NO_3)_3$ como precursor del dopante Er³⁺.

Se han sintetizado nanopartículas de sílice impurificadas con el 2% de erbio, Si₂O:2% Er⁺³. Como en el caso anterior, por cada molécula de SiO₂ hay un átomo de Si, para obtener el porcentaje de dopante deseado se establece la relación en la que por cada 0,98 átomos de Si debe haber 0,02 de Er. Con la aplicación de esta estequiometría, se han utilizado 100 mg de nitrato de erbio y 2,5 g de TEOS. La reacción que se produce es la siguiente:

$$0,98Si(OC_2H_5) + 0,02Er(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \rightarrow SiO_2:2\%Er^{3+}$$

El procedimiento experimental en ambos casos es el siguiente. En primer lugar se prepara la disolución precursora, para ello se disuelven 50 ml de agua desionizada, 50 ml de etanol y la cantidad estimada de TEOS (2,5 g, 5,2 g y 2,24 g para las síntesis SiO₂:2%Cr³⁺, SiO₂:1%Cr³⁺, SiO₂:2%Er³⁺ respectivamente). La adición del etanol es necesaria debido a que el precursor es insoluble en agua y este medio permite la reacción de hidrólisis deseada. Dicha disolución se calienta a 50°C y se sonica durante 1 hora. En este paso se produce la reacción de hidrólisis en la que se forma el SiO₂. A continuación, se introduce el cromo (D-dopante) en forma de disolución acuosa. En concreto, se han utilizado 100 mg de dopante en todos los casos. Una vez introducido el dopante, se sonica la disolución durante 1 hora.

Posteriormente la disolución obtenida se somete al siguiente tratamiento térmico: en primer lugar se calienta la mezcla a 80°C durante 24 horas para obtener el gel o mezcla amorfa de óxidos. Finalmente se calcina este gel para inducir la cristalización de los nanocristales de SiO₂. En todos los casos la temperatura de calcinación utilizada ha sido 1000°C.

La tabla 2 y 3 muestran un resumen de las nanopartículas sintetizadas, las cantidades de reactivos utilizados y las condiciones de síntesis, tiempo de sonicado o temperatura de calcinación, empleadas en cada caso. Asimismo, la figura 3 muestra un diagrama de flujo que resume el procedimiento utilizado para la síntesis.

Tabla 2: Resumen de nanopartículas sintetizadas de Al_2O_3 puro y Al_2O_3 dopado con Cr^{3+} , reactivos y condiciones del proceso.

Nanomaterial	Precursor	Dopante	Tiempo sonicado	Tiempo Tiempo sonicado secado	Temperatura de
	lsopropóxido de aluminio (g)	Nitrato de Cr ³⁺ (mg)	(h)	(h)	(ºC)
Al ₂ O ₃	2,26	-	3	72	500
Al ₂ O ₃ : 2% Cr ⁺³	2,5	100	2	24	600 1000
Al ₂ O ₃ : 1% Cr ⁺³	0,6	12	2	24	600
	,				1000
Al ₂ O ₃ : 0,5% Cr ⁺³	0,6	6	2	24	600
2 3 7 2 2	7 -				1000

Condiciones para la formación de nanopartículas de alúmina: volumen de disolvente 150 ml de H₂O, T mezclado=50ºC, T secado=80ºC.

Tabla 3: Resumen de nanopartículas sintetizadas de SiO_2 dopado con Cr^{3+} o Er^{3+} , reactivos y condiciones del proceso.

	Precursor	Dopantes		
Nanomaterial	TEOS (g)	Nitrato de Cr ³⁺ (g)	Nitrato de Er ³⁺ (g)	
SiO ₂ : 2% Cr ⁺³	2,5	100	-	
SiO ₂ : 1% Cr ⁺³	5,2	100	-	
SiO ₂ : 2% Er ³⁺	2,24	-	100	

Condiciones para la formación de nanopartículas de alúmina: volumen de disolvente 150 ml de H₂O, 150 ml de etanol, T mezclado=50°C, t sonicado= 2h, T secado=80°C, t secado=24h, T calcinación= 1000°C.



Figura 3. Diagrama de flujo del proceso empleado en la síntesis de nanomateriales.

2.2 Técnicas de caracterización

Para caracterizar los nanomateriales se han empleado diversas técnicas experimentales que proporcionan información complementaria. Por un lado se ha empleado la técnica de DRX para obtener información estructural de las nanopartículas. Asimismo, se han utilizado técnicas espectroscópicas de absorción, emisión, excitación y Raman para la caracterización de sus propiedades ópticas.

2.2.1 Termogravimetría (TG)

La TG es una técnica que permite la caracterización de materiales sólidos mediante análisis térmico. Consiste en la determinación de la variación de la masa de la muestra en función del tiempo o la temperatura, siguiendo un régimen de calentamiento en una atmósfera controlada. Además, permite identificar la naturaleza endotérmica y exotérmica de la pérdida de masa que tiene lugar durante el calentamiento de la muestra mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC de sus siglas en inglés *Differential scanning calorimetry*) El contenido porcentual de pérdida de masa de la muestra (G) se calcula conforme a la siguiente ecuación, $G(\% pérdida) = \left(\frac{\Delta m}{m_0}\right) \cdot 100$, donde Δm es la pérdida de masa, y m_0 es el peso inicial de la muestra.



Figura 4. Esquema instrumental de un termobalanza.

El equipo termogravimétrico empleado es el modelo Setys evolution TGA-DSC (SETARAM). Para la realización del análisis se ha trabajado con una cantidad de muestra de 10 mg, que se calentó desde los 30°C hasta los 1000°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de aire. La figura 4 muestra un esquema con

los principales componentes del equipo utilizado. Consta de una termobalanza altamente sensible (precisión de 10⁻³ mg) que permite la medida simultánea del peso de la muestra y de la temperatura a la que ésta se somete, un termopar, un horno y un sistema de purga para proporcionar distintas atmósferas. El objetivo de utilizar esta técnica es determinar la temperatura a la que se descomponen los componentes orgánicos que se encuentran en la disolución precursora del óxido de aluminio, para así determinar la temperatura a utilizar en la calcinación de la misma.

2.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

La DRX permite caracterizar diferentes materiales cristalinos mediante el uso de la DRX. Se basa en la difracción producida cuando un haz de rayos X es dispersado por un material. Si éste presenta estructura cristalina, las ondas dispersadas interaccionan de forma constructiva para direcciones específicas. Este fenómeno ocurre de acuerdo a la ley de Bragg, $n\lambda = 2dsen(\theta)$, que relaciona el ángulo de difracción entre el haz incidente y los planos atómicos (θ), la longitud de onda de los rayos X incidentes (λ) y la distancia entre los planos atómicos de la red cristalina (d) (ver Figura 5) [1].



Figura 5. DRX por un material cristalino de acuerdo con la ley de Bragg.

Esta técnica permite por tanto identificar compuestos y determinar su estructura cristalina. Los diagramas de difracción o difractogramas permiten determinar el tipo de estructura cristalina que presenta una muestra mediante comparación con las fichas patrón JCPDS de DRX [9]. Asimismo, la anchura de los picos de difracción permite determinar el tamaño de partícula de los nanomateriales. El ensanchamiento se debe a tres factores: tamaño de partícula, tensiones en la red y efectos instrumentales. Si el pico de difracción presenta una anchura Bo, se resta la influencia de los efectos instrumentales Bi, y se obtiene Br ensanchamiento producido por el tamaño y las tensiones,

$$Br = \sqrt{(Bo - Bi)\sqrt{(Bo^2 - Bi^2)}}.$$

El efecto en la anchura producida únicamente por el tamaño cristalino se define por la ecuación de Scherrer, $Bc = \frac{k\lambda}{Lcos\theta}$ donde k es una constante (k~1), λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo de difracción y L es el tamaño cristalino medio. El ensanchamiento producido por las tensiones en la red se terminan de acuerdo a $Bs = \eta \tan \theta$, siendo η la tensión del material. En base a estas expresiones se elabora la metodología de Williamson-Hall, se basa en la siguiente ecuación:

$$Br = Bc + Bs \rightarrow Brcos\theta = \frac{k\lambda}{L} + \eta sen\theta$$
.

A partir de la representación de $Brcos\theta$ frente a $sen\theta$ se obtiene una línea recta, el valor de la ordenada en el origen permite calcular el tamaño de partícula.

El equipo empleado en este trabajo es un difractómetro D8 Advance (BRUKER) que trabaja con una geometría θ - θ , en la cual la muestra está fija y tanto el tubo de rayos X como el detector giran 2 θ .La fuente de radiación es Cu con una longitud de onda de 1,54178 Å [3].

2.2.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

La espectroscopia es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia en función de la longitud de onda (λ) o número de ondas (k). En concreto, la espectroscopia IR analiza la absorción de radiación en el rango IR (4000 a 400 cm⁻¹) por

un material, a determinado número de ondas, que se debe a transiciones entre distintos niveles energéticos asociadas a vibraciones del mismo. Experimentalmente, se hace incidir luz IR y ésta atraviesa la muestra. Cuando la longitud de onda de vibración de un enlace (o grupo de enlaces) coincide con alguna de las longitudes de onda incidentes, se produce absorción. En los espectros de absorción se representa la absorbancia en función del número de ondas, *A*(*k*). Las bandas registradas son únicas para cada enlace o grupo funcional, y por tanto, permiten identificar un compuesto o determinar la composición de una muestra.

El equipo IR de transformada de Fourier utilizado es el modelo IRTF-4200 (JASCO), que consiste esencialmente de tres componentes: dos fuentes de luz que cubren el rango 4500-400 cm⁻¹, un interferómetro Michelson y un detector Hg-Cd-Te.

Para realizar el estudio de las muestras en polvo se han preparado pastillas de KBr (%). Las pastillas tienen una masa de 0,06 g, están compuestas por KBr con un 23% de muestra y se forman aplicando altas presiones. Se ha utilizado una prensa hidráulica y un troquel, la presión aplicada fueron 5 toneladas durante 5 minutos.

2.2.4 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman, de forma análoga a la espectroscopia de absorción IR, es una técnica que proporciona información estructural de una muestra, ya que da información de las vibraciones del material, y cada estructura cristalina posee vibraciones a longitudes de onda, frecuencias o números de onda determinados.

Esta técnica analiza la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático, de número de onda k₀. La mayor parte de luz dispersada tiene el mismo número de onda o frecuencia que la radiación incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh. Por el contrario, una parte pequeña de la luz dispersada presenta un cambio de frecuencia o número de onda. Si la luz dispersada tiene un número de onda menor, $k_0 - k_r$, se denomina dispersión Stokes. Sin embrago, si la luz dispersada tiene mayor frecuencia, $k_0 + k_r$, se tiene dispersión anti- Stokes. Cada material tendrá un conjunto de valores k_r característicos de su estructura y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman. La espectroscopia Raman estudia la luz dispersada a distinta frecuencia, y proporciona por tanto información de las vibraciones del material.



Figura 6. Diagrama energético en la que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y las distintas transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

El equipo utilizado para la obtención de los espectros Raman es un espectrofotómetro (T64000 Horiba) junto con un láser de kriptón-argón (longitud de onda 514.5 nm, Coherent Innova) en la excitación, y una cámara CCD (Jobin-Yvon) para la detección. Los espectros se adquirieron en el rango 100-800 cm⁻¹, con un tiempo de integración de 120 s. La radiación con longitud de onda cercana a la línea de láser se filtra para evitar que llegue al detector la dispersión de Rayleigh, órdenes de magnitud más intensa.

2.2.5 Luminiscencia y excitación

Las técnicas de luminiscencia y excitación permiten caracterizar materiales con propiedades ópticas luminiscentes. En nuestro caso dichas propiedades ópticas se deben a los iones introducidos intencionadamente como impurezas (iones de Cr^{3+} y Er^{3+}). La luminiscencia consiste en la medida de la intensidad de la luz emitida por una muestra en función de la longitud de onda, $I(\lambda)$, cuando ésta se excita a una longitud de onda determinada. Por el contrario, en la técnica de excitación se barre un cierto rango de energía o longitud de onda de excitación y se detecta a una única longitud de onda. El fenómeno que tiene lugar es el siguiente: La muestra recibe energía produciendo una excitación desde el estado fundamental hasta un nivel de energía superior del dopante ópticamente activo. Una vez alcanzado este estado, el ion decae hasta el estado fundamental emitiendo luz.

El equipo estándar empleado para la medida de espectros de luminiscencia y excitación en la región ultravioleta-visible es el espectrofotómetro de fluorescencia FLS-920 (Edinburgh Instruments). Está equipado con distintas fuentes de luz de las cuales se ha utilizado una lámpara continúa 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 de la luz emitida por la muestra está compuesto por un monocromador que permite seleccionar la longitud de onda de detección y por el detector que es un fotomultiplicador Hamamatsu R928. 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. La figura 7 muestra una foto del equipo utilizado y un esquema de la configuración del mismo.



Figura 7. Imagen y esquema instrumental de un fluorímetro.

Para la obtención de los espectros de las muestras nanocristalinas, éstas se introducen en un capilar de ~1 mm de diámetro. Con el fin de poder comparar las intensidades de emisión de los distintos sistemas, se ha acoplado al fluorímetro una pieza que permite colocar dichos capilares siempre en la misma posición y realizar las medidas en las mismas condiciones.

2.3 Resultados

2.3.1 Análisis termogravimétrico de nanopartículas de óxido de aluminio puro

En primer lugar, para determinar la temperatura adecuada para la etapa de calcinación en la síntesis de nanopartículas de Al₂O₃, se realizó un análisis termogravimétrico para conocer la temperatura necesaria para eliminar las moléculas de agua así como otras moléculas orgánicas que puede haber presentes en el "gel" resultado de la síntesis.





En la figura 8 se representa la pérdida en porcentaje de la masa de una muestra del "gel" precursor de nanopartículas de Al₂O₃ puro en función de la temperatura. Además, se muestra también el flujo de calor resultante para dicha muestra, donde se observan tres picos endotérmicos, el área de estos picos es la cantidad de calor que ha sido absorbida por la muestra en mW.

En el termograma se diferencian tres escalones, que coinciden con los picos endotérmicos, en los que se pierde principalmente agua (intervalo 41-131°C) y materia orgánica (intervalos 254-301°C y 389-491°C). Para que se produzca la deshidratación en la muestra y la descomposición de la materia orgánica de ésta, es necesario un aporte de calor como se refleja en el análisis DSC. Se observa también que a partir de los 600°C la pérdida de masa es prácticamente nula. A partir de estos resultados, se decidió utilizar una temperatura de calcinación igual o superior a 600°C, con el fin de asegurarnos que se elimina toda la materia orgánica.

2.3.2 Caracterización estructural

En esta sección se presentan los distintos materiales preparados así como las medidas llevadas a cabo para la caracterización estructural de cada uno de los sistemas.

2.3.2.1 Nanopartículas de óxido de aluminio puro y óxido de aluminio dopado con Cr³⁺

Entre los materiales inorgánicos, el óxido de aluminio es uno de los más utilizados para aceptar impurezas trivalentes, en particular Cr^{3+} , como el caso del rubí, constituido por una matriz de Al₂O₃ impurificado con iones Cr^{3+} . En este caso, la alúmina cristaliza en la fase α - Al₂O₃. El óxido de aluminio existe también en otras fases polimórficas, incluyendo las fases γ -, δ -, γ θ -Al₂O₃, con estructura cúbica, ortorrómbica γ monoclínica, respectivamente. En general, es difícil adaptar los métodos de síntesis para obtener cada una de las fases de forma aislada.

Las propiedades ópticas de las nanopartículas dependen no sólo de la estructura electrónica del ion, sino también de cómo ésta se ve afectada al introducir el Cr³⁺ en el sitio del Al³⁺. La simetría local entorno al Al³⁺ depende de la estructura cristalina del Al₂O₃, por ello, en primer lugar es necesario caracterizar de forma precisa la estructura de los nanomateriales sintetizados en distintas condiciones.



Figura 9. Diagrama de DRX de la muestra de Al_2O_3 calcinada a 600°C y patrón de difracción de la estructura Y- Al_2O_3 (PDF-29-0063).

La figura 9 muestra el diagrama de DRX de las nanopartículas de Al₂O₃ obtenidas a partir de isopropóxido de aluminio y calcinadas a 600°C. Se observa que dicho diagrama coincide con el de la fase Y del óxido de aluminio (PDF-29-0063), que consiste en una estructura cúbica cuyos parámetros de malla son a=7,924, b=7,924, c=7,924. Por tanto, se puede concluir que calcinando a 600°C se obtienen nanocristales de γ-Al₂O₃. Asimismo, se observa claramente que los picos de difracción son bastante anchos, de manera que el tamaño de las partículas resultantes se encuentra en el rango de los nanómetros.



Figura 10. Diagrama de DRX de nanopartículas de Al_2O_3 : 2%Cr³⁺ calcinadas a 1000°C, y diferentes patrones de difracción correspondientes a las estructuras gamma Y-Al₂O₃ (PDF-29-0063), alfa α - Al₂O₃ (PDF-46-1212) y theta θ - Al₂O₃ (PDF-11-0517).

La figura 10 muestra el diagrama de DRX de las nanopartículas de Al₂O₃: 2%Cr³⁺ obtenidas a partir de isopropóxido de aluminio y calcinadas a 1000°C. Se compara dicho diagrama con las posiciones de los picos esperadas para las estructuras γ -, δ -, γ θ -Al₂O₃. La fase con mayor coincidencia es la estructura θ - Al₂O₃ (PDF-11-0517), de estructura monoclínica y cuyos parámetros de malla son a= 11,74, b= 7,72, c= 11,241 [9]. Asimismo, los picos de difracción observados a 52,52° y 57,47° indican la existencia de pequeñas trazas (inferior al 5%) de una fase adicional que coincide con la fase del rubí, α - Al₂O₃. Por tanto, se comprueba que se obtienen fases distintas al calcinar a una temperatura más elevada. También se observa un aumento del tamaño de partícula, ya que los picos de difracción son más estrechos, y además la respuesta tiene menor cantidad de ruido y por lo tanto el material tiene un grado de cristalización mayor.



Figura 11. Diagramas de DRX de las muestras Al_2O_3 : 2%Cr⁺³ calcinadas a 600°C y a 1000°C. Estructuras patrón de difracción de estructura Y- Al_2O_3 (PDF-29-0063) y θ - Al_2O_3 (PDF-11-0517).

En la figura 11 se comparan los diagramas de DRX obtenidos para la muestra de Al_2O_3 : 2%Cr⁺³ calcinada a 600°C y 1000°C. Como ya se ha puesto de manifiesto en las figuras anteriores, el diagrama obtenido para la muestra calcinada a 600°C corresponde con la fase cúbica de la alúmina; Y- Al_2O_3 , mientras que la muestra calcinada a 1000°C corresponde con otra de las fases que puede adoptar el óxido: θ - Al_2O_3 . Además, se observa claramente que al aumentar la temperatura de calcinación los picos de difracción son más estrechos, lo que indica un tamaño de partícula mayor. Por tanto, a partir de los diagramas de DRX se puede analizar de forma estimada cómo varía el tamaño de las partículas en función de la temperatura de calcinación. Se ha estimado el tamaño de las nanopartículas en base a la anchura de los picos de difracción observados en cada caso de acuerdo con la ecuación de Scherrer, $Bc = \frac{k\lambda}{Lcos\theta}$. En esta ecuación, descrita en el capítulo 2 en la sección de DRX, *Bc* es la anchura a media altura del pico de difracción, *k* es una constante cuyo valor se suele aproximar por la unidad, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, en nuestro caso $\lambda = 1,54$ Å (0,154 nm), θ es la posición del pico de difracción del pico de difracción considerado y L es el tamaño promedio de las partículas. Para estimar el tamaño de partícula, los picos de difracción utilizados para la muestra calcinada a 600°C, que cristaliza en la fase Y-Al₂O₃, han sido 2 θ =45.8° y 66.8°, mientras que para la muestra calcinada a 1000°C, θ - Al₂O₃, han sido 2 θ =37°, 45,42°.

Se calcula el tamaño de partícula en varios picos en cada uno de los diagramas de difracción para tomar un valor medio. Las cifras obtenidas son aproximadas, como se explica en el capítulo 2 existen más factores que pueden influir en la anchura de los picos, efectos instrumentales y tensiones de la red cristalina. A continuación se muestra en la tabla 4 los tamaños de partícula obtenidos:

	Tamaño de partículas (nm)			
Muostras	Al ₂ O ₃ : 2%Cr ³⁺	Al ₂ O ₃ : 2% Cr ³⁺		
widestras	(600ºC)	(1000ºC)		
Pico 1	5	13		
Pico 2	9	19		
Tamaño	6.5	16		
medio	.,.	_0		

Tabla 4. Tamaños de partícula obtenidos a partir de los picos de DRX.

Se obtiene que el tamaño relativo de la primera muestra Y- Al₂O₃, respecto de la segunda θ - Al₂O₃, es 1:2. En base a este resultado se puede afirmar que al aumentar la temperatura de calcinación además de modificar la estructura produce un aumento del tamaño de las partículas. Los diagramas de difracción para la fase Y y θ obtenidos en este análisis son análogos a los obtenidos por Gangwar y coautores en la síntesis de nanotubos de θ -Al₂O₃ sintetizados a partir de AlCl₃·6H₂O a través de un proceso hidrotérmico y de calcinación a diferentes temperaturas 500°C, 800°C y 1000°C [9].

2.3.2.2 Nanopartículas de óxido de silicio dopadas con Er³⁺ y con Cr³⁺.

El óxido de silicio o sílice también tiene gran importancia y aplicación en el campo de la ciencia de materiales y en concreto en biomedicina. Por ello, resulta también muy interesante dopar sílice con iones ópticamente activos, tales como Cr³⁺ o Er³⁺, para complementar estas aplicaciones.



Figura 12. Diagramas de DRX de SiO₂: 2%Cr³⁺ y SiO₂: 2%Er³⁺ y diferentes patrones de difracción de estructuras cristalinas de SiO₂ tales como cristobalita (PDF-03-0424), melanoflogita (PDF-03-0393), cuarzo (PDF-02-0458), y tridimita (PDF-01-0378).

El óxido de silicio está formado por tetraedros SiO₄ unidos en diferentes configuraciones, y puede presentarse en forma amorfa o cristalina. La fase amorfa es la más común, y dentro de las formas cristalinas, la fase cuarzo es la más habitual en la naturaleza. La figura 12 muestra los diagramas de DRX de nanopartículas de SiO₂: 2%Cr³⁺ y SiO₂: 2%Er³⁺, ambas obtenidas a partir del precursor TEOS y calcinadas a 1000°C. Se observa que para la muestra de SiO₂: 2%Er³⁺ se obtiene únicamente una banda ancha,

que por tanto corresponde a una estructura amorfa, es decir, que las partículas que conforman la muestra carecen de estructura ordenada. Esta respuesta es análoga a la obtenida para nanopartículas de SiO₂ amorfas sintetizadas por Musić y coautores a través de una reacción de neutralización de una solución de silicato de sodio con una solución de H₂SO₄ [10].

En el caso del diagrama de DRX de las nanopartículas de SiO₂: 2%Cr³⁺, además de la banda propia de la estructura amorfa, aparecen superpuestas dos líneas finas en torno a 20=21,9° y 36,5°. Se compara dicho diagrama con las posiciones de los picos esperadas para las estructuras que puede adoptar el SiO₂, cristobalita, melanoflogita, cuarzo y tridimita. Se observa que las difracciones obtenidas experimentalmente coinciden con dos picos de difracción de la estructura cristobalita. Sin embargo, sólo con dos picos de difracción es difícil caracterizar una estructura de forma precisa. Se puede concluir por tanto que las nanopartículas de SiO₂: Cr³⁺ no presentan una estructura pura, sino que están formadas por una mezcla de la fase amorfa, y en menor medida la estructura cristalina cristobalita, configuración cúbica cuyos parámetros de malla son a= 7,12, b= 7,12, c= 7,12.

Las nanopartículas de SiO₂: 2%Cr³⁺ y SiO₂: 2%Er³⁺ se sintetizan utilizando el mismo proceso y en las mismas condiciones, pero según el dopante que se incorpora se obtienen configuraciones estructurales diferentes, una estructura puramente amorfa y otra formada por una mezcla de fase amorfa y la estructura cúbica cristobalita. Esto se puede producir porque a la hora de la incorporación del dopante en una red influye su número de valencia y su tamaño. En este caso el número de valencia es el mismo, sin embargo el tamaño del Cr³⁺ es menor que el Er³⁺, por lo tanto la incorporación del Cr³⁺ en la red cristalina será más sencilla. Este hecho puede haber facilitado la formación de una estructura cristalina más ordenada que en el caso del Er³⁺.

2.3.3 Espectroscopia infrarroja (IR) y Raman de nanopartículas de óxido de aluminio puro y óxido de aluminio impurificado con Cr³⁺

En esta sección se muestran los resultados obtenidos mediante espectroscopia IR y espectroscopia Raman para dos muestras, nanopartículas de Al₂O₃ puro, y de Al₂O₃ impurificadas con un 2% de Cr³⁺ calcinadas a 1000^oC.



Figura 13. Espectro IR de las nanopartículas Al₂O₃ y Al₂O₃: 2%Cr³⁺.

La figura 13 muestra el espectro IR obtenido para las muestras Al₂O₃ puro y Al₂O₃: 2%Cr³⁺ en la fase θ. Ambas muestras presentan un espectro con una forma similar. La banda centrada en torno a 3500 cm⁻¹ indica la presencia de grupos OH⁻ adsorbidos en la superficie de las nanopartículas. Las líneas que aparecen en el rango 1000-1800 cm⁻¹ representan moléculas de agua que se encuentran en la superficie y que han sido absorbidas por esta. La anchura y la intensidad de la banda OH- se incrementa en las nanopartículas de Al₂O₃ sin dopante por lo que se puede deducir que contiene mayor número de moléculas de agua.

Se contrastan estos espectros IR con los espectros obtenidos por Shirai y coautores para las nanopartículas de alúmina obtenidas por tres procesos diferentes, polvos producidos por deposición química de vapor in situ, hidrólisis de alcóxido de aluminio, y por descomposición térmica de alumbre de amonio [11]. En base a la comparación de los resultados de la bibliografía resulta que las bandas 1380 y 1580 cm⁻¹ se atribuyen a moléculas de agua coordinadas en iones de aluminio, y que la banda de absorción producida a 1640 cm⁻¹ se asigna al agua adsorbida físicamente en forma de asociaciones de moléculas.

Para números de onda inferiores a 1000 cm⁻¹, se trata de la región del espectro IR denominada huella dactilar, característica de cada material. En esta región se aprecia una diferenciación en forma e intensidad de los espectros de nanopartículas de Al₂O₃ y Al₂O₃: 2%Cr³⁺. La introducción del dopante modifica los enlaces del conjunto y por lo tanto la respuesta en esta región del espectro se ve modificada. Comparando los resultados obtenidos por el autor Moumaza para nanopartículas de alúmina sintetizadas mediante tratamientos térmicos del cristal bohemita (Y-AlOOH), obtiene una respuesta análoga para los enlaces en 620 y 820 cm⁻¹, los cuales representan a nanopartículas de Al₂O₃ en fase θ. Resultado que se ajusta con los análisis de DRX.



Figura 14. Espectro Raman de nanopartículas de Al₂O₃: 2%Cr³⁺calcinadas a 1000°C. La figura 14 muestra el espectro Raman de la muestra de Al₂O₃ dopada con 2%Cr³⁺, cristalizada en la fase θ . Los distintos picos observados a 247, 550, 750 y 841,5 cm⁻¹ se corresponden con distintas vibraciones del material.

En particular el pico observado en 841,5 cm⁻¹ se trata de un pico ancho que puede asignarse a las contribuciones de las vibraciones de los enlaces tipo Cr-O hidratados en una estructura cristalina de alúmina, y de los enlaces de Al-O en fase θ . Los picos producidos en 750 y 247 cm⁻¹ se asocian a las vibraciones del Cr³⁺ presente en una red cristalina de θ -Al₂O₃. El pico de observado en 550 cm⁻¹ se produce por la presencia del Cr³⁺ coordinado en una red cristalina en forma de enlace Cr-O, la intensidad de esta banda depende de la concentración de Cr³⁺, en este caso la concentración es baja por lo que se observa un pico de baja intensidad. Es importante poner de manifiesto que, por el contrario, en ninguna de las muestras de Al₂O₃ calcinadas a 600ºC se observa señal Raman, lo que indica que la fase Y no es Raman activa. Estos resultados son análogos a los obtenidos por el autor Vuurman y coautores en la síntesis de óxido de cromo soportado de Al₂O₃ mediante un proceso de impregnación húmeda de alúmina con nitrato de cromo calcinados a distintas temperaturas (250ºC-1050ºC) [12]. Los picos están envueltos en una suave curva línea base que puede ser producida por emisiones ópticas de la muestra. Además también se aprecian picos de alta intensidad muy estrechos, esta señal se produce a causa de los rayos cósmicos o partículas de alta energía, son un tipo de ruido externo que libera un gran número de electrones que son indistinguibles de los fotoelectrones.

2.3.4 Propiedades ópticas

En esta sección se muestran los resultados más relevantes que se obtienen para las distintas muestras, Al_2O_3 y SiO₂, dopadas con Cr³⁺ o Er³⁺ en lo que a propiedades ópticas se refiere.

2.3.4.1 Nanopartículas óxido de aluminio dopadas con Cr³⁺

La luminiscencia tipo rubí proviene de impurezas de Cr³⁺ en un cristal de alúmina en la fase α , α -Al₂O₃:Cr³⁺, y su espectro de luminiscencia se caracteriza por dos líneas finas de emisión, R₁ y R₂, centradas en λ =692,8 y 694,2 nm respectivamente, a temperatura y presión ambiente. Estas dos líneas finas de emisión se deben a la transición ²E \rightarrow ⁴A₂ del Cr³⁺ en un entorno octaédrico (ver Diagrama de Tanabe Sugano (figura 2). Además de las excelentes cualidades del rubí como sonda de alta presión, ya que la posición de R₁ y R₂ dependen linealmente de la presión a la que esté sometido, también puede utilizarse como sensor de temperatura, ya que la intensidad relativa de R₁ y R₂ cambia

con la temperatura [6]. El interés de emplear Cr^{3+} en Al_2O_3 radica precisamente en su emisión de líneas finas, a diferencia de otros sistemas de Cr^{3+} cuya emisión se caracteriza por una banda ancha (anchura $\Delta\lambda$ de hasta 100 nm) como por ejemplo aluminosilicatos como la esmeralda, $Be_3Al_2(SiO_6)_3$: Cr^{3+} . Sin embargo, las propiedades y aplicaciones descritas para el rubí se han demostrado para materiales masivos, *bulk*, tales como monocristales. En efecto, la síntesis de nanopartículas de rubí en la fase α - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 : Cr^{3+} , es complicada y no se ha conseguido de forma pura.



Figura 15. Espectros de emisión de nanopartículas de Al₂O₃: 0,5%Cr³⁺ calcinadas a distinta temperatura, excitando a una λ_{ex} =570 nm para la muestra calcinada a 1000°C, y a una λ_{ex} =555 nm para la muestra calcinada a 600°C.

Por este motivo, es interesante sintetizar nanopartículas de Al_2O_3 :Cr³⁺ en otras fases cristalinas puras, tales como γ -, δ -, y θ - Al_2O_3 , y estudiar sistemáticamente sus propiedades ópticas para entender y analizar su posible aplicación como sensor de presión o temperatura.

La figura 15 muestra una comparativa de los espectros de emisión de dos muestras de alúmina impurificado con un 0,5% de cromo, Al₂O₃:0,5%Cr³⁺, calcinadas a 600°C y 1000°C. En ambos casos se observa una emisión en el rojo, centrada en torno a 695 nm. Sin embargo, comparando los espectros de emisión de ambas muestras, éstos se diferencian claramente en su forma. Es importante recordar que las nanopartículas calcinadas a 600°C cristalizan en la fase Y- Al₂O₃:0,5%Cr³⁺ presenta una emisión de banda ancha, mientras que la muestra θ - Al₂O₃:0,5%Cr³⁺ presenta una emisión de una agrupación de líneas finas centradas en 683, 689 y 693,8 nm, siendo esta última emisión de emisión de la muestra calcinada a 600°C está multiplicado por 20. Esto indica también un importante aumento en la intensidad de la luminiscencia al calcinar a mayor temperatura, siendo la intensidad de emisión aproximadamente 20 veces mayor en la fase θ - Al₂O₃:0,5%Cr³⁺.

La emisión observada en este trabajo para las nanopartículas de Υ-Al₂O₃: 0,5%Cr³⁺, obtenidas calcinando a 600°C, es análoga a la obtenida por Rastorguev y coautores para nanopartículas de Υ-Al₂O₃: Cr³⁺ sintetizadas a partir de cristales de bohemita (Υ-AlOOH) obtenidos por tratamiento hidrotérmico de Υ-Al(OH)₃, en un proceso en el que el dopante también se introduce durante el proceso de síntesis [13].

Asimismo, la emisión de las nanopartículas θ - Al₂O₃: 0,5%Cr³⁺, obtenidas calcinando a 1000°C, se comparan con la emisión de las nanopartículas de Al₂O₃ dopadas con Cr³⁺ sintetizadas por Patra y coautores mediante un método sol-gel más complicado [14]. La emisión observada para las nanopartículas con estructura θ sintetizadas en dicho trabajo presenta tres picos, siendo el último de mayor intensidad como en el caso de estudio. Sin embargo estos picos no se encuentran en las mismas posiciones del espectro, sino que aparecen desplazados hacia mayores longitudes de onda, en concreto λ =692,4, 692,8 y 694,2 nm.

Comparando las dos estructuras, $\gamma \gamma \theta$, de las nanopartículas de Al₂O₃ impurificadas con Cr³⁺, ambas fases son importantes por el potencial que presentan para ser su uso en distintas aplicaciones como sensores ópticos debido a las propiedades ópticas de emisión de luz observada en ambos casos, inducida a través de la introducción del

dopante, Cr³⁺. La capacidad de un material como sensor óptico se basa en sus propiedades luminiscentes, en concreto en la intensidad y forma de sus líneas de emisión, y por tanto dependerá de la estructura cristalina de la matriz y del entorno en el que se encuentra el dopante.



Figura 16. Espectros de excitación de las nanopartículas $Al_2O_3:0,5\%Cr^{3+}$ calcinadas a distinta temperatura, detectando a una λ_{det} =570 nm para la muestra calcinada a 1000°C, y a una λ_{det} =555 nm para la muestra calcinada a 600°C.

En este trabajo se ha demostrado que la luminiscencia de las nanopartículas Al_2O_3 : 0,5% Cr^{3+} cristalizadas en fase θ presentan no sólo mayor intensidad, sino también emisión de varias líneas finas, en contraposición a la emisión de banda más ancha observada para las nanopartículas Y- Al_2O_3 : 0,5% Cr^{3+} . Esto supone una gran ventaja para utilizarlo como sensor. Por ello, es más preciso determinar desplazamientos en longitud de onda y variaciones de intensidad en un espectro de emisión de líneas finas e intensas.

Por lo tanto, se puede concluir que las nanopartículas θ -Al₂O₃ dopadas con Cr³⁺ presentan mejores propiedades para su uso en posibles aplicaciones como sensor óptico.

Es importante caracterizar bien, no sólo los espectros de emisión, sino también los de excitación, esto es, determinar qué longitudes de onda de excitación maximiza la emisión. La figura 16 muestra los espectros de excitación de dos muestras de alúmina impurificado con cromo en un 0,5%, Y-Al₂O₃:0,5%Cr, calcinada a 600°C, y θ -Al₂O₃:0,5%Cr calcinada a 1000°C. Comparando los espectros de excitación de ambas muestras se observa que la excitación de las nanopartículas en la fase θ presenta dos bandas anchas centradas en 416 y 555 nm, siendo esta última el doble de intensa. Como en la segunda banda se produce mayor excitación, es decir, tiene lugar una mayor absorción de energía, la longitud de onda de excitación óptima para inducir luminiscencia en θ -Al₂O₃: 0,5%Cr³⁺ es 555 nm. En el caso de las nanopartículas en la fase γ se observa sólo una banda de excitación centrada en 570 nm. De nuevo, en el análisis de la intensidad de estos espectros se aprecia un notable incremento de la intensidad, alrededor de 20 veces superior, en la fase θ -Al₂O₃:0,5%Cr³⁺.

Además de la influencia de la fase cristalina de la red en la que se incorpora el Cr³⁺, en este trabajo se estudia también el efecto de la concentración de Cr³⁺ en las propiedades ópticas de las nanopartículas sintetizadas. En primer lugar, en la figura 17 se comparan los espectros de emisión de nanopartículas cristalizadas en fase Y, obtenidas calcinando a 600°C, con distintas concentraciones de dopante Cr³⁺, 2%, 1% y 0,5%, Al₂O₃: X %Cr³⁺. Los espectros de emisión se centran en torno a 694 nm y presentan forma de una banda ancha asimétrica para todas las concentraciones. Según el porcentaje introducido de Cr³⁺ las propiedades luminiscentes pueden variar, y, aunque a priori se podría pensar que a mayor concentración de Cr³⁺ mayor debería ser su capacidad de luminiscencia, esto no se cumple y generalmente la intensidad de emisión aumenta con la concentración de dopante, alcanzando un valor máximo para una concentración que se considera óptima, y disminuye para mayores concentraciones. En este trabajo, la luminiscencia más intensa para las nanopartículas de Al₂O₃ en fase Y se observa para una concentración de 0,5%Cr³⁺, y la intensidad disminuye cuando se aumenta la concentración de dopante.

36



Figura 17. Espectros de emisión de Al₂O₃ dopado con distintas concentraciones de Cr⁺³ calcinado a 600^oC excitando a una λ_{ex} =555nm.

En segundo lugar, se ha estudiado también la influencia de la variación de la concentración de dopante Cr^{3+} en las propiedades ópticas de las nanopartículas sintetizadas, 2%, 1% y 0,5%, Al_2O_3 : X % Cr^{3+} en el caso de las muestras calcinadas a 1000°C, esto es, que cristalizan en la fase θ - Al_2O_3 : Cr^{3+} . Con este análisis se puede determinar además si la dependencia de las propiedades ópticas con la concentración de dopante se mantiene constantes para las dos estructuras de alúmina sintetizadas, fase Y y θ .

La figura 18 muestra una comparativa de los espectros de emisión de Al_2O_3 dopado con 0,5%, 1% y 2% Cr^{3+} , calcinadas a 1000°C y cristalizadas en fase θ . Los espectros de las tres muestras presentan una emisión de líneas finas que consiste en: un primer grupo de dos líneas finas a 683,33 y 687 nm, un pico centrado en 697,9 nm, y un tercer grupo de líneas menos intensas a partir de 708 nm.



Figura 18. Espectros de emisión del Al₂O₃ dopado con distintas concentraciones de Cr³⁺ excitando a una λ_{ex} =580 nm.

De nuevo, para las nanopartículas de alúmina con estructura en fase θ , la muestra dopada con un 0,5% de Cr³⁺ presenta también la luminiscencia más intensa, y se observa que la intensidad disminuye al aumentar la concentración de dopante. Además, comparando los espectros, otra diferencia considerable se produce en el pico centrado a 697,9 nm, que en el espectro de emisión de Al₂O₃: 0,5% Cr³⁺ presenta una intensidad mayor que el que el resto de las emisiones.

La figura 19 muestra una comparativa de los espectros de excitación de las nanopartículas de Al_2O_3 dopado con 0,5%, 1% y 2% Cr^{3+} , obtenidas calcinando a 1000°C que han cristalizado en fase θ . Para las 3 muestras el espectro de excitación presenta dos bandas anchas, que difieren ligeramente en su posición.



Figura 19. Espectros de excitación del Al₂O₃ dopado con distintas concentraciones de Cr⁺³ detectando a una λ_{detec} =683nm.

La primera banda está centrada en 414, 433 y 427 nm y la segunda banda está centrada en 548, 576 y 569 nm para las concentraciones de Cr³⁺ en un 0,5%, 1%, 2%. Este análisis permite determinar la longitud de onda de excitación óptima en cada caso, esto es, que maximiza la intensidad de emisión.

Además, en el análisis de las intensidades de excitación en función de la concentración de dopante, se observa que para las nanopartículas dopadas con un 0,5% de Cr³⁺ la intensidad es aproximadamente 6 veces más elevada respecto de las intensidades obtenidas para las otras dos concentraciones.

Se han estudiado las variaciones producidas en la luminiscencia en función de la concentración de dopante para las dos estructuras sintetizadas en fase Υ y θ . En base al análisis de luminiscencia y excitación, se puede afirmar que para las nanopartículas de alúmina con estructura θ dopadas con Cr³⁺, θ - Al₂O₃: Cr³⁺, la intensidad de la

luminiscencia depende fuertemente de la concentración de Cr^{3+} y es máxima para la menor concentración de dopante estudiada, 0,5% Cr^{3+} , análogamente a lo que ocurría para las nanopartículas en la fase Y de Al₂O₃: Cr^{3+} . Sin embargo, se observa que las variaciones con la concentración de Cr^{3+} son mayores en las nanopartículas de Al₂O₃: Cr^{3+} con estructura θ que con estructura Y.

Para estudiar en detalle las propiedades ópticas y la capacidad como sensor de las nanopartículas de θ-Al₂O₃: Cr³⁺ calcinadas a 1000^oC se ha medido la luminiscencia de la muestra dopada con 2%Cr³⁺ excitando con un láser de Kr-Ar, en lugar de la lámpara, y detectando con una cámara CCD de alta resolución, disponible en el equipo utilizado para la espectroscopia Raman.



Figura 20. Espectros de luminiscencia de Al₂O₃:2%Cr³⁺ excitando con un láser a una λ_{ex} = 514,5 nm.

La figura 20 muestra el espectro de luminiscencia de las nanopartículas de θ -Al₂O₃:2%Cr³⁺ excitando a 514,5 nm. Se observa una emisión de líneas finas como en el

caso de las medidas realizadas excitando con la lámpara (figura 18). Sin embargo, al excitar con un láser y detectar con una cámara CCD es posible resolver y asignar el espectro de luminiscencia con mayor precisión, obteniendo así información muy valiosa de la muestra estudiada. En concreto, cabe destacar que, además de los grupos de líneas observados previamente a 683,33 y 687 nm, y asignados a la emisión del Cr³⁺ en θ-Al₂O₃, aparecen dos líneas finas (señaladas en la figura 20 con un (*) en las posiciones λ =692,8 y 694,2 nm, que coinciden exactamente con las dos líneas de emisión, R₁ y R₂ del rubí, cristal de alúmina en la fase α, α -Al₂O₃:Cr³⁺. Este resultado indica claramente que una proporción pequeña de las nanopartículas de Al₂O₃ sintetizadas en este trabajo ha cristalizado en la fase α.

El análisis realizado por DRX permite identificar la estructura mayoritaria del material, pero presenta muchas limitaciones a la hora de determinar otras estructuras (en proporciones inferiores al 10%). Por el contrario, la técnica de luminiscencia es una técnica selectiva, muy sensible al entorno del ion ópticamente activo, y por tanto permite detectar la presencia de distintas fases, aunque estén presentes en un porcentaje muy pequeño, ya que, como se ha visto, la emisión es diferente para distintas estructuras cristalinas.

2.3.4.2 Nanopartículas de óxido de silicio dopadas con Er³⁺ y con Cr³⁺.

En este trabajo se estudian también las propiedades ópticas de nanopartículas de SiO₂ dopadas con Cr³⁺ y con Er³⁺. Para una matriz como la sílice, que es biocompatible y se utiliza en numerosas aplicaciones biomédicas, la incorporación de estos dopantes resulta de gran interés ya que pueden servir para complementar dichas aplicaciones en medicina, por ejemplo como sensores de temperatura, muy relevante en aplicaciones concretas como la hipertermia. En el caso del Cr³⁺ no se ha producido una correcta incorporación del dopante y el material no presenta propiedades luminiscentes. Sin embargo, el Er³⁺ se ha introducido exitosamente y el material presenta propiedades luminiscentes muy útiles como se muestra a continuación.

La figura 20 muestra el espectro de emisión del Er^{3+} en la muestra nanocristalina SiO₂: 2%Er³⁺ y compara su emisión con la de nanopartículas de Y₂O₃ dopadas con Er³⁺, paradigma de la emisión del Er³⁺ en una estructura cristalina. En ambos casos se observan dos grupos de bandas centradas en torno a 555nm (18020 cm⁻¹) y 660 nm (15150 cm⁻¹) que se corresponden con las emisiones verde y roja del Er³⁺.



Figura 21. a) Espectros de emisión de nanopartículas de SiO₂: 2%Er³⁺ y Y₂O₃: 2%Er³⁺ excitando a una λ_{ex} =377 y 380 nm, respectivamente. b) Esquema que representa los niveles del Er³⁺ de acuerdo con el diagrama de Dieke.

Estas emisiones se deben a las transiciones ${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ para la emisión verde y ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ para la emisión roja, de acuerdo con el diagrama de niveles del Er³⁺ (figura 20 b)). En el caso de que se excite en torno a 380 nm (26300 cm⁻¹), los iones Er³⁺ pasan del estado fundamental al estado excitado ${}^{4}G_{11/2}$, tras una desexcitación no radiativa a los niveles ${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$ y ${}^{4}F_{9/2}$, se produce la emisión verde y roja desde dichos niveles hasta el estado fundamental ${}^{4}I_{15/2}$. Atendiendo a la forma de los espectros de emisión en ambos nanomateriales, se observa que en el caso de la emision de las nanopartículas de Y₂O₃: 2%Er³⁺ cada emisión está formada por grupos de líneas finas que indican que el Er³⁺ está en una estructura cristalina. Por el contrario, en el caso del SiO₂: 2%Er³⁺ se observa una emisión más ancha, en la que no se resuelven líneas finas, que indica que el Er³⁺ está en una estructura amorfa, sin orden de largo alcance, en la que distintos iones Er³⁺ se encuentran en distintos entornos, como se dedujo a partir el análisis de DRX (figura 12).

Asimismo, se observa que la emisión verde centrada en 555 nm, debida a la transición ${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$, es un orden de magnitud más intensa que la roja. Este hecho es relevante porque dicha emisión verde del Er³⁺ proviene de los estados ${}^{2}H_{11/2}$ y ${}^{4}S_{3/2}$ y es precisamente la intensidad relativa de la emisión desde estos dos estados la que se utiliza como sensor de temperatura.

Resumiendo los resultados obtenidos en este trabajo se ha sintetizado nanopartículas Al₂O₃ dopado con Cr³⁺ y se ha analizado la influencía de la temperatura de calcinación y la concentración de dopante. Este material presenta propiedades luminiscentes del rubí que pueden ser utilizadas como sensor de temperatura y presión en diferentes aplicaciones. Además se ha llevado a cabo la síntesis de nanopartículas de SiO₂ dopadas con Er³⁺ que presentan emisión verde lo cual posibilita sus uso como sensor de temperatura. Finalemte se puede concluir que el uso conjunto del método "sol-gel" y la sonicación permite la síntesis de nanopartículas dopadas.

3. Conclusiones

- Se ha implementado de forma efectiva un método de síntesis de nanopartículas dopadas que combina un procedimiento sol-gel con la aplicación de ultrasonidos.
 En concreto, se han sintetizado nanopartículas de Al₂O₃: Cr³⁺ y SiO₂: Er³⁺, en las que el dopante se ha incorporado con éxito.
- Los nanomateriales sintetizados presentan propiedades luminiscentes con las características necesarias (intensidad y forma de sus líneas de emisión) para ser utilizado como sensor óptico.
- Las propiedades ópticas dependen de la estructura cristalina de las nanopartículas, que a su vez viene determinada por la temperatura de calcinación empleada en la síntesis. Además, el aumento de la temperatura de calcinación produce un incremento en el tamaño de las partículas, así como mayor grado de cristalización, modificando también las propiedades luminiscentes.
- Las propiedades ópticas, en particular la intensidad de luminiscencia del Cr³⁺ en una matriz de Al₂O₃, dependen también de la concentración de Cr³⁺. En las nanopartículas de Al₂O₃: Cr⁺³ sintetizadas, la intensidad de luminiscencia aumenta al disminuir la concentración.

4. Bibliografía

[1] BORISENKO, V.E.; OSSICINI, S. 2004. "What is what in the nanoworld". Wiley-VCH.

[2] GRANDE, A.H. 2007. Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: la física actual en lucha contra la enfermedad. *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.* **101**, 321-327.

[3] MOTE V.D.; PURUSHOTHAM Y.; DOLE B.N. 2012. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of theoretical and applied physics.* **6**, 1-8.

[4] RUBAHN, H.-G. 2009. Nanotechnology. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH. 637-655.

[5] GARCIA-SOLÉ, J.; BAUSÁ, L.; JAQUE, D. 2005. "An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids" .Wiley and Sons.

[6] HENDERSON, B.; IMBUSCH G.F. 1989. "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids" . Clarendon Press.

[7] GONZALEZ, M. A.; TORRES, T.; ANDRÉS, M.; COSTO, R.; DE LA PRESA, P. 2009. Magnetic nanoparticles for power absorption: Optimizing size, shape and magnetic properties. *Journal of Solid State Chemistry.* **182**, 2779-2784.

[8] KUNIYILL, P.-, PRABHAKARAN, G. 2008. Methods of synthesis of non-toxic multifunctional nanoparticles and applications. Solicitud: 12-135-206. US 20080305045 A1.

[9] GANGAWAR J.; GUPTA B.K., KUMAR P.; TRIPATHI, S. K. y SRIVASTAVA, A. K. 2014. Time-resolved and photoluminescence spectroscopy of θ -Al2O3 nanowires for promising fast optical sensor applications. *Dalton transactions*, **43**, 17034–17043.

[10] MUSIć S.; FILIPOVIć-VINCEKOVIć, N.; SEKOVANIć, L. 2011. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Brazilian journal of chemical engineering*.
 28, 89-94.

45

[11] SHIRAI, T.; ISHIZAKI, C., FUJI, M. 2011. Effects of manufacturing process on the states of coordinatively unsatured site (SUS) of alumina powder surfaces. *The Azo journal of materials online*. **13**, 85-92.

[12] VUURMAN, Michael A.; HARDCASTLE, Franklin D.; WACHS, Israel E. 1993 Characterization of CrO₃/Al₂O₃ catalysts under ambient conditions: Influence of coverage and calcination temperature. *Journal of molecular catalysis*. **84**, 193-205.

[13] RASTORGUEV A.; BARONSKIY M.; ZHUZHGOV A. KOSTYUKOV, O. y SNYTHIKOV, V. 2015. Local structure of low-temperature γ -Al₂O₃ phases as determined by the luminescence of Cr³⁺ and Fe³⁺. *RSC Advances*, **5**, 5686-5694.

[14] PATRA A.; TALLAMAN R.E.; WEINSTEINS B.A. 2005. Effect of crystal structure and dopant concentration on the luminescence of Cr³⁺ in Al₂O₃ nanocrystals. *Optical Materials.* **27**, 1396-1401.

6. Anexo

6.1 Lista de acrónimos

- A: Absorbancia
- D: Dopante
- d: Distancia entre los planos atómicos de la red cristalina
- DRX: Difracción de rayos X.
- **DSC:** Differential scanning calorimetry
- I: Intensidad
- IR: Infrarrojo
- k: Número de ondas
- M: Metal
- MT: Metales de transición
- sol: Disolución precursora
- TEOS: Tetraetil ortosilicato
- **TG:** Termogravimetría
- TR: Tierras raras
- λ : Longitud de onda

6.2 Lista de vocabulario

Apantallamiento electrónico: efecto producido por los electrones que están en niveles más externos sobre los electrones responsables de las propiedades ópticas, 3d y 4f en MT y TR, respectivamente.

Bulk: sólido macroscópico.

Calcinación: proceso que consiste en calentar una sustancia a temperatura elevada, para distintos fines tales como provocar la descomposición térmica de alguno de sus componentes o producir un cambio de estado en su constitución física o química.

Campo cristalino: campo electrostático producido por los iones de una red cristalina, denominados ligandos, que se encuentran ligados al ion ópticamente activo introducido como dopante o impureza.

Diagrama de Dieke: diagrama que representa los distintos niveles de energía de los iones lantánidos trivalentes en LaCl₃ [5]. Cada nivel energético viene descrito por una combinación de valores L, S y J (²⁵⁺¹L_J), que representan el momento angular, el momento de espín y el momento total, respectivamente. La anchura de cada nivel indica la magnitud del campo cristalino.

Diagrama de Tanabe-Sugano: diagrama que muestra los niveles de energía de los estados excitados de los iones trivalentes de los MT, respecto al estado fundamental, en función del campo cristalino [5].

Dopante: ion introducido en forma de impureza en un material de forma que modifica las propiedades de éste.

Ecuación de Scherrer: ecuación que relaciona la anchura de un pico de DRX, *Bc*, con el tamaño de partícula de un nanomaterial, *L*: $Bc = \frac{k\lambda}{Lcos\theta}$ donde *k* es una constante (*k*~1), λ es la longitud de onda de los rayos X y θ es el ángulo de difracción.

Efecto Raman: fenómeno de dispersión de luz por un material, en el cual parte de la energía de los fotones incidentes se usa para excitar vibraciones de dicho material [1]. Ocurre a frecuencias ligeramente modificadas, $k_0 \pm k_r$, donde k_0 es el número de onda de la radiación incidente y k_r son los números de onda de las vibraciones Raman-activas.

Espectroscopia: estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia en función de la longitud de onda, λ . Se basa en la absorción o emisión de radiación por un material, a determinadas longitudes de onda, que se debe a transiciones entre distintos niveles.

Estructura o fase amorfa: estructura compuesta por partículas que carecen de estructura ordenada y de formas bien definidas.

Estructura o fase cristalina: estructura compuesta por partículas situadas de manera regular y ordenada periódicamente formando redes cristalinas.

Fluorímetro: dispositivo de laboratorio utilizado para medir propiedades ópticas de materiales, en concreto espectros de emisión, excitación y tiempo de vida. Sus componentes fundamentales son fuentes de luz (lámpara o láser), monocromadores y sistema de detección (fotomultiplicador o cámara CCD).

Hipertermia: procedimiento terapéutico basado en la elevación de la temperatura de una región del cuerpo, afectada por un proceso maligno, con el fin de eliminar dicho proceso [2].

Longitud de onda: magnitud que caracteriza la radiación electromagnética, y que representa la distancia real que recorre una onda en un determinado intervalo de tiempo.

Luminiscencia: capacidad de un material de emitir luz.

Método sol-gel: método de síntesis química que consiste en dos pasos fundamentales. En una primera etapa se forma la disolución precursora o "sol", en la segunda parte se forma el gel. La disolución, una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un medio líquido, está compuesta por un disolvente, por el material precursor de la matriz y por el dopante que se quiere introducir. En una primera etapa del proceso se produce una reacción de hidrólisis en la que los radicales (R) del precursor M-(OR)_n, son substituidos por grupos –OH, en este proceso se produce la introducción del dopante, este sustituye cierto porcentaje de los átomos metálicos del precursor. En la segunda etapa se aplica calor de manera que las moléculas resultantes (M (OH)) n forman una red porosa tridimensional o "gel" de enlaces M-O-M en un medio líquido [1].

Monocromador: elemento óptico que se utiliza para descomponer la luz en sus distintas longitudes de onda. Tienen por tanto dos utilidades: descomponer la luz blanca de una lámpara en haces monocromáticos para una excitación selectiva, y analizar la luz emitida o dispersada por cualquier material [5].

Numero de onda: número de ondas por unidad de longitud. Medida reciproca a la longitud de onda: $k=1/\lambda=\nu/c$, donde ν es la frecuencia y c la velocidad de propagación de la onda [1].

Patrón de difracción: diagrama de DRX utilizado para caracterización estructural, bien caracterizado y organizado en bases de datos, que sirven como guía para contrastar con los diagramas de DRX de una muestra a analizar. Estos documentos se almacenan con un código numérico único (PDF-XX-XXXX).

Precursor: En la síntesis de nanopartículas dopadas, desarrollada por el método sol-gel, se denomina al material de partida que va a ser transformado en la red cristalina que va a contener al dopante.