

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE REFLECTANCIA, EMISIÓN EN EL  
VISIBLE E INFRARROJO Y RESUELTA EN EL TIEMPO DE  
NANOPARTÍCULAS DE  $NaYF_4: Yb^{3+}, Er^{3+}$  Y  $NaYF_4: Yb^{3+}, Tm^{3+}$

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN FÍSICA

ELABORADO POR:

EDGAR MANUEL PONCE URQUÍA

ASESOR:

DR. HÉCTOR RAÚL LORO RAMÍREZ

LIMA-PERÚ

2018

## *DEDICATORIA*

Dicen que lo importante no sólo es llegar a nuestro destino, sino también el camino que debemos recorrer para lograrlo. Por eso, mi Tesis esta dedicado a todos aquellos que me han acompañado durante este trabajo realizado y, de un modo u otro, han influido en el resultado, a mis padres.

# Agradecimientos

En estas líneas pretendo expresar mi agradecimiento a todas las personas que a lo largo de estos meses me han brindado su apoyo y ayuda en la elaboración de esta tesis.

En primer lugar, al Dr. Hector Loro Ramírez por ofrecerme la oportunidad de desarrollar este proyecto en su laboratorio de Fotónica, por su infinita paciencia, apoyo y comprensión. A la Dra. Izaguirre por brindarme su apoyo con algunos de sus instrumentos y por mantener unidos a todos los integrantes del laboratorio .

Al programa de Maestría y Doctorado en Física y a convenios No 167 - 168 FONDECYT-UNI por los equipos y muestras recibidas.

A mis compañeros del laboratorio de Fotónica que siempre han estado ahí para tenderme una mano cuando la he necesitado: Ruben Puga, David Puma, Ronald Palomino y Pedro Lazo . Gracias por los buenos momentos vividos.

A los técnicos del Laboratorio de Recuperación, Mantenimiento y Fabricación de equipos por ayudarme en elaborar instrumentos adecuados para la toma de mis mediciones experimentales: José Farfán López y a Efraín Escalante Catari

En el plano personal, agradecer a toda mi familia , sobre todo a mis padres Manuel Ponce y Alicia Urquía por estar ahí cada día, ser mi apoyo incondicional, por creer en mí siempre. Su apoyo durante toda mi formación ha sido fundamental para llegar hasta aquí. Agradecer también a mi señorita enamorada Geraldine por estar pendiente de mí a cada momento y saber sacarme la sonrisa, incluso en los momentos más difíciles.

A mis amigas y amigos, sobre todo a mi promoción del colegio Javier Marreros, Guillermo Baldeon, Anthony García y Karen Carrillo. Ellos son mi momento de desconexión favorito.

A todos ellos... MUCHAS GRACIAS!

# Justificación

En los últimos años se ha vuelto indispensable encontrar nuevos materiales con propiedades ópticas tales que permitan la generación de emisión de luz. Una posible gran opción es usar cristales como  $NaYF_4$  dopados con tierras raras, que permitan construir componentes ópticos integrados (láseres y amplificadores) relacionando las propiedades de los cristales con las elevadas y eficientes propiedades ópticas de las tierras raras.

Utilizando los iones  $Er^{3+}$  y  $Tm^{3+}$ , ha sido posible generar una amplia gamma de marcadores biológicos incluyendo emisiones en el infrarrojo cercano entre 750 a 1750 nm aproximadamente. Esto hace que sea necesario el estudio profundo de sus propiedades ópticas de estas nanopartículas de mucho interés en el campo de las Ciencias de la Salud.

La matriz  $NaYF_4$  dopados con iones de tierras raras, esta originando una evolución de otros tipos de aparatos ópticos de utilidad en el campo de la Biología y en las Ciencias de la Salud. La gran utilidad que ofrecen estos materiales es transformar eficientemente la luz infrarroja en luz visible, dando lugar a nanocristales luminiscentes, puesto que los tejidos vivos presentan cierta transparencia en el infrarrojo, por lo que, las investigaciones se están orientando a utilizar nanocristales activadores en el infrarrojo como marcadores luminiscentes que faciliten la localización de células cancerígenas en el interior de los órganos de seres vivos.

# Resumen

Nanopartículas de  $NaYF_4$  dopadas con los iones de  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  y  $Tm^{3+}$  se caracterizaron ópticamente y estructuralmente a través de diversas técnicas espectroscópicas. Se ha obtenido como resultado los espectros de reflectancia y emisión asignados a las transiciones observadas así como la estimación del tiempo de vida media. Se ha estudiado el fenómeno de upconversion, la cual a través de la excitación con fotones de baja energía (láser de 980 nm) genera emisión de fotones de mayor energía (en el visible).

Se reportan resultados espectroscópicos que incluyen técnicas de reflectancia y emisión en el infrarrojo medidas hechas en una cámara hiperespectral para obtener longitudes de onda en el infrarrojo, las cuales se han hecho por primera vez en el laboratorio de Fotónica una cámara hiperespectral para las medidas ópticas en el infrarrojo.

# Abstract

The nanoparticles doped with the lanthanide ions were characterized optically and structurally through various spectroscopic techniques. The absorption, emission spectra assigned to the observed transitions were obtained as a result. The phenomenon of upconversion has been studied, which through excitation with low energy phonons (980 nm laser) generates higher energy photons emission (in the visible).

The analysis of the spectroscopic properties of absorption and emission in the infrared of the luminescent nanoparticles is sought by means of the technique called image spectroscopy. This consists of the simultaneous measurement of the optical components of the spectrum of the phenomenon of light-matter interaction that is being considered at each moment (absorption, reflection, relaxation, etc.) and the spatial location of it.

# Prólogo

Los compuestos inorgánicos de iones de tierras raras tienen potenciales aplicaciones y un alto desempeño en imágenes óptica, optoelectrónica, marcadores biológicos, entre otros, debido a las propiedades únicas que dan sus configuraciones  $4f$ . Dentro de ellos, los materiales dopados con iones de tierras raras son de los materiales fluorescentes más importantes. El interés en ellos radica en su capacidad de absorber y convertir excitaciones de baja energía con longitud de onda en el infrarrojo cercano en emisiones de alta energía con longitudes más cortas. Esta característica única los hace mucho más ventajosos que los colorantes orgánicos o los quantum dots en aplicaciones biológicas, debido a la mayor penetración del haz incidente en el tejido, baja autofluorescencia, mejora en la resistencia al fotoblanqueo y baja citotoxicidad [1]. Es por esto que la síntesis de materiales dopados con iones de tierras raras para upconversion con propiedades luminiscentes superiores se ha convertido recientemente en un foco de interés. Dentro de estos materiales, el  $NaYF_4$  ha demostrado ser la matriz más efectiva para el proceso de upconversion de iones de tierras raras que reemplazan al  $Y^{3+}$ , debido a su baja energía vibracional y su alto índice de refracción [2] por lo que en la literatura científica se registra un estudio intensivo de este material. Actualmente es posible sintetizar partículas de  $NaYF_4$  dopados con  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  y  $Tm^{3+}$ , por varias técnicas, entre ellas la técnica solvothermal [3]. Esta técnica permite obtener partículas altamente eficientes y su estudio e implementación permite abrir nuevos horizontes dentro del campo de las imágenes fluorescentes. Asimismo se pone especial énfasis en registrar e iniciar el estudio del fenómeno del upconversion. Para esto se usa un diodo láser de 980 nm y 400 mW de potencia, focalizado con una lente de 50 mm de distancia focal para obtener propiedades espectroscópicas de absorción y emisión en el visible e infrarrojo para cada material con diferentes tratamientos térmicos como el  $NaYF_4:Yb^{3+},Er^{3+}$  y para cada material  $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$  dopados con diferentes concentraciones del ion  $Tm^{3+}$ .

# Objetivos

- Evaluación de las propiedades espectroscópicas de las nanopartículas  $NaYF_4:Yb^{3+},Er^{3+}$ , que aborda la reflectancia así como generar emisiones en el infrarrojo y en el visible a través de procesos up-conversion, y el análisis de su dependencia con el tratamiento térmico de cada muestra.
- Evaluación de las propiedades espectroscópicas de las nanopartículas  $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$  y el análisis de su dependencia con la concentración del tulio en cada muestra, con el fin de optimizar dichas propiedades.
- Evaluación y análisis de los tiempos de vida de luminiscencia para cada nivel de emisión en el visible de las muestras  $NaYF_4:Yb^{3+},Er^{3+}$  y  $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$ .

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>II</b>
<b>Justificación</b>	<b>III</b>
<b>Resumen</b>	<b>IV</b>
<b>Abstract</b>	<b>V</b>
<b>Prólogo</b>	<b>VI</b>
<b>Objetivos</b>	<b>VII</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>XI</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>XVI</b>
<b>1. FUNDAMENTO TEÓRICO</b>	<b>1</b>
1.1. Lantánidos Trivalentes . . . . .	1
1.2. Iones de Tierras Raras . . . . .	2
1.2.1. Características de los iones . . . . .	2
1.2.2. Configuración Electrónica . . . . .	2
1.2.3. Diagrama de Dieke . . . . .	7
1.3. Luminiscencia . . . . .	9
1.3.1. Tipos de Luminiscencia . . . . .	9
1.3.2. Absorción y emisión de energía de los centros activadores . . . . .	12
1.3.3. Clasificación de luminiscencia por la excitación-emisión . . . . .	14

1.3.4.	Nanopartículas para Up-conversion . . . . .	15
1.3.4.1.	Procesos de Up-conversion . . . . .	15
1.3.5.	Aplicaciones de Luminiscencia . . . . .	19
1.3.6.	Aplicaciones de las nanopartículas Up-conversion . . . . .	21
1.3.6.1.	Aplicaciones biológicas . . . . .	21
1.3.6.2.	Celdas solares eficientes . . . . .	21
1.3.6.3.	Tintas de impresión de seguridad . . . . .	21
1.4.	Nanopartículas de Up-conversion . . . . .	22
1.4.1.	Nanopartículas $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ . . . . .	22
1.4.2.	Nanopartículas $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ . . . . .	24
<b>2.</b>	<b>TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	<b>26</b>
2.1.	Introducción . . . . .	26
2.2.	Reflectividad . . . . .	27
2.3.	Fotoluminiscencia . . . . .	29
2.3.1.	Medición de la Fotoluminiscencia . . . . .	29
2.3.2.	Espectroscopía Resuelta en el Tiempo . . . . .	31
2.4.	Imagen Hiperespectral . . . . .	34
2.4.1.	Firma espectral . . . . .	36
2.4.2.	Cubo hiperespectral . . . . .	37
2.4.3.	Algoritmo de procesado espectral . . . . .	38
2.5.	Equipos Usados . . . . .	42
2.5.1.	Espectroscopía de Emisión en el Visible . . . . .	42
2.5.1.1.	Espectrofotómetro: Science-Surplus . . . . .	42
2.5.2.	Espectroscopía Resuelta en el Tiempo . . . . .	46
2.5.2.1.	Monocromador: Heath Monochromator . . . . .	46
2.5.2.2.	Detector: InGaAs DET10D . . . . .	48
2.5.3.	Espectroscopía de Emisión en el Infrarrojo y Espectroscopía de Reflectancia en el Infrarrojo . . . . .	50
2.5.3.1.	Cámara Hiperespectral Pika NIR-320 . . . . .	50

<b>3. RESULTADOS OBTENIDOS</b>	<b>54</b>
3.1. Introducción . . . . .	54
3.2. Nanopartículas $NaYF_4:Er^{3+};Yb^{3+}$ . . . . .	55
3.2.1. Espectro de Reflectancia . . . . .	55
3.2.2. Espectro de Emisión . . . . .	56
3.2.2.1. Espectro de Emisión en el visible . . . . .	56
3.2.2.2. Espectro de Emisión en el infrarojo . . . . .	60
3.2.3. Tiempo de Vida Media . . . . .	62
3.3. Nanopartículas $NaYF_4:Yb^{3+};Tm^{3+}$ . . . . .	67
3.3.1. Espectro de Reflectancia . . . . .	67
3.3.2. Espectro de Emisión . . . . .	68
3.3.2.1. Espectro de Emisión en el Visible . . . . .	68
3.3.2.2. Espectro de Emisión en el Infrarojo . . . . .	72
3.3.3. Tiempo de Vida Media . . . . .	75
<b>4. CONCLUSIONES</b>	<b>79</b>
<b>5. RECOMENDACIONES</b>	<b>81</b>
<b>REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>82</b>

# Índice de figuras

1.1.	Parte radial de la función de onda en función asociada a los orbitales atómicos $4f$ , $5s$ y $6s$ del ion $Gd^{3+}$ [8]. . . . .	4
1.2.	Diferentes contribuciones a la energía de los niveles de los lantánidos. Interacción de Coulomb o Electroestática, Interacción espín-órbita y Campo cristalino [8]. . . . .	5
1.3.	Diagrama de nivel de energía para los iones lantánidos trivalentes en la matriz cloruro de lantano ( $LaCl_3$ ).[12] . . . . .	8
1.4.	Representación del efecto de luminiscencia.[13] . . . . .	11
1.5.	A) Red cristalina con sensibilizadores y activadores. B) Retorno radiativo del estado excitado $A_1^*$ al estado fundamental. C) Retorno no radiativo del estado excitado $A_1^*$ al estado fundamental A. D) Transferencia de energía del sensibilizador al activador [13].	14
1.6.	Esquema de energía general relacionada al proceso de absorción del estado excitado (AEE) [13]. . . . .	16
1.7.	Diversos tipos de procesos de transferencia de energía (TE) [13]. . . . .	18
1.8.	Esquema de energía general relacionado con el proceso avalancha de fotones (AF)[13]	19
1.9.	Niveles de energía involucrados en el proceso de up-conversion de los iones $Er^{3+}$ e $Yb^{3+}$ [14]. . . . .	23
1.10.	Diagrama de niveles del sistema $Yb^{3+}$ y $Tm^{3+}$ indicando los procesos de transferencia de energía entre ambos iones [24]. . . . .	25
2.1.	Montaje experimental utilizado para los experimentos de fotoluminiscencia [15] . . .	27
2.2.	(a) Un arreglo experimental utilizado para medir espectros de reflectividad directa. (b) Un dibujo esquemático de una esfera integradora para medir espectros de reflectividad difusa. [15] . . . . .	28

2.3.	Diagrama de montaje experimental utilizado para los experimentos de fotoluminiscencia.	30
2.4.	(a) Medida experimental de la intensidad a una longitud de onda específica bajo la excitación pulsada. (b) ajuste matemático de una función de decaimiento. . . . .	33
2.5.	Montajes experimentales utilizados bajo excitación pulsada para obtener las medidas de vidas medias. [...] . . . . .	34
2.6.	Imagen banda única (izquierda), multiespectral (centro), hiperespectral (derecha) [16]. .	35
2.7.	Comparación entre imágenes multiespectrales e hiperespectrales [16]. . . . .	36
2.8.	Cubo hiperespectral [16]. . . . .	37
2.9.	Representación de la firma espectral de un pixel de una imagen hiperespectral [16]. . .	39
2.10.	Diagrama Experimental de la toma del espectro de reflectancia para las nanopartículas $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ y $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ . . . . .	40
2.11.	Diagrama Experimental de la toma del espectro de emisión en el infrarrojo para las nanopartículas $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ y $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ . . . . .	41
2.12.	Montaje Experimental para la toma de espectros de emisión en el visible para las nanopartículas $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ y $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ . Fuente: Elaboración hecha en la UNI. . . . .	42
2.13.	Especificaciones externas del Espectrofotómetro Cience-Surplus. . . . .	43
2.14.	Características internas del Espectrofotómetro Science-Surplus. . . . .	44
2.15.	software de Science-Surplus. . . . .	45
2.16.	Montaje Experimental para la toma del tiempo de vida de emisión para las nanopartículas $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ y $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ . Fuente: Elaboración hecha en la UNI. . . . .	46
2.17.	Características internas del Monocromador HEath [43]. . . . .	47
2.18.	Montaje Experimental. IZQUIERDA: Espectro de emisión en el infrarrojo para las nanopartículas $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ y $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ . DERECHA: Espectro de reflectancia en el infrarrojo para las nanopartículas $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ y $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ . CENTRO: Sistema de imagen hiperespectral experimental. Fuente: Elaboración hecha en la UNI. . . . .	50
2.19.	ARRIBA: Cámara de Imagen Hiperespectral Pika NIR-320. ABAJO: Sistema de imagen hiperespectral [20]. . . . .	51

2.20. Software SpectrononPro [20] . . . . .	53
3.1. Espectros de reflectancia en el infrarrojo entre el rango de 900 - 1650 nm de las nanopartículas $NaYF_4:Yb^{3+};Er^{3+}$ para $100^{\circ}C$ y $500^{\circ}C$ de tratamiento térmico. En la Figura destacan las transiciones $Yb^{3+}: ^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ (980 nm) y $Er^{3+}: ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (1500 nm). . . . .	55
3.2. Espectros de emisión entre el rango 500 nm y 700 nm de nanopartículas $NaYF_4:Er^{3+},Yb^{3+}$ para diferentes tratamientos térmicos. . . . .	57
3.3. Espectros de emisión de $NaYF_4:Er^{3+},Yb^{3+}$ para diferentes tratamientos térmicos correspondiente a la transición $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . . . . .	58
3.4. Espectros de emisión de $NaYF_4:Er^{3+},Yb^{3+}$ para diferentes tratamientos térmicos correspondiente a la transición $^2S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . . . . .	58
3.5. Espectros de emisión de $NaYF_4:Er^{3+},Yb^{3+}$ para diferentes tratamientos térmicos correspondiente a la transición $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . . . . .	59
3.6. Espectros de emisión en el infrarrojo entre la región de 800 nm y 1650 nm obtenidos para el $NaYF_4:Er^{3+};Yb^{3+}$ con diferentes tratamientos térmicos bajo excitación de 980 nm. . . . .	61
3.7. Curvas de decaimiento de emisión para el ion $Er^{3+}$ en la transición $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de las muestras $NaYF_4: Yb^{3+}, Er^{3+}$ con diferentes tratamientos térmicos con una excitación de $\lambda_{ex} = 980$ nm. ARRIBA: El tiempo de vida determinado del 1 <sup>er</sup> T.T tratamiento térmico es de 225 us. ABAJO: El tiempo de vida determinado del 2 <sup>do</sup> T.T tratamiento térmico es de 262 us. . . . .	63
3.8. Curvas de decaimiento de emisión para el ion $Er^{3+}$ en la transición $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ de las muestras $NaYF_4: Yb^{3+}, Er^{3+}$ con diferentes tratamientos térmicos con una excitación de $\lambda_{ex} = 980$ nm. ARRIBA: El tiempo de vida determinado del 1 <sup>er</sup> T.T tratamiento térmico es de 250 us. ABAJO: El tiempo de vida determinado del 2 <sup>do</sup> T.T tratamiento térmico es de 308 us . . . . .	64

3.9. Curvas de decaimiento de emisión para el ion $Er^{3+}$ en la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de las muestras $NaYF_4: Yb^{3+}, Er^{3+}$ con diferentes tratamientos térmicos con una excitación de $\lambda_{ex} = 980$ nm. ARRIBA: El tiempo de vida determinado del 1 <sup>er</sup> T.T tratamiento térmico es de 256 us. ABAJO: El tiempo de vida determinado del 2 <sup>do</sup> T.T tratamiento térmico es de 908 us . . . . .	65
3.10. Espectros de reflectancia en el infrarrojo entre el rango 900 nm y 1650 nm de las nanopartículas $NaYF_4: Yb^{3+}; Tm^{3+}$ con concentraciones 0.5 %, 1.5 % y 2.0 % de iones $Tm^{3+}$ . Los espectros se normalizan en la intensidad del $Yb^{3+}$ de transición ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ alrededor de 980 nm y $Er^{3+}$ de transición ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ alrededor de 1213 nm.	67
3.11. Espectros de emisión en el visible entre el rango 400 nm y 700 nm de nanopartículas $NaYF_4: Yb^{3+}; Tm^{3+}$ para diferentes concentraciones del $Tm^{3+}$ bajo excitación de 980 nm. . . . .	69
3.12. Espectros de emisión de $NaYF_4: Yb^{3+}, Tm^{3+}$ para diferentes concentraciones del $Tm^{3+}$ correspondiente a la transición ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ . . . . .	70
3.13. Espectros de emisión de $NaYF_4: Yb^{3+}, Tm^{3+}$ para diferentes concentraciones del $Tm^{3+}$ correspondiente a la transición ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ . . . . .	70
3.14. Espectros de emisión de $NaYF_4: Yb^{3+}, Tm^{3+}$ para diferentes concentraciones del $Tm^{3+}$ correspondiente a la transición ${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_6$ . . . . .	71
3.15. Espectros de emisión en el infrarrojo entre la región 900 nm y 1650 nm obtenidos para el $NaYF_4: Yb^{3+}; Tm^{3+}$ con diferentes concentraciones de 0.5 %, 1.5 % y 2 % de $Tm^{3+}$ bajo excitación de 980 nm. . . . .	73
3.16. Espectros de emisión de $NaYF_4: Yb^{3+}, Tm^{3+}$ para diferentes concentraciones del $Tm^{3+}$ correspondiente a la transición ${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$ . . . . .	73
3.17. Espectros de emisión de $NaYF_4: Yb^{3+}, Tm^{3+}$ para diferentes concentraciones del $Tm^{3+}$ correspondiente a la transición ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ . . . . .	74
3.18. Curva de decaimiento de emisión del ion $Tm^{3+}$ de transición ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ para la concentración de 0,5 % [ $Tm^{3+}$ ] en $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ con una $\lambda_{ex} = 980$ nm. El tiempo de vida media es de 891 us. . . . .	76

3.19. Curva de decaimiento de emisión del ion $Tm^{3+}$ de transición $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ para la concentración de 1,5% [ $Tm^{3+}$ ] en $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ con una $\lambda_{ex} = 980$ nm. El tiempo de vida media es de 493 <i>us.</i> . . . . .	76
3.20. Curva de decaimiento de emisión del ion $Tm^{3+}$ de transición $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ para la concentración de 2% [ $Tm^{3+}$ ] en $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ con una $\lambda_{ex} = 980$ nm. El tiempo de vida media es de 402 <i>us.</i> . . . . .	77

# Índice de tablas

1.1. Elementos del grupo de los lantánidos y la configuración electrónica del átomo. . . . .	3
1.2. Clasificación de las ondas del espectro electromagnético. . . . .	10
1.3. Tipos de luminiscencia en función de la fuente de excitación. . . . .	12
1.4. Aplicaciones de los materiales luminiscentes. . . . .	20
1.5. Funciones de los materiales luminiscentes. . . . .	20
2.1. Especificaciones eléctricas [18]. . . . .	49
2.2. Especificación General [18]. . . . .	49
2.3. Especificaciones de la Cámara de Imagen Hiperespectral Pika NIR-320 [20]. . . . .	52
3.1. Transiciones, Posición y Energía de cada pico de absorción. Los resultados referenciales son obtenidos de la bibliografía [40]. . . . .	56
3.2. Transiciones, Posición y Energía de cada pico de emisión. Los resultados referenciales son obtenidos de la bibliografía [40] . . . . .	59
3.3. Transiciones, Posición y Energía de cada pico de emisión. Los resultados referenciales son obtenidos de la bibliografía [40] . . . . .	61
3.4. Tiempo de vida de emisión de los niveles $^2H_{11/2}$ , $^4S_{3/2}$ y $^4F_{9/2}$ del $Er^{3+}$ en $NaYF_4$ : $Yb^{3+}$ , $Er^{3+}$ de diferentes tratamientos térmicos. . . . .	66
3.5. Transición, Posición y Energía de cada pico de absorción. Los resultados referenciales son obtenidos de la bibliografía [18]. . . . .	68
3.6. Transiciones, Posición y Energía de cada pico de emisión. Los resultados referenciales son obtenidos de la bibliografía [18] . . . . .	71

3.7. Transición, Posición y Energía de cada pico de emisión. Los resultados referenciales son obtenidos de la bibliografía [18]. . . . .	74
3.8. Tiempo de vida de emisión del nivel $^1G_4$ del ion $Tm^{3+}$ en $NaYF_4: Yb^{3+}, Tm^{3+}$ para diferentes concentraciones del $Tm^{3+}$ . . . . .	77

# Capítulo 1

## FUNDAMENTO TEÓRICO

### 1.1. Lantánidos Trivalentes

Los lantánidos trivalentes son elementos químicos de la tabla periódica que tienen números atómicos que abarca desde el 58 del elemento Cerio hasta el 71 del elemento Lutecio. Los elementos lantánidos trivalentes también son llamados como "tierras raras", debido a que hay en nuestro planeta en pequeñas cantidades, por lo que dificulta obtenerlos de manera natural con alto grado de pureza.

Los lantánidos trivalentes se caracterizan en su estructura electrónica, debido a que sus electrones de valencia se encuentran en las últimas capas electrónicas del núcleo como el nivel  $5d$  o del  $4f$ , que a su vez son apantallados por los orbitales  $5s$  y  $5p$ .

Las propiedades únicas de estos elementos lantánidos trivalentes hacen que sean de gran interés para aplicaciones en materiales fotónicas como en la biomedicina y biomarcadores.

Los mecanismos probables que dan como resultado la emisión de fotones en longitudes de onda en el visible como en el infrarrojo, que es provocado por la presencia de los iones lantánidos trivalentes actuando como iones activos en diferentes matrices, los procesos que originan este mecanismo se le conoce como procesos de upconversion [1].

## 1.2. Iones de Tierras Raras

### 1.2.1. Características de los iones

Las tierras raras tienen características importantes únicas que las distinguen de otros iones ópticamente activos, donde emiten y absorben sobre pequeños rangos de longitudes de onda. Las longitudes de onda de las transiciones de emisión y absorción son insensibles al material, los tiempos de vida de los estados meta estables son relativamente grandes y las eficiencias cuánticas tienden a ser altas [2]. Para adquirir información necesaria de las tierras raras es la espectroscopía óptica referente a las transiciones de emisión y absorción.

### 1.2.2. Configuración Electrónica

Los iones lantánidos se forman por ionización de un número de átomos ubicados en la tabla periódica que abarca desde el átomo cerio de número atómico 58, con una configuración electrónica  $[\text{Xe}] 5d^1 4f^1 6s^2$ , al átomo yterbio de número atómico 70, con una configuración electrónica  $[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$  [3].

De la Tabla 1.1 se puede observar, que a medida aumenta el número atómico en el grupo de los lantánidos el orbital  $4f$  se llena progresivamente, teniendo todos estos átomos el orbital  $6s^2$  totalmente llenos [4]. Entonces, los electrones de valencia serán para estos casos los que se encuentran en la capa  $4f$ .

**Tabla 1.1:** Elementos del grupo de los lantánidos y la configuración electrónica del átomo.

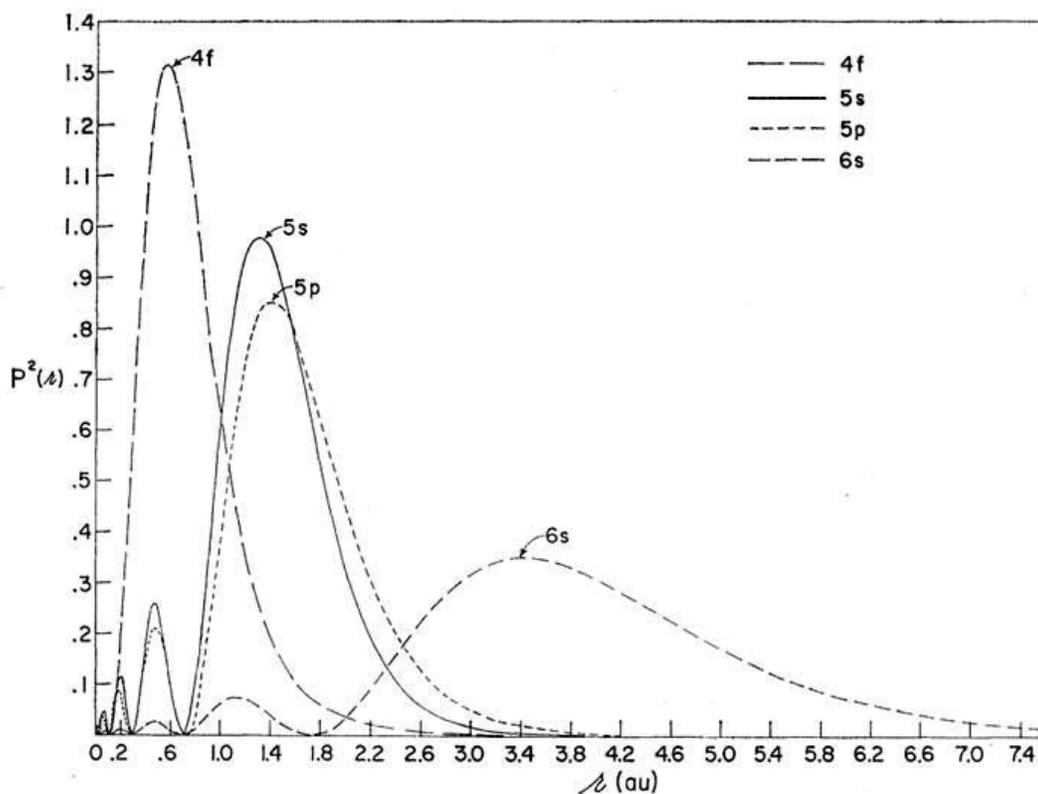
Grupo Lantánidos			
$N^{\circ}$ Atómico	Elemento	Símbolo	Configuración Electrónica
58	Cerio	Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$
59	Praseodimio	Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$
60	Neodimio	Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$
61	Prometio	Pm	$[\text{Xe}]4f^56s^2$
62	Samaria	Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$
63	Europio	Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$
64	Gadolinio	Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$
65	Terbio	Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$
66	Disprosio	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$
67	Holmio	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$
68	Erbio	Er	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$
69	Tulio	Tm	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$
70	Yterbio	Yb	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$
71	Lutecio	Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$

Los iones lantánidos pueden encontrarse en distintos estados de ionización, como ( $Ln^{2+}$ ), ( $Ln^{3+}$ ) o ( $Ln^{4+}$ ). Para esta tesis estudiaremos a los lantánidos trivalentes ( $Ln^{3+}$ ), ya que estos elementos pierden un electrón adicional procedente del nivel  $5d$  o del  $4f$ , con lo cual su configuración electrónica tiene la forma  $[\text{Xe}]4f^n$ , con  $[\text{Xe}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$  y  $n$  aumentando de uno en uno desde el elemento cerio ( $n = 1$ ), hasta el elemento lutecio ( $n = 14$ ).

La característica únicas de los lantánidos trivalentes ( $Ln^{3+}$ ) se relaciona con la distribución espacial de los orbitales  $4f$  alrededor del núcleo atómico en comparación con la del resto de orbitales [5]. En la Figura 1.1 se muestra la parte radial de las funciones de onda asociadas a los

electrones en cada uno de los orbitales del  $Gd^{3+}$  (habría poca variación si se tratase del  $Gd^{3+}$ , en cuyo caso habría que eliminar el efecto de la capa  $6s$ ) obtenidos mediante el formalismo de Hartree-Fock [6]. Podemos apreciar la profundidad que se encuentra la capa  $4f$  en relación a las  $5s$ ,  $5p$  y  $6s$ .

Se observa en la Figura 1.1, que los electrones externos en las capas  $5s^2$ ,  $5p^6$  y en  $6s^2$  originan un apantallamiento de los electrones de valencia de la capa  $4f$  que hacen que, cuando un ion lantánido trivalente se introduce en un sólido, estos electrones no estén fuertemente afectados por los ligandos vecinos. Siendo así, los niveles energéticos de los iones lantánidos en una matriz estarán muy próximos a los del ion libre [7].

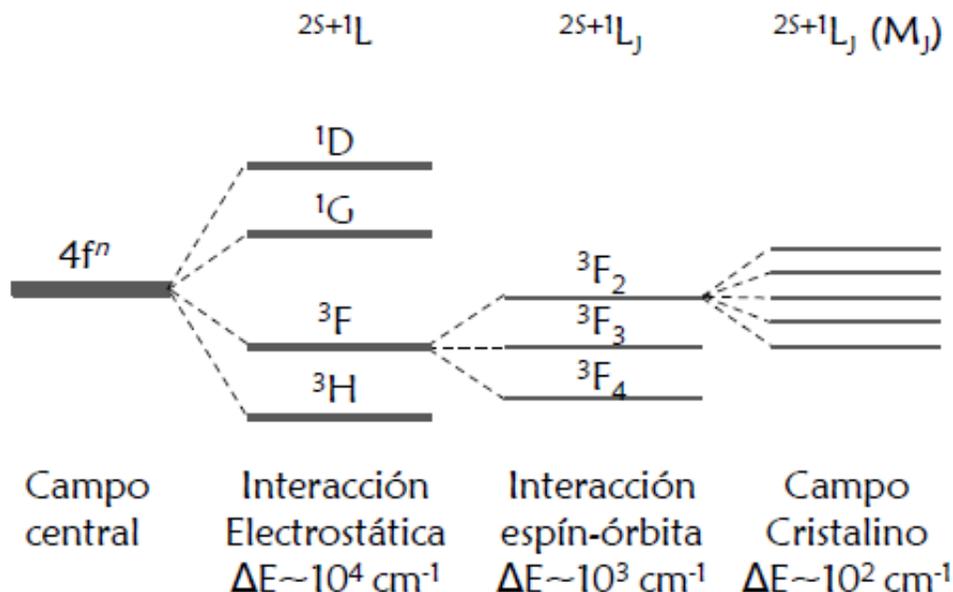


**Figura 1.1:** Parte radial de la función de onda en función asociada a los orbitales atómicos  $4f$ ,  $5s$  y  $6s$  del ion  $Gd^{3+}$  [8].

De la Tabla 1.1, las transiciones electrónicas más probables se generan en los estados  $4f^n$ , por estar estos parcialmente desocupados (aunque también es posible observar las transiciones

más energéticas  $4f \rightarrow 5d$ ). Las energías requeridas para que un electrón pase de una posición energética a otra entre orbitales  $4f$  se encuentran en el rango de energías de la luz visible, por lo que estas transiciones pueden tener lugar tras la absorción o emisión de fotones con estas longitudes de onda, pudiendo en ciertos casos alcanzar el infrarrojo o ultravioleta cercanos [9].

El hecho de que los orbitales  $4f$  se encuentren apantallados se traduce en que las bandas de emisión y absorción asociadas a las mencionadas transiciones presentan anchos de banda muy reducidos y que sus posiciones energéticas apenas se ven afectadas por el medio cristalino [10], en contraste con lo que ocurre en el caso de los metales de transición, también muy utilizados como centros ópticos activos.



**Figura 1.2:** Diferentes contribuciones a la energía de los niveles de los lanfánidos. Interacción de Coulomb o Electrostática, Interacción espín-órbita y Campo cristalino [8].

Para describir la estructura electrónica se va usar el formalismo de la mecánica cuántica. El hamiltoniano  $H$  es el objeto fundamental, ya que una vez conocido es posible resolver la ecuación de Schrodinger y obtener las energías y funciones de onda [11]. Se divide el hamiltoniano en varias partes independientes.

El I) corresponde con la atracción  $H_0$  de los electrones por el núcleo y su energía cinética,

el II) con la interacción de Coulomb entre ellos  $H_{ee}$  y el III) con la interacción spin-orbital  $H_{so}$ . Se puede considerar que estas interacciones son independientes, y por lo tanto, el Hamiltoniano del ion libre se puede separar en una primera aproximación.

$$H_{FI} = H_0 + H_{ee} + H_{so} \quad (1.1)$$

Para los lantánidos la importancia relativa de los tres términos es:

$$H_0 \gg H_{ee}, H_{so} \quad (1.2)$$

- I) El ion puede ser tratado como un átomo de hidrógeno con un núcleo mayor y más electrones, además, como el resto de capas están completas y sólo contribuyen a la energía con una constante vamos a tratar sólo los electrones  $4f^n$ . En esta aproximación todos los electrones tienen la misma energía. Los números cuánticos relevantes de cada electrón son  $n = 4$ ,  $l = 3$ ,  $0 \leq m_l \leq 3$  y  $s = \pm 1/2$ . La degeneración del nivel es  $14(2l+1=7 \text{ orbital por } 2 \text{ del spin})$  [11]. La capa se llena cumpliendo las reglas de Hund y el principio de Pauli: dos electrones no pueden tener los mismos números cuánticos .
- II) La repulsión entre electrones,  $H_{ee}$  que introduce los números cuánticos L y S. Los estados electrónicos se etiquetan según estos números usando la notación  $^{2S+1}L$ , donde  $L=0,1,2,3,\text{etc.}$  se representa por S, P, D, F, etc.,  $L=|L| = \left| \sum l_i \right|$  y  $S=|S| = \left| \sum s_i \right|$ , donde  $l_i$  y  $s_i$  son el momento angular y de spin de cada electrón. Para obtener los valores posibles de L y S se suman los momentos de cada electrón, donde L toma los valores:  $L=l_1+l_2, l_1+l_2-1, \dots, |l_1-l_2|$  [11].
- III) El spin-orbital, que clásicamente se puede interpretar como una interacción electromagnética entre el spin del electrón y el campo magnético producido al orbital alrededor del núcleo, por lo que intervienen el spin S y el momento angular L. Este efecto desdobra los términos anteriores e introduce el número cuántico  $J=L+S$ . Los estados se representan

ahora mediante multipletes  $^{2S+1}L_J$ , con  $J=L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$ . La separación entre los diferentes  $J$  de un multiplete es el orden de 0.1 eV. La degeneración de cada nivel es  $J+1$ . Para el praseodimio, el término  $^3H(S=1, L=5)$  tiene  $J=6,5,4$ . El estado electrónico de un ion aislado de un lantánido se puede describir completamente usando la notación  $^{2S+1}L_J$  [11].

### 1.2.3. Diagrama de Dieke

Desde un punto de vista de las propiedades ópticas, interpretación de los espectros de absorción y luminiscencia de iones lantánido trivalentes ( $Ln^{3+}$ ) en cristales se basa en mediciones espectrales sistemáticas realizadas en una matriz particular, cloruro de lantano ( $LaCl_3$ ). Estos espectros fueron obtenidos por Dieke y colaboradores (1968) y proporcionan un famoso diagrama de nivel de energía, el llamado Diagrama de Dieke, como se muestra en la Figura 1.3. Este diagrama muestra la energía de los estados  $^{2S+1}L_J$  para los iones lantánidos trivalentes ( $Ln^{3+}$ ) en la matriz  $LaCl_3$ .

En esta investigación el ion  $Yb^{3+}$  se usa como sensibilizador, el  $Yb^{3+}$  tiene una banda de absorción ancha de energía a 980 nm y la transfiere a otros iones llamados activadores, los cuales la transforman en luz visible. Este ion  $Yb^{3+}$  sólo tiene un nivel de energía excitado, por lo tanto existe una reducción de las pérdidas no radiantes. Como se observa en la Figura 1.3, el  $Yb^{3+}$  presenta un nivel de estado fundamental  $^2F_{7/2}$  y un nivel de estado excitado  $^2F_{5/2}$ . La diferencia de energía entre estos dos niveles es de  $\sim 10,200 \text{ cm}^{-1}$ .

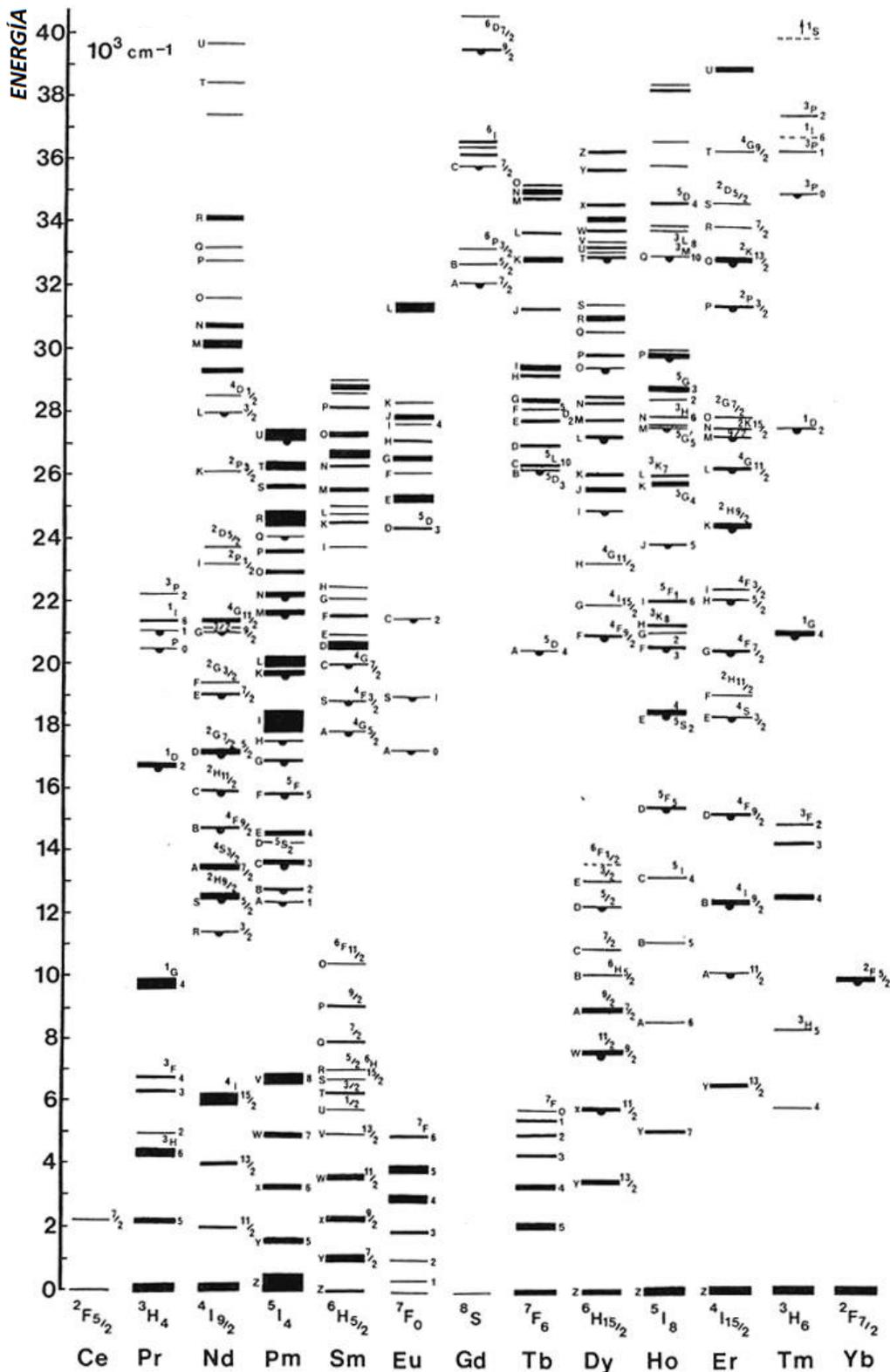


Figura 1.3: Diagrama de nivel de energía para los iones lantánidos trivalentes en la matriz cloruro de lantano ( $\text{LaCl}_3$ ).[12]

## 1.3. Luminiscencia

Sabemos como un sistema atómico de dos niveles cambia al nivel de estado excitado después de que los fotones de frecuencia apropiada son absorbidos. Este sistema atómico puede retornar al nivel de estado fundamental a través de la emisión espontánea de fotones. Este proceso de desactivación se le conoce como luminiscencia. Sin embargo, la absorción de la luz es sólo uno de los muchos mecanismos mediante los cuales un sistema puede ser excitado. Por esta razón, la luminiscencia es la emisión de luz de un sistema que es excitado por alguna forma de energía. En la Tabla 1.3 se muestra los tipos de luminiscencia de acuerdo con el mecanismo de excitación. La fotoluminiscencia se origina después de la excitación con luz (radiación dentro del rango óptico). La luminiscencia también se puede originar bajo excitación con un haz de electrones, a este proceso se llama catodoluminiscencia. Esta técnica se usa de forma convencional para investigar algunas características de especímenes, como trazas de impurezas y defectos reticulares, así como para investigar la distorsión del cristal. La excitación por radiación electromagnética de alta energía como rayos X, rayos  $\alpha$  (núcleos de helio), rayos  $\beta$  (electrones) o rayos  $\gamma$  lleva a un tipo de fotoluminiscencia llamada radioluminiscencia.

### 1.3.1. Tipos de Luminiscencia

Para obtener el fenómeno de luminiscencia, se necesita una fuente de excitación, esta energía está relacionada a la energía electromagnética. La energía asociada con la radiación electromagnética esta definida por la ecuación siguiente:  $E = hv$ , donde E es la energía (en Joules), h es la constante de Plank ( $6.62 \times 10^{-34}$  Js) y  $v$  es la frecuencia (en segundos). La radiación electromagnética se puede considerar como una onda, que es constituida por la combinación alternativas del campo eléctrico y magnético que viaja a través del espacio. Por lo que puede ser clasificada en términos de longitud de onda o frecuencia,  $v = c/\lambda$ , donde v es la frecuencia (en segundos), c es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8$  ms<sup>-1</sup>) y  $\lambda$  es la longitud de onda (en metros) [13]. La clasificación de las ondas del espectro electromagnético se observa en la Tabla 1.2.

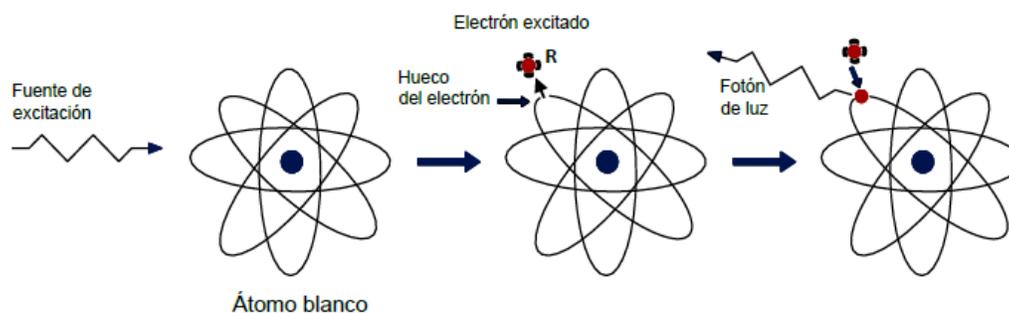
**Tabla 1.2:** Clasificación de las ondas del espectro electromagnético.

Espectros Electromagnéticos			
Banda	$\lambda$ (m)	Frecuencia (Hz)	Energía (J)
Rayos gamma	$< 10 \text{ pm}$	$> 30,0 \text{ EHz}$	$> 20,10^{-15} \text{ J}$
Rayos X	$< 10 \text{ nm}$	$> 30,0 \text{ PHz}$	$> 20,10^{-19} \text{ J}$
Ultravioleta extremo	$< 200 \text{ nm}$	$> 1,5 \text{ PHz}$	$> 993,10^{-21} \text{ J}$
Ultravioleta cercano	$< 380 \text{ nm}$	$> 789 \text{ THz}$	$> 523,10^{-21} \text{ J}$
Luz visible	$< 780 \text{ nm}$	$> 384 \text{ THz}$	$> 255,10^{-21} \text{ J}$
Infrarrojo cercano	$< 2,5 \text{ um}$	$> 120 \text{ THz}$	$> 79,10^{-21} \text{ J}$
Infrarrojo medio	$< 50 \text{ um}$	$> 6,00 \text{ THz}$	$> 4,10^{-21} \text{ J}$
Infrarrojo lejano	$< 1 \text{ nm}$	$> 300 \text{ GHz}$	$> 200,10^{-24} \text{ J}$
Microondas	$< 30 \text{ cm}$	$> 1,00 \text{ GHz}$	$> 2,10^{-24} \text{ J}$
Muy alta Radio	$< 1 \text{ m}$	$> 300 \text{ MHz}$	$> 19,8,10^{-26} \text{ J}$
Alta Radio	$< 10 \text{ m}$	$> 30 \text{ MHz}$	$> 19,8,10^{-26} \text{ J}$
Onda corta	$< 180 \text{ m}$	$> 1,7 \text{ MHz}$	$> 11,22,10^{-28} \text{ J}$
Onda media	$< 650 \text{ m}$	$> 650 \text{ KHz}$	$> 42,9,10^{-29} \text{ J}$
Onda larga	$< 10 \text{ km}$	$> 30 \text{ KHz}$	$> 19,8,10^{-30} \text{ J}$
Muy Baja Radio	$> 10 \text{ km}$	$< 30 \text{ KHz}$	$< 19,8,10^{-30} \text{ J}$

Cuando ciertos materiales absorben varios tipos de energía, una parte de esta energía se emite como luz. Este proceso consta de dos etapas:

- La energía incidente hace que los electrones de los átomos del material absorbente se exciten y salten de las órbitas internas de los átomos a las órbitas exteriores.
- Cuando los electrones regresan de nuevo a su estado original, emiten un fotón de luz.

Durante la primera etapa el electrón pasa del estado fundamental al estado excitado, este proceso se representa por la letra R en la Figura 1.4. Normalmente el electrón se relaja hasta el nivel vibracional más bajo del estado excitado y cede parte de su energía a los alrededores. Esta relajación es llamada como no radiativa. Desde el nivel de vibración más baja del estado excitado, el electrón vuelve al estado fundamental, produciendo un fotón, durante esta etapa se pierde en el proceso de energía, normalmente la fuente de excitación es de mayor energía que la luz emitida.



**Figura 1.4:** Representación del efecto de luminiscencia.[13]

La clasificación de la luminiscencia va depender del intervalo de tiempo. El intervalo de tiempo puede ser corto o largo, si el intervalo de tiempo de vida media es corto (es decir,  $\tau < 10^{-8}$  s), el proceso se le llama fluorescencia, si el intervalo de tiempo de vida media es largo (es decir,  $\tau > 10^{-8}$  s), el proceso se le llama fosforescencia. En ambos casos, la luz producida es casi siempre de menos energía, es decir, de longitud de onda más larga, que la luz incidente.

La luminiscencia no sólo se origina por la interacción de radiación electromagnética con el material, sino que se puede presentar por medio de otras fuentes de excitación, las cuales son capaces de originar luminiscencia, se puede clasificar los fenómenos de luminiscencia por el origen de su energía de excitación.

En la Tabla 1.3 muestra los diferentes tipos de luminiscencia en función de la fuente de excitación. Se tomará el tema con mayor énfasis al proceso llamado Fotoluminiscencia utilizando como mecanismo fuentes de excitación a la luz ultravioleta y la infrarroja cercana.

**Tabla 1.3:** *Tipos de luminiscencia en función de la fuente de excitación.*

Tipo de Luminiscencia	Mecanismo de Excitación
Quimioluminiscencia	Reacciones químicas
Bioluminiscencia	Organismo vivos (reacción de enzimas)
Centelleo	Rayos X
Cátodoluminiscencia	Corriente eléctrica
Radioluminiscencia	Materiales radiactivos (emisiones alfa, beta y gamma)
Fótoluminiscencia	Energía visible, ultravioleta o infrarrojo
Sonoluminiscencia	Ondas de sonidos

### 1.3.2. Absorción y emisión de energía de los centros activadores

Cuando el material luminiscente absorbe energía, una pequeña fracción de esa energía es transformada en radiación electromagnética con diferente longitud de onda. La longitud de onda de la luz emitida es una característica única del material luminiscente y no de la energía que absorbe.

Los materiales cristalinos requieren de una estructura formada por una matriz y de iones activadores y sensibilizadores, que son los que originan la emisión de luz. Estos materiales luminiscentes algunas veces requieren de otros iones dopantes conocidos como iones sensibilizadores, comúnmente estos iones sensibilizadores sólo absorben la energía incidente y se la transfieren a los iones activadores. En la Figura 1.5.A) se puede observar una red cristalina con iones activadores e iones sensibilizadores.

Además de estos dos tipos de iones dopantes; como el ion sensibilizador y el ion activador existen dentro de la red cristalina impurezas conocidos como inhibidores, las cuales puede suprimir el efecto de los activadores.

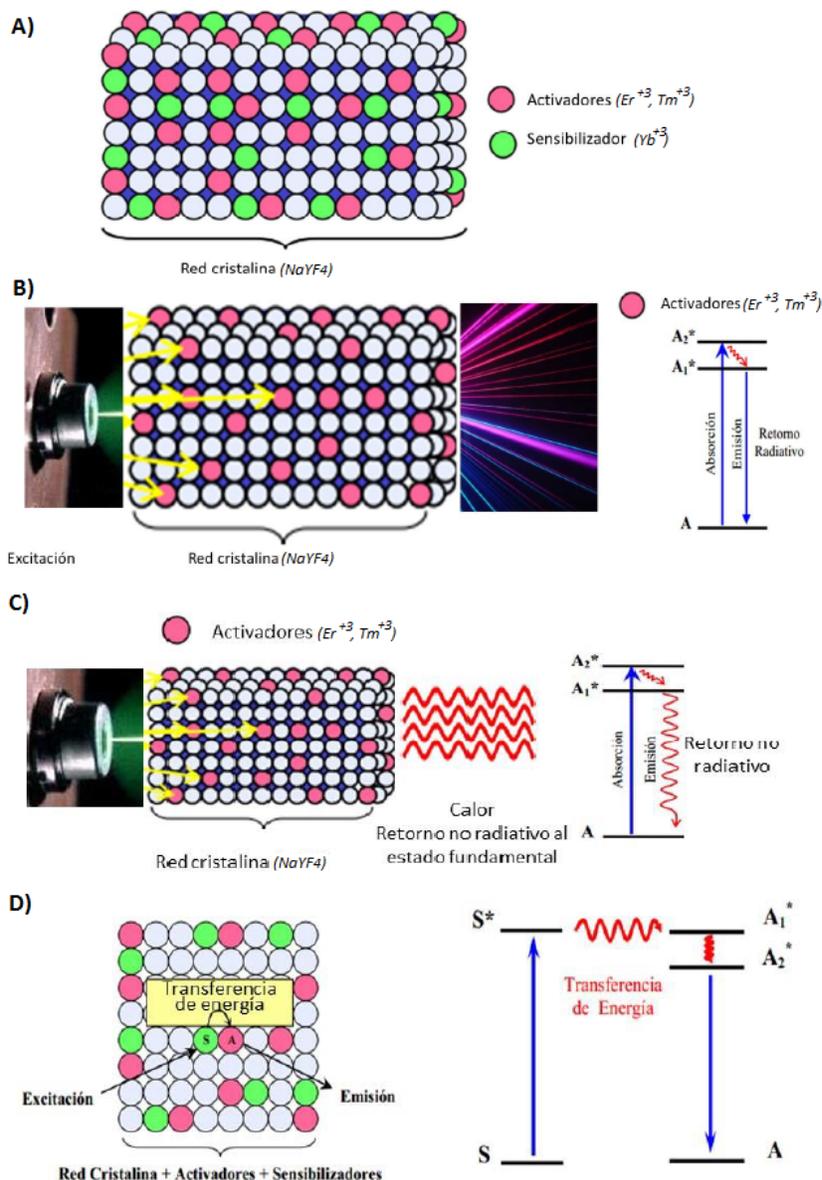
El retorno del nivel estado excitado al nivel de estado fundamental se puede originar de forma radiativo o no radiativo. La energía incidente provoca que los electrones de los iones activadores alcancen un estado excitado  $A_2^*$  después regresen a su estado fundamental A produciendo un fotón, este proceso se puede observar en la Figura 1.5.B).

Las transiciones electrónicas no siempre puede ser de manera radiativa, la energía del estado excitado puede ser transferida a la red cristalina donde se puede disipar como vibraciones fonónicas o calor, por lo tanto existe una reducción de la emisión de luz ( Figura 1.5.C)).

Cuando el material luminiscente tiene en su estructura a un ion sensibilizador este absorbe la energía y se le transfiere al ion activador. Del nivel de estado excitado  $S^*$  del ion sensibilizador le transfiere la energía al nivel  $A_1^*$  en el ion activador existe una transición de forma no radiativa al nivel  $A_2^*$ , finalmente ocurre la transición de forma radiativa del estado  $A^*$  al estado fundamental A (Figura 1.5.D) )

Dependiendo de los iones dopantes (ion sensibilizador y activador) y sus concentraciones dentro de la matriz, la emisión de luz tanto en el espectro visible e infrarrojo son diferentes.

La emisión de luz esta directamente relacionada con los niveles de energía que poseen los elementos lantánidos trivalentes . Los iones sensibilizadores y activadores dentro de la matriz, poseen un estado de oxidación 3+, por lo tanto los niveles de energía estan relacionados con el número de oxidación. Debido a que las capas  $4f$  de los elementos lantánidos trivalentes están semi-llenos, los electrones  $4f$  pueden generar diferentes niveles de energía. Por lo tanto, las transiciones de los electrones  $4f$  pueden generar números espectros de absorción y de emisión. La Figura 1.3 muestra el diagrama de Dieke, que es la representación gráfica de todos los niveles de energía de los iones trivalentes de los lantánidos.



**Figura 1.5:** A) Red cristalina con sensibilizadores y activadores. B) Retorno radiativo del estado excitado  $A_1^*$  al estado fundamental  $A$ . C) Retorno no radiativo del estado excitado  $A_1^*$  al estado fundamental  $A$ . D) Transferencia de energía del sensibilizador al activador [13].

### 1.3.3. Clasificación de luminiscencia por la excitación-emisión

Los materiales luminiscente tienen la propiedad de absorber energía y dar una emisión de luz con características únicas, normalmente la energía absorbida proviene de una fuente de excitación. Cuando las fuentes de excitación son de mayor energía que la luz que emiten los

materiales luminiscente, si esta condición se cumple este proceso de luminiscencia se le conoce como down-conversion. Cuando los materiales luminiscentes dan una emisión de mayor energía que la fuente de excitación, a este proceso se le conoce como up-conversion.

### 1.3.4. Nanopartículas para Up-conversion

Este fenómeno Up-conversion es un proceso de múltiples pasos donde los fotones de energía infrarrojo cercano excita el ion del estado fundamental a un estado intermedio, que necesariamente debe poseer un tiempo de vida largo, y a partir de esto un segundo fotón de energía infrarroja excita de nuevo al ion a un segundo estado excitado de más energía, a partir del cual se genera una emisión de longitud de onda más corta. De esta manera, dependiendo de los iones lantánidos trivalentes ( $Ln^{3+}$ ), una emisión visible se puede lograr mediante la excitación de baja energía infrarroja. Excitar en la región del infrarrojo es de gran ventaja ya que evita la fotodegradación, que causan los fotones de alta energía [13]. Algunos iones de lantánidos trivalentes son capaces de emitir luminiscencia por Up-conversion debido a que poseen la configuración particular de escalera del nivel de energía electrónica. Un segundo requisito es la presencia de bandas de absorción alrededor de 980 nm. El  $Er^{3+}$  y  $Tm^{3+}$  cuentan con esta distribución, estos iones son los activadores más utilizados como emisores de iones y como ion sensibilizador el más utilizado es el  $Yb^{3+}$ .

Las bandas de emisión de las UCN (nanopartículas de up-converion) poseen un movimiento anti-Stokes amplio comparado con la fuente de excitación, lo que permite el uso simultaneo de múltiples sondas de lantánidos para detectar cuantitativamente varios análisis sin interferencias cruzadas. A diferencia de los puntos cuánticos, las nanoparticulas de up-conversion no sufren la destrucción fotoquímica por la exposición a la luz necesaria para estimularlos en fluorescencia (foto-blanqueo), ni por la intermitencia de fluorescencia (parpadeando) y la emisión no es dependiente del tamaño [12].

#### 1.3.4.1. Procesos de Up-conversion

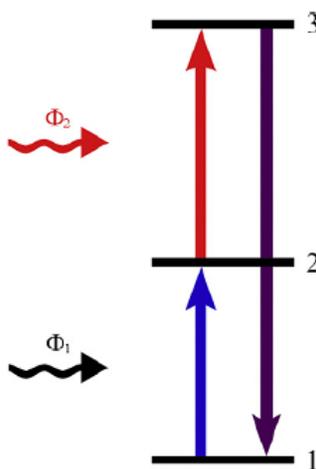
Up-conversion (UC) es un proceso óptico no lineal, de excitación con radiación de baja energía (luz infrarroja) para originar una emisión de alta energía (luz ultravioleta o visible).

En emisión por up-conversion, un fotón de emisión se produce por la absorción de dos o más fotones. Existen tres tipos de mecanismos de Up-conversion que pueden llevar a la absorción de dos o más fotones: absorción del estado excitado (AEE), la transferencia de energía (TE) y la avalancha de fotones (AF).

### A) Absorción del estado excitado (AEE)

También conocida como la absorción de dos fotones secuenciales. La absorción del estado excitado implica la absorción de los fotones a través de un sólo ion, y es el único proceso de UC que se produce en materiales con una baja concentración dopante.

En la Figura 1.6 se muestra el diagrama de la energía de la absorción del estado excitado (AEE), la cual consiste en la absorción sucesiva de dos fotones. El primer fotón hace que un ion desde el nivel de estado fundamental (estado 1) entre a un nivel excitado intermedio de larga vida (estado 2), que se conoce como la absorción del estado fundamental (AEF). Un segundo fotón promueve que el ion pase del nivel de estado excitado 2 a un nivel de estado excitado superior (estado 3), que finalmente el electrón del ion regresa a su estado fundamental produciéndose una emisión por up-conversion.



**Figura 1.6:** Esquema de energía general relacionada al proceso de absorción del estado excitado (AEE)

[13].

**B) Transferencia de energía (TE)**

El proceso de transferencia de energía implica una absorción secuencial de dos fotones que transfieren energía a partir de un ion excitado (ion sensibilizador) a otros iones vecinos (ion activador) donde se observa en materiales con altas concentraciones de iones de dopante. Existen diferentes tipos de mecanismo de transferencia de energía como el de Absorción de estado excitado (AEE), la transferencia de energía sucesiva (TES), la relajación transversal (RT), la sensibilización cooperativa (SC) y la luminiscencia cooperativa (LC) [12].

- Absorción del estado excitado (AEE):

La energía es transferida de los iones sensibilizadores a un estado excitado de los iones activadores a un estado 2. Después el ion activador es promovido a un estado excitado 3 mediante un absorción del estado excitado.

- Transferencia de energía sucesiva (TES):

El ion activador en el estado 1 es promovido a un estado 2 por transferencia de energía. Seguido, un ion activador es promovido otra vez a un estado 3 vía una segunda transferencia de energía. Solo los iones sensibilizadores pueden absorber la energía incidente.

- Relajación transversal (RT):

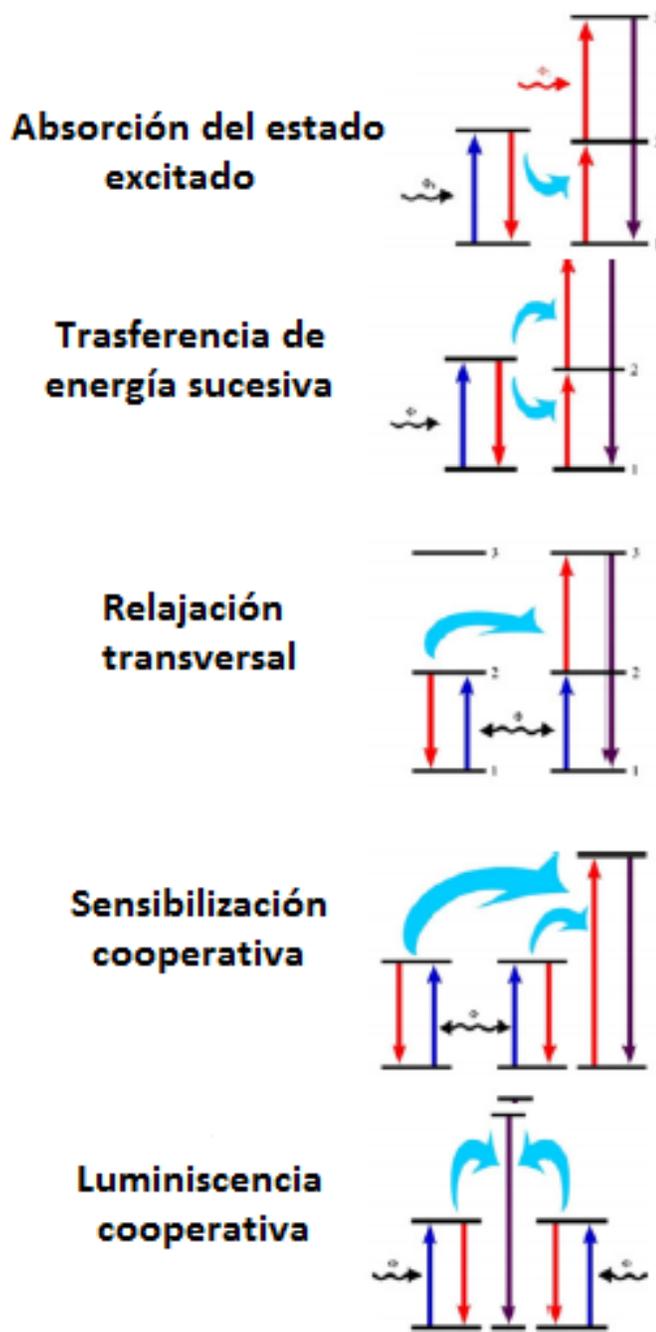
El ión sensibilizador y el activador son iones iguales. Los fotones de la luz incidente es absorbido por ambos iones, promoviendo esos iones a un estado 2. Un transferencia de energía promueve a el ion activador a un estado 3 mientras que los iones sensibilizadores van un estado de energía más bajo.

- Sensibilización Cooperativa (SC):

La energía acumulada de los iones sensibilizadores es sus respectivos estados excitados es transferida a un solo ion activador, promoviendo al ion activador a un estado excitado más alto.

- Luminiscencia cooperativa (LC):

Las emisiones comprenden un proceso simple de un fotón proveniente de dos iones excitados que interactúan, los cuales actúan como iones sensibilizadores y iones activadores.

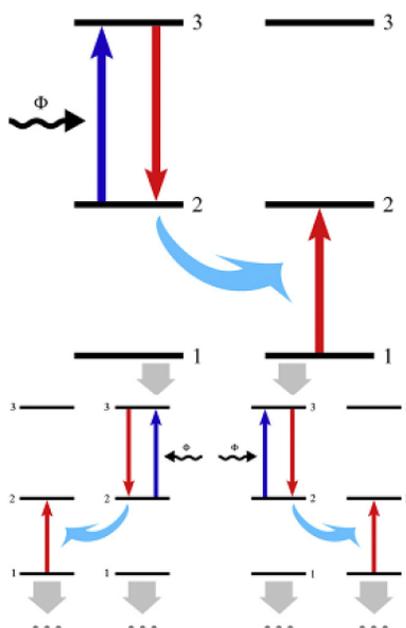


**Figura 1.7:** *Diversos tipos de procesos de transferencia de energía (TE) [13].*

**C) Avalancha de fotones (AF)**

También llamada avalancha de absorción. En la Figura 1.8 se muestra que este proceso es el más eficiente dentro de los tipos de Up-conversion. El proceso de Avalancha de fotones es el menos observado entre todos los esquemas de Up-conversion que implican una absorción

del estado excitado de una luz incidente. La naturaleza fundamental del proceso de avalancha de fotones es que un ion sensibilizador (ion 1) en el estado 3 puede interactuar con un ion vecino (ion 2) en el estado fundamental para producir dos iones (iones 1 y 2) en el estado 2 como resultado de CR. Los dos iones resultantes actúan como iones sensibilizadores que pueden producir un máximo de cuatro iones, que a su vez pueden producir otros ocho, etc. Finalmente, el estado excitado intermedio (estado 2) actúa como un depósito de almacenamiento de energía de tal manera que una avalancha de la población de iones en el estado 2 puede ser establecida [12].



**Figura 1.8:** Esquema de energía general relacionado con el proceso avalancha de fotones (AF)[13]

### 1.3.5. Aplicaciones de Luminiscencia

Un material luminiscente para obtener aplicaciones únicas, debe ser fácilmente excitado por una fuente de excitación apropiada y debe tener una alta eficiencia cuántica. Las transiciones de forma no radiativas son causadas por la interacción con vibraciones de la red, lo que se conoce como impurezas. Además, el ion activador debe convertir la energía absorbida a una frecuencia útil de la luz visible. La Tabla 1.4 muestra las principales áreas de aplicaciones de los materiales luminiscentes.

**Tabla 1.4:** *Aplicaciones de los materiales luminiscentes.*

Aplicación	Fuente de excitación
Rayo de tubo catódico	Electrones
Intensificador de rayos X	Rayos X
Pantallas de plasmas	147, 172 nm
Lámparas de descargas de xenon	172 nm
Lámparas de descargas de mercurio a alta presión	200, 350 nm
Lámparas de descargas de mercurio a baja presión	185, 254 nm
LCDs	370-400 nm
pcLEDs	370-400 nm

Las principales aplicaciones de los materiales luminiscentes son pantallas, iluminación, imageología y detección. Una de las aplicaciones más importantes de la fluorescencia de los iones lantánidos trivalentes son las lámparas fluorescentes y las pantallas luminiscentes. Los materiales luminiscentes tienen diversas funciones como se observa en la Tabla 1.5.

**Tabla 1.5:** *Funciones de los materiales luminiscentes.*

Función	Campo de aplicación
Abrillantadores ópticos	Pintura, papel, detergentes
Protección de copias	Cheques, tarjetas de crédito
Marcadores de seguridad	Iluminación de emergencias
Conversión de radiación	Películas de rayos X, tomografía
Marcadores para análisis	Detección de proteínas
Litografía	Fotocopias
Fotoquímica y biología	Purificación de agua, desinfección
Medicina	Diagnósticos, terapia fotodinámica

### 1.3.6. Aplicaciones de las nanopartículas Up-conversion

El material luminiscente debe tener una matriz con propiedades ópticas específicas que pueden también influir en las propiedades de Up-conversion de un ion dopante a través de una perturbación de cambio por interacciones. Para la aplicación de nanopartículas up-conversion se requiere que los iones lantánidos trivalentes se incorporen en una matriz químicamente estable y compatible con respecto a la aplicación prevista.

#### 1.3.6.1. Aplicaciones biológicas

Las UCN-Ln son adecuadas para aplicaciones de bio-análisis, bajo la excitación de 980 nm la absorción de la materia biológica, en especial el agua es débil, lo que reduce la absorción y la auto-luminiscencia en otras muestras biológicas como las proteínas y los ácidos nucleicos. La excitación con energía infrarroja reduce el foto-daño y permite una penetración profunda, aumentando de la relación señal-ruido y mejorar así la detección. Por lo general, para aumentar la hidrofilia, UCN-Ln se recubren con una capa de sílice, y finalmente la superficie se funcionaliza por la unión covalente del anticuerpo adecuada usando métodos de conjugación.

#### 1.3.6.2. Celdas solares eficientes

Las UCN-Ln abren nuevas posibilidades para mejorar las celdas solares en la absorción de radiación en la región UV y del infrarrojo cercano. En las celdas solares convencionales, se pierden todos los fotones del espectro solar con energía menor que la brecha de energía de la celda solar. La parte perdida, constituida por una baja energía cerca de los fotones infrarrojos del espectro solar, puede ser convertida en fotones de alta energía, utilizando los procesos de Up-conversion en nanopartículas sensibilizados con  $Yb^{3+}$  que pueden ser usados en una celda solar.

#### 1.3.6.3. Tintas de impresión de seguridad

La lucha contra la falsificación exige un incremento en las medidas de seguridad y detección de la impresión falsa, no solo para los billetes de alta calidad, sino también para el paquete de

medicamentos falsificados que ponen en peligro la vida del paciente. Tintas de impresión de seguridad basados en nanopartículas de  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$  y  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$  han sido reportadas para la impresión invisible en papel de respuesta rápida. Una vez iluminada por la luz NIR, el código en la impresión invisible se hace visible y puede ser leído por un teléfono inteligente de la manera convencional. Las nanopartículas tienen estabilidad química y mecánica y pueden soportar las presiones y tensiones de ser colocadas en el papel.

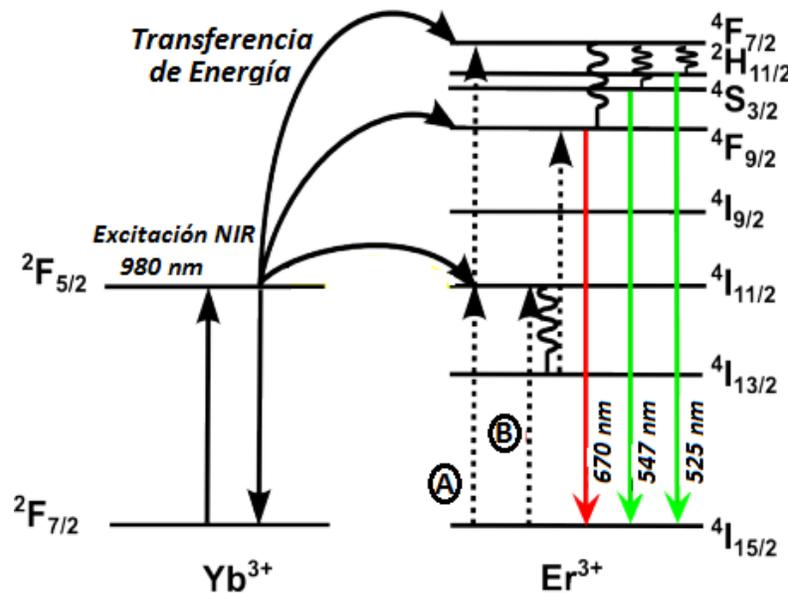
## 1.4. Nanopartículas de Up-conversion

Las nanopartículas de up-conversion dopadas con iones lantánidos trivalentes e incorporados especialmente en la matriz  $NaYF_4$ , son muy eficientes como nuevas sondas luminiscentes para diversas aplicaciones en biofotónica. Por lo tanto, las UCNP se forman mediante el dopaje de iones lantánidos trivalentes y una matriz inorgánica. La presencia de iones lantánidos trivalentes del cristal puede proporcionar luminiscencia, mientras que algunos cristales inorgánicos pueden no mostrar por sí mismos la luminiscencia de up-conversión (UC). Las UCNP son anti-Stokes cambiando la señal de fotoluminiscencia subvertida. Esta propiedad permite una formación de imágenes sin fondo, y también con una resolución espacial mejorada, permite detectar señales débiles en presencia de autofluorescencia tisular. En esta tesis se han empleado cristales de fluoruro de sodio y itrio dopados con iones trivalentes como el iterbio, el tulio y el erbio ( $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}/Tm^{3+}$ ). La matriz  $NaYF_4$  es uno de los materiales más eficientes para la luminiscencia por upconversion, y los iones activadores como el  $Er^{3+}$  y  $Tm^{3+}$  y los iones sensibilizadores como el  $Yb^{3+}$  son utilizados frecuentemente en investigaciones recientes.

### 1.4.1. Nanopartículas $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$

Up-conversion se refiere al proceso de radiación incidente de baja energía en radiación de salida de mayor energía. El Upconversion es un proceso óptico no lineal que requiere de dos o más niveles de energía metaestables para almacenar la energía de los fotones de bombeo absorbidos. La energía combinada de los fotones de bombeo puede dar lugar a la emisión de un fotón de mayor energía. La emisión visible del  $NaYF_4 : Er^{3+}, Yb^{3+}$  bajo excitación en el infrarrojo cercano (980 nm) está formada por tres emisiones en el visible correspondientes a las transicio-

nes  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (525 nm),  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (547 nm) ambas son emisiones verdes y  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (670 nm) emisión roja, para los iones de  $Er^{3+}$ . La generación de estas transiciones es posible debido a una eficiente transferencia de energía que existe entre los iones  $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ . Después de la absorción del ion  $Yb^{3+}$ , esta energía de excitación es transferida al nivel de energía  ${}^4I_{11/2}$  del ion  $Er^{3+}$ , a través de un mecanismo de transferencia de energía llamada cross-relaxation:  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  ( $Yb^{3+}$ )  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  ( $Er^{3+}$ ), marcado como A en la Figura 1.9. Adicionalmente un segundo cross-relaxation del  $Yb^{3+}$ , a un ion de  $Er^{3+}$  previamente excitado da lugar a la excitación del ion  $Er^{3+}$  a niveles de energía superiores a través de un nuevo proceso de transferencia  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  ( $Yb^{3+}$ )  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$  ( $Er^{3+}$ ) que origina la emisión verde. Los procesos o la presencia defectos cercanos producen decaimientos de forma no radiativos a los niveles  ${}^4F_{9/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$  y  ${}^2H_{11/2}$  que dan lugar a las transiciones  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  de 670 nm,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  de 547 nm y  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  de 525 nm en el  $Er^{3+}$ , lo que da lugar a una disputa entre las emisiones roja y verde. Otro probable mecanismo de la emisión roja se muestra marcada como B en la Figura 1.9.

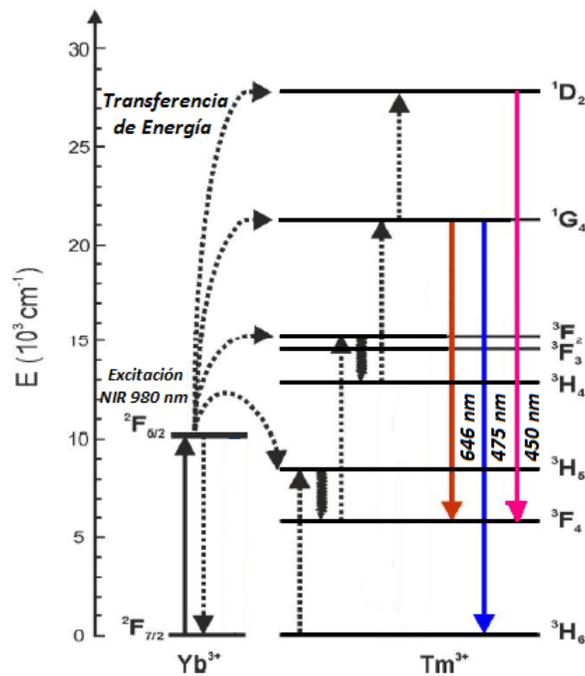


**Figura 1.9:** Niveles de energía involucrados en el proceso de up-conversión de los iones  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$

[14].

### 1.4.2. Nanopartículas $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$

La generación de estas transiciones es posible a una eficiente transferencia de energía que involucra a los iones  $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ . Después de la absorción del  $Yb^{3+}$ , esta energía de excitación puede ser transferida al nivel de energía  ${}^3H_5$  del  $Tm^{3+}$  via un mecanismo de cross-relaxation:  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2} (Yb^{3+})$   ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5 (Tm^{3+})$ , el nivel  ${}^3H_5$  decae rápidamente de forma no radiativa dirigiéndose al nivel  ${}^3F_4$  del  $Tm^{3+}$ . El segundo proceso de transferencia de energía  $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ , que arranca del absorción del  $Yb^{3+}$ , esta energía de excitación puede ser transferida al nivel de energía  ${}^3F_4$  del  $Tm^{3+}$  para luego producirse la transición  ${}^3F_4 \rightarrow {}^3F_2 (Tm^{3+})$  y que decae rápidamente de forma no radiativa al nivel  ${}^3H_4$ . El tercer proceso de transferencia de energía  $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ , después de la absorción del  $Yb^{3+}$ , esta energía de excitación puede ser transferida al nivel de energía  ${}^3H_4$  del  $Tm^{3+}$  la cual ocurre la transición  ${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4 (Tm^{3+})$ , luego se produce un decaimiento de forma radiativa al nivel base  ${}^3H_6$  del  $Tm^{3+}$  a través de la transición  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6 (Tm^{3+})$  permitiendo la emisión azul. Así también se produce en este mismo proceso de energía otro decaimiento de forma radiativa del nivel  ${}^1G_4$  hacia el nivel  ${}^3F_4$  a través de la transición  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$  permitiendo la emisión roja. También es posible el cuarto proceso de transferencia de energía  $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$ , después de la absorción del  $Yb^{3+}$ , esta energía de excitación puede ser transferida al nivel de energía  ${}^1G_4$  del  $Tm^{3+}$  y luego asciende al nivel  ${}^1D_2$  del  $Tm^{3+}$  a través de la transición  ${}^1G_4 \rightarrow {}^1D_2$ , que sin embargo es menos usual y menos eficiente debido al desajuste de la energía que es relativamente grande, luego se produce un decaimiento radiativo a través de la transición  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$  que permite la emisión violeta .



**Figura 1.10:** Diagrama de niveles del sistema  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$  indicando los procesos de transferencia de energía entre ambos iones [24].

## Capítulo 2

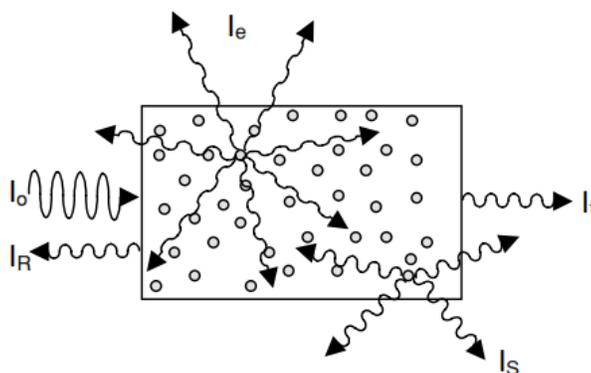
# TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 2.1. Introducción

Este capítulo se inicia con el estudio de las técnicas que utilizamos en esta tesis, que son: Reflectancia óptica en el infrarrojo, Fotoluminiscencia medidos en el visible e infrarrojo y Luminescencia pulsada (espectroscopía resuelta en el tiempo). Dentro de cada una de estas se estudia un modelo para explicar el comportamiento de la luz en un proceso dado y enseguida se hace en cada una de ellas una breve descripción del equipo utilizado.

## 2.2. Reflectividad

Los espectros de reflectividad proporcionan información similar y complementaria a las mediciones de absorción. Por ejemplo, los coeficientes de absorción correspondientes a la absorción fundamental son tan altos como  $10^5$ - $10^6 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que solo se pueden medir utilizando muestras muy delgadas (películas delgadas). En estos casos, los espectros de reflectividad  $R(\nu)$  pueden ser muy ventajosos, ya que manifiestan las singularidades causadas por el proceso de absorción, pero con la posibilidad de utilizar muestras a granel. De hecho, la reflectividad,  $R(\nu)$ , y los espectros de absorción,  $\alpha(\nu)$ , se pueden interrelacionar utilizando las llamadas relaciones Kramers-Kronig [15].



**Figura 2.1:** Montaje experimental utilizado para los experimentos de fotoluminiscencia [15]

La figura 2.1 muestra los posibles haces emergentes después de que un haz entrante de intensidad  $I_0$  alcanza un bloque sólido. Estos haces emergentes se producen como resultado de la interacción de la luz entrante con átomos del sólido: parte de la intensidad incidente  $I_0$  se refleja hacia atrás como un rayo de intensidad  $I_R$ . Los rayos emitidos de intensidad  $I_e$  y / o los haces de intensidad scattering  $I_s$  se propagan en todas las direcciones. El haz de intensidad transmitido  $I_t$  también está representado.

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (2.1)$$

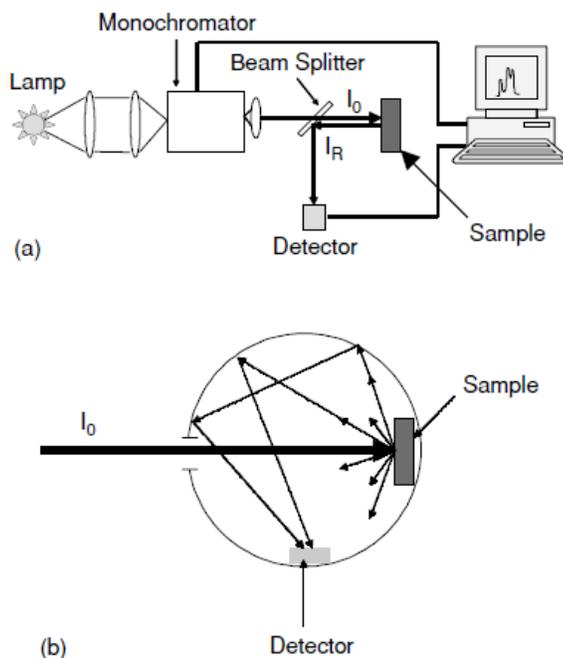
donde  $I_R$  es la intensidad reflejada.

Los espectros de reflectividad pueden registrarse en dos modos diferentes: (i) reflectividad directa y (ii) reflectividad difusa. Las mediciones de reflectividad directa se realizan con muestras

bien pulidas a incidencia normal. La reflectividad difusa se usa generalmente para muestras sin pulir o en polvo.

(i) Para mediciones de reflectividad directa (Figura 2.2 (a)), la luz monocromática (producida por una lámpara y un monocromador) pasa a través de una lámina semitransparente (el divisor de haz en la Figura 2.2 (a)). Esta lámina desvía la luz reflejada en la muestra hacia un detector.

(ii) Para mediciones de reflectividad difusa, se usa una esfera integradora (una esfera con una superficie interna totalmente reflectante) (Figura 2.2 (b)). Tal esfera tiene un agujero de alfiler a través del cual la luz entra y se transmite hacia la muestra. La luz reflejada difusa llega al detector después de sufrir reflejos múltiples en la superficie interna de la esfera. Las esferas integradoras se pueden incorporar como instrumentación adicional en espectrofotómetros convencionales.



**Figura 2.2:** (a) Un arreglo experimental utilizado para medir espectros de reflectividad directa. (b) Un dibujo esquemático de una esfera integradora para medir espectros de reflectividad difusa. [15]

## 2.3. Fotoluminiscencia

Se llama fotoluminiscencia a la medida de la radiación emitida por un material cuando este es irradiado con un haz de luz tal que provoca la excitación de iones ópticamente activos presentes en la muestra.

Se destacan dos tipos de experimentos importantes según sea la fuente de excitación continua o pulsada. La fuente de excitación continua permite conseguir información sobre las propiedades ópticas del material en un estado estacionario. En cambio, la fuente de excitación pulsada permite obtener información sobre el tiempo de vida media de los lantánidos en una situación dinámica.

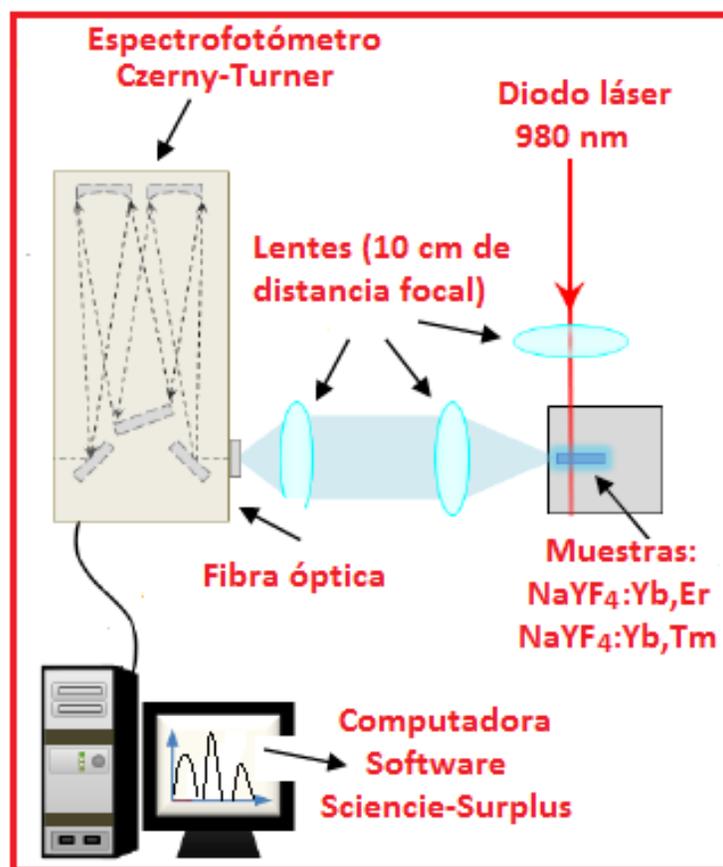
### 2.3.1. Medición de la Fotoluminiscencia

A través del uso de la fuente de excitación continua para iluminar la muestra, se han podido realizar experimentos tanto de emisión como de excitación. Para la excitación continua, la fuente utilizada ha sido siempre un diodo láser (980 nm), porque se utiliza longitudes de onda de excitación bien definidas y ofrece un amplio rango de potencias de bombeo.

1. Espectro de emisión. En estas medidas se mantiene constante la longitud de onda de la fuente de excitación y se analiza la intensidad de la luminiscencia en función de la longitud de onda de la emisión.
2. Espectro de excitación. En estas medidas se mantiene fija la longitud de onda de la luz de emisión y se recoge la intensidad de la luminiscencia en función de la longitud de onda de la luz de excitación. Esta medida es virtualmente equivalente a un espectro de absorción óptica.

Las mediciones de los espectros de emisión en el visible de  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$  y  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$  fueron tomados a través de un proceso experimental como se puede observar en la Figura 2.3. Estos espectros se registraron al incidir fíjamente radiación de un diodo láser de

onda continua de 980 nm a 400 mW de potencia sobre la muestra observándose que la zona donde se concentraba la radiación emite una coloración principalmente verde para la nanopartícula  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  y violeta para la nanopartícula  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ . Posteriormente, la emisión es recogida en configuración perpendicular por una lente convergente de 10 cm de distancia focal y luego focalizada a la fibra óptica donde capta la radiación reflejada y es conducida hasta la entrada del espectrofotómetro Science-Surplus construido por BW Tek (modelo BTC-1105) el cual tiene un arreglo Czerny-Turner cruzado con un detector CCD lineal Sony modelo ILX511. A continuación, a través del detector CCD lineal convierte la señal luminiscente en un espectro de emisión que es observada en la computadora a través del software Science-Surplus.



**Figura 2.3:** Diagrama de montaje experimental utilizado para los experimentos de fotoluminiscencia.

### 2.3.2. Espectroscopía Resuelta en el Tiempo

El tiempo de vida media de fluorescencia es una de las características más importantes de los lantánidos, ya que representa la ventana experimental de tiempo para la observación de cualquier proceso dinámico. El tiempo de vida puede ser muy corto del orden de los picos (*ps*) o nanosegundos (*ns*) hasta muy largo con valores del orden de minutos y horas.

En las secciones anteriores, hemos considerado que la intensidad de excitación se mantiene constante en cada longitud de onda; es decir, hemos estado tratando con la excitación de onda continua. Esta situación corresponde al caso estacionario (excitación óptica estacionaria), en la que la alimentación óptica en el nivel excitado es igual a la tasa de desintegración al estado fundamental y, por lo tanto, la intensidad emitida permanece constante con el tiempo. La información relevante se puede obtener bajo excitación de onda pulsada. Este tipo de excitación promueve una densidad no estacionaria de población  $N$  en el estado excitado. Esta población  $N$  excitados pueden decaer al estado fundamental por procesos radiativos (emisores de luz) y no radiativos, lo que proporciona una señal de intensidad de tiempo de atenuación. La evolución temporal de la población  $N$  del estado excitado sigue una regla muy general:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_T N(t) \quad (2.2)$$

donde  $A_T$  es la tasa de probabilidad de desexcitación total, que se escribe como:

$$A_T = A + A_{nr} \quad (2.3)$$

Donde  $A$  es la tasa de probabilidad radiativa y  $A_{nr}$  es la tasa de probabilidad no radiativa. Se observa el signo negativo, ellos se debe a que la población decrece con el tiempo. Integrando la expresión 2.2 la solución de la ecuación diferencial (2.2):

$$\int_{N_0}^N \frac{dN(t)}{N} = -A_T \int_{t_0}^t dt \quad (2.4)$$

Donde  $N_0$  es la población del nivel excitado en el instante inicial  $t_0$ , es decir justo después de que el pulso de luz haya sido absorbido, se llega a:

$$N(t) = N_0 e^{-A_T t} \quad (2.5)$$

Sin embargo, nosotros en un experimento no vamos a ser capaces de medir directamente cómo varía la población de un nivel excitado. Luego, necesitamos recurrir a un parámetro cuya variación nos dé idea de cómo cambia esta población.

Cada vez que se produce una transición, tiene lugar la emisión de un fotón, es decir, se produce un cambio en la luminiscencia, la cual es proporcional al número de fotones emitidos. Por tanto, midiendo cómo cambia esta variable obtendríamos el ritmo de decaimiento de dicha población; verificándose para la luminiscencia una dependencia análoga a la de las poblaciones, es decir, exponencial con el tiempo.

$$I_{em}(t) = -K \frac{dN}{N} = I_0 e^{-A_T t} \quad (2.6)$$

donde  $I_0 = A_T K N_0$ , la luminiscencia registrada cuando se inician los decaimientos. Llegado este punto resulta interesante hacer los siguientes comentarios:

El signo negativo de la expresión hace referencia al hecho de que la variación de la población del nivel excitado es negativa, (es decir, que el número de decaimientos se reduce con el tiempo), mientras que la luminiscencia es siempre una variable positiva.

-El “K” es el factor de proporcionalidad que existe entre la variación de la población y la luminiscencia.

El tiempo necesario para que la emisión decaiga en un factor “e” de su valor inicial se denomina “vida media” o “tiempo de vida”. En nuestro caso éste es igual a  $A_T^{-1}$ , y lo denotamos por la letra  $\tau$ ,  $\tau = A_T^{-1}$ .

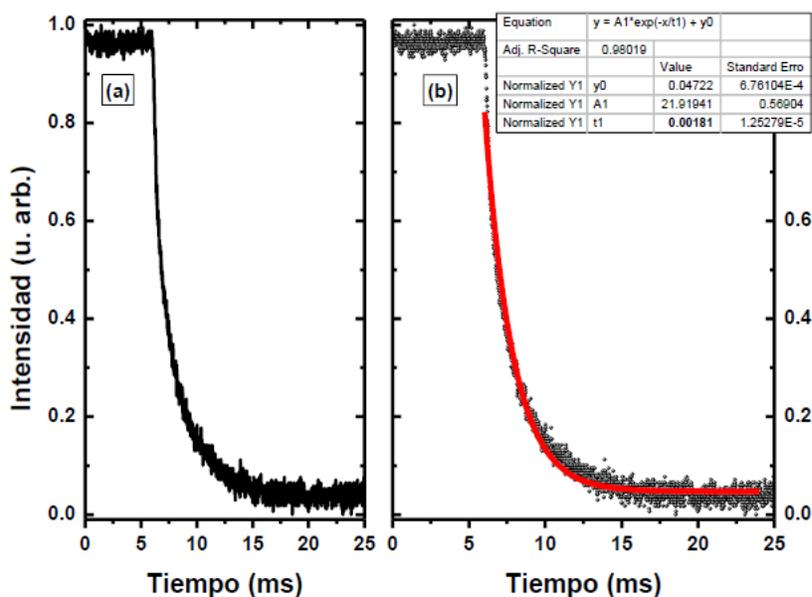
$$I_{em}(t) = -K \frac{dN}{dt} = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.7)$$

Así, si aumenta  $\tau$  disminuye, es decir, si la probabilidad de desexcitación por unidad de tiempo de la población del nivel excitado N crece, aumenta el número de transiciones.

En la práctica se registra la emisión luminiscente en función del tiempo (Figura 2.4). Hay que tener en cuenta que en las medidas puede existir un fondo de forma que la intensidad medida no se corresponde realmente con la de la expresión (2.6), sino con la siguiente:

$$I_{em} = I_F + I_0 e^{-A_T(t-t_0)} = I_F + I_0 e^{\frac{(t-t_0)}{\tau}} \quad (2.8)$$

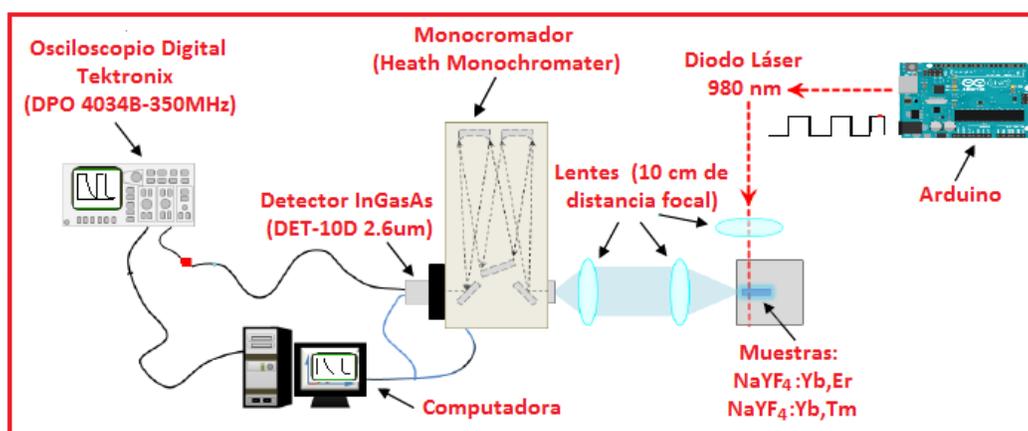
donde,  $I_F$  y  $I$  son constantes y  $\tau$  el tiempo de vida de la emisión, en la figura (b) se muestra un ejemplo de este ajuste.



**Figura 2.4:** (a) Medida experimental de la intensidad a una longitud de onda específica bajo la excitación pulsada. (b) ajuste matemático de una función de decaimiento.

- Las mediciones del tiempo de vida de los niveles excitados del ion  $Er^{3+}$  y del  $Tm^{3+}$  fue elaborado a través de un proceso experimental similar al utilizado en las medidas de emisión. Como se puede observar en el diagrama de la Figura 2.5, estas gráficas se registraron al incidir fíjamente radiación de un diodo láser d 980 nm a 400 mW de onda pulsada que es controlado por un arduino, la radiación se localiza sobre la muestra mediante en una lente convergente de 10 cm de distancia focal que regula la intensidad de radiación incidente de la muestra observándose que la zona donde se concentraba la radiación muestra una emisión verde para la nanopartícula  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$  y violeta para la nanopartícula  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ . Posteriormente, la emisión es recogida en configuración

perpendicular por otra lente convergente de 10 cm de distancia focal y luego se focaliza a la entrada de un monocromador (HEATH 700 MONOCHROMATER) mediante el uso de redes de difracción con distintas características, este monocromador permite seleccionar una sola longitud de onda de emisión entre el rango de 300 - 3000 nm. A la salida del monocromador se sitúa un detector InGaAs (DET-10D 2.6  $\mu\text{m}$ ) que capta la emisión y que transforma la señal luminiscente en una señal eléctrica. La señal eléctrica generada por el detector utilizado es después leído por un osciloscopio digital Tektronix (DPO 4034B-350MHz) que ofrece la posibilidad de detectar señales de 10  $\mu\text{V}$  y 10 V. Este osciloscopio está conectada a un ordenador personal de modo que los valores de intensidad (o voltaje) obtenidos son almacenados en él, donde se observa como decae exponencialmente luego del corte del pulso.



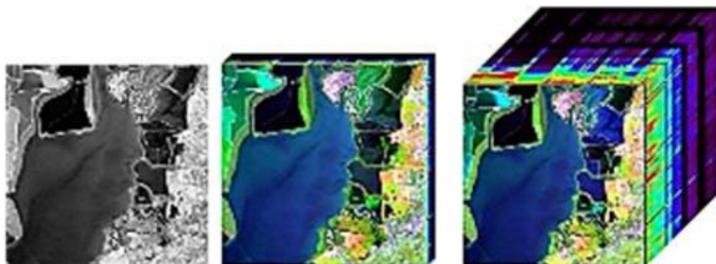
**Figura 2.5:** Montajes experimentales utilizados bajo excitación pulsada para obtener las medidas de vidas medias. [...]

## 2.4. Imagen Hiperespectral

Una imagen hiperespectral es una imagen que tiene varias bandas espectrales de información a través de todo el espectro electromagnético. Un pixel no viene definido por un único valor de intensidad si no que se tendrá tantos valores como bandas se hayan observado [16].

Las técnicas de formación de estas imágenes dividen el espectro de bandas que se extienden más allá de lo visible.

Las diferencias entre una imagen multiespectral y una imagen hiperespectral son múltiples, pero la principal es el número de bandas espectrales. Una banda espectral es un intervalo del espectro electromagnético definido por dos longitudes de onda, frecuencias o números de onda.



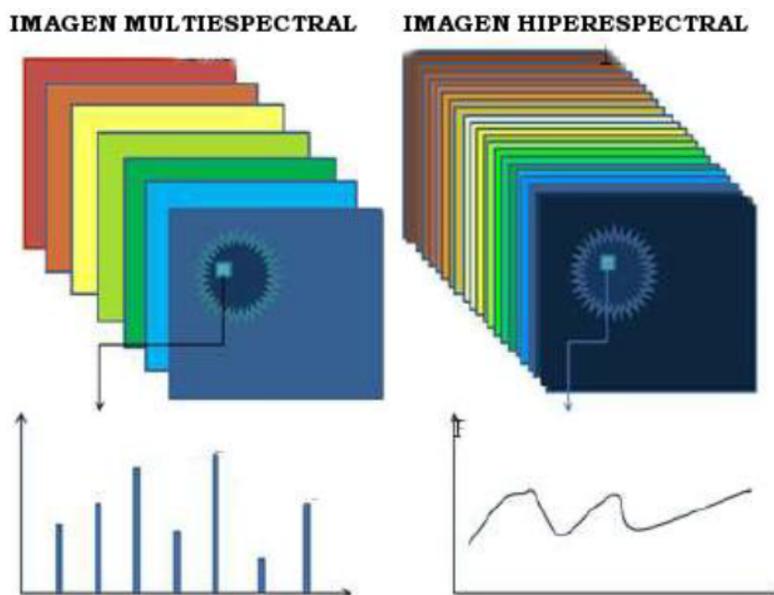
**Figura 2.6:** Imagen banda única (izquierda), multiespectral (centro), hiperespectral (derecha) [16].

Las imágenes multiespectrales están formadas por relativamente pocas bandas y son bandas no necesariamente contiguas unas a otras, mientras que las imágenes hiperespectrales normalmente están formadas por un mayor número de bandas y estas siempre son contiguas.

Con una imagen multiespectral podemos obtener los valores de intensidad en las longitudes de onda discreta en las que el sistema capte radiación mientras que en una imagen hiperespectral lo que obtenemos es el espectro continuo o firma espectral del objeto de análisis [16].

Por este motivo cuando se trabaja con una imagen hiperespectral, no es necesario un conocimiento previo de la muestra, lo que se considere la principal ventaja de este tipo de imágenes. Además, el pos-procesamiento entrega toda la información disponible del conjunto de datos.

Por otro lado, una de las desventajas se encuentra en su elevado costo y la necesidad de un procesador rápido y con gran capacidad de almacenamiento de datos.



**Figura 2.7:** Comparación entre imágenes multiespectrales e hiperespectrales [16].

### 2.4.1. Firma espectral

El Sol es una buena fuente de energía para la teledetección, la materia presente en el universo interactúa con la radiación, absorbiéndola, reflejándola o transmitiéndola. Cada tipo de superficie interactúa con la radiación de manera diferente absorbiendo unas longitudes de onda muy concretas y reflejando otras diferentes en unas proporciones determinadas.

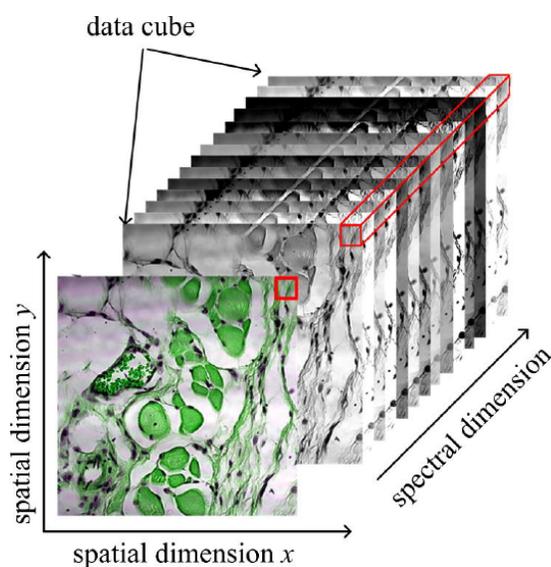
En la espectrometría de luz reflejada, la materia fundamental que se obtiene es la reflectancia espectral. La reflectancia espectral es la relación de la energía reflejada sobre la energía incidente como una función de la longitud de onda.

La Firma Espectral es la función que describe la cantidad de radiación reflejada con respecto a la longitud de onda de dicha radiación. Esta función permite identificar diferentes objetos de una imagen [16].

### 2.4.2. Cubo hiperespectral

Los sensores hiperespectrales recopilan información como un conjunto de imágenes. Cada imagen representa un rango del espectro electromagnético. Estas imágenes se combinan y forman una imagen tridimensional [16].

Este método permite la visualización de datos en términos espaciales y espectrales que de otra manera no pueden ser mostrados en un único formato.



**Figura 2.8:** *Cubo hiperespectral* [16].

Los datos se representan generalmente en un cubo hiperespectral, también llamado hipercubo, en el que los ejes X e Y están ocupados por la componente posicional, mientras que en el eje Z está ocupado por la componente espectral. En cada píxel se tendrán tantos datos como bandas se hayan observado, es decir un espectro por cada píxel [16].

La utilización del cubo hiperespectral como una herramienta analítica es el primer paso en el análisis y la explotación de datos.

La cantidad de datos necesaria para generar un cubo de datos hiperespectrales se incrementa

a medida que las dimensiones espectrales y espaciales decrecen. Debido a la gran extensión de los archivos, su manejo puede llegar a ser un problema por lo que es necesario comprimirlos.

### 2.4.3. Algoritmo de procesamiento espectral

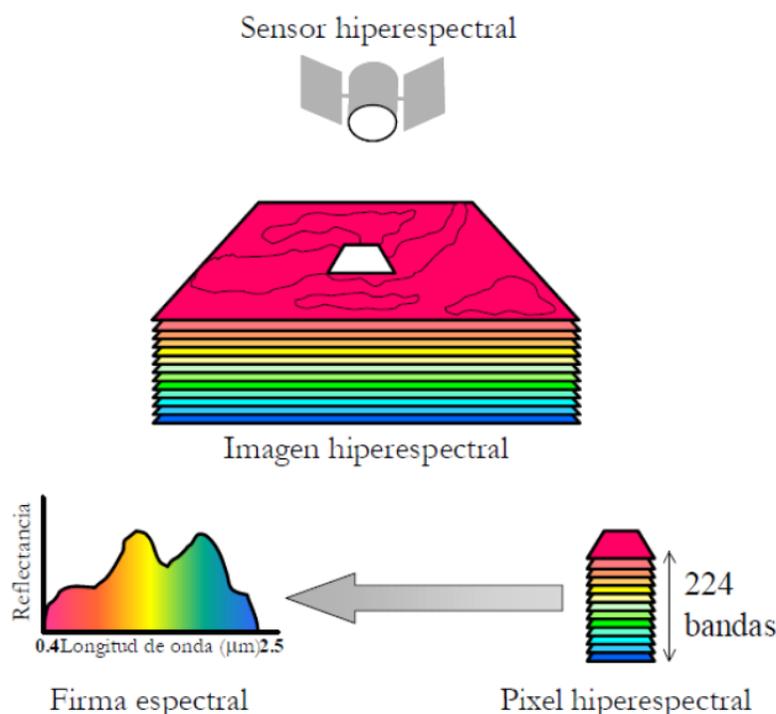
La forma en la que se visualizan los datos, la información que nos rodea es un importante recurso en muchas áreas de análisis, búsqueda y desarrollo de estudios teóricos.

La mayor parte de los píxeles procesados por sensores hiperespectrales no siempre están constituidos por la presencia de un único material, sino que están formados por distintos materiales [16]. Los píxeles de una imagen hiperespectral se clasifican en:

- Píxeles puros: son aquellos en las que solo hay un tipo de material.
- Píxeles mezcla: son aquellos en los que se combinan diferentes materiales.

En el caso de materiales puros es importante seleccionar una zona o área interna que no contenga sombras. Para esto el procesamiento de la imagen incluye la eliminación de píxeles marcadamente diferentes a los píxeles interiores de la imagen.

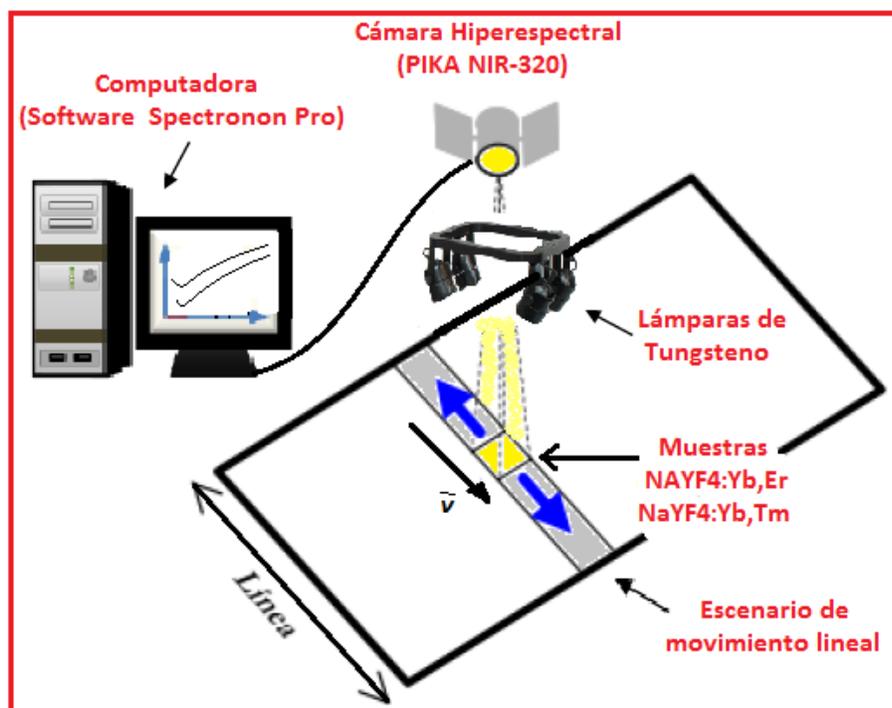
Para cada píxel se obtiene una firma espectral característica de cada material. Este proceso facilita la identificación y cuantificación de los materiales presentes en la escena.



**Figura 2.9:** Representación de la firma espectral de un pixel de una imagen hiperespectral [16].

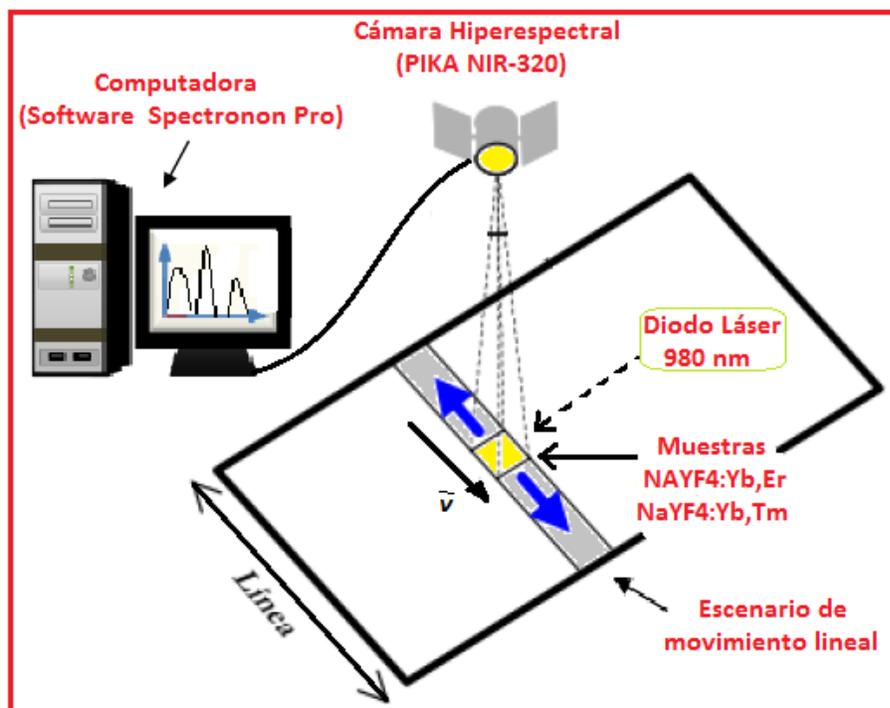
El espectro de reflectancia y el espectro de emisión fueron tomados entre el rango de 850-1750 nm para las muestras  $NaYF_4:Er^{3+},Yb^{3+}$  y  $NaYF_4:Tm^{3+},Yb^{3+}$  usando la cámara Imagen Hiperespectral Pika NIR-320 fabricado por RESONON. Estos espectros fueron tomados a temperatura ambiente.

- Las mediciones de los espectros de reflectancia en el infrarrojo de  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$  y  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$  fueron tomados a través de un proceso experimental como se puede observar en la Figura 2.10. Estos espectros se registraron al incidir radiación de las cuatro lámparas de filamento de tungsteno de 100 W de potencia sobre las nanopartículas  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$  y  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$  que origina radiaciones reflectantes y que es captada por la cámara de imagen hiperespectral Pika NIR-320, fabricado por RESONON, que convierte la emisión reflectante en espectros reflectantes que es observadas en la computadora a través del software SpectronPro.



**Figura 2.10:** Diagrama Experimental de la toma del espectro de reflectancia para las nanopartículas  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  y  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ .

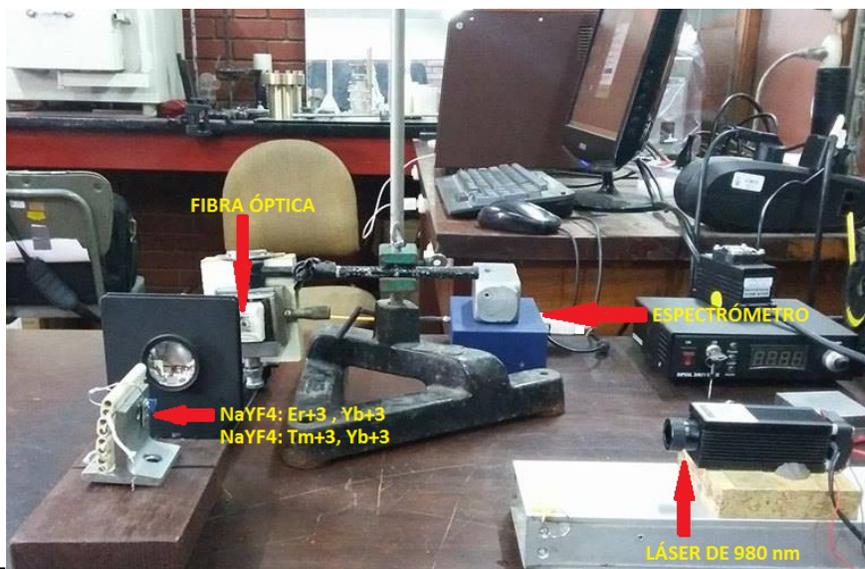
- También para las medidas de los espectros de emisión en el infrarrojo de  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  y  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  fueron tomados a través de un proceso experimental como se puede observar en la Figura 2.11. Estos espectros se registraron al incidir fijamente radiación de un diodo láser de onda continua de 980 nm a 400 mW de potencia sobre las nanopartículas  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  y  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ , observándose que la zona donde se concentraba la radiación emiten luz, esta señal luminiscente es captada por la cámara de imagen hiperespectral Pika NIR-320, fabricado por RESONON, que convierte la señal luminiscente en espectros de emisión que es observada en la computadora a través del software SpectrononPro.



**Figura 2.11:** Diagrama Experimental de la toma del espectro de emisión en el infrarrojo para las nanopartículas  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  y  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ .

## 2.5. Equipos Usados

### 2.5.1. Espectroscopía de Emisión en el Visible



**Figura 2.12:** Montaje Experimental para la toma de espectros de emisión en el visible para las nanopartículas  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  y  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ . Fuente: Elaboración hecha en la UNI.

#### 2.5.1.1. Espectrofotómetro: Science-Surplus

Se tomaron espectros en el visible usando un espectrómetro Science-Surplus, construido por B y W Tek (Modelo BTC-110S) el cual tiene un arreglo Czerny-Turner con un detector CCD lineal Sony modelo ILX551.

El equipo consta de una unidad óptica, donde se halla la rejilla de difracción, 600 l/mm. Una fuente de poder de 5 voltios DC, una fibra óptica para toma de señales y cable conexión a PC serial. Figura 2.13.

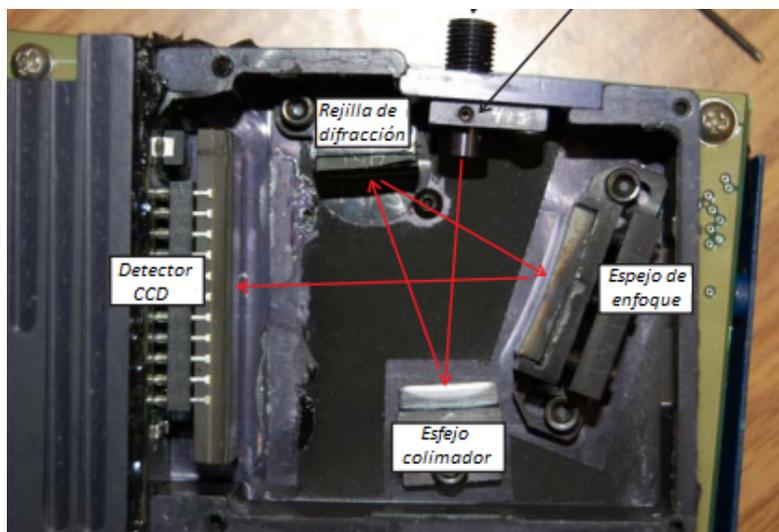


**Figura 2.13:** Especificaciones externas del Espectrofotómetro Ciencia-Surplus.

### Especificaciones del Science-Surplus

Estos espectrómetros vienen con Software Espectro de estudio, un paquete de software escrito por ScienceSurplus.com. Es Windows XP y Windows 7 compatible. Utiliza el marco de Windows .NET 3.5, que es estándar en todas las máquinas actuales de Windows [17]. Posee las siguientes características:

- Digitizador de 16 bits (65535 cuentas).
- RMS lee ruido de 50 cuentas (típico).
- Array detector lineal CCD Sony ILX511.
- Tiempo de lectura de 350 ms (salida analógica de 20 Hz posible).
- Fuente de alimentación externa de 5 V.
- Dimensiones totales: 5,75 x 3,75 x 1,75 pulgadas.

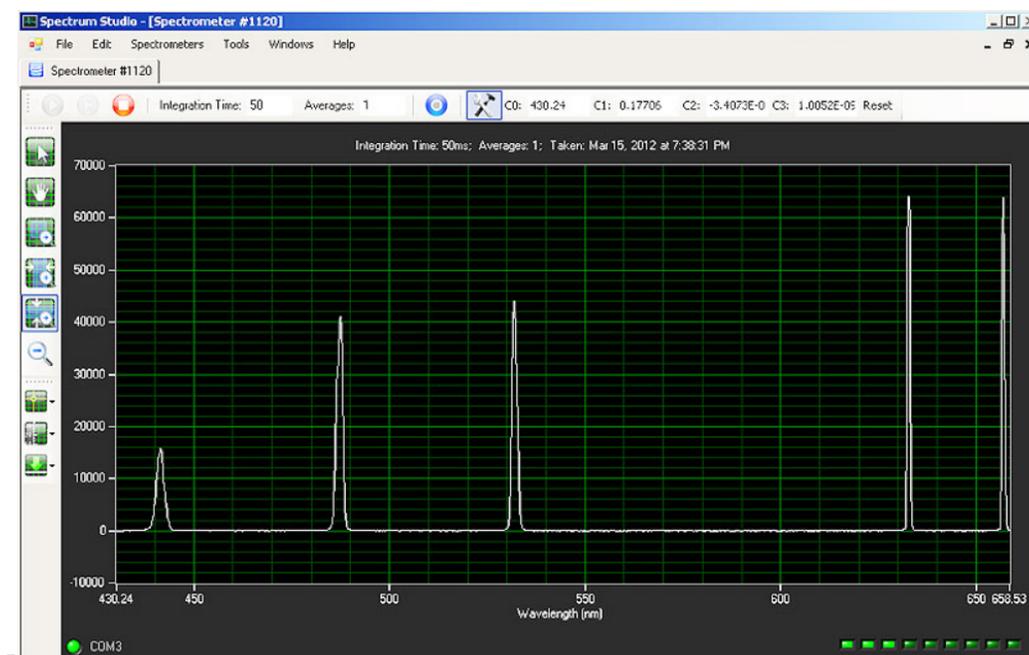


**Figura 2.14:** Características internas del Espectrofotómetro Science-Surplus.

### Software Spectrum Studio

Estos espectrómetros vienen completos con Spectrum Studio, un paquete de software escrito por Science-Surplus.com. Es compatible con Windows XP y Windows 7. Utiliza Windows .NET framework 3.5, que es estándar en todas las máquinas actuales de Windows.

- Tiempo de integración de 50 a 65535 ms
- Promedio de 1 a 1,000,000,000 de escaneos
- Escaneo único o escaneo continuo
- Guarde y cargue los espectros (formato de archivo csv)



**Figura 2.15:** *software de Science-Surplus.*

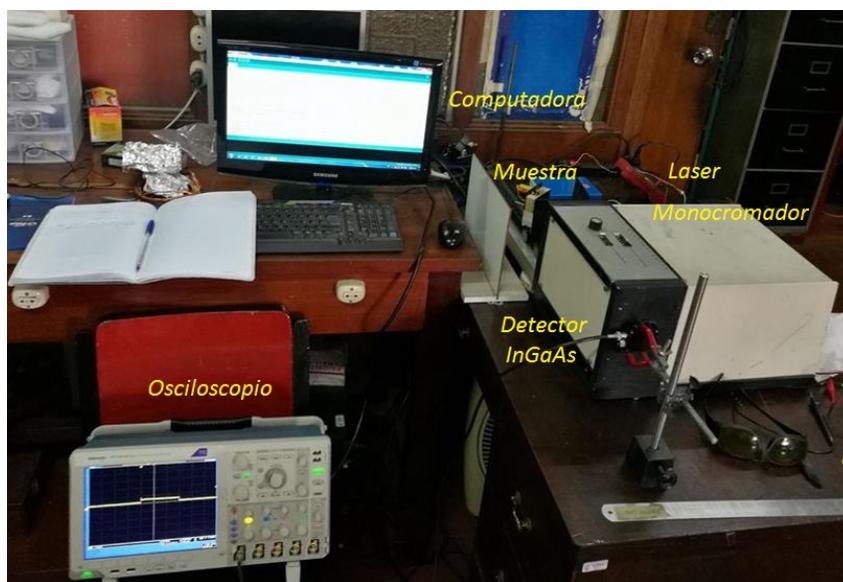
Se puede observar los siguientes campos:

- El cuerpo principal está destinado al área donde se muestran los espectros con el eje vertical aparecen el número de cuentas ( $0, \pm 70,000$ ) y en el horizontal las longitudes de onda, inicialmente de 0 a 2047 nm ya que no está calibrado el instrumento.
- En la parte superior el menú principal, en la siguiente fila está el botón de inicio de medición, tiempo de integración, promedios tomados (1 a 1,000,000) y en recuadro celeste el botón para resetear el calibrado así como las ventanas de ingreso de los coeficientes de calibrado( C0, C1, C2, C3).
- Al momento de grabar un espectro, el programa lo guarda como una tabla de Microsoft Excel. Existe la posibilidad de guardar el espectro tomado como imagen, esta opción está en la pestaña EDITAR del menú principal.
- En el lado izquierdo, esta una columna donde se hallan las utilidades: Ampliación de los eje vertical, horizontal y ambos a la vez. También tenemos ahí la selección de la escala y el botón que nos permite utilizar la medición actual como fondo de nuestra medición principal.

El archivo de ayuda del software incluye instrucciones para construir su propia interfaz de software personalizada.

Spectrum Studio incluye una utilidad de identificación de línea. Utilizando longitudes de onda compiladas y evaluadas críticamente por científicos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, esta utilidad le permite identificar líneas espectrales con un clic del mouse. Puede agregar líneas moleculares u otras características espectrales a la base de datos usando las sencillas instrucciones paso a paso en el archivo de ayuda de Spectrum-Studio.

### 2.5.2. Espectroscopía Resuelta en el Tiempo



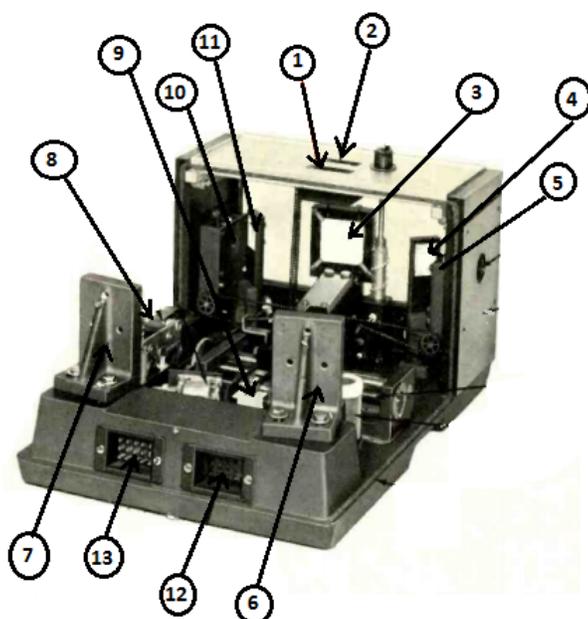
**Figura 2.16:** Montaje Experimental para la toma del tiempo de vida de emisión para las nanopartículas  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$  y  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ . Fuente: Elaboración hecha en la UNI.

#### 2.5.2.1. Monocromador: Heath Monochromator

El monocromador es un espectrofotómetro que aísla las radiaciones de longitud de onda deseada, logrando obtener luz monocromática.

Las partes principales del monocromador del modelo HEATH monochromater presenta: Un lente colimador que hace paralela la radiación procedente de la rendija de entrada. Una red de difracción para dispersar la radiación incidente. Otro lente colimador para reformar las imágenes de la rendija de entrada sobre la rendija de salida. Una rendija de salida para aislar la banda espectral deseada, bloqueando toda la radiación dispersada excepto la de la onda de longitud deseado.

### Especificaciones del Heath Monochromater



**Figura 2.17:** Características internas del Monocromador HEath [43].

1. Lectura de longitud de onda en angstroms en un contador de 5 dígitos, legible a 0.1 angstrom.
2. Lectura de anchura de la hendidura en micras en un contador de 4 dígitos.
3. Ensamblaje de rejilla; la rejilla estándar suministrada es de 1180 líneas por mm a 2500 angstroms (otras rejillas disponibles como opciones)
4. Espejo plegable de entrada, el tipo de superficie frontal, plana a  $1/4$  de longitud de onda verde Hg recubierto con  $MgF_2$ , colocada con precisión en un soporte desmontable.

5. Hendiduras bilaterales, variable continuamente entre 5 y 2.000 micras; ranuras de entrada y salida unidas a un solo control.
6. Espejo colimador parabólico, 2" de diámetro, 350 mm de longitud focal, corregido a  $1/4$  longitud de onda Hg verde, recubierto con  $MgF_2$ .
7. Espejo de enfoque, igual que el espejo de colimación.
8. Motor de giro, de avance rápido e inverso, tiene una velocidad de aproximadamente 5400 angstroms por minuto.
9. Motor paso a paso, hace girar la rejilla a través de engranajes de precisión con una velocidad en pasos de 0,1 angstrom.
10. Saque la rendija, ranura de salida.
11. Espejo de salida, igual que espejo de entrada.
12. Conector auxiliar para programación especial.
13. Conector para la unidad de control.

### 2.5.2.2. Detector: InGaAs DET10D

El detector DET10D fabricado por THORLABS, es un detector de Arseniuro de Indio e InGaAs de rango extendido, polarizado y diseñado para la detección de señales de luz que van desde 800 nm hasta 2600 nm. La unidad completa viene con un fotodiodo y una batería interna de polarización de 12 V encerrada en una carcasa de aluminio. El DET10D incluye un acoplador óptico removible de 1" (SM1T1), que nos proporciona fácil montaje de filtros ND, filtros espectrales, adaptadores de fibra (estilo SMA, FC y ST) y otros accesorios de montaje de lente apilables de 1" ofrecidos por THORLABS [18].

## Especificaciones del detector InGaAs DET10D

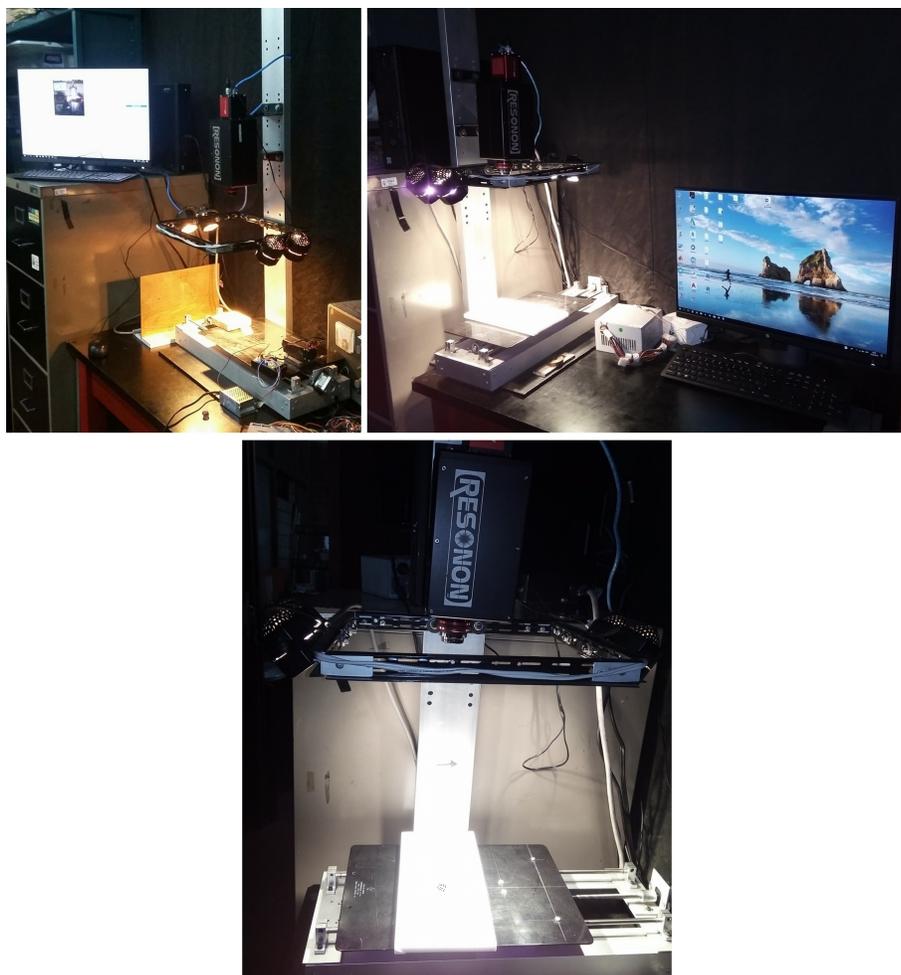
**Tabla 2.1:** Especificaciones eléctricas [18].

Área activa	-	∅ 1.0 mm
Rango de longitud de onda	$\lambda$	de 800 nm a 2600 nm
Longitud de onda máxima	$\lambda_p$	2300 nm
Respuesta máxima	$R_{\lambda_p}$	1.3 A/W
Resistencia de derivación	$R_{sh}$	14 k (Typ.)
Diodo capacitancia	$C_j$	500 pF (Typ.)
Tiempo de subida	$t_r$	25 ns (Typ.)
NEP $\lambda_p$	-	$1.5 \times 10^{-12}$ W/Hz (Typ.)
Voltaje de polarización	$V_R$	1.8 V
Corrientes oscuras	$I_D$	5 uA (Typ.) , 40 uA (Max)
Voltaje de salida	$V_{out}$	(0 a 2) V

**Tabla 2.2:** Especificación General [18].

Interruptor de encendido / apagado	deslizante
Interruptor de verificación de batería	Pulsador momentáneo
Salida	BNC (DC acoplada)
Tamaño del paquete	(70 mm x 48 mm x 21 mm)
PD Profundidad de la superficie	0.13 "(3.4 mm)
Peso	0.2 lbs
Temperatura de almacenamiento	(-20 a 70) °C
Temperatura de funcionamiento	(10 a 50) °C
Batería	A23, 12 $V_{DC}$ , 40 mAh
VOUT (Hi-Z)	~ 9 V
VOUT (50)	~ 400 mV

### 2.5.3. Espectroscopía de Emisión en el Infrarrojo y Espectroscopía de Reflectancia en el Infrarrojo

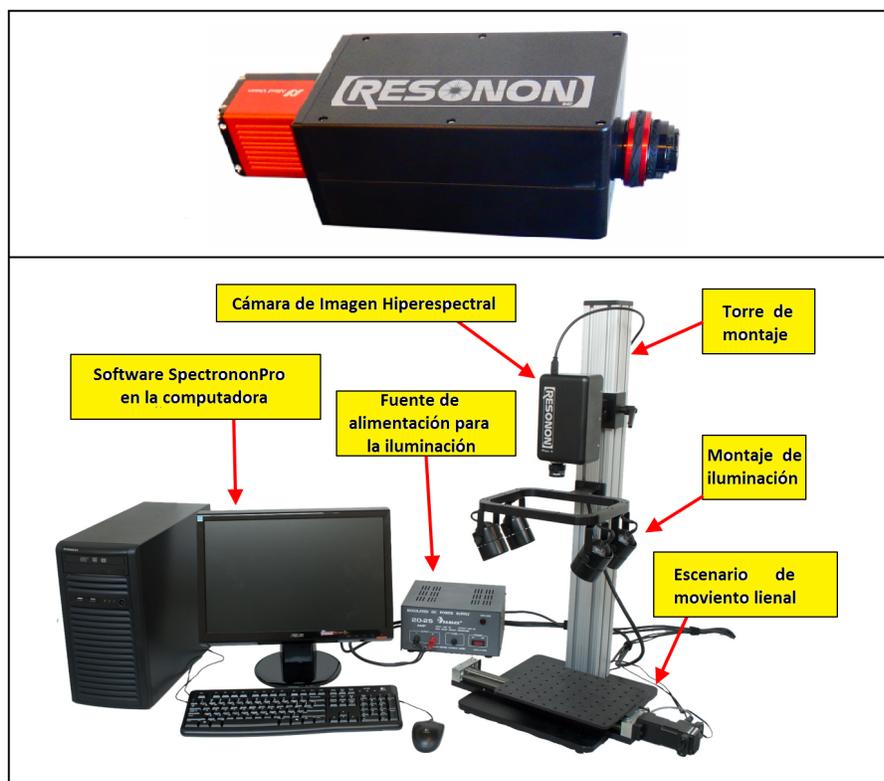


**Figura 2.18:** Montaje Experimental. IZQUIERDA: Espectro de emisión en el infrarrojo para las nanopartículas  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  y  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ . DERECHA: Espectro de reflectancia en el infrarrojo para las nanopartículas  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  y  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ . CENTRO: Sistema de imagen hiperespectral experimental. Fuente: Elaboración hecha en la UNI.

#### 2.5.3.1. Cámara Hiperespectral Pika NIR-320

La cámara Pika NIR-320 de imágenes hiperespectrales Resonon es un sistema integral de hardware y software para la adquisición y análisis de datos hiperespectrales. Es un instrumento de fácil manejo, cuenta con una excelente calidad de imagen, alta SNR (Relación señal a ruido),

distorsiones y luz difusa escasa.



**Figura 2.19:** ARRIBA: Cámara de Imagen Hiperespectral Pika NIR-320. ABAJO: Sistema de imagen hiperespectral [20].

La cámara permite la creación de una imagen digital que comprende una resolución espectral muy alta. Además un píxel de la imagen hiperespectral representa una curva continua de la intensidad de la luz entrante contra longitud de onda.

La imagen hiperespectral posee un píxel (considerado como un vector), adquirido por una cámara hiperespectral, puede ser visto como una firma espectral o “huella digital” de los materiales subyacentes en el píxel [20].

**Especificaciones de la Cámara hiperespectral Pika NIR-320**

Las características técnicas de la cámara se muestran en la Tabla 2.3:

**Tabla 2.3:** *Especificaciones de la Cámara de Imagen Hiperespectral Pika NIR-320 [20].*

Especificaciones	Pika NIR-320
Rango Espectral	900 - 1700 nm
Resolución Espectral	4.9 nm
Canales Espectrales	164
Píxeles espectrales	164
Dispersión por píxel	4.9 nm
Relación de señal a ruido (pico)	1885
Canales Espaciales	320
Velocidad Máxima de Fotogramas	520 fps
Profundidad de Bits	14
Opciones de conexión	GigE
Requisitos de potencia	12V, 5A
Dimensiones (cm)	11.0 x 29.6 x 8.9
Rango de temperatura	(41-104) F, (5-40) °C
Promedio RMS Spot Radius	10 um
Sonrisa (pico a pico)	10 um
Tamaño de píxel	30 um
Peso de la Cámara	5.9 lb (2.7 kg)
Peso Mínimo del Sistema Completo	8.7 lb (4.0 kg)

**Software SpectronPro**

El software SpectronPro permite evaluar los datos hiperespectrales adquiridos por la cámara, además de utilizar aplicaciones para el procesamiento de imágenes. Con la cámara de

imagen hiperespectral y el sistema de escaneo conectados a la computadora, se inicia el software SpectronPro haciendo doble clic en el ícono de SpectronPro. El Software SpectronPro muestra a continuación con las distintas ventanas aplicativos.

- Panel de Recursos.
- Menú Principal.
- Barra de Herramientas.
- Panel de Imágenes.
- Panel de Trazado.
- Panel de Datos.
- Panel de Información.
- Panel de Herramientas.

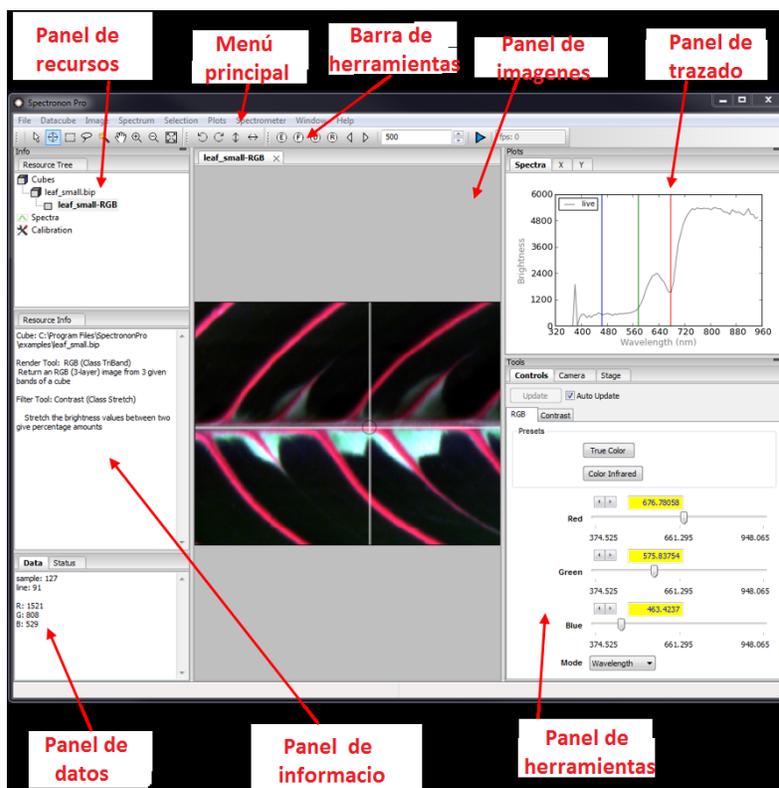


Figura 2.20: Software SpectronPro [20]

# Capítulo 3

## RESULTADOS OBTENIDOS

### 3.1. Introducción

En los últimos años se ha buscado obtener de imágenes ópticas mediante fluorescencia para diversas aplicaciones usando las emisiones de nanopartículas fluorescente, entre las nanopartículas dopadas con iones lantánidos ( $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ ), a través del fenómeno upconversion presentan emisiones de gran potencial para aplicaciones bioimágenes. En este trabajo se estudio nanopartículas de  $NaYF_4:Yb^{3+}; Er^{3+}$  y  $NaYF_4:Yb^{3+}; Tm^{3+}$  fabricadas en el Laboratorio de Fotónica de la Universidad Nacional de Ingeniería sintetizadas usando el método solvotermal.

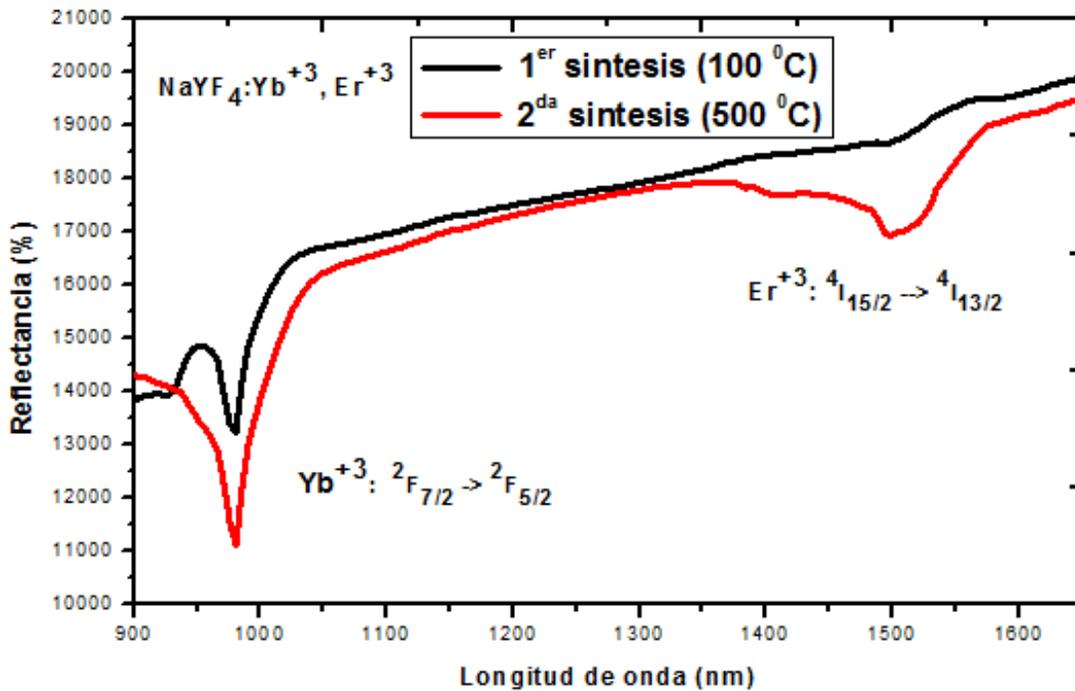
Se ha llevado a cabo un estudio espectroscópico de nanopartículas  $NaYF_4:Yb^{3+}; Er^{3+}$  y  $NaYF_4:Yb^{3+}; Tm^{3+}$  con ligeras variaciones en su composición y tratamiento térmico utilizando distintas técnicas para obtener información de sus propiedades ópticas. Se ha medido los espectros de reflectancia, que nos permitan obtener a que longitudes de onda absorben radiación estas nanopartículas. Luego cada material se excitó con un láser de 980 nm con los que se obtuvieron diferentes espectros de emisión para diferentes nanopartículas, por último, se midió el tiempo de vida media asociadas a las emisiones de cada muestra.

## 3.2. Nanopartículas $NaYF_4:Er^{3+}; Yb^{3+}$

### 3.2.1. Espectro de Reflectancia

Se midieron los espectros de reflectancia difusa a temperatura ambiente para el  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$  de diferentes tratamientos térmicos de  $100\text{ }^{\circ}C$  y  $500\text{ }^{\circ}C$  en el rango espectral de  $900 - 1650\text{ nm}$  donde se tomaron estos espectros usando la cámara de imagen hiperespectral Pika NIR-320, fabricado por RESONON y como fuente de luz cuatro lámparas con filamento de tungsteno de  $100\text{ W}$  de potencia.

En la Figura 3.1 se observa dos bandas de absorción intensas, para el  $Er^{3+}$  su pico de absorción es  $1500\text{ nm}$  correspondiente a la transición  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  y para el  $Yb^{3+}$  su pico de absorción es en el  $980\text{ nm}$  correspondiente a la transición  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ .



**Figura 3.1:** Espectros de reflectancia en el infrarrojo entre el rango de  $900 - 1650\text{ nm}$  de las nanopartículas  $NaYF_4:Yb^{3+}; Er^{3+}$  para  $100\text{ }^{\circ}C$  y  $500\text{ }^{\circ}C$  de tratamiento térmico. En la Figura destacan las transiciones  $Yb^{3+}: {}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  ( $980\text{ nm}$ ) y  $Er^{3+}: {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  ( $1500\text{ nm}$ ).

Estos espectros de reflectancia se encuentran reportadas en la literatura para las nanopartículas  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$  con diferentes tratamientos térmicos de  $100\text{ }^{\circ}C$  y  $500\text{ }^{\circ}C$  [40].

**Tabla 3.1:** Transiciones, Posición y Energía de cada pico de absorción. Los resultados referenciales son obtenidos de la bibliografía [40].

Transición	Resultados Experimentales		Resultados Referenciales [40]	
	Posición ( $\lambda$ nm)	Energía ( $10^3\text{ cm}^{-1}$ )	Posición $\lambda$ (nm)	Energía ( $10^3\text{ cm}^{-1}$ )
${}^2F_{7/2} \longrightarrow {}^2F_{5/2}$	980	10,19	980	10,98
${}^4I_{15/2} \longrightarrow {}^4I_{13/2}$	1520	6,58	1540	6,49

La Figura 3.1 nos muestra la gráfica: Longitud de onda (nm) Vs Reflectancia (%), donde se tiene los espectros de reflectancia difusa para las muestras del 1<sup>er</sup> T.T y el 2<sup>do</sup> T.T con diferentes tratamientos térmicos de  $100\text{ }^{\circ}C$  y  $500\text{ }^{\circ}C$  respectivamente. Se presenta en el rango 950 - 1000 nm con un máximo alrededor de 980 nm banda de absorción bien definida correspondientes a la transición  ${}^2F_{7/2} \longrightarrow {}^2F_{5/2}$ . Se observa que la intensidad de absorción de las nanopartículas obtenidas en el 2<sup>do</sup> T.T es mucho mayor en comparación del 1<sup>er</sup> T.T. El último, presenta una absorción muy definida entre 1325 - 1675 nm con un máximo alrededor de 1500 nm, esta absorción corresponde a la transición  ${}^4I_{15/2} \longrightarrow {}^4I_{13/2}$ , se observa en el 2<sup>do</sup> T.T una emisión ancha y de mayor intensidad de absorción en comparación del 1<sup>er</sup> T.T que tiene una intensidad de absorción que apenas se observa en la gráfica.

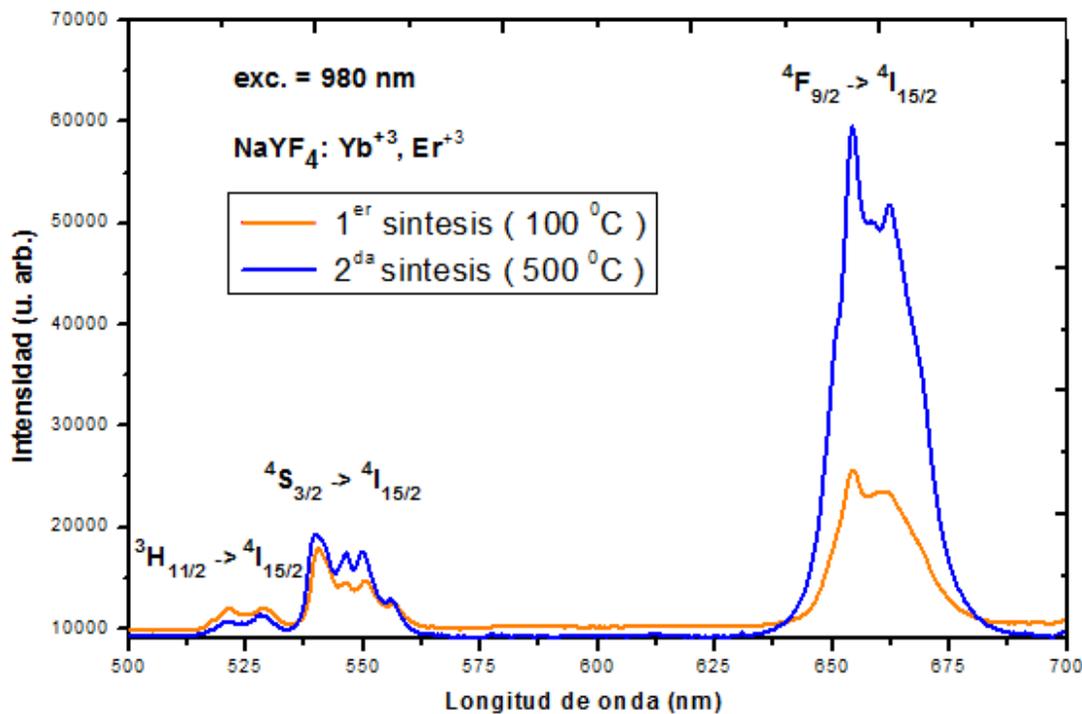
## 3.2.2. Espectro de Emisión

### 3.2.2.1. Espectro de Emisión en el visible

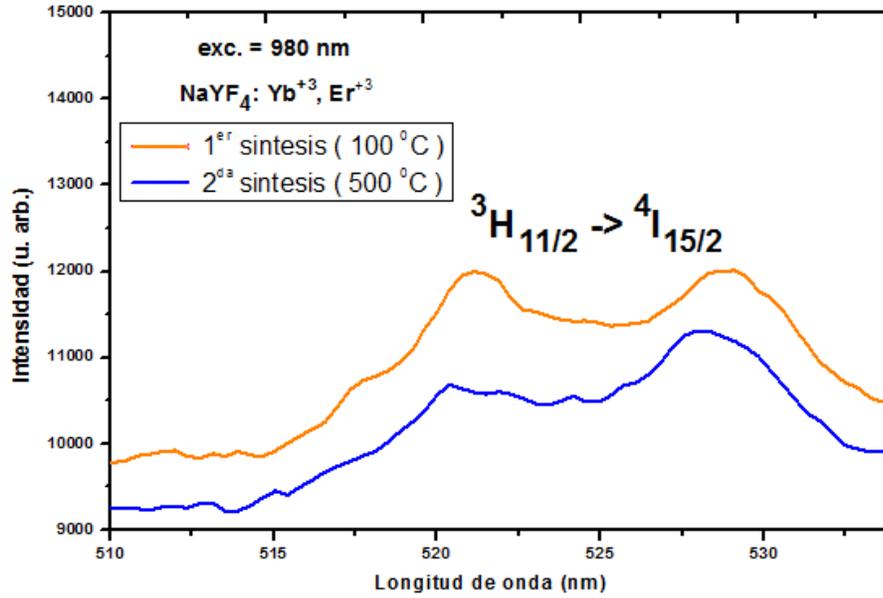
Se tomaron dos espectros de emisión entre 480 - 920 nm de las partículas  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$  con diferentes tratamientos térmicos de  $100\text{ }^{\circ}C$  y  $500\text{ }^{\circ}C$  usando un espectrómetro Science-Surplus, construido por B/W Tek (modelo BTC-110S) el cual tiene un arreglo Czerny-Truner

cruzado con un detector CCD lineal Sony modelo ILX511 y como longitud de onda de excitación la radiación dada por un diodo láser a 400 mW de potencia de longitud de onda de 980 nm. Los espectros de emisión de  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  mostradas en la Figura 3.2 presentan una banda de emisión verde aproximadamente entre el rango 525 - 547 nm y una banda de emisión roja centrada en 670 nm.

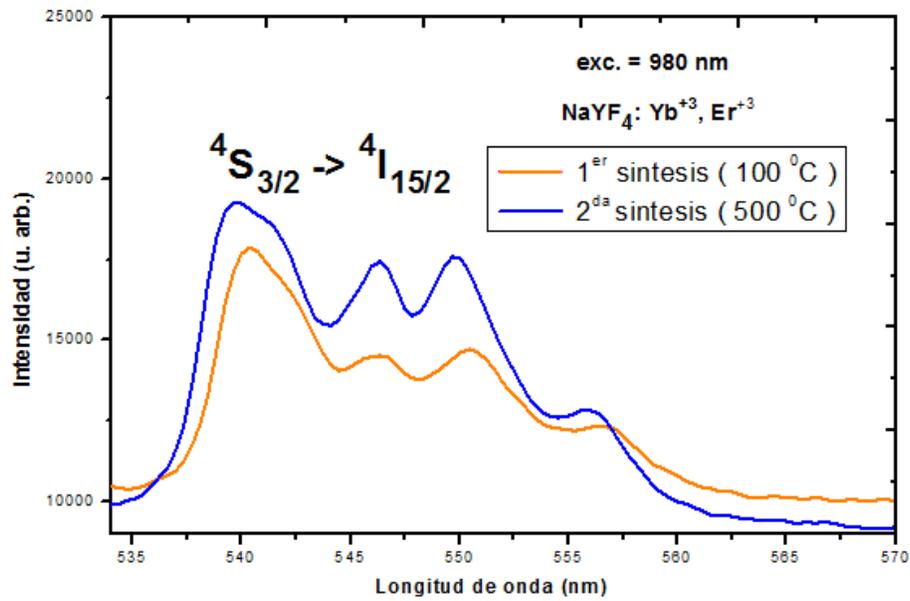
Los espectros de emisión obtenidos permiten identificar las transiciones  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  mostradas en la Figura 3.3, así como las transiciones  ${}^2S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  mostradas en la Figura 3.4 y la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  mostrada en la Figura 3.5



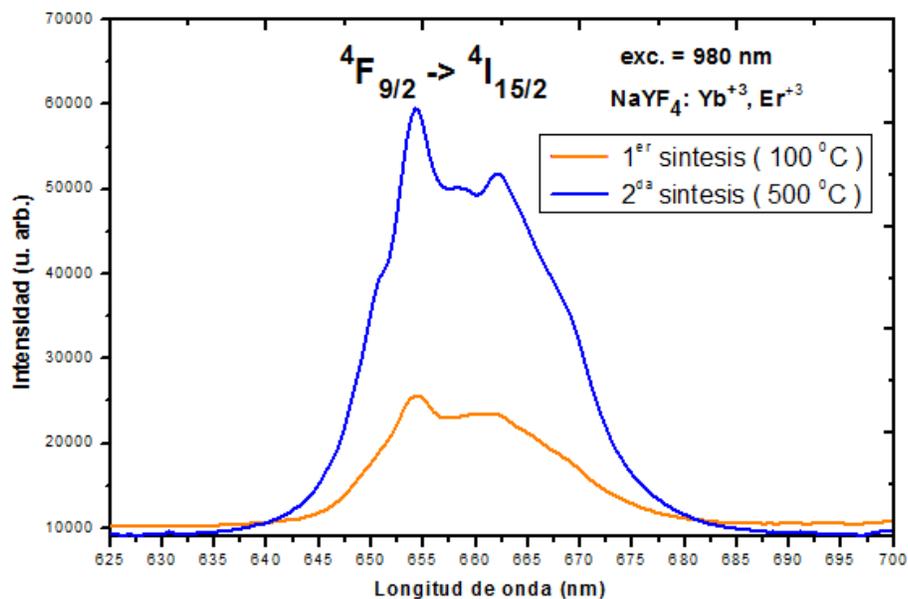
**Figura 3.2:** Espectros de emisión entre el rango 500 nm y 700 nm de nanopartículas  $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  para diferentes tratamientos térmicos.



**Figura 3.3:** Espectros de emisión de  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  para diferentes tratamientos térmicos correspondiente a la transición  ${}^3\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$



**Figura 3.4:** Espectros de emisión de  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  para diferentes tratamientos térmicos correspondiente a la transición  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$



**Figura 3.5:** Espectros de emisión de  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  para diferentes tratamientos térmicos correspondiente a la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

Estos espectros de emisiones en el visible se encuentran reportadas en la literatura para las nanopartículas  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  con diferentes tratamientos térmicos de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  y  $500\text{ }^\circ\text{C}$  [40].

**Tabla 3.2:** Transiciones, Posición y Energía de cada pico de emisión. Los resultados referenciales son obtenidos de la bibliografía [40]

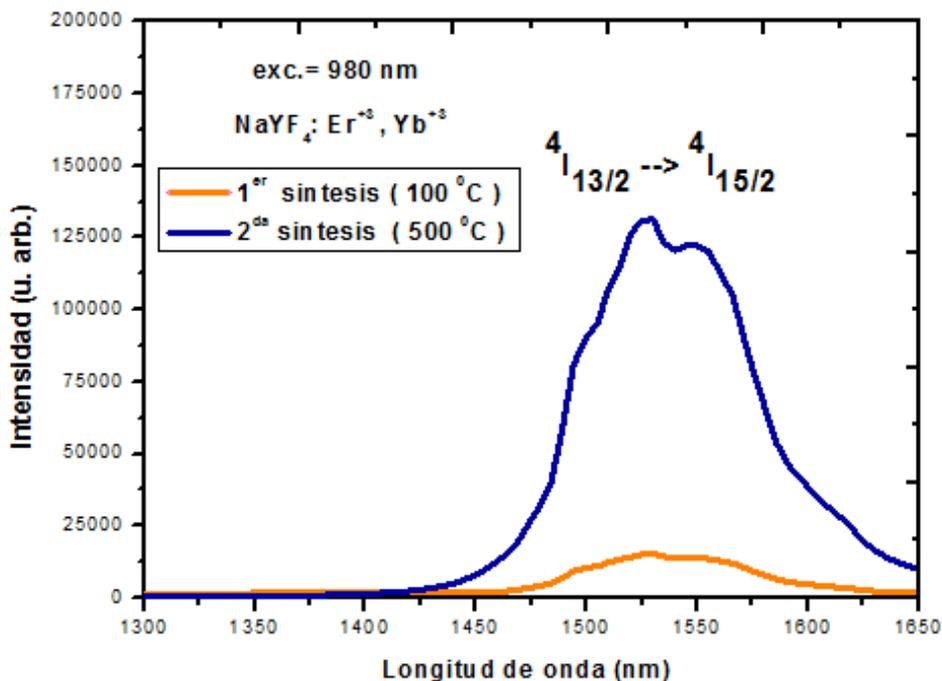
Transición	Resultados Experimentales		Resultados Referenciales [40]	
	Posición ( $\lambda$ nm)	Energía ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	Posición ( $\lambda$ nm)	Energía ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )
${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	529	18,87	525	19,04
${}^2S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	541	18,18	547	18,28
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	654	15,38	670	14,93

La figura 3.5 representa la gráfica: Longitud de onda (nm) Vs Intensidad (u. a.), se puede analizar la comparación de espectros con intensidades de emisión para dos tratamientos térmicos

diferentes. En el rango 512 - 537 nm correspondiente a la transición  ${}^2H_{11/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$ , se observa el ensanchamiento de la emisión con dos picos pequeños donde la muestra del 1<sup>er</sup> T.T es ligeramente más intensa que la emisión del 2<sup>do</sup> T.T. En cambio, en el rango 537 - 562 nm de transición  ${}^4S_{3/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$  se tiene un ensanchamiento con tres picos más pronunciados. Se observa una ligera elevación en los tres picos del 2<sup>do</sup> T.T en comparación del 1<sup>er</sup> T.T. Por último, la emisión roja se encuentra en el rango de 637 - 687 nm, se pueden observar dos picos bien definidos correspondientes a la transición  ${}^4F_{9/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$  donde la muestra que contiene al 2<sup>do</sup> T.T presentó una emisión aproximadamente 3 veces mayor que la muestra que contiene al 1<sup>er</sup> T.T.

### 3.2.2.2. Espectro de Emisión en el infrarrojo

En la Figura 3.6 se observa dos espectro de emisión en el infrarrojo en el rango de 1300 - 1650 nm de dos muestras de  $NaYF_4:Er^{3+};Yb^{3+}$  con diferentes tratamientos térmicos de 100<sup>o</sup>C y 500<sup>o</sup>C la cual estos espectros se tomaron usando la cámara de imagen hiperespectral Pika NIR-320, fabricado por RESONON y como longitud de onda de excitación la radiación dada por un diodo láser de 400 mW de potencia de longitud de onda de 980 nm, excitándolo en la banda  ${}^4I_{11/2}$  se observó la emisión correspondiente a la transición  ${}^2I_{13/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$ .



**Figura 3.6:** Espectros de emisión en el infrarrojo entre la región de 800 nm y 1650 nm obtenidos para el NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>;Yb<sup>3+</sup> con diferentes tratamientos térmicos bajo excitación de 980 nm.

Esta emisión en el infrarrojo se encuentran reportadas en la literatura para las nanopartículas NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> con diferentes tratamientos térmicos de 100 °C y 500 °C [40].

**Tabla 3.3:** Transiciones, Posición y Energía de cada pico de emisión. Los resultados referenciales son obtenidos de la bibliografía [40]

	Resultados Experimentales		Resultados Referenciales [40]	
Transición	Posición (λ nm)	Energía (10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> )	Posición λ (nm)	Energía (10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> )
<sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	1520	6.45	1540	6,49

La Figura 3.6 se tiene la gráfica: Longitud de onda (nm) Vs Intensidad (u.arb.) nos muestra la comparación de las intensidades de emisión en el infrarrojo de las dos muestras con diferentes tratamientos térmicos de 100 °C y 500 °C. Primero se ve en el rango 950 - 1000 nm con un

máximo de 980 nm un pico de emisión bien definido e intenso correspondiente a la transición  ${}^2F_{5/2} \longrightarrow {}^2F_{7/2}$  ( $Yb^{3+}$ ), donde el pico del 2<sup>do</sup> T.T es mucho mayor a comparación de la muestra del 1<sup>er</sup> T.T. Por último, se presenta una emisión muy bien definida en el rango 1400 - 1680 nm con un máximo alrededor 1520 nm, esta emisión corresponde a la transición  ${}^4I_{13/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$  ( $Er^{3+}$ ), la cual la muestra del 2<sup>do</sup> T.T presenta dos picos pequeños y una emisión ancha cuya intensidad es mucho mayor en comparación de la muestra del 1<sup>er</sup> T.T, que esta presenta una banda de emisión ancha pero de intensidad de emisión pequeña.

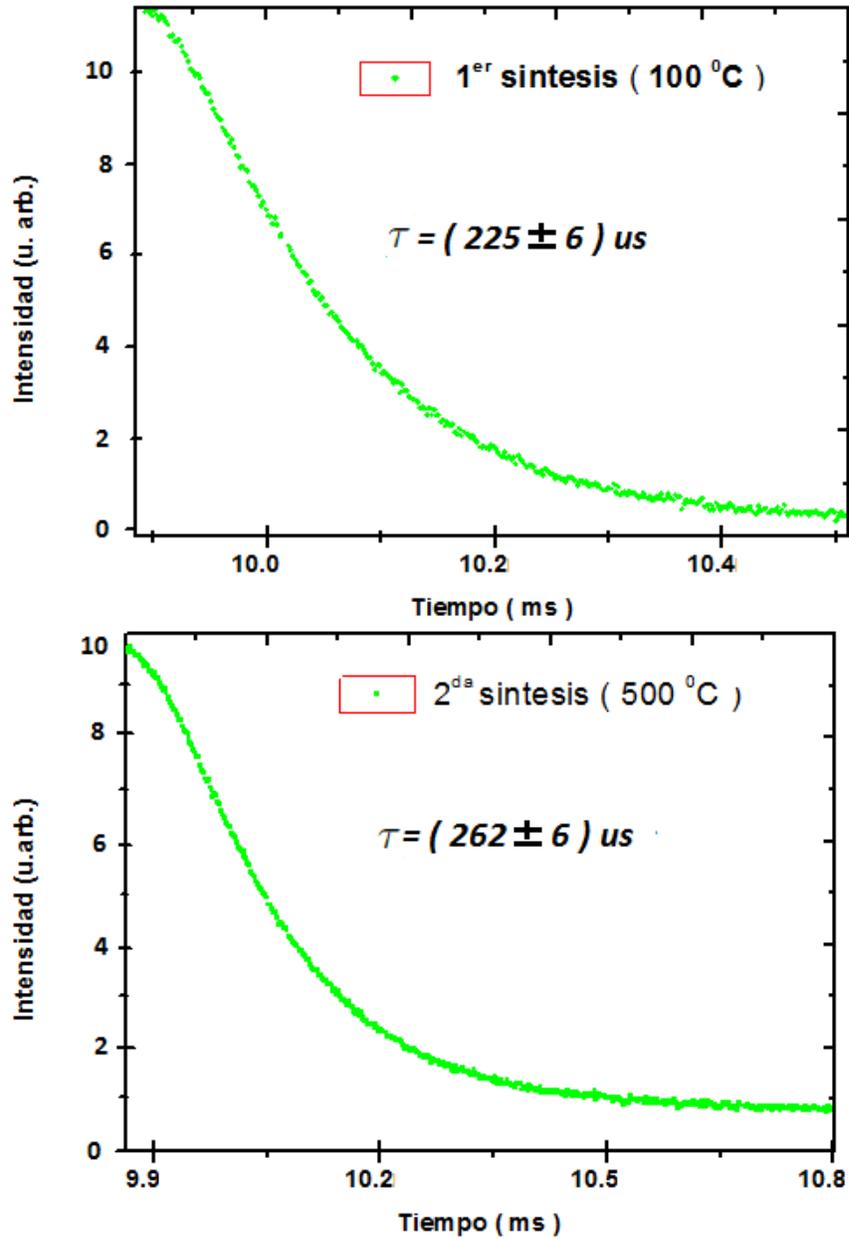
### 3.2.3. Tiempo de Vida Media

Otra de las técnicas que permiten caracterizar a materiales luminiscente es de la medida del tiempo de vida media de sus emisiones. Con el fin de observar este fenómeno, a la nanopartícula de  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$  se le hizo incidir radiación pulsada de un diodo láser de 400 mW de potencia con una longitud de onda de excitación de 980 nm usando el monocromador HEATH 700 se fijó las longitudes de onda deseada en 520 nm, 547 nm y 670 nm que a través del detector InGaAs se llevó la señal al osciloscopio Tektronix donde se pudo determinar los tiempos de vida media de cada nivel a través de las curvas de decaimiento de emisión que tienen un comportamiento de una función exponencial simple como se muestra en la Figura 3.7, Figura 3.8 y Figura 3.9.

Se obtuvieron las curvas de decaimiento de emisión en el nivel  ${}^2H_{11/2}$  mostrada en la Figura 3.7, así como el nivel  ${}^4S_{3/2}$  mostrada en la Figura 3.8 y el nivel  ${}^4F_{9/2}$  mostrada en la Figura 3.9.

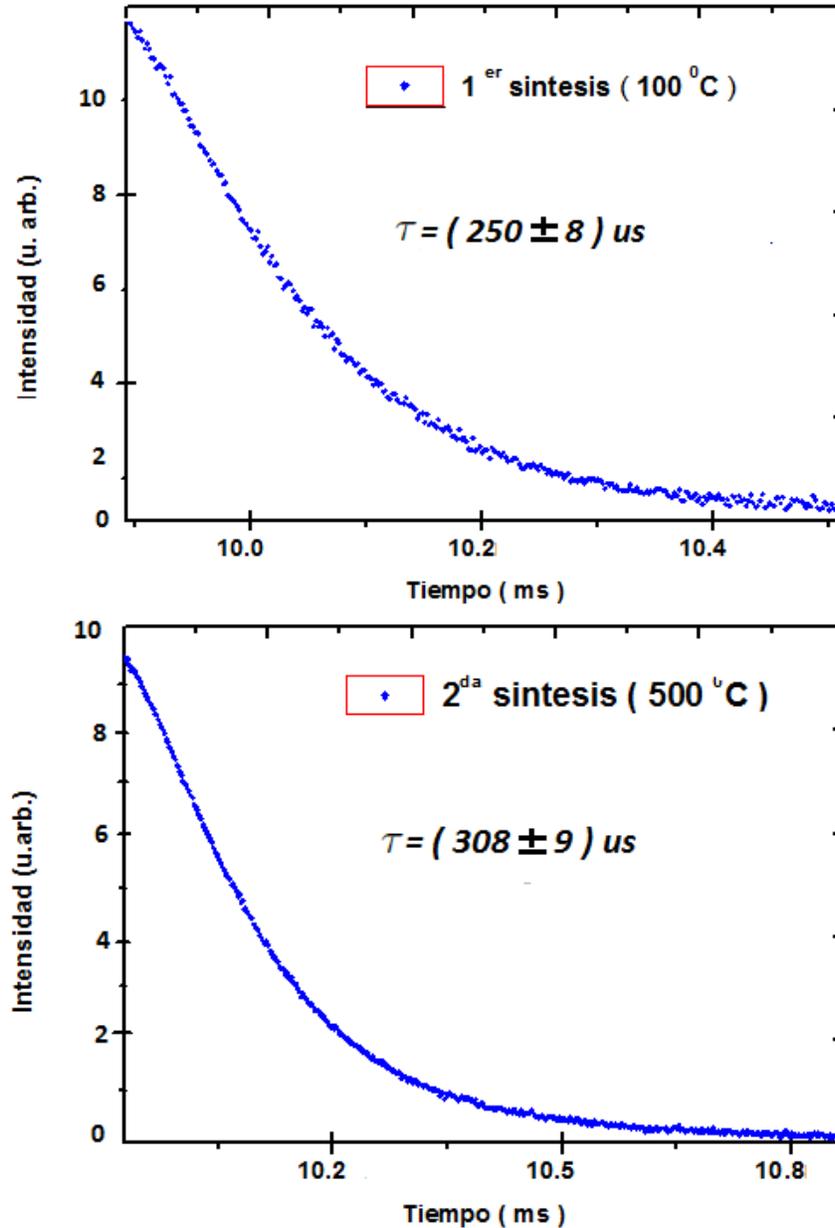
Se realizó un ajuste exponencial al tomarlos un número de puntos necesarios para tener un ajuste con un  $R^2$  de al menos 99 % ( $R^2 = 0,998$ ). Este criterio se tiene para todas las muestras (Sección 2.3.4).

Se puede observar que al aumentar el tratamiento térmico de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  a la nanopartícula  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+};\text{Yb}^{3+}$ , en la transición  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  hay un incremento del tiempo de vida media aproximadamente del 14 %.



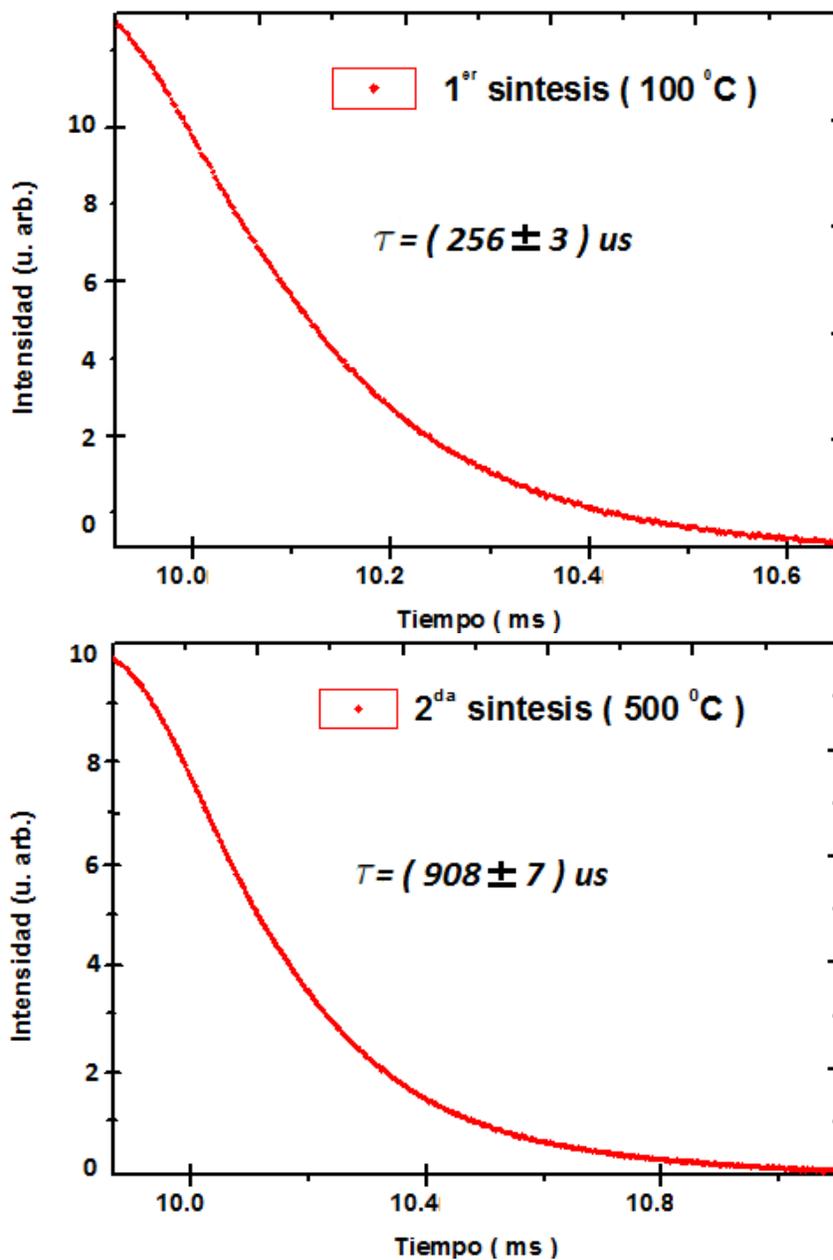
**Figura 3.7:** Curvas de decaimiento de emisión para el ion  $\text{Er}^{3+}$  en la transición  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  de las muestras  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  con diferentes tratamientos térmicos con una excitación de  $\lambda_{ex} = 980\text{ nm}$ . ARRIBA: El tiempo de vida determinado del 1<sup>er</sup> T.T tratamiento térmico es de 225 us. ABAJO: El tiempo de vida determinado del 2<sup>do</sup> T.T tratamiento térmico es de 262 us.

Se puede observar que al aumentar el tratamiento térmico de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  a la nanopartícula  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+};\text{Yb}^{3+}$ , en la transición  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  hay un incremento del tiempo de vida media aproximadamente del 19 %



**Figura 3.8:** Curvas de decaimiento de emisión para el ion  $\text{Er}^{3+}$  en la transición  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  de las muestras  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  con diferentes tratamientos térmicos con una excitación de  $\lambda_{ex} = 980 \text{ nm}$ . ARRIBA: El tiempo de vida determinado del 1<sup>er</sup> T.T tratamiento térmico es de 250 us. ABAJO: El tiempo de vida determinado del 2<sup>do</sup> T.T tratamiento térmico es de 308 us

Se puede observar que al aumentar el tratamiento térmico de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  a la nanopartícula  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+};\text{Yb}^{3+}$ , en la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  hay un incremento del tiempo de vida media aproximadamente del 72 %.



**Figura 3.9:** Curvas de decaimiento de emisión para el ion  $\text{Er}^{3+}$  en la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  de las muestras  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  con diferentes tratamientos térmicos con una excitación de  $\lambda_{ex} = 980 \text{ nm}$ . ARRIBA: El tiempo de vida determinado del 1<sup>er</sup> T.T tratamiento térmico es de 256 us. ABAJO: El tiempo de vida determinado del 2<sup>do</sup> T.T tratamiento térmico es de 908 us

Estos tiempos de vida media se encuentran reportadas en la literatura para las nanopartículas  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$  con distintos tratamientos térmicos de  $100\text{ }^{\circ}C$  y  $500\text{ }^{\circ}C$ .

Para obtener de las gráficas el tiempo de vida media del  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ , se ha tomado como resultado el tiempo que tarda la intensidad en decaer para luego hacer el ajuste exponencial así como se puede observar en la Figura 3.4, la cual, se ha escogido este criterio como el más adecuado para definir el tiempo de vida media de nuestras dos muestras de  $100\text{ }^{\circ}C$  de tratamiento térmico y  $500\text{ }^{\circ}C$  de tratamiento térmico.

La siguiente Tabla 3.4 nos muestra el tiempo de vida media de los niveles  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$  y  ${}^4F_{9/2}$  para las muestras de  $1^{er}$  T.T con  $100\text{ }^{\circ}C$  de tratamiento térmico y la  $2^{do}$  T.T con  $500\text{ }^{\circ}C$  de tratamiento térmico.

**Tabla 3.4:** Tiempo de vida de emisión de los niveles  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$  y  ${}^4F_{9/2}$  del  $Er^{3+}$  en  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$  de diferentes tratamientos térmicos.

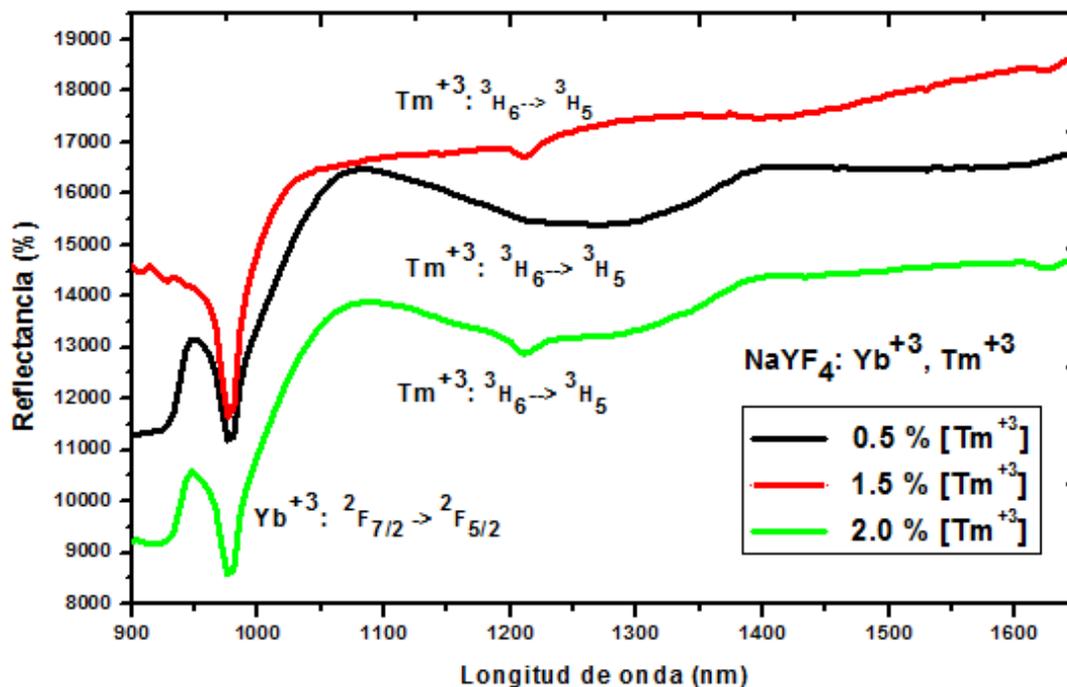
Emisión	Nivel	Resultados Experimentales	
		$1^{er}$ T.T ( $100\text{ }^{\circ}C$ )	$2^{do}$ T.T ( $500\text{ }^{\circ}C$ )
529 nm	${}^2H_{11/2}$	( 225 ± 6 ) us	( 262 ± 6 ) us
541 nm	${}^4S_{3/2}$	( 250 ± 8 ) us	( 306 ± 9 ) us
654 nm	${}^4F_{9/2}$	( 256 ± 3 ) us	( 908 ± 7 ) us

La Tabla 3.4 nos muestra el tiempo de vida media del  $1^{er}$  T.T con tratamiento térmico de  $100\text{ }^{\circ}C$  y  $2^{do}$  T.T con tratamiento térmico de  $500\text{ }^{\circ}C$ , donde se observa que para los niveles de emisión específicamente del  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$  y  ${}^4F_{9/2}$  la vida media aumentó conforme al incremento del tratamiento térmico de  $100\text{ }^{\circ}C$  a  $500\text{ }^{\circ}C$ , este proceso es debido al cambio de estructura cristalino que a su vez produce un cambio en el campo cristalino de la nanopartícula  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$  de fase  $\alpha$  (cúbica) a la fase  $\beta$  (hexagonal), esto causa un cambio en las probabilidades de transición y por tanto un cambio en el tiempo de vida media.

### 3.3. Nanopartículas $NaYF_4:Yb^{3+};Tm^{3+}$

#### 3.3.1. Espectro de Reflectancia

En la Figura 3.10 se midieron los espectros de reflectancia difusa en el infrarrojo a temperatura ambiente para el  $NaYF_4:Yb^{3+};Tm^{3+}$  con diferentes concentraciones de 0.5 %, 1.5 % y 2 % del  $Tm^{3+}$  que se encuentra en el rango espectral 900 - 1650 nm donde se tomaron estos espectros usando la cámara de imagen hiperespectral Pika NIR-320, fabricado por RESONON y como fuente de luz cuatro lámparas con filamento de tungsteno de 100 W de potencia. En la Figura 3.10 se observa tres bandas de absorción intensas, para el  $Yb^{3+}$  su pico de absorción es 980 nm correspondiente a la transición  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  así como para el  $Tm^{3+}$  su pico de absorción es en el 1213 nm correspondiente a la transición  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ .



**Figura 3.10:** Espectros de reflectancia en el infrarrojo entre el rango 900 nm y 1650 nm de las nanopartículas  $NaYF_4:Yb^{3+};Tm^{3+}$  con concentraciones 0.5 %, 1.5 % y 2.0 % de iones  $Tm^{3+}$ . Los espectros se normalizan en la intensidad del  $Yb^{3+}$  de transición  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  alrededor de 980 nm y  $Er^{3+}$  de transición  ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$  alrededor de 1213 nm.

Estos espectros de reflectancia se encuentran reportadas en la literatura para las nanopartículas  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$  con diferentes concentraciones del 0,5 % [ $Tm^{3+}$ ], 1,5 % [ $Tm^{3+}$ ] y 2,0 % [ $Tm^{3+}$ ] del ión Tulio [18].

**Tabla 3.5:** *Transición, Posición y Energía de cada pico de absorción. Los resultados referenciales son obtenidos de la bibliografía [18].*

Transición	Resultados Experimentales		Resultados Referenciales [18]	
	Posición ( $\lambda$ nm)	Energía ( $10^3 cm^{-1}$ )	Posición ( $\lambda$ nm)	Energía ( $10^3 cm^{-1}$ )
${}^2F_{7/2} \longrightarrow {}^2F_{5/2}$	980	10,20	976,6	10,24
${}^3H_6 \longrightarrow {}^3H_5$	1213	8,23	1214,4	8,23

De la Figura 3.10 se observa la gráfica: Longitud de onda (nm) Vs Reflectancia (%), que tiene los espectros de reflectancia para las muestras dopados con diferentes concentraciones 0.5 % [ $Tm^{3+}$ ], 1.5 % [ $Tm^{3+}$ ] y 2 % [ $Tm^{3+}$ ]. En el rango 950 - 1000 nm con un máximo en los 980 nm, se observa banda de absorción correspondientes a la transición  $Yb^{3+}: {}^2F_{7/2} \longrightarrow {}^2F_{5/2}$ , donde las intensidades de emisión son iguales para tres concentraciones diferentes. Finalmente, se observa una absorción definida en el rango 1150 - 1400 nm con un máximo cerca a los 1213 nm, se localizan piquitos y absorciones anchas de igual forma para las tres muestras establecida en la transición  $Tm^{3+}: {}^3H_6 \longrightarrow {}^3H_5$ , donde la muestra que contiene al 2 % [ $Tm^{3+}$ ] es el más intenso, luego le sigue la muestra 0.5 % [ $Tm^{3+}$ ] y el menos intenso es la muestra 1.5 % [ $Tm^{3+}$ ].

### 3.3.2. Espectro de Emisión

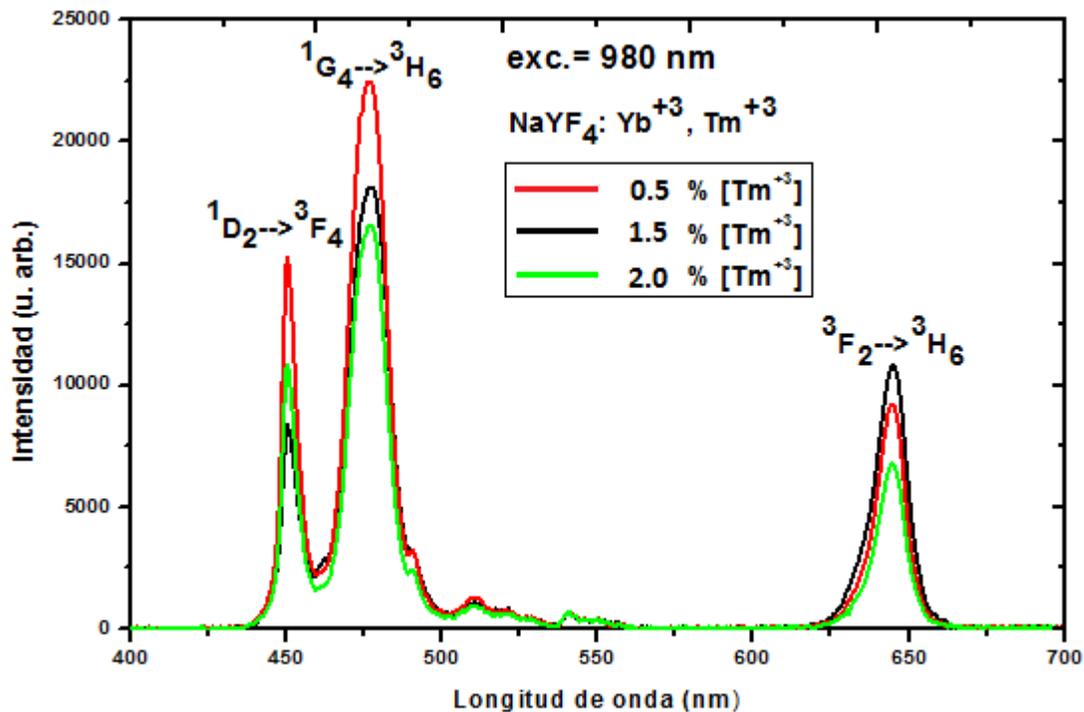
#### 3.3.2.1. Espectro de Emisión en el Visible

Se tomaron dos espectros de emisión entre 480 - 920 nm de las nanopartículas  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$  con diferentes concentraciones 0,5 % [ $Tm^{3+}$ ], 1,5 % [ $Tm^{3+}$ ] y 2,0 % [ $Tm^{3+}$ ]

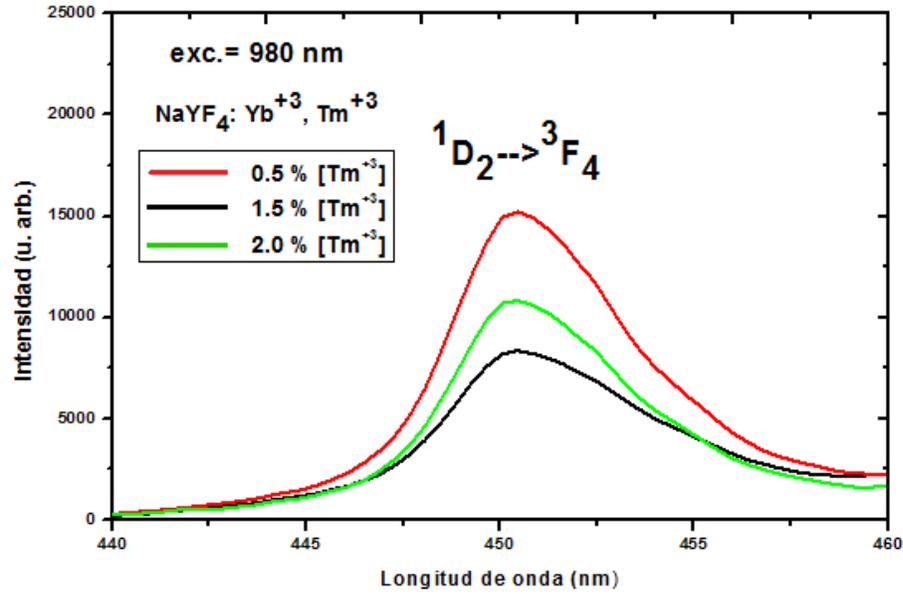
usando un espectrómetro Science-Surplus, contruido por BℓW Tek (modelo BTC-110S) el cual tiene un arreglo Czerny-Truner cruzado con un detector CCD lineal Sony modelo ILX511 y como longitud de onda de excitación la radiación dada por un diodo láser a 400 mW de potencia de longitud de onda de 980 nm.

Los espectros de emisión de  $NaYF_4:Yb^{3+};Tm^{3+}$  mostradas en la Figura 3.11 presentan una banda de emisión violeta entre el rango 437 - 500 nm, una banda de emisión azul entre el rango 462 - 500 nm y una banda de emisión roja entre el rango 625 - 662 nm.

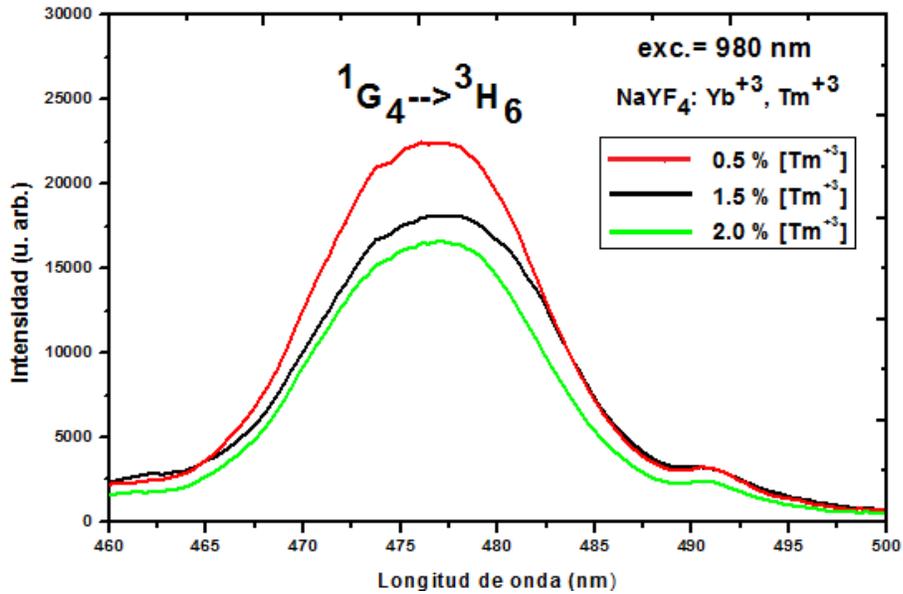
Los espectros de emisión obtenidos del  $NaYF_4:Yb^{3+};Tm^{3+}$  permiten identificar la transición  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  mostrada en la Figura 3.12, así como la transición  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  mostrada en la Figura 3.13 y la transición  $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$  mostrada en la Figura 3.14.



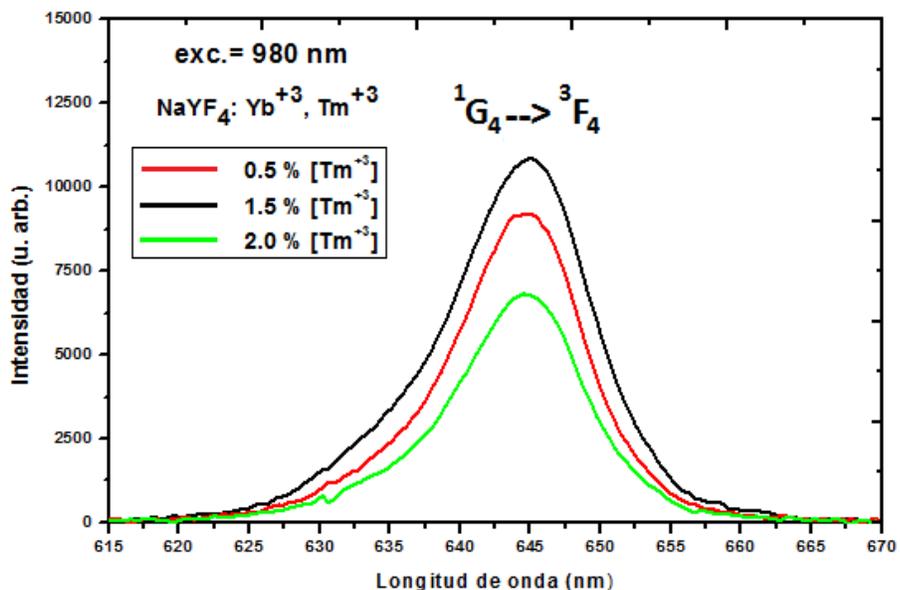
**Figura 3.11:** Espectros de emisión en el visible entre el rango 400 nm y 700 nm de nanopartículas  $NaYF_4:Yb^{3+};Tm^{3+}$  para diferentes concentraciones del  $Tm^{3+}$  bajo excitación de 980 nm.



**Figura 3.12:** Espectros de emisión de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  para diferentes concentraciones del  $\text{Tm}^{3+}$  correspondiente a la transición  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$



**Figura 3.13:** Espectros de emisión de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  para diferentes concentraciones del  $\text{Tm}^{3+}$  correspondiente a la transición  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$



**Figura 3.14:** Espectros de emisión de  $NaYF_4:Yb^{3+}, Tm^{3+}$  para diferentes concentraciones del  $Tm^{3+}$  correspondiente a la transición  ${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_6$

Estos espectros de emisiones en el visible del  $NaYF_4:Yb^{3+}, Tm^{3+}$  se encuentran reportadas en la literatura para distintos materiales con diferentes concentraciones del Tulio [18].

**Tabla 3.6:** Transiciones, Posición y Energía de cada pico de emisión. Los resultados referenciales son obtenidos de la bibliografía [18]

	Resultados Experimentales		Resultados Referenciales [18]	
Transición	Posición (λ nm)	Energía (10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> )	Posición (λ nm)	Energía (10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> )
${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$	450	22,24	449,6	22,24
${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$	475	21,05	474,9	21,05
${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$	645	15,51	646,0	15,48

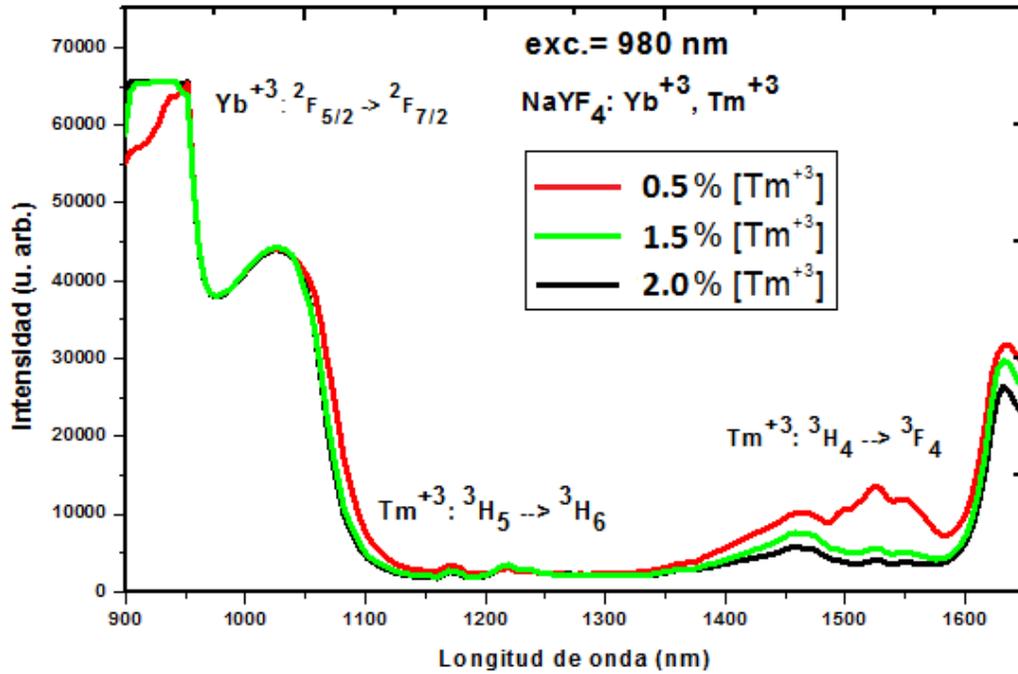
La Figura 3.11, representa la gráfica Longitud de onda (nm) Vs Intensidad (u. arb.). La emisión violeta, se localiza en el rango 437 - 462 nm con un máximo alrededor de 450 nm, se observa que tiene picos bien definidos correspondientes a la transición  $Tm^{3+}: {}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ , la cual, el pico de mayor intensidad es para la concentración 1.5 %  $[Tm^{3+}]$ , después le sigue el de

2 % [ $Tm^{3+}$ ] y el de menor intensidad de los tres es el de 0.5 % [ $Tm^{3+}$ ]. Luego, la emisión azul, se presenta en el rango 462 - 500 nm con un máximo alrededor de 475 nm, se tiene picos bien definidos correspondiente a la transición  $Tm^{3+}: {}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ , donde el pico de mayor intensidad le corresponde a la muestra que tiene la concentración 1.5 % [ $Tm^{3+}$ ] le sigue la muestra 0.5 % [ $Tm^{3+}$ ] y el del menor intensidad es de la muestra 2 % [ $Tm^{3+}$ ]. La emisión roja, se localiza en el rango 625 - 662 nm con un máximo cerca de 645 nm, esta emisión tiene picos bien definidos perteneciente a la transición  ${}^3F_2 \rightarrow {}^3H_6$ , como se puede observar en la gráfica el más intenso se le atribuye a la muestra de 0.5 % [ $Tm^{3+}$ ] al segundo a la muestra 1.5 % [ $Tm^{3+}$ ] y el menos intenso de los tres picos es de la muestra 2 % [ $Tm^{3+}$ ].

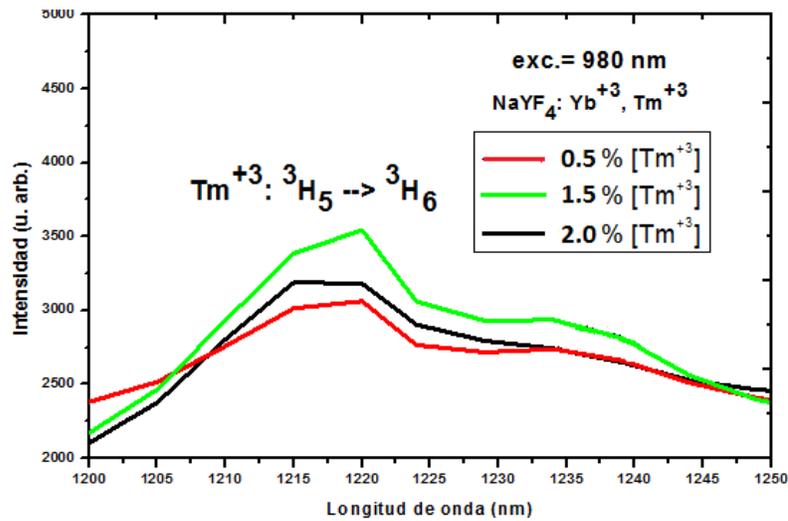
Se puede observar que la intensidad aumenta cuando la concentración del  $Tm^{3+}$  disminuye, que es razonable suponer que no habrá suficientes iones  $Tm^{3+}$  para poblarse o excitarse. Esto se debe en parte que existe un mecanismo de relajación cruzada entre los iones  $Tm^{3+}$  que puede conducir a un efecto de autoseparación: el aumento de la concentración del  $Tm^{3+}$  conduce a una disminución en la distancia entre los iones  $Tm^{3+}$  adyacentes y un aumento en la probabilidad de la relajación cruzada que reduce la transferencia de energía radiativa, y así se disminuye la emisión por upconversion en las muestras de altas concentraciones de iones  $Tm^{3+}$ . La intensidad de emisión dada por números de iones  $Tm^{3+}$  en función de su relajación, se pudo observar una disminución única en la intensidad (Figura 3.11), lo que se deduce que la relajación cruzada entre los iones vecinos del  $Tm^{3+}$  existe en todas las muestras, incluidas las muestras con muy poca concentración del  $Tm^{3+}$ .

### 3.3.2.2. Espectro de Emisión en el Infrarojo

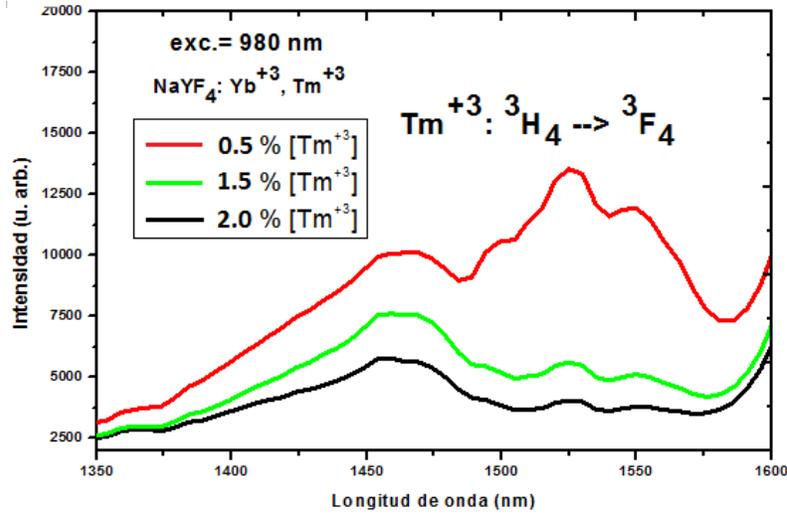
En la Figura 3.15 se observa tres espectros de emisión en el infrarojo en el rango de 1300 - 1650 nm de la nanopartícula  $NaYF_4:Tm^{3+}; Yb^{3+}$  con diferentes concentraciones de 0,5 % [ $Tm^{3+}$ ], 1,5 % [ $Tm^{3+}$ ] y 2 % [ $Tm^{3+}$ ], la cual estos espectros se tomaron usando la cámara de imagen hiperespectral Pika NIR-320, fabricado por RESONON y como longitud de onda de excitación la radiación dada por un diodo láser de 400 mW de potencia de longitud de onda de 980 nm.



**Figura 3.15:** Espectros de emisión en el infrarrojo entre la región 900 nm y 1650 nm obtenidos para el  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  con diferentes concentraciones de 0.5 %, 1.5 % y 2 % de  $\text{Tm}^{3+}$  bajo excitación de 980 nm.



**Figura 3.16:** Espectros de emisión de  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  para diferentes concentraciones del  $\text{Tm}^{3+}$  correspondiente a la transición  $3H_5 \rightarrow 3H_6$



**Figura 3.17:** Espectros de emisión de  $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$  para diferentes concentraciones del  $Tm^{3+}$  correspondiente a la transición  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$

Estos espectros de emisiones en el infrarrojo del  $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$  se encuentran reportadas en la literatura para las nanopartículas con diferentes concentraciones del Tulio [18].

**Tabla 3.7:** Transición, Posición y Energía de cada pico de emisión. Los resultados referenciales son obtenidos de la bibliografía [18].

Transición	Resultados Experimentales		Resultados Referenciales [18]	
	Posición ( $\lambda$ nm)	Energía ( $10^3 cm^{-1}$ )	Posición ( $\lambda$ nm)	Energía ( $10^3 cm^{-1}$ )
${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$	1220	8,19	1220	8,19
${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$	1520	6,58	1475	6,78

La Figura 3.15 nos muestra la gráfica: Longitud de onda (nm) Vs Intensidad (u. arb.), se observan tres de los espectros de emisión en el infrarrojo. Estos espectros tienen diferentes formas debido a los diferentes concentraciones del Tulio ( $Tm^{3+}$ ) en cada muestra. En el rango 960 - 1000 nm con un máximo de 980 nm, tienen picos correspondientes a la transición  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  y que tiene la misma intensidad de emisión. Luego, se tiene una emisión en el rango 1200 - 1250 nm con un máximo 1220 nm correspondiente a la transición  ${}^3H_5 \rightarrow$

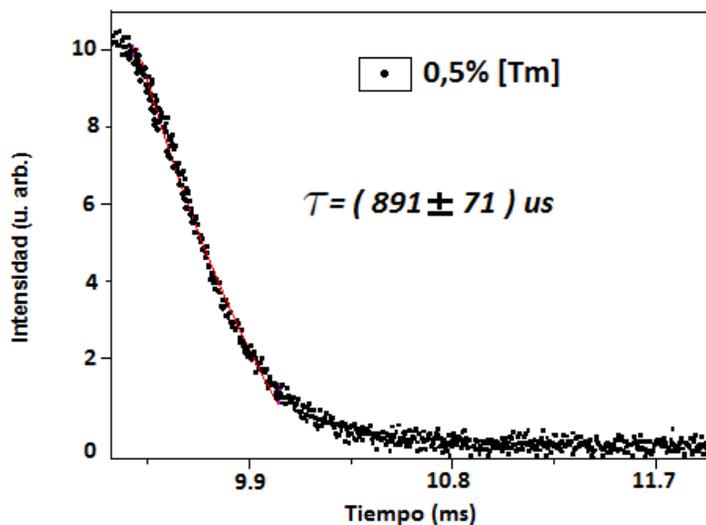
${}^3H_6$  ( $Tm^{3+}$ ) la cual las tres concentraciones presenta aproximadamente la misma intensidad. Finalmente, presenta una emisión muy bien definida entre 1400 - 1580 nm con un máximo 1475 nm, esta emisión correspondiente a la transición  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ , analizando para cada muestra, el de 0.5 % [ $Tm^{3+}$ ] tiene tres piquitos y con una emisión ancha que asu vez es el más intenso a comparación de las otras dos muestras, la muestra 1.5 % [ $Tm^{3+}$ ] tiene un solo pico de emisión ancha la cual se localiza como el segundo más intenso, y la tercera muestra de 2 % [ $Tm^{3+}$ ] tiene un pico de emisión ancha y de igual forma que el 1.5 % pero su intensidad es el menor de las tres concentraciones.

La Figura 3.15, nos muestra los espectros de emisión de nanopartículas de  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$  con diferentes concentraciones de iones  $Tm^{3+}$ . Los dos picos más intensos ocurren en 1220 nm y 1475 nm, correspondientes a las transiciones  ${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$  y  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$  respectivamente. La intensidad de emisión aumenta ligeramente cuando se disminuye la concentración del ion  $Tm^{3+}$ , esto es en parte debido a un mecanismo de relajación cruzada entre los iones  $Tm^{3+}$  que pueden conducir aún efecto de enfriamiento, al aumentar la concentración de  $Tm^{3+}$  lleva a una disminución en la distancia entre estos iones que aumenta la probabilidad de la relajación cruzada y reduce la probabilidad de la transferencia de energía radiativa y , por lo tanto, reduce la emisión por upconversion del ion  $Tm^{3+}$  en la muestra.

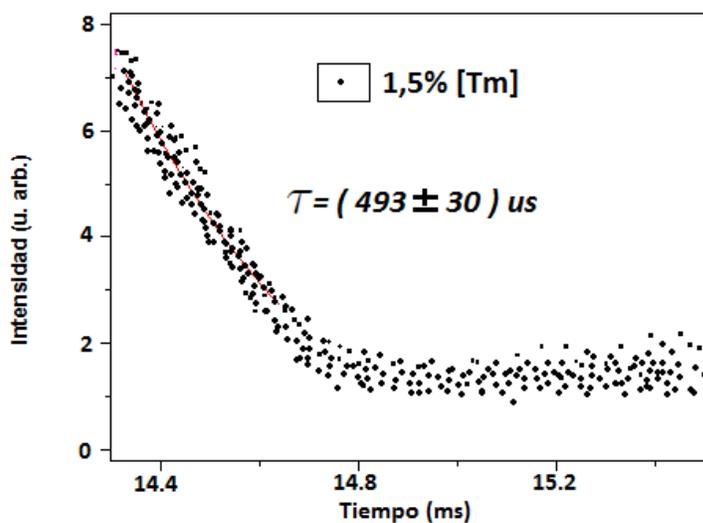
### 3.3.3. Tiempo de Vida Media

Se ha determinado los tiempos de vida media en la banda de emisión azul de nivel  ${}^1G_4$  (alrededor de los 477 nm) para diferentes concentraciones del activador  $Tm^{3+}$  con 0.5 %, 1.5 % y 2 % manteniendolo constante la concentración y excitándolo al ion sensibilizador  $Yb^{3+}$  con un láser en el infrarrojo cercano de 980 nm pulsado (la anchura del pulso es 10  $\mu s$ ).

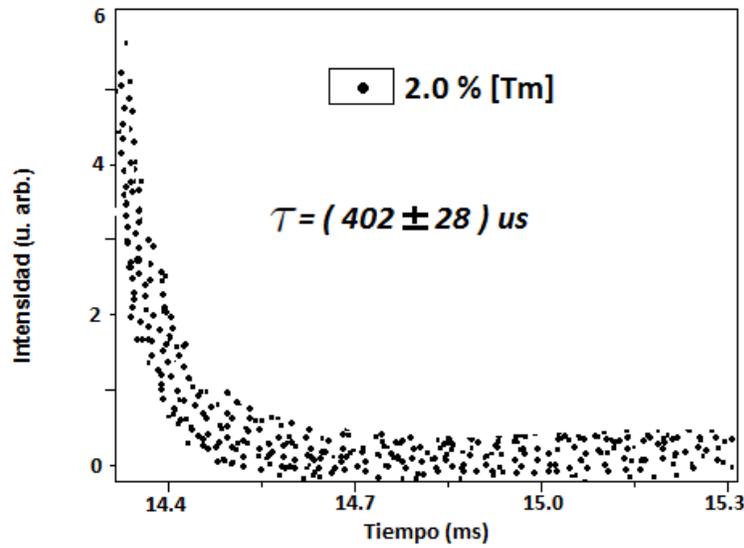
En los estudios previos sobre  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$  se ha tomado como referencia el tiempo de vida media cuando la intensidad de la luminiscencia ha decaído (ajustada las gráficas a exponencial), este criterio se ha escogido como el más eficiente para definir  $\tau_{exp}$  para el nivel  ${}^1G_4$  del  $Tm^{3+}$ .



**Figura 3.18:** Curva de decaimiento de emisión del ion  $Tm^{3+}$  de transición  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  para la concentración de 0,5 %  $[Tm^{3+}]$  en  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$  con una  $\lambda_{ex} = 980$  nm. El tiempo de vida media es de 891 us.



**Figura 3.19:** Curva de decaimiento de emisión del ion  $Tm^{3+}$  de transición  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  para la concentración de 1,5 %  $[Tm^{3+}]$  en  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$  con una  $\lambda_{ex} = 980$  nm. El tiempo de vida media es de 493 us.



**Figura 3.20:** Curva de decaimiento de emisión del ion  $Tm^{3+}$  de transición  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  para la concentración de 2 %  $[Tm^{3+}]$  en  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$  con una  $\lambda_{ex} = 980$  nm. El tiempo de vida media es de 402 us.

Estos espectros de vida media se encuentra reportadas en la literatura para las nanopartículas  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$  para diferentes concentraciones.

En la Tabla 3.8, se muestra el tiempo de vida media del nivel  $Tm^{3+} : ^1G_4$  para las muestras de diferentes concentraciones de 0,5 % $[Tm^{3+}]$ , 1,5 % $[Tm^{3+}]$  y 2 % $[Tm^{3+}]$ .

**Tabla 3.8:** Tiempo de vida de emisión del nivel  $^1G_4$  del ion  $Tm^{3+}$  en  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$  para diferentes concentraciones del  $Tm^{3+}$ .

Emisión	Nivel	Resultados Experimentales		
		0.5 % $[Tm^{3+}]$	1.5 % $[Tm^{3+}]$	2 % $[Tm^{3+}]$
470 nm	$^1G_4$	$(891 \pm 71) us$	$(493 \pm 30) us$	$(402 \pm 28) us$

La tabla 3.4 nos muestra el tiempo de vida media de tres muestras con diferentes concen-

traciones de 0.5 %, 1.5 % y 2 % de Tulio ( $Tm^{3+}$ ), donde se observa que para nivel de emisión en el azul específicamente en el nivel  $^1G_4$ , el tiempo de vida media disminuye conforme aumenta la concentración del tulio, esto es originado debido a que variamos las concentraciones de los iones Tulio y esto causa cambios en las probabilidades del mecanismo de transferencia de energía y, como la probabilidad está relacionada directamente con la vida media ( $P \propto 1/\tau$ ), por lo tanto, esto origina un aumento o disminución del tiempo de vida media.

## Capítulo 4

# CONCLUSIONES

1. Las nanopartículas  $NaYF_4:Er^{3+};Yb^{3+}$  con un tratamiento térmico de  $100^{\circ}C$  y  $500^{\circ}C$ , presentan propiedades luminiscentes con características únicas. Al comparar las intensidades de los espectros de emisión de las nanopartículas tratadas a  $100^{\circ}C$  con las correspondientes a las emisiones de las nanopartículas tratadas a  $500^{\circ}C$ , se observa un incremento del 15 % en las emisiones de la segunda nanopartículas con respecto a las primera, para la longitud de emisión de 547 nm. En la emisión de 670 nm hay un incremento luminiscente del 58 % y en la emisión infrarrojo de 1520 nm hay un incremento luminiscente del 83 %. Este incremento en la intensidad de emisión se debe probablemente a que las posiciones de ion  $Er^{3+}$  tienden a tener posiciones más definidas y ordenadas dentro de la red de la matriz  $NaYF_4$ .
2. Para las nanopartículas  $NaYF_4:Tm^{3+};Yb^{3+}$  con diferentes concentraciones 0.5 %, 1.5 % y 2.0 % del ion  $Tm^{3+}$ , sus propiedades ópticas dependen del grado porcentual de concentración del Tulio en la nanopartícula, donde la intensidad luminiscente aumenta al disminuir la concentración del  $Tm^{3+}$  manteniendo constante la concentración del  $Yb^{3+}$ . Esto se puede observar en la emisión violeta de 450 nm con un incremento luminiscente del 34 %, en la emisión azul de 475 nm con un incremento luminiscente del 30 % y en la emisión infrarrojo de 1475 nm con un incremento luminiscente del 25 %. El crecimiento de la intensidad es probablemente debido al aumento de la concentración del  $Tm^{3+}$  originando una disminución en la distancia entre los iones  $Tm^{3+}$  adyacentes, por lo tanto,

es de esperar que las intensidades de emisión disminuyan para altas concentraciones de iones  $Tm^{3+}$ .

3. Hasta donde tenemos conocimiento, por primera vez ha sido posible medir el tiempo de vida media de lánthanidos en el laboratorio de la Universidad Nacional de Ingeniería, obteniéndose resultados semejantes a los reportados en la literatura.
4. A partir del análisis de los tiempos de vida media para las nanopartículas  $NaYF_4:Er^{3+};Yb^{3+}$  sometidos a  $100\text{ }^{\circ}C$  y  $500\text{ }^{\circ}C$  de tratamientos térmicos. Se observa que para la transición  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  hay un incremento de aproximadamente un 14 %, para la transición  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  hay un incremento de aproximadamente un 19 % y para la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  hay un incremento de aproximadamente un 72 %. Este incremento en el tiempo de vida media es probable, es debido a que el cristal de la matriz se encuentre mejor ordenados.
5. Para los tiempos de vida media de las nanopartículas  $NaYF_4:Tm^{3+};Yb^{3+}$  sometidos a diferentes concentraciones de 0.5 %, 1.5 % y 2.0 % del ion  $Tm^{3+}$ , se puede observar que al disminuir la concentración del  $Tm^{3+}$  en la nanopartícula  $NaYF_4:Tm^{3+};Yb^{3+}$  en la transición  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$  hay un incremento del tiempo de vida media aproximadamente del 50 %. Este incremento del tiempo de vida media es probable, es debido a que el cristal de la matriz se encuentre mejor ordenados.

## Capítulo 5

### RECOMENDACIONES

- Aunque en la bibliografía se reportan bajos niveles de toxicidad es necesario hacer estudios del grado de toxicidad de las nanopartículas sintetizadas del  $NaYF_4:Yb^{3+};Er^{3+}$  y del  $NaYF_4:Yb^{3+};Tm^{3+}$ .
- Estudiar el desempeño de estas nanopartículas  $NaYF_4:Yb^{3+};Er^{3+}$  y del  $NaYF_4:Yb^{3+};Tm^{3+}$  para las imágenes biológicas.
- Estudiar el efecto de un codopante como el cobre (Cu) en el tiempo de vida media.

# REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Ali Rafiei Miandashti, Martin E. Kordesch, y Hugh H. Richardson.(2017). The Effect of Temperature and Gold Nanoparticle Interaction on the Lifetime and Luminescence of  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$  Upconverting Nanoparticles. *ACS Photonics*,14,1-14.
2. V.K. Tikhomirov, V.D.Rodríguez, J.Meléndez-Ramos, J.del-Castillo, D.Kirilenko, G. Van-Tendeloo y V.V.Moshchalkov.(2012). Optimizing Er/Yb ratio and content in Er–Yb co-doped glass-ceramics for enhancement of the up-and down-conversion luminescence. *SolarenergymaterialesandSolarCells*, 100,209-215.
3. X. Chen, J. Vanacken, J. Han, Z. Zhong, L. Li, Y. Han, Y. Liu, y V. V. Moshchalkov. (2017). Intense infrared upconversion luminescence of  $NaGdF_4 : Yb/Tm$  with controlled intensity. *Journalofappliedphysics*, 121, 163103-163109.
4. Xingyuan Guo, Weihua Di, Changfeng Chen, Chunxu Liu, Xue Wang y Weiping Qin. (2014). Enhanced near-infrared photocatalysis of  $NaYF_4 : Yb, Tm/CdS/TiO_2$  composites. 6. 1048-1054
5. Xingyuan Guo, Changfeng Chen, Daqi Zhang, Carl P. Tripp, Shengyan Yin y Weiping Qin. (2013). Photocatalysis of  $NaYF_4 : Yb, Er/CdSe$  Composites under 1560 nm Laser Excitation. *TheRoyalofChemistry*, 3, 1-3.
6. Li Min Jin, Xian Chen, Chun Kit Siu, Feng Wang y Siu Fung Yu. (2017). Enhancing Multiphoton Upconversion from  $NaYF_4 : Yb/Tm@NaYF_4$  Core-Shell Nanoparticles via the Use of Laser Cavity. *ACS Nano*,7,11, 843-849.
7. Jian Hung Lin, Hao Yu Liou, Chen-Dao Wang, Chun-Yen Tseng, Ching-Ting Lee, Chu-

- Chi Ting, Hung-Chih Kan y Chia Chen Hsu. (2014) Giant Enhancement of Upconversion Fluorescence of  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$  Nanocrystals with Resonant Waveguide Grating Substrate. *ACS Photonics*.
8. Thor Labs. (2017). *DET10D(M) Extended InGaAs Biased Detector*. Rev E. 2-12.
  9. QuocAnh Luu, Amy Hor, Jon Fisher, Robert B. Anderson, Sheng Liu, Ting-Shan Luk, Hari P. Paudel, Mahdi Farrokh Baroughi, P. Stanley May y Steve Smith. (2014). Two-Color Surface Plasmon Polariton Enhanced Upconversion in  $NaYF_4 : Yb : Tm$  Nanoparticles on Au Nanopillar Arrays. *The journal physical chemistry*, 118, 3251-3257.
  10. Min Li, Xiaoyang Liu, Li Liu, Bing Ma, Benxian Li, Xudong Zhao, Wenming Tonga y Xiaofeng Wang. (2012).  $\beta - NaYF_4 : Yb, Tm$  upconversion properties by controlling the transition probabilities at the same energy level. *JouranlName*, 00, 1-3.
  11. Marta Quintanilla Morales. (2010). *Caracterización espectroscópica y aplicaciones de la conversión infrarrojo-visible en  $LiNbO_3$  y  $YF_3$  activados con iones  $Tm^{3+}$  y  $Er^{3+}$* . Universidad Autonoma de Madrid. Madrid, España.
  12. Rocío Calderón Villajos.(2014). *Nanocristales hidrotermales de vanadatos tetragonales. Morfología y optimización de su upconversion*. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID. Madrid, España.
  13. Aristeo Garrido Hernández. (2014). *Síntesis de fosfatos de lantánidos para aplicaciones en iluminación*. Instituto Politécnico Nacional. Azcapotzalco, México.
  14. Ruben Puga, Elius Palacios, Marielena Velasco, Jose Manuel Hernandez y Hecto Loro. (2017). Síntesis de partículas  $NaYF_4 : Er; Yb$  por el método. *REVCIUNI*17(1)3,39-41.
  15. J. García Solé, L.E. Bausá y D. Jaque. (2005). *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Madrid, España: John Wiley Sons, Ltd.
  16. Esther Sánchez Bernabé. (2016). *Procesado de iaágenes hiperespectrales*. Universidad Politécnica de Madrid. Madrid, España.

17. Michael Ware. (2011) . *Spectrometers Alignment and Calibration*. Recuperado de: <http://www.science-surplus.com/products/spectrometers/spectrometer-resources>.
18. Pedro Villanueva Delgado. (2012). *Caracterización del  $NaYF_4$  impurificado con  $Yb^{+3}$  y  $Tm^{+3}$  y sus potenciales aplicaciones en la biomedicina*. Universidad de Cantabria. Santander, España.
19. Meng Li . (2016). *Development of an Upconverting Nanoparticles Quantum Yield Measurement System*. Universidad de Lund. Lund, Suecia.
20. Resonon Inc. (2107). *SpectrononPro Manua.Release 5.1*. (2107). 23-32.
21. Hao Wang, Renlu Han, Liming Yang, Junhui Shi, Zongjun Liu, Yu Hu, You Wang, Shujuan Liu, y Yang Gan. (2016). Design and Synthesis of Core-Shell-Shell Upconversion Nanoparticles for NIR Induced Drug Release, Photodynamic Therapy, and Cell Imaging. *ACS Applied materials and interfaces*.
22. Hua Zhang, Yujing Li, Yungchen Lin, Yu Huang y Xiangfeng Duan. (2011). Composition tuning the upconversion emission in  $NaYF_4 : Yb/Tm$  hexaplate nanocrystals. *Nanoscale*, 3. 963-966.
23. Patricia haro gonzález.(2011). *Obtención y caracterización de nanocristales de SBN para aplicaciones ópticas*. Universidad de la Laguna. Tenerife, España.
24. Feng Shi, Jianshuo Wang, Daisheng Zhang, Guanshi Qin y Weiping Qin. (2011). Greatly enhanced size-tunable ultraviolet upconversion luminescence of monodisperse  $\beta-NaYF_4 : Yb, Tm$  nanocrystals. *journal of materials chemistry*, 21, 13413-13421.
25. Hua Zhang, Yujing Li, Yungchen Lin, Yu Huang y Xiangfeng Duan: Composition tuning the upconversion emission in  $NaYF_4 : Yb/Tm$  hexaplate nanocrystals
26. Syed Mujtaba ul Hassan y Yoshitaka Kitamoto :Synthesis y characterization of sub-micrometer  $SiO_2@NaYF_4 : Yb/Er$  beads and  $NaYF_4 : Yb/Er$  capsules for biomedical applications

27. Robin G. Geitenbeek, P. Tim Prins, Wiebke Albrecht, Alfons van Blaaderen, Bert M. Weckhuysen y Andries Meijerink:  $NaYF_4 : Er^{3+}, Yb^{3+}/SiO_2$  Core/Shell Upconverting Nanocrystals for Luminescence Thermometry up to 900 K.
28. Ruben Puga, Elius Palacios, Marielena Velasco, Jose Manuel Hernandez y Hecto Loro. (2015). Síntesis y caracterización de nanopartículas de  $LaF_3 : Nd^{3+}$  emisoras de SWIR. *REVCIUNI*17(1)1,54-58.
29. Abdi, F.; Aillerie, M.; Bourson, P.; Fontana, M.D. y Polgar, K. Electro-optic properties in pure LiNbO3 crystals from the congruent to the stoichiometric composition. *Journal of Applied Physics*, 84, p. 2251 (1998)
30. Mochen Jia, Guofeng Liu, Zhen Sun, Zuoling Fu y Weiguo Xu. (2017). Investigation on Two Forms of Temperature-Sensing Parameters for Fluorescence Intensity Ratio Thermometry Based on Thermal Coupled Theory. *Inorganic Chemistry*, 7, 1-7.
31. Wilfried GJHM van Sark, Jessica de Wild, Jatin K Rath, Andries Meijerink y Ruud El Schropp. (2013). Upconversion in solar cells. *Nanoscale Research Letters*, 10, 81.
32. Vishya Goel :Synthesis of  $Er^{3+}, Yb^{3+}$  - doped hexagonal phase  $NaYF_4$  nanoparticles and application to ligand exchange and energy transfer studies.
33. Chengzhou Zhao, Xianggui Kong, Xiaomin Liu, Langping Tu, Fei Wu, Youlin Zhang, Kai Liu, Qinghui Zenga y Hong Zhang. (2013).  $Li^+$  ion doping: an approach for improving the crystallinity and upconversion emissions of  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$  nanoparticles. *Nanoscale*, 5, 8085-8089.
34. Hongxin Zhang, Tianqing Jia, Xiaoying Shang, Shian Zhang, Zhenrong Suna y Jianrong Qiu. (2016). Mechanisms of the blue emission of  $NaYF_4 : Tm^{3+}$  nanoparticles excited by an 800 nm continuous wave laser. *Royal Society of Chemistry*, 18, 25905-25923.
35. Tzu-Ming Liu, João Conde, Tomasz Lipiński, Artur Bednarkiewicz y Chih-Chia Huang. (2016). Revisiting the classification of NIR-absorbing/emitting nanomaterials for in vivo bioapplications. *NPG Asia Materials*, 8, 295-320.

36. Guoping Dong, Binbin Chen, Xiudi Xiao, Guanqi Chai, Qiming Liang, Mingying Penga y Jianrong Qiu. (2012). Morphology and phase control of fluorides nanocrystals activated by lanthanides with two-model luminescence properties. *Nanocale*, 4, 4658-4662.
37. Qiuqiang Zhan, Haichun Liu, Baoju Wang, Qiusheng Wu, Rui Pu, Chao Zhou, Bingru Huang, Xingyun Peng, Hans Ågren y Sailing He. (2017). Achieving high-efficiency emission depletion nanoscopy by employing cross relaxation in upconversion nanoparticles. *NatureComunications*, 8, 1058.
38. Jing Tang, Li Chen, Jing Li, Zhe Wang, Jiahua Zhang, Ligong Zhang, Yongshi Luob y Xiaojun Wang. (2015). Selectively enhanced red upconversion luminescence and phase/size manipulation via  $Fe^{3+}$  doping in  $NaYF_4 : Yb, Er$  nanocrystals. *Nanoscale*, 7, 14752-14759.
39. Jessica Magaly Ruiz Reyes. (2016). *ESTUDIO DE LA VISIÓN HIPERESPECTRAL EN EL PROCESO DE FERMENTACIÓN DEL CACAO*. UNIVERSIDAD DE PIURA. Piura, Perú.
40. De-Yin Wang, Peng-Cheng Ma, Jia-Chi Zhang y Yu-Hua Wang. (2018). Efficient Down- and Up-conversion luminescent in  $Er^{+3}$ - $Yb^{+3}$  codoped  $O_7O_6F_9$  for photovoltaics. *ACS AppliedEnergyMaterials*.
41. Iván Camps Balabanov. (2017). *Sistemas nanoestructurados emisores de luz basados en el dopado con tierra rara para aplicaciones integradas fotónicas en infrarrojo y visible*. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid, España.
42. Jesus Javier Leal Ramos.(2015). *Fabricacion y Evaluacion de las propiedades espectroscopicas de vidrios teluritos co-dopados con  $Er^{+3}/Yb^{+3}$  para aplicaciones fotonicas*. Instituto Politecnico Nacional. México, México.
43. Laura Francés Soriano. (2017). *Nanopartículas de upconversion: síntesis y aplicaciones*. Universidad de Valencia. Valencia, España.
44. Kyujin Shin, Taeyoung Jung, Eunsang Lee, Gibok Lee, Yeongchang Goh, a Junseok Heo, Minhyuk Jung, Eun-Jung Jo, Hohjai Lee, Min-Gon Kima y Kang Taek Lee. (2017). Dis-

tinct mechanisms for the upconversion of  $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$  nanoparticles revealed by stimulated emission depletion. *Royalsocietyofchemistry*, 19, 9739-9744.