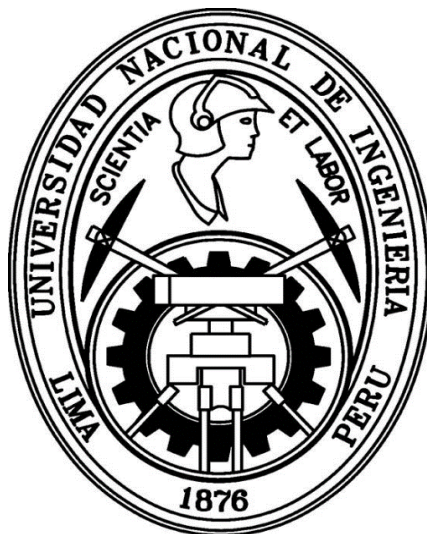


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES DE $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ SINTETIZADAS POR EL MÉTODO WET CHEMISTRY Y SU CARACTERIZACIÓN USANDO ESPECTROSCOPIA ÓPTICA, DRX Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN FÍSICA

ELABORADO POR:

LUIS JAROL ACOSTA ALFARO.

ASESOR:

DR. HÉCTOR RAÚL LORO RAMÍREZ.

CO ASESORA:

DRA. KARLA JOSEFINA SANTACRUZ GÓMEZ.

LIMA - PERÚ

2018

En memoria de mi Padre:

Arnaldo Acosta Ruiz

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi madre y hermanos por su apoyo incondicional. También deseo agradecer a mi asesor el Dr. Héctor Loro Ramírez por su orientación y buenos consejos y a la Dra. Carla Santacruz, así como también a la Facultad de Ciencias de la UNI, por brindarme la utilización de los equipos en el Laboratorio de Óptica Fotónica. De igual manera quiero agradecer al Dr. José Manuel Hernández por su acogida en las instalaciones del Instituto de Física de la UNAM (México) y por darme las facilidades brindadas para poder culminar con éxito este trabajo.

Este trabajo de tesis fue posible gracias a la beca del programa de Maestría en Física, convenio N° 167 FONDECYT - UNI.

ÍNDICE

Página

Lista de Figuras	i
Lista de Tablas.....	v
INTRODUCCIÓN.....	viii
CAPITULO 1	
GENERALIDADES	1
1.1 Objetivos	1
1.2 Justificación.....	2
1.3 El LaF_3	3
1.4 Estructura electrónica en iones de tierras raras	8
1.5 Dispersión inelástica de fotones.....	14
1.6 Fenómeno de Upconversion.....	16
CAPITULO 2	
TÉCNICAS EXPERIMENTALES	18
2.1 Método de Síntesis de Nanopartículas	18
2.2 Emisión por Upconversion	22
2.3 Técnicas Espectroscópicas	24
2.3.1 <i>Espectrofluorimetría</i>	24
2.3.2 <i>Espectrofotometría</i>	26
2.4 Técnicas Espectrométricas	32
2.4.1 <i>Técnica por Difracción de Rayos X</i>	32
2.4.2 <i>Técnica por Microscopia Electrónica de Transmisión</i>	35
CAPITULO 3	
RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	37
3.1 Síntesis de Nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	37
3.1.1 <i>Síntesis $\text{LaF}_3 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} (2/20)\% \text{ mol}$</i>	38
3.1.2 <i>Síntesis $\text{LaF}_3 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} (3/12)\% \text{ mol}$</i>	42
3.2 Caracterización del $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	46
3.2.1 <i>Espectroscopia por Upconversion</i>	46
3.2.2 <i>Espectroscopia de Reflectancia Difusa</i>	51
3.2.3 <i>Espectroscopia por Fluorescencia</i>	61
3.2.4 <i>Difracción de rayos X</i>	74
3.2.5 <i>Microscopia Electrónica de Transmisión</i>	78
CAPITULO 4	
CONCLUSIONES.....	84
Bibliografía.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1. Imagen representativa de la estructura cristalina del LaF_3	4
Figura 1.2. Densidad efectiva de estados de fonones para el cristal LaF_3 : (1%) Pr^{3+}	6
Figura 1.3. Dependencia de la brecha energética con la tasa de transición espontánea de multifonones para los haluros de tierras raras	7
Figura 1.4. Diagrama de Dieke obtenido experimentalmente en matrices cristalinas de LaF_3	9
Figura 1.5. Esquema de las diferentes contribuciones a la energía de los Lantánidos.....	12
Figura 1.6. Proceso de luminiscencia en un átomo, mediante corrimiento Stokes	15
Figura 1.7. Sistema de cuatro niveles de energía el cual produce corrimiento anti-Stokes	15
Figura 1.8. Esquemas relacionados con los procesos y mecanismos por Upconversion	16
Figura 1.9. Esquema de energía con procesos relevantes de transferencia de energía por Upconversion en un nanocristal con dopantes Yb^{3+} , Er^{3+} al excitar los iones Yb^{3+} con IR 980nm	17
Figura 2.1. Imágenes TEM con aumento en 50nm y 20nm de nanocristales LaF_3 , 10% de Ce^{3+}	21
Figura 2.2. Principio esquemático del proceso de luminiscencia por upconversion	22
Figura 2.3. Espectros característicos de luminiscencia por upconversión de nanocristales GdF_3 : Yb^{3+} , Tm^{3+} , Li^{3+} bajo excitación láser de 980nm.....	23
Figura 2.4. Independencia del pico de máxima emisión y la longitud de onda de excitación	24
Figura 2.5. Representación esquemática de los principales componentes de un espectrofluorimetro	25
Figura 2.6. Esquema de distintas disposiciones geométricas para la observación de Fluorescencia.....	26
Figura 2.7. Grafico esquemático de una esfera integradora para medir espectros de Reflectancia difusa	27
Figura 2.8. Diagrama esquemático de transiciones electrónicas del nivel basal S_0 a niveles excitados S_1 , S_2 de las radiaciones absorbidas de electrones.....	29
Figura 2.9. Atenuación exponencial de la intensidad de la luz al pasar por la muestra	29
Figura 2.10. Efecto de la concentración molar de una muestra sobre regiones de las bandas formadas en un espectro de absorción.....	31
Figura 2.11. Esquema del método difractometrico para el análisis de la muestra en polvo	32
Figura 2.12. Ilustración geométrica de la ley de Bragg, interferencia de ondas dispersadas por átomos dentro del cristal.....	33
Figura 2.13. Efecto del tamaño de la partícula en la curva de difracción	34
Figura 2.14. Imágenes de ciertos componentes del TEM de alta resolución.....	36
Figura 3.1. Montaje experimental de los componentes instrumentales, para la síntesis de LaF_3 : Er^{3+} , Yb^{3+}	37

Figura 3.2. Imagen del proceso de síntesis de nano partículas $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con agitación y calentamiento continuo. Imagen del precipitado formado, después de calentar y agitar durante cuatro horas	40
Figura 3.3. Imagen de nanocristales de $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (2/20) %mol preparados a una temperatura de calentamiento a 600°C	41
Figura 3.4. Proceso de agitación rápida para la síntesis dentro del vaso de tres entradas, así como proceso de centrifugado y secado para la obtención de nanopartículas de $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	44
Figura 3.5 Horno con controlador automatizable EURO THERM 2408 F	45
Figura 3.6. Montaje experimental de los componentes ópticos para las mediciones de espectros de emisión por upconversion. Fluorescencia de nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ excitadas láser 980nm	46
Figura 3.7. Espectros de emisión por upconversion, excitados con láser 980nm de nanopartículas LaF_3 dopadas con 20% Yb^{3+} y 2% Er^{3+} , con tratamiento térmico a 400°C , 500°C y 600°C	47
Figura 3.8. Dependencia de las intensidades de emisión totales de las nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (20/2) % con respecto a la temperatura de tratamiento térmico. Diagrama de barras mostrando comparación de las intensidades totales de nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (20/2)	48
Figura 3.9. Espectros de emisión producidos por upconversion excitados con láser 980nm de $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (20/2) % y $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (12/3) con tratamiento térmico a 600°C . Diagramas comparativos de las intensidades totales correspondientes a $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (12/3) así como de $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (20/2) %	49
Figura 3.10. Espectrofotómetro UV-Vis- NIR Varian Cary serie 5000, indicando el esquema del funcionamiento del equipo. Imagen de portamuestra para las medidas	51
Figura 3.11. Espectro de absorción de nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ con tratamiento térmico a 600°C , entre el rango de 370nm a 465nm	52
Figura 3.12. Espectro de absorción de nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ con tratamiento térmico a 600°C , entre el rango de 465nm a 590nm	53
Figura 3.13. Espectro de absorción de nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ con tratamiento térmico a 600°C , entre el rango de 590nm a 840nm	54
Figura 3.14. Espectro de absorción de nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ con tratamiento Térmico a 600°C , entre el rango de 880nm a 1100nm	55
Figura 3.15. Espectros de absorción de nanopartículas LaF_3 dopadas con 20% Yb^{3+} y 2% Er^{3+} , a tratamiento térmico de 400°C , 500°C y 600°C	56
Figura 3.16. Espectros de absorción en el rango visible de nanopartículas LaF_3 dopados con $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (20/2) %, y $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (12/3) %, con temperatura de tratamiento térmico a 600°C	58
Figura 3.17. Espectros de absorción en el rango visible, de nanopartículas LaF_3 dopados con $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (20/2) %, y $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (12/3) % a temperaturas de tratamiento térmico a 500°C y 600°C	60
Figura 3.18. Imagen de Fluorímetro Perkin Elmer empleado y del portamuestra para las mediciones en forma de pastilla del material	61

Figura 3.19. Espectro de emisión producido por fotoluminiscencia de nanopartículas LaF ₃ dopadas con 20% Yb ³⁺ , 2% Er ³⁺ con tratamiento térmico a 600°C. La muestra fue excitada a 378nm.....	62
Figura 3.20. Diagrama esquemático que representa los niveles del Er ³⁺ al excitar el nivel ⁴ G _{11/2} . Asignación de las líneas de emisión correspondiente a las transiciones electrónicas Del ion Er ³⁺	62
Figura 3.21. Espectros de emisión por fotoluminiscencia en nanopartículas LaF ₃ dopadas con 12% Yb ³⁺ y 3%Er ³⁺ , con diferente SLIT, con tratamiento térmico a 600°C, excitada a 378nm.....	64
Figura 3.22. Espectros de emisión por fotoluminiscencia de nanopartículas LaF ₃ dopadas con 20% Yb ³⁺ : 2% Er ³⁺ y 12% Yb ³⁺ :3% Er ³⁺ , con igual tratamiento térmico a 600°C, excitadas a 378nm.....	65
Figura 3.23. Espectros de emisión por fotoluminiscencia de nanopartículas LaF ₃ dopadas con 20% Yb ³⁺ : 2% Er ³⁺ y 12% Yb ³⁺ :3% Er ³⁺ , con diferente temperatura de tratamiento térmico, excitadas a 378nm.....	68
Figura 3.24. Espectro de excitación de nanopartículas LaF ₃ dopados con 20% Yb ³⁺ y 2% Er ³⁺ con temperatura de tratamiento térmico a 600°C, correspondiente a la emisión de 520nm.....	70
Figura 3.25. Comparación entre espectros de emisión por fotoluminiscencia de nanopartículas LaF ₃ dopados con 20% Yb ³⁺ y 2% Er ³⁺ , la muestra fue excitada en 378nm ,384nm y 431nm.....	71
Figura 3.26. Espectro de excitación de nanopartículas LaF ₃ dopados con 20% Yb ³⁺ y 2% Er ³⁺ con temperatura de tratamiento térmico a 600°C, correspondiente a la emisión de 660nm.....	72
Figura 3.27. Comparación entre espectros de emisión por fotoluminiscencia de nanopartículas LaF ₃ dopados con 20% Yb ³⁺ y 2% Er ³⁺ , la muestra fue excitada en 378nm, 433nm y 366nm	73
Figura 3.28. Difractómetro de rayos X, D8 Advance Eco	74
Figura 3.29. Difractograma de una muestra en polvo de nanopartículas LaF ₃ dopados con 12% Yb ³⁺ y 3% Er ³⁺ , sintetizadas por el método wet chemistry	74
Figura 3.30. Difractograma (XRD) del LaF ₃ : Er ³⁺ , Yb ³⁺ en polvo y el patrón de referencia de la estructura (línea roja), picos de la fase LaF ₃	75
Figura 3.31. Difractograma de LaF ₃ : Er ³⁺ Yb ³⁺ , mostrando los planos pertenecientes al LaF ₃	76
Figura 3.32. Microscopio electrónico de transmisión modelo E1 JEOL 2010 F-TEM	78
Figura 3.33. Micrografías (TEM) a diferentes aumentos, de nanopartículas LaF ₃ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ (20/2) %mol, con tratamiento térmico a 600°C	78
Figura 3.34. Imagen (TEM) de la nanopartículas LaF ₃ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ (20/2) %mol, con unidad de medida de 5nm, con tratamiento térmico de 600°C, mostrando el FTT	79
Figura 3.35. Imagen TEM, de nanopartículas LaF ₃ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ (20/2) %mol, con tratamiento térmico a 600°C. Indicando los valores del espacio recíproco y distancias interplanares	80
Figura 3.36. Imagen (TEM) con aumento a 5nm de la nanopartículas LaF ₃ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ (20/2) %mol, con tratamiento térmico de 600°C. Mostrando el patrón FFT e FFTI	81

Figura 3.37. Imagen TEM, de nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (20/2) %mol, con tratamiento térmico a 600°C . Mostrando espacio recíproco e distancias interplanares en una determinada región.....	81
Figura 3.38. Micrografías obtenidas por HR-TEM con unidades de medida de 100nm y 50nm, de nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (20/2) %mol, muestra preparada con tratamiento térmico de 200°C	82
Figura 3.39. Imagen alta resolución (HRTEM), de las nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (20/2) %mol, en una determinada región e indicando el patrón FFT en un solo nanocristal	83

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1: Cuadro de algunas propiedades físicas del LaF_3	3
Tabla 1.2: Cuadro que muestra algunos parámetros cristalográficos del LaF_3	5
Tabla 1.3: Comparación de los niveles de energía experimental y calculado del ion Er^{3+} para diferentes cristales de fluoruro.....	13
Tabla 3.1: Cuadro de valores molares para la síntesis de $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (2/20) %.....	39
Tabla 3.2: Cuadro de pesos de los reactantes para la síntesis $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (2/20) %.....	39
Tabla 3.3: Cuadro de valores molares para la síntesis $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (3/12) %.....	43
Tabla 3.4: Cuadro de pesos de los reactantes para la síntesis $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (3/12) %.....	43
Tabla 3.5: Cuadro de intensidades de absorción relativas de nanocristales $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ de los espectros obtenidos en la figura 3.14.....	57
Tabla 3.6: Diagrama comparativo entre las bandas del Er^{3+} , tomando las intensidades de absorción a diferentes temperaturas de tratamiento térmico de las nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Er}, \text{Yb}$ (2/20) %.....	57
Tabla 3.7: Cuadro de intensidades de absorción relativas de los nanocristales $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ con diferente concentración de iones dopantes, de los espectros obtenidos de la figura 3.15.....	59
Tabla 3.8: Diagrama comparativo entre las bandas del Er^{3+} , tomando las intensidades de absorción a diferente concentración de iones dopantes de las nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	59
Tabla 3.9: Cuadro de intensidades de emisión por bandas, de fotoluminiscencia en nanocristales $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ a diferente concentración de iones dopantes, obtenidos de la figura 3.21.....	67
Tabla 3.10: Cuadro de intensidades de emisión relativas por bandas, de fotoluminiscencia en nanocristales LaF_3 a diferente temperatura de tratamiento térmico, obtenidos de la figura 3.22....	69
Tabla 3.11: Cuadro del porcentaje para las fases encontradas en la muestra $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (3/12) %.....	76
Tabla 3.12: Cuadro del tamaño promedio de cristalito, dado por cada plano cristalográfico correspondiente a la estructura de LaF_3	77

RESUMEN

Se han sintetizado nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, emisoras de luz por upconversion, utilizando el método de wet chemistry seguido de un tratamiento térmico a temperaturas de 400°C , 500°C y 600°C . En estas nanopartículas, la luminiscencia se atribuye al proceso de Upconversion, donde se observan emisiones de transiciones radiativas verdes y rojas bajo una radiación NIR de 980nm . Los resultados del upconversion revelaron la dependencia de las emisiones con las concentraciones de Er^{3+} e Yb^{3+} en la síntesis de estas nanopartículas, así como su dependencia con el tratamiento térmico al que fueron sometidas. En todos los casos se observaron máximos de intensidad a 525nm , 546nm y 668nm . Por medio de espectros de reflectancia difusa, se obtuvieron las bandas de absorción de iones Er^{3+} e Yb^{3+} . Por otro lado, se realizaron mediciones de fotoluminiscencia para la identificación de las bandas de emisión del Er^{3+} en el rango visible. Además, para confirmar la presencia de LaF_3 , las muestras obtenidas se analizaron usando difracción de rayos X y mostraron una buena correspondencia con la fase hexagonal LaF_3 con parámetros reticulares, $a, b = 7,1850 \text{ \AA}$ y $c = 7,351 \text{ \AA}$. También se observó que el tamaño de las nanopartículas puede ajustarse variando la temperatura del tratamiento térmico. Posteriormente, se obtuvieron datos de morfología e información adicional sobre la naturaleza cristalina del material utilizando la técnica de microscopía electrónica. Por lo tanto, a partir de los resultados de la difracción de rayos X y la espectroscopia óptica, se verificó que el incremento de la temperatura en el tratamiento térmico de las nanopartículas, influyó significativamente en su tamaño, morfología e intensidad luminiscente.

ABSTRACT

It has been possible to synthesize $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanoparticles, which are light emitters by upconversion, using the Wet chemistry method followed by a thermal treatment at temperatures of 400°C, 500°C and 600°C. In these nanoparticles, luminescence is attributed to upconversion process, where green and red radiative transitions emissions are observed under NIR irradiation of 980nm. The upconversion results revealed the emission dependence with Er^{3+} and Yb^{3+} concentrations in the synthesis of these nanoparticles, as well as their dependence with thermal treatment to which they were subjected, being in all case the most intense at 525nm, 546nm and 668nm. By means of diffuse reflectance spectra, the absorption bands of Er^{3+} and Yb^{3+} ions were obtained. On the other hand photoluminescence measurements were made for the identification of emission bands in Er^{3+} , in the visible range. Furthermore, in order to confirm the presence of LaF_3 , the obtained samples were analyzed using X-ray diffraction and showed a good correspondence with the LaF_3 hexagonal phase with lattice parameters, $a, b = 7.1850\text{\AA}$ and $c = 7,351\text{\AA}$. It was also observed that nanoparticles size can be adjusted by varying the temperature of the heat treatment. Subsequently, morphology data and additional information about crystalline nature of the material was obtained using the electron microscopy technique. Thus, from the X-ray diffraction and optical spectroscopy results, it was verified that temperature increment in the thermal treatment of the nanoparticles, significantly influenced its size, morphology and luminescent intensity.

INTRODUCCIÓN

El gran potencial de la nanotecnología se basa en aprovechar el hecho de que algunas propiedades físicas y químicas de los materiales cambian drásticamente al reducir su tamaño. Actualmente existe un gran interés en ciertos materiales multifuncionales inorgánicos luminiscentes, tal es el caso de nanopartículas dopadas con iones lantánidos (Ln^{3+}), las cuales han sido extensamente investigados motivados sus potenciales aplicaciones ópticas[1]. El interés en este tipo de nanopartículas es que bajo excitación de 980nm presentan emisiones en el rango visible, debido al fenómeno de upconversion. Además estas propiedades ópticas pueden ajustarse mediante la variación de los dopantes de los lantánidos en la matriz huésped [2], ello indicaría que los materiales formados por iones La^{3+} como únicos elementos de tierras raras no son adecuados para usarlos directamente, el razonamiento deriva del hecho de que La^{3+} es ópticamente inactivo, teniendo los orbitales $4f$ externos completamente llenos, sin embargo el beneficio de utilizar matrices inorgánicas LaF_3 reside en la flexibilidad estructural, un factor clave que permite dentro del ensamblaje hospedar fácilmente diversos tipos de dopantes, especialmente otros iones de tierras raras[3]. Otra ventaja de este huésped es que su energía de bajo-fonón podría reducir la probabilidad de transiciones no radiativas, permitiendo lograr una buena eficiencia luminiscente [4]. Estas nanopartículas tienen un gran potencial en estudios biológicos por buena dispersabilidad en soluciones acuosas [5]. Así para el caso de los nanomateriales convencionales como los puntos cuánticos (QD) luminiscentes aplicado en análisis biológicos, estos presentarían ciertos inconvenientes, debido al uso de onda corta (alta energía) ya que por ejemplo, si las células fuesen sometidas a dosis de luz demasiado elevadas, especialmente en longitudes de onda cortas, estas sufrirían un proceso llamado fototoxicidad el cual puede llevar a la muerte celular, asimismo sus desventajas incluyen baja profundidad de penetración y posible daño de organismos vivos [6], de modo que si comparamos los puntos cuánticos luminiscentes, con las nanopartículas basados en lantánidos por upconversión, estas últimas presentan varias ventajas destacadas, tales como bandas de emisión nítidas, largas vidas medias fotoluminiscentes y grandes cambios anti Stokes, así como alta resistencia al fotoblanqueo [7]. Considerando sus atractivas características, las nanopartículas luminiscentes de LaF_3 se propusieron ser una prometedora nueva clase de marcadores luminiscentes, por lo que también han sido ampliamente investigadas para aplicaciones en bioimágenes [8]. En ese sentido, el estudio de las propiedades ópticas de nanopartículas con iones ópticamente activos de tierras raras, ha experimentado un gran desarrollo, con lo cual puede utilizarse en numerosas aplicaciones que incluyen imágenes IR de baja intensidad, láseres de estado sólido y en dispositivos de visualización.

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1.1 OBJETIVOS

- ✓ Sintetizar nanopartículas LaF_3 dopadas con iones Yb^{3+} , Er^{3+} . utilizando el método *wet chemistry (co-precipitacion)* y encontrar la relación molar apropiada entre los dopantes para lograr una alta fluorescencia por upconversion.
- ✓ Identificar mediante la técnica de reflectancia difusa, las bandas de absorción más intensas del ion activador Er^{3+} .
- ✓ Comparar los espectros por upconversion y de fluorescencia, para verificar la eficiencia luminiscente de las nanopartículas al prepararlas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.
- ✓ Caracterizar el nanomaterial por difracción de rayos X (DRX), para la identificación de la fase cristalina y estimar el tamaño promedio de las nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$
- ✓ Determinar mediante las imágenes por microscopia electrónica de transmisión (TEM) el sistema cristalino, distancias interplanares y morfología de las nanopartículas, así como verificar la influencia de la temperatura de tratamiento térmico en dichos parámetros cristalográficos.

1.2 JUSTIFICACIÓN

La presente investigación pretende desarrollar en nuestro laboratorio un material de muy alto interés científico por sus particulares características fluorescentes, partiendo de varias investigaciones y experimentos que han sido reportados recientemente, como es el caso de las nanopartículas inorgánicas absorbentes de radiación infrarroja para posteriormente emitir luz visible. El objetivo principal es fabricar nanopartículas a base de fluoruros lantánidos dopados con elementos de tierras raras para ser usados como biomarcadores, ya que en comparación con los actuales biomateriales luminiscentes convencionales como tintes fluorescentes orgánicos o semiconductores de puntos cuánticos, estos compuestos presentan ventajas sobresalientes [7], destacando sus propiedades luminiscentes únicas y buena estabilidad química. Asimismo la síntesis de estos materiales no tiene mayores complicaciones debido al método de síntesis usado. La importancia de estos materiales justifica la caracterización de los mismos y dentro de ello el estudio de sus propiedades ópticas conferidas por las impurezas dopantes, así como morfológicas del nanomaterial LaF_3 [2]. Las aplicaciones de estos materiales se orientan a cubrir ciertas necesidades energéticas y médicas en nuestra sociedad, beneficiando a sectores que van desde las bioimágenes, a tecnologías fotovoltaicas. Por ejemplo en el área biotecnológica, dichas nanopartículas dopadas presentan alta biocompatibilidad, entonces podrían dar un nuevo enfoque en el tratamiento de células malignas como una forma no invasiva de tratar el cáncer en el futuro [7].

1.3 El LaF₃

El LaF₃ es una unión de tipo iónico. Este material inorgánico se caracteriza por su adecuada estabilidad térmica, también es químicamente inerte para que los cristales puedan manejarse en el aire mostrando una baja toxicidad [9]. Debido a la presencia de ion Lantano, es posible incorporar iones de tierras raras en esta matriz cristalina la cual es adecuada para el estudio de espectros de absorción con una amplia gama de dopajes de iones lantánidos, además de ser un huésped transparente en una amplia región del espectro siendo así un material con buena foto estabilidad [1].

Otra característica del LaF₃ es que presenta buena conductividad iónica, inclusive a temperatura ambiente dicha conductividad es moderada.

Tabla 1.1 Cuadro de algunas propiedades físicas del LaF₃ [9][10][11].

Propiedad	Valor
Densidad (g/cm ³)	5,94
Punto de fusión (°C)	1493
Conductividad térmica a 25°C (W/mK)	5,1
Calor específico (J.Kg.m ⁻¹ .K ⁻¹)	506
Dureza (moHS)	4 - 5

Propiedades cristalográficas del LaF₃

Dentro de la estructura cristalina del LaF₃, los iones de flúor están ubicados en tres posiciones cristalográficas distintas F1, F2 y F3 [10], mientras que los cationes de lantano están situados en capas perpendiculares al eje Z (figura 1.1), así los aniones F1 forman capas entre planos del La [11]. A pesar de que la simetría de sitio del ion metálico es baja, La simetría espacial de los cristales de LaF₃ es D_{6h}, aunque se ha encontrado que las simetrías de sitio de los iones catión La³⁺, altamente coordinado, indicarían que los nueve iones F del vecino más cercano presentan un entorno distorsionado por lo cual adoptaría una simetría espacial D⁴_{3d} (P-3cl) con simetría de sitio C₂ [9], de igual forma los sitios con impurezas iónicas dentro de la red también tendrían una simetría de sitio C₂, ello se puede considerar como una simetría espacial D_{3d} distorsionada [12]. Asimismo existe evidencia espectroscópica en el LaF₃ dopado con iones lantánidos que sugiere un acercamiento a una simetría más alta que C₂ [9].

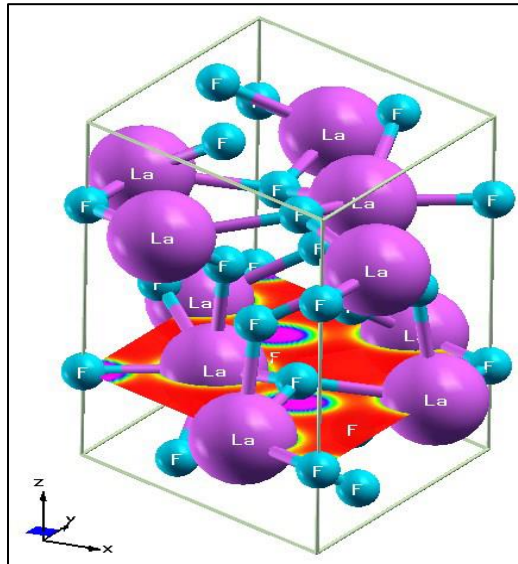


Figura 1.1 Imagen representativa de la estructura cristalina del LaF_3 , el compuesto iónico se encuentra en el centro de un prisma trigonal rodeado de nueve fluoruros [13].

La conductividad iónica depende fuertemente de la estructura del fluoruro, por lo que existen dos tipos de estructuras básicas que muestran una alta conductividad de iones fluoruro las cuales son: la tysonita y las estructuras de tipo fluorita. Pocos fluoruros de tierras raras de la forma (RF_3) cristalizan en una estructura tipo tysonita [10].

La alta conductividad iónica en cristales LaF_3 se debe principalmente a que los iones en una sub-red son altamente móviles, mientras que en otra sub-red son fijos, ello producen un marco de cristal rígido que proporciona simetría traslacional [14].

Dicho mecanismo de conducción se ve influenciado al variar la temperatura, por ejemplo a bajas temperaturas la existencia de movilidad se debe al intercambio de iones fluoruro entre los sitios F1, por encima de 73°C se produce el intercambio entre los iones F1 y F3 mientras los iones F2 permanecen rígidos, así al llegar hasta 266°C lo más probable es que los sitios F2 recién intervengan en el proceso de intercambio por encima de esta temperatura [10]. Cabe señalar que la conductividad iónica puede mejorarse significativamente mediante el dopaje, a partir del aumento de la concentración de portadores de carga móvil; y con ello buscar la creación de nuevos defectos en la red.

En el caso de nanocristales de LaF_3 la fracción de átomos que se encuentra en la superficie aumenta exponencialmente a medida que disminuye el tamaño de grano, de manera que los límites del grano tendrían altas densidades de defectos y por consiguiente una movilidad mejorada de los conductores iónicos.

Asimismo las interacciones de iones libres en LaF_3 pueden tomarse como contribuciones de ligandos a orbitales ópticamente activos dentro de la estructura. Además el carácter altamente iónico de la red LaF_3 ajusta una aproximación bastante buena para las interacciones de iones libres y proporciona una base útil para la comparación con espectros en otros entornos cristalinos.

Tabla 1.2 Cuadro que muestra algunos parámetros cristalográficos del LaF_3 [11][12][14]

Parámetros cristalográficos	Valor
Sistema cristalino	Hexagonal
Grupo espacial y numero de grupo	P-3c1 , 165
Parámetros de red del sistema cristalino	a (Å) : 7,1850
	b(Å):7,1850
	c(Å): 7,3510
	α (°) :90.00
	β (°):90.00
	γ (°):120.00
Volumen de celda (10^6 pm^3)	328,65
Simetría de sitio	C_2
Simetría espacial	D_{6h}

Relajación de multifonones en estados excitados de iones del LaF_3

La mayoría de los cristales iónicos son fácilmente excitados por radiación que conduce a un estado vibratorio, así al excitar un ion lantánido en una red cristalina la relajación de estados excitados puede ocurrir por un proceso puramente radiativo, o puede ocurrir por la transferencia de cierta energía a las vibraciones de la red [9], ello implica que el cristal cambie su energía de vibración.

Las bandas producidas por transiciones entre niveles electrónicos de un ion en un cristal corresponden a la emisión o absorción simultánea de pares de fonones y fotones que ocurren debido a la mezcla de funciones de estado a través de la perturbación [15]; dichas bandas observadas muestran diversos picos prominentes, los cuales son probablemente frecuencias correspondientes a los modos normales de la celda unidad del sitio de impurezas.

A partir de la aproximación en el cálculo de las intensidades de dichas bandas, se demuestra que las bandas laterales vibratorias producen una densidad permitida de estados de fonones, llamada también densidad de estado efectiva del cristal, encontrándose específicamente en la vecindad del sitio iónico [12].

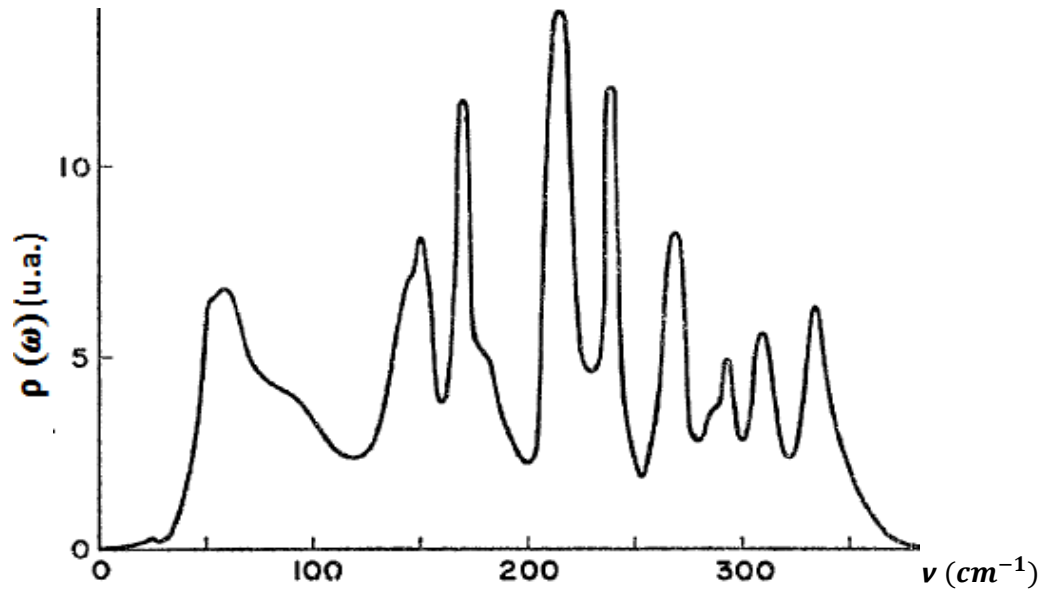


Figura 1.2 Densidad efectiva de estados de fonones $\rho(\omega)$ para el cristal $\text{LaF}_3: (1\%) \text{Pr}^{3+}$ [12,15].

La figura 1.2, nos muestra la densidad efectiva de fonones del cristal $\text{LaF}_3: \text{Pr}^{3+}$, en donde las bandas laterales de vibración indican que el corte de energía de la función de distribución de frecuencia del fonón es de aproximadamente 350 cm^{-1} ; los fonones involucrados encuentran en la región óptica de alta energía con frecuencia ω_{max} , la cual indica el límite de frecuencia del espectro de fonones [15]. Dicho resultado se debe a que el LaF_3 es particularmente atractivo debido a la alta ionicidad del enlace La-F, ello conduce a que presente una energía de fonón muy baja [4].

Debido a que el Flúor presenta muy poca energía fonónica, las energías de vibración bajas se acoplarían a ciertas impurezas, tal es el caso de los elementos de tierras raras mediante el enlace de alta ionicidad con el flúor, entonces el LaF_3 al tener una energía de bajo-fonón podrían reducir la probabilidad de transiciones no radiativas, lo que permite lograr una alta eficiencia cuántica por fluorescencia[3,4]; mostrando una importante característica del LaF_3 como un material anfitrión para fines fluorescentes y fosfóricos.

Cabe señalar que existe una dependencia entre la tasa de transición de múltiples fonones con la brecha de energía entre los estados ΔE , donde se produce las transiciones electrónicas [15]. La dependencia del gap de energía del proceso multifonónico, con la energía de fonón correspondiente al corte en los estados de fonón, hace que la tasa de transición de múltiples fonones converge con el orden [9]; para el caso del LaF_3 el valor $h\nu_{max}$ es de 350 cm^{-1} .

La dependencia del orden se puede extraer de la dependencia de la brecha de energía mediante una relación aproximada.

$$n \approx \frac{\Delta E}{\hbar \omega_{max}}$$

Con ello se obtiene un orden efectivo para una tasa de transición de orden n , sin embargo a medida que aumenta la brecha, se exige la emisión simultánea de un gran número de fonones y el proceso de transición de múltiples fonones disminuye rápidamente en probabilidad de modo que un mecanismo de relajación radiativa puede competir eficientemente [9].

Si comparamos el LaF_3 con los bromuros y cloruros lantánidos se marca ciertas diferencias significativa, primero tomando la consideración de que el campo cristalino estático es más grande en el LaF_3 con respecto a LaBr_3 y LaCl_3 , debido a que las divisiones de campo de cristal de LaF_3 suelen ser dos veces más grandes que las de los cloruros y bromuros [15], ello presentaría dos características principales:

- La tasa de transición para un proceso de un orden dado sería más rápida en los LaF_3 que en LaBr_3 y LaCl_3
- la convergencia de la tasa de transición sería más lenta en LaF_3 que en LaCl_3 y LaBr_3 .

Estas características se observan en la figura.

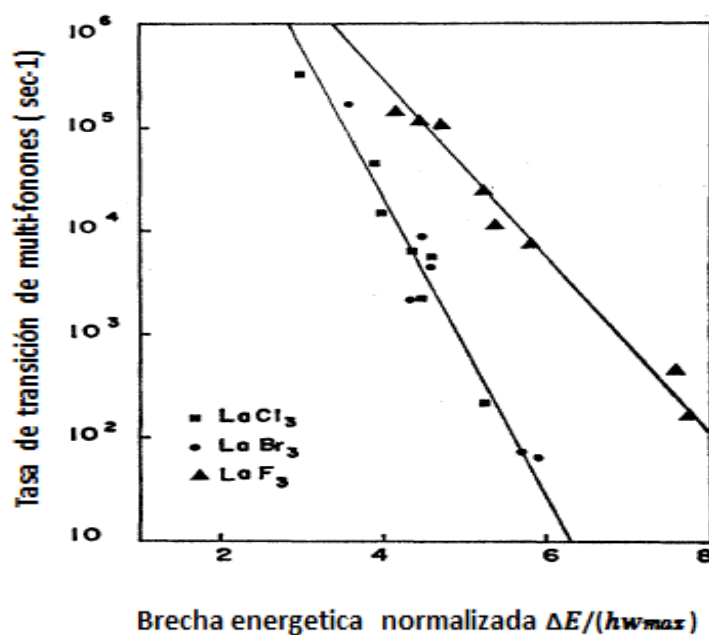
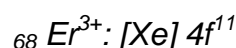
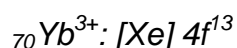


Figura 1.3 Dependencia normalizada de la brecha energética con la tasa de transición espontánea de multifonones para los haluros de tierras raras. En LaCl_3 , las brechas energéticas se han dividido por 260 cm^{-1} , LaBr_3 en 175 cm^{-1} y LaF_3 en 350 cm^{-1} [15].

1.4 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS IONES LANTÁNIDOS TRIVALENTES

La serie lantánida es el conjunto de elementos químicos integrada por catorce elementos también denominados elementos de tierras raras. Los lantánidos presentan similar configuraciones electrónicas, se caracterizan por el llenado progresivo de la subcapa $4f$; los electrones de este subnivel intervienen poco en los enlaces, esto tiene que ver con la condición de baja energía que presentan los orbitales $4f$ cuando se encuentran completamente ocupados y semi-ocupados. Por ejemplo en el iterbio ($[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^0$) vemos que los electrones del orbital $6s$ son los que se pierden, dejando sin alteración su capa f^{14} . Para los lantánidos que se presentan como especies químicas (cationes), su valencia habitual es $3+$. Así la configuración electrónica será: $[Xe] 6s^2 4f^n$

Esto nos demuestra que los electrones de valencia no son los más externos sino que están apantallados por la capa $6s^2$ [16]. Por lo que la configuración de los elementos de tierras raras, para los iones Yb^{3+} e Er^{3+} es:



De la configuración de estos elementos, vemos que sus capas están completas por lo que solo consideraremos los electrones de la capa $4f^n$ ya que en esta aproximación todos los electrones tienen la misma energía. Entonces los números cuánticos relevantes para cada electrón son: $n = 4$, $l = 3$. $0 \leq m_l \leq 3$, $s = \pm 1/2$

La degeneración por nivel será $2l+1$, esto se multiplica dos veces por el factor del espín, así la degeneración sería 14; ello en base al cumplimiento de la regla de *Hund* y el principio de exclusión de Pauli [6].

Para describir la estructura electrónica de estos iones seguimos el formalismo de la mecánica cuántica, así los valores energéticos en cada estado de los iones de tierras raras también es conformado por los siguientes términos.

$$H = H_o + H_{ee} + H_{so}$$

El primer término corresponde a la atracción de los electrones con el núcleo y su energía cinética, la segunda indica la interacción coulomb entre electrones y el tercer término corresponde a la interacción spin-orbita. Para las tierras raras la importancia relativa es:

$$H_o \gg H_{ee}, H_{so}$$

Para la interacción entre electrones H_{ee} , introducimos los números cuánticos L y S , usando la notación ^{2s+1}L de modo que para obtener los valores de los mismos, se suman los momentos angulares orbital de cada electrón. Para el termino (interacción espín-orbita) H_{so} , diremos que este efecto desdobra los términos ya expuestos e introduce el nuevo número cuántico J donde: $J = L+S$, con ello los estados cuánticos toman una nueva representación mediante multipletes $^{2s+1}L_J$ con ello la degeneración de cada nivel será $2J+1$. De esa forma el estado electrónico de un ion aislado de tierras raras se puede describir completamente usando la notación $^{2s+1}L_J$, permitiendo obtener los estados posibles del ion.

Una descripción del orden de las energías de cada nivel de los iones trivalentes lo proporciona el diagrama de *Dieke*, en este se aprecia los estados de cada multiplete. La ventaja de este diagrama es que puede ser tomado como referencia para iones TR^{3+} en casi todos los ambientes, considerando que la variación máxima de dos niveles de energía es del orden de algunas centenas de cm^{-1} lo cual conlleva a que presente pequeños desplazamientos de las transiciones electrónicas [17].

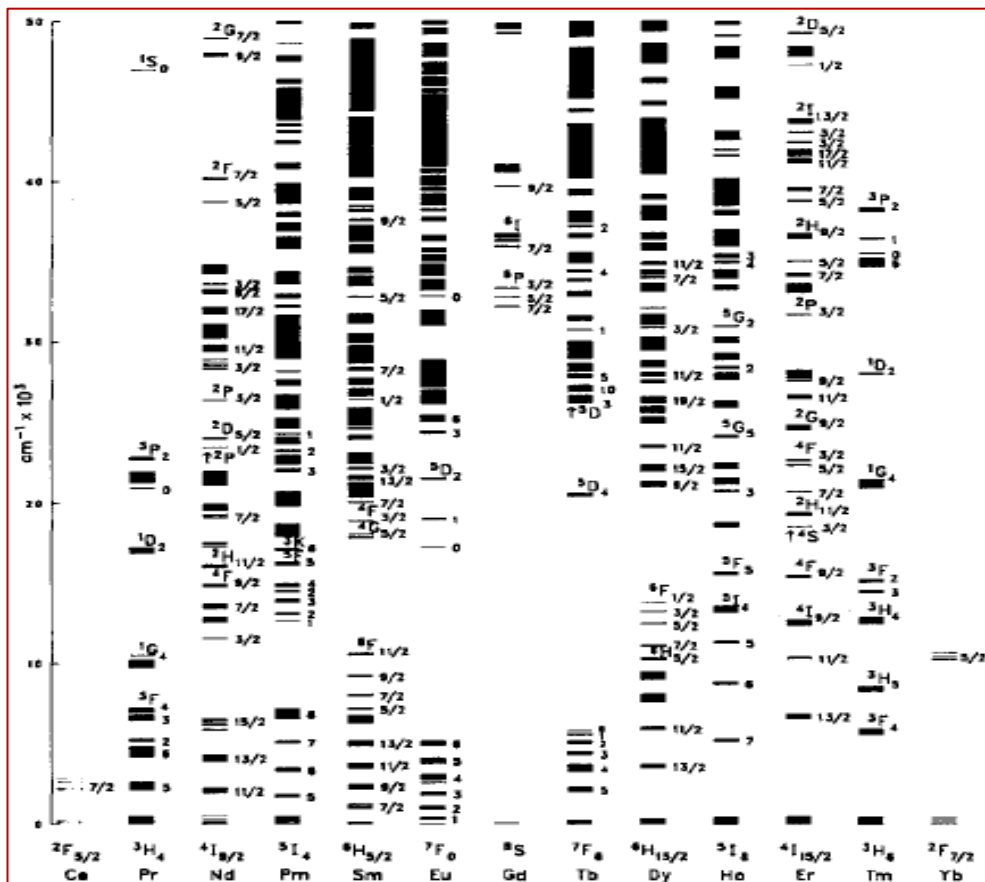


Figura 1.4 Estructura de los niveles de energía de los iones TR^{3+} , también conocido como diagrama de Dieke, obtenido experimentalmente considerando el espectro óptico de cada uno de los iones dopados en matrices cristalinas de LaF_3 [6].

Probabilidades de transiciones entre estados, Interacción Dipolar eléctrica

Debido a la interacción hamiltoniana H dada por un campo electromagnético y el dipolo eléctrico, Aplicamos la teoría de perturbación dependiente del tiempo a un sistema de dos niveles, el cual está sujeto a una interacción variable en el tiempo.

Así la probabilidad P_{if} de inducir una transición óptica de un estado i a un estado f , con funciones propias ψ_i y ψ_f , está dada por:

$$P_{if} = \frac{\pi}{2h^2} |H_{if}^0|^2 \delta(\Delta\omega) \quad (1)$$

Donde $H_{if}^0 = \langle \psi_f | H^0 | \psi_i \rangle$ y $\delta(\Delta\omega) = \delta(\omega - \omega_0)$ indica que la transición es solo posible para la radiación monocromática incidente de la frecuencia apropiada $\omega = \omega_0$.

Si la transición es de naturaleza de dipolo eléctrico, la interacción Hamiltoniana puede ser escrito como $H = p \cdot E$, donde p es el momento dipolar eléctrico dado por la suma de todos los electrones de valencia involucrados y E representa el campo eléctrico de la radiación incidente [18].

Por otra parte, una vez que el sistema se ha excitado también puede regresar espontáneamente al estado fundamental emitiendo un fotón con una energía correspondiente a la separación de energética entre los dos niveles [19]. Por ello determinamos las probabilidades de emisión espontánea, las cuales están relacionadas con la probabilidad de absorción a través de los coeficientes de Einstein. Para un proceso de dipolo eléctrico, la probabilidad por segundo o tasa radiativa en un decaimiento espontáneo de un sistema de dos niveles es dado por:

$$A = \frac{n \omega_0^3}{3\pi h \epsilon_0 c_0^3} |\mu|^2 \quad (2)$$

Donde ω_0 corresponde a la frecuencia de transición del sistema, c_0 es la velocidad de la luz en el vacío, n es el índice de refracción del medio absorbente, ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío y el factor μ viene a ser el elemento de matriz del momento dipolar eléctrico. En la ecuación vemos que la probabilidad de emisión espontánea es proporcional a ω_0^3 , entonces para una pequeña separación de energía entre los dos niveles de nuestro sistema, dicha probabilidad A también debería ser pequeña, en este caso se darían procesos de tipo no radiativos [18].

Probabilidad de transiciones no radiativas en iones de tierras raras

La tasa radiativa nos indica básicamente emisión espontánea de fotones, para el caso de que la emisión no contemple fotones sino que esté relacionada con la emisión de calor, entonces ello involucra la creación de fonones; ha dicho proceso se le conoce como desexcitación no radiativa o emisión multifonónica [13]. Lo cual provoca un aumento en la temperatura del material.

Si consideramos que N representa la población de un nivel (número de iones excitados en un nivel), estos centros excitados pueden decaer al estado fundamental por procesos radiativos y no radiativos, La solución de la ecuación diferencial de la expresión para la evolución temporal de la población del estado excitado es dada por:

$$N(t) = N_0 e^{-kt} \quad (3)$$

Dónde: $k = k_R + k_{NR}$, es la constante de desexcitación, suma radiativa y no radiativa y N_0 es la densidad de centros excitados en un tiempo igual a cero.

La probabilidad de emisión radiativa directa de un nivel particular de energía excitada de un ion $(RE)^{3+}$, está relacionada con la brecha de energía entre este nivel y el nivel justo debajo de él. Así los niveles de energía con una gran brecha pertenecen a niveles de emisión de luz, dicho aspecto es dado por la expresión (2).

Para los iones lantánidos, la constante de desexcitación radiativa k_R compite con la constante no radiativa, donde las transiciones no radiativas son más probables que las radiativas cuando los niveles están muy cercanos [17].

Asimismo la constante de desexcitación no radiativa k_{NR} para los iones lantánidos también depende de la diferencia de energía entre los niveles energéticos próximos ΔE , ello obedece a la ley de gap; la cual indica que a partir de un nivel de energía determinado, la tasa de emisión de fonones disminuye exponencialmente con la brecha de energía correspondiente, esto ha sido confirmado experimentalmente para iones $(RE)^{3+}$ en diferentes cristales huéspedes.

$$k_{NR} = k_{nr}(0)e^{-\alpha\Delta E} \quad (4)$$

Dónde: α y $k_{nr}(0)$ son constantes que dependen del material cristalino huésped; de hecho cuanto mayor es la brecha de energía mayor es el número de fonones necesarios para cerrar esta brecha, de modo que los fonones que se espera que participen en el proceso de desexcitación no radiativo son los fonones de mayores energías. Estos fonones activos son generalmente llamados fonones efectivos [18].

El número de fonones efectivos n , implicados en un proceso de emisión de múltiples niveles a partir de un nivel de energía dado se encuentra dividiendo la brecha de energía correspondiente por la energía efectiva del fonón $h\Omega$ [15]. Esto nos permite reescribir la ley de ga de energía en términos de n y la energía de fonón efectiva:

$$k_{NR} = k_{nr}(0)e^{-\alpha\Delta E} = k_{nr}(0) e^{-\alpha'n} \quad (5)$$

Donde $n = \frac{\Delta E}{h\Omega}$ es el número de fonones efectivos necesarios para cubrir la brecha energética ΔE entre los estados electrónicos y $\alpha' = \alpha h\Omega = \alpha h w_{max}$. Además tanto las probabilidades de transiciones radiativas como no radiativas dependen básicamente de la radiación incidente (perturbador) así como de la interacción hamiltoniana [6].

Campo cristalino en el LaF₃

De los Hamiltonianos ya mencionados, se debe considerar el efecto de la red cristalina H_{cf} , sobre los iones ópticamente activos, la base de este efecto (interacción) es mucho más pequeña que las anteriores así $H_0 \gg H_{ee}, H_{so} \gg H_{cf}$, esto es debido al apantallamiento de los electrones en $4f$ por $6s$ y $6p$; por ello es llamado régimen de campo débil [18]. Por ejemplo al agregar iones dopantes de tierras raras en la red, estarían rodeados por los átomos del cristal, los cuales se encontrarían en distintas posiciones, ello significa que no existiría simetría esférica y por tanto los estados $^{2s+1}L_J$ ya no describen correctamente el sistema, entonces para determinar los nuevos estados es necesario conocer el grupo de simetría del campo cristalino proporcionado por el material huésped.

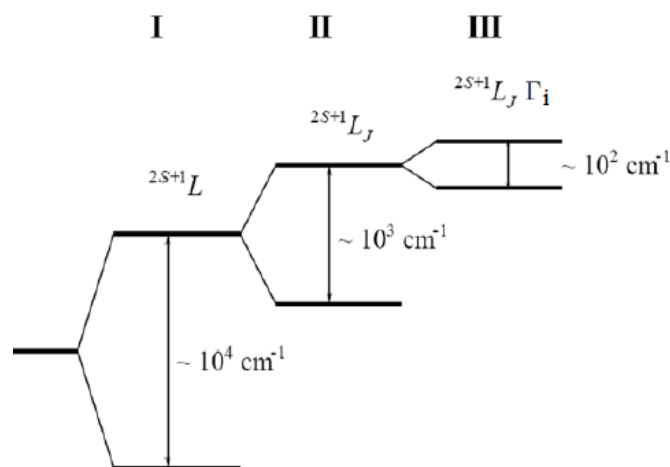


Figura 1.5 Esquema de las diferentes contribuciones a la energía de los lantánidos. I Interacción de coulomb. II Interacción spin-orbita. III Interacción del campo cristalino [6].

Si bien es cierto, en el ion libre la interacción spin-orbita divide los estados energéticos en multipletes, es el factor del campo cristalino promedio quien causa una división adicional en el sistema energético de dichos iones dados por los dobletes de kramers. Por ejemplo al comparar los niveles de energía de los estados excitados del ion Er^{3+} acoplados en tres distintos cristales de fluoruro LaF_3 , $LiYF_4$ y BaY_2F_8 , así de la tabla 1.3, observamos que los resultados de energía experimental como calculada en los valores energéticos son muy similares; teniendo como referencia el valor energético máximo por subnivel, de modo que el factor del campo del cristal sobre los iones activadores confiere mayor energía relativa.

Así la mayor contribución energética por parte de los huéspedes lo ofrece el LaF_3 , por consiguiente el factor de campo cristalino depende de cada material huésped.

Tabla 1.3 Comparación de algunos niveles de energía experimental y calculado del ion Er^{3+} , tomando posiciones de energía máximas de los subniveles para diferentes cristales de fluoruro [9] [20] [21].

Cristal huésped	$^{2s+1}L_j$ Nivel de energía	Energía máx. por subnivel $E_{ex} (cm^{-1})$	Energía máx. por subnivel $E_{cal} (cm^{-1})$
LaF₃	$^4I_{15/2}$	443	442
	$^4I_{13/2}$	6823	6835
	$^4I_{11/2}$	10395	10408
	$^4I_{9/2}$	12730	12725
	$^4F_{9/2}$	15527	15529
	$^4S_{3/2}$	18588	18588
	$^2H_{11/2}$	19418	19403
LiYF₄	$^4I_{15/2}$	355	342
	$^4I_{13/2}$	6745	6764
	$^4I_{11/2}$	10327	10325
	$^4I_{9/2}$	12663	12640
	$^4F_{9/2}$	15469	15472
	$^4S_{3/2}$	18492	18493
	$^2H_{11/2}$	19342	19332
BaY₂F₈	$^4I_{15/2}$	400	403
	$^4I_{13/2}$	6781	6779
	$^4I_{11/2}$	10348	10346
	$^4I_{9/2}$	12687	12684
	$^4F_{9/2}$	15502	15500
	$^4S_{3/2}$	18518	18516
	$^2H_{11/2}$	19367	19365

Además de las importantes características de absorción correspondiente a cada componente esperado del campo cristal, podemos mencionar características peculiares de estos fluoruros, por ejemplo para el cristal BaY_2F_8 ocurre específicamente que al sustituir el ion Y^{3+} por Er^{3+} , el ion lantánido estaría rodeado por ocho Flúor; ello le confiere un mayor escudo (capa), por tanto la identificación espectroscópica del Er^{3+} dentro del host se origina al aumentar la concentración del dopante [20]. Sin embargo, debido al acoplamiento débil del electrón óptico f al entorno, las líneas de absorción son por lo general muy estrechas a bajas temperaturas mientras que para el caso del cristal LiYF_4 que contiene impurezas Er^{3+} , al realizar mediciones mediante técnicas de absorción según referencia [21], se identificó experimentalmente que algunos estados de campo cristalino no estarían determinados a temperatura ambiente.

1.5 DISPERSIÓN INELÁSTICA DE FOTONES

La interacción fotón- fonón en medios solidos se dan básicamente cuando los fotones incidentes durante su propagación pueden redistribuir la concentración local de iones ópticamente activos, ello puede originar efectos no lineales en el medio donde se refracta la onda incidente mediante fonones resultantes, modulando a su vez las propiedades ondulatorias de la onda refractada, es decir la interacción fonón- fotón, induciendo la creación o absorción de fonones del medio [22].

En estas circunstancias es posible que la señal de salida presente una frecuencia diferente al haz de bombeo. Las posibilidades de dispersión de forma inelástica de fotones en medios solidos son:

(a)Corrimiento Stokes: Relajación radiativa de menor energía que la radiación de bombeo vía un decaimiento fonónico desde el nivel de excitación. En este tipo corrimiento, la energía de la fotón emitido por emisión espontanea debe ser menor que la del fotón absorbido, esta reducción en la energía se denomina cambio *Stokes*, donde la magnitud de dicho corrimiento está determinada por los niveles de energía intermedios de los átomos y a su vez asistido por los canales fonónicos de la red [19], Dando lugar a fluorescencia de tipo down-convertida.

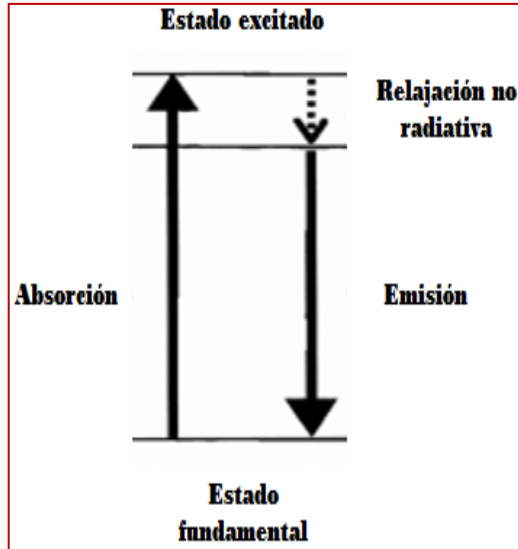


Figura 1.6 Proceso de luminiscencia en un átomo, el cual salta a un estado excitado por absorción de un fotón, luego se relaja en un estado intermedio, antes de volver a emitir un fotón (corrimiento Stokes) [19].

(b) Corrimiento anti Stokes: Relajación radiativa desde estados superiores que el nivel fundamental mediante absorción secuencial de fotones.

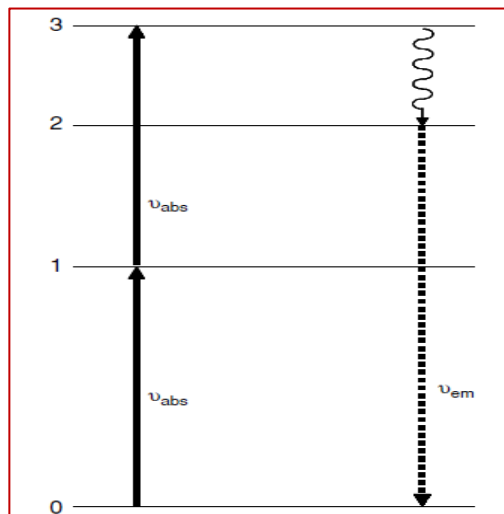


Figura 1.7 Sistema de cuatro niveles de energía donde $\nu_{abs} < \nu_{em}$, el cual produce corrimiento anti-Stokes [18].

En este sistema se observa la absorción secuencialmente de dos fotones de frecuencia ν_{abs} desde el estado basal 0, excitando un electrón hacia el primer estado excitado 1, y luego se promueve al electrón al estado excitado 3; seguidamente el electrón decae de forma no radiativa al estado 2, desde el cual la luminiscencia anti-Stokes $2 \rightarrow 0$ se produce con una determinada frecuencia de emisión.

1.6 FENÓMENO DE UPCONVERSIÓN

Es un fenómeno óptico no lineal por el cual se da un proceso en el que la absorción secuencial de dos o más fotones conduce a la emisión de luz a una longitud de onda más corta que la longitud de onda de excitación, considerándose un corrimiento anti Stokes. El *upconversión*, puede darse en procesos a dos o más iones suficientemente cerca como para interactuar [23, 24].

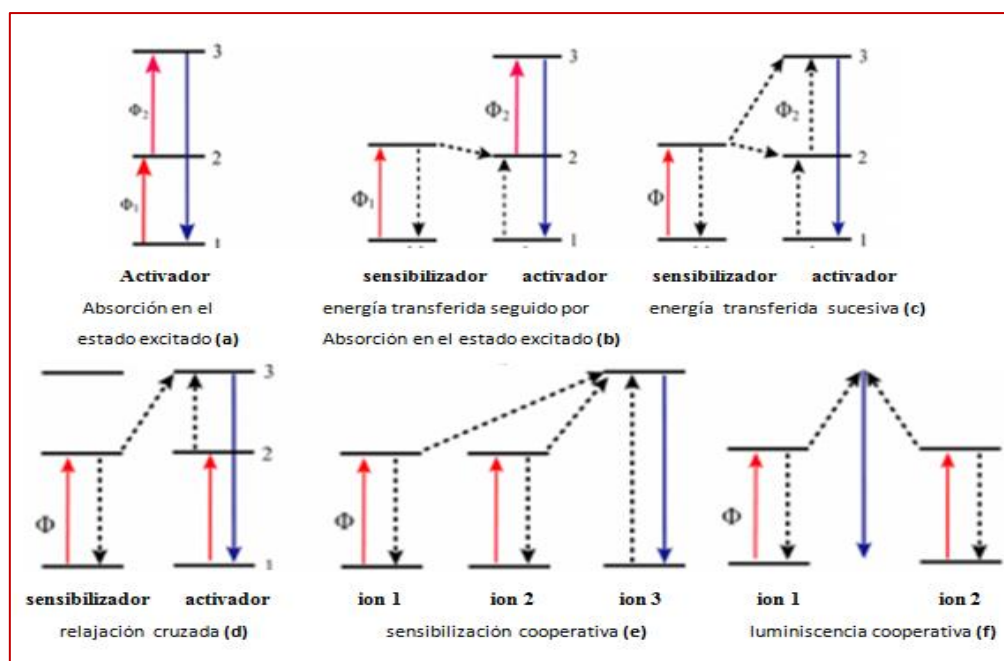


Figura 1.8 Esquemas relacionados con los procesos y mecanismos por upconversión. (a) Proceso secuencial de absorción en el estado excitado; (b) transferencia de energía seguida por la absorción de estado excitado; (c) transferencias de energía sucesivas; (d) Mecanismo de relajación cruzada; (e) Sensibilización Cooperativa; (f) Luminiscencia cooperativa [23].

Los iones activadores Ln^{3+} dopados en materiales huésped apropiados presentan abundantes estados excitados metaestables de alta duración [24], tal es el caso de los iones $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ en donde se da el mecanismo de relajación cruzada, así bajo la radiación infrarroja, el ion Yb^{3+} es excitado, luego dicho ion donador regresa al estado fundamental pero antes la energía liberada desde el proceso anterior puede ser transferida al ion aceptor Er^{3+} de forma no radiante y con ello llevarlo hasta el correspondiente nivel excitado dado el proceso de upconversión [16,17]. La alta eficiencia en el upconversión se logra mediante la absorción posterior de los fotones por los iones Yb^{3+} para la transferencia de la excitación al ion Er^{3+} de forma que otro ion Yb^{3+} absorbe otro fotón y este transfiere su energía al Er^{3+} promoviendo a dicho ion a un nivel más alto, dado la absorción secuencial de fotones [25]. Como los iones son de distinto tipo es posible que los niveles electrónicos involucrados no resuenen completamente, así que puede haber emisión o absorción de fonones.

La razón fundamental de esto es que el Yb^{3+} tiene un mayor coeficiente de absorción que el Er^{3+} ya que solo presenta un único estado excitado, además dicho estado también es resonante en energía con el multiplete $^4I_{11/2}$ del Er^{3+} .

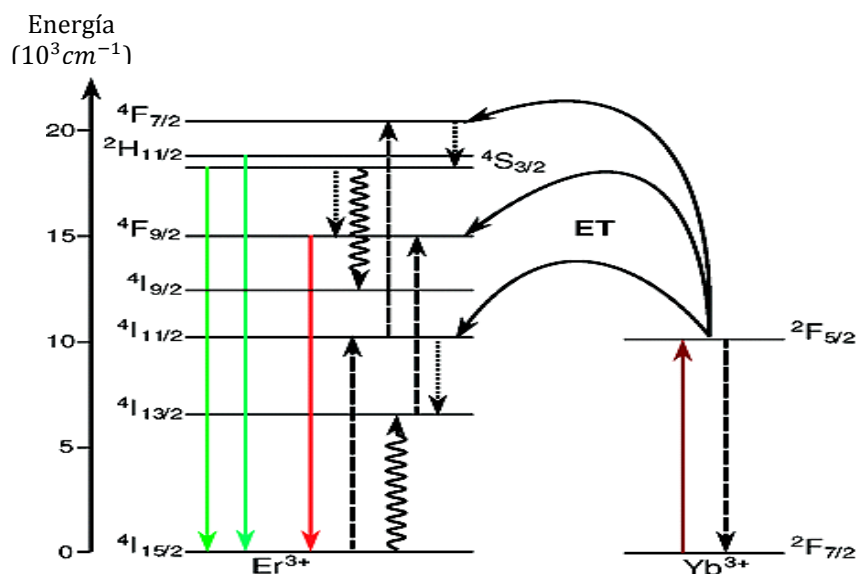


Figura 1.9 Esquema de energía con los procesos relevantes de transferencia de energía por upconversion en un nanocristal con dopantes Yb^{3+} , Er^{3+} ; después de excitar los iones foto sensibilizadores Yb^{3+} con IR (980nm), se muestran transferencias de energía, procesos multifotónicos, emisiones no radiativas y relajación cruzada [25].

Las posibles bandas ópticas formadas entre el Er^{3+} e Yb^{3+} por upconversion podrían deberse a las transiciones desde los estados excitados $^2H_{9/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ y $^4F_{9/2}$ al estado fundamental $^4I_{15/2}$ de Er^{3+} . De la figura 1.9, vemos que solo existe una posible ruta de bombeo para la emisión verde mientras que para las emisiones en el rojo existen dos rutas de excitación posibles para poblar el electrón en el estado excitado $^4F_{9/2}$, es difícil determinar las probabilidades relativas de estos dos mecanismos competitivos [1]. Existe la posibilidad en otras bandas del Er^{3+} de que si un ion es excitado hacia el nivel menos metaestable $^4I_{9/2}$, tiene la posibilidad de decaer no radiativamente hacia los niveles excitados inferiores $^4I_{11/2}$ y $^4I_{13/2}$; por ejemplo si el ion decae hacia el nivel $^4I_{11/2}$ un segundo fotón de bombeo resonante con la GSA, puede promoverlo hacia los niveles $^4F_{5/2,3/2}$, los cuales son niveles superiores al multiplete $^4F_{7/2}$ desde donde se producen relajamientos fonónicos en cascada hacia los niveles en equilibrio térmico $^2H_{11/2}$ y $^4S_{3/2}$. Una característica para este tipo de transiciones es que sus energías vibratorias son muy bajas, ello minimiza el apagado del estado excitado de los iones de tierras raras, cumpliéndose principalmente en nanocristales basados en lantánidos [26]. Para los elementos de tierras raras, las llamadas reglas de selección no necesariamente tienen que cumplirse, ello es explicado en la teoría de Judd y Ofen, dicha teoría muestra que dichas transiciones son de naturaleza dipolar eléctrica [18].

CAPITULO 2

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

Los avances en los procesos de síntesis han permitido el control preciso sobre los parámetros estructurales que gobiernan la formación de las nanopartículas, lo que ha a su vez se pudo adaptar las propiedades de estos átomos artificiales de acuerdo con su uso específico. Existe dos enfoques diferentes para la fabricación de nanocristales, el primero es el denominado "descendente"; un enfoque que utiliza métodos físicos y el enfoque de "abajo hacia arriba", que emplea química coloidal en fase de solución (wet chemistry), la cual es una forma de química analítica [27], en donde se usa información para poder cuantificar un cambio; esto puede incluir cambios en el volumen, concentración y peso [28]. Algunos de los métodos por este enfoque son: método *sol-gel*, *método coloidal*, *método solvotermal*, *método Co-precipitación*.

2.1.1 Método Sol -Gel

Este método se utiliza principalmente para la fabricación de nanomateriales, se parte de una solución química o sol que actúa como precursor ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. El proceso sol-gel se caracteriza por la hidrólisis y policondensación de precursores a base de alcóxido metálico (o haluro). Para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel [29]. También esta técnica es típica para la fabricación de nanocristales de conversión ascendente, la alta pureza y homogeneidad son atribuibles a su forma de preparación en sistemas multicomponentes, para la calcinación a menudo se requiere altas temperaturas [30], con el fin de mejorar la cristalinidad del material, el cual estaría directamente asociado con la eficiencia de luminiscencia de los nanocristales.

2.1.2 Método Coloidal

Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico a preparar, así como un reductor en una fase continua o dispersante, este último también puede jugar el papel de estabilizante. La distribución de tamaños y la forma morfológica de las nanopartículas pueden ser controladas variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante además de la naturaleza del medio dispersante.

El rango de tamaño de partículas en una solución de tipo coloidal suele oscilar en algunos casos del orden de los nanómetros [30]. Por tanto es un método adecuado para la producción de nanopartículas.

2.1.3 Método Solvotermal

Se agrupan una serie de técnicas en la cual hace referencia a reacciones heterogéneas en medio acuoso, por el cual un precursor metálico está disuelto en un líquido y en un recipiente cerrado, donde es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica además se presentan condiciones de temperatura para disolver y recristalizar materiales que son relativamente insolubles [31]. El líquido habitual es el agua; sin embargo se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos como disolventes orgánicos. Este método incluye la capacidad de crear fases altamente cristalinas en niveles inferiores de temperaturas, la síntesis puede dar productos de reacción en minutos. Una vez iniciado por una fuente de calor, produciéndose reacciones altamente exotérmicas con temperaturas que varían típicamente de 500°C a 3000°C. La desventaja incluye la necesidad de recipientes de reacción conocidos como autoclaves y la imposibilidad de observar el nanocrystal a medida que crece. Un procedimiento típico de síntesis solvotermal es la reacción apropiada de precursores, solventes y surfactantes con grupos funcionales que se mezclan y luego calentado en autoclaves, los insertos protectores de contacto típicamente hechos de teflón [26].

2.1.4 Método Wet Chemistry

El método *Wet Chemistry*, se pueden utilizar para sintetizar nanocristales uniformes con partículas de tamaño controlado, aunque generalmente solo se producen cantidades en sub-gramos. Además los nanocristales adoptarían varias formas que incluyen nanoesferas, nanobelt, nanodiscos, etc. No obstante se pueden emplear diversas técnicas para la síntesis de nanopartículas mediante procedimientos químicos, pero la *co-precipitación* es quizás una de las técnicas más convenientes y más simple para sintetizar nanocristales dopados con lantánidos [26].

La técnica por co-precipitación, es el proceso por el cual una especie que normalmente es soluble se separa de la disolución, los compuestos que habitualmente son solubles resultan arrastrados en la formación de un precipitado [32]; Dicho de otra manera consiste en precipitar simultáneamente al menos dos compuestos metálicos en solución acuosa, la misma que contiene sales (nitratos, cloratos) de los respectivos cationes metálicos, precipitándose con una solución acuosa del reactivo precipitante, la cual suele ser una fuente de impurezas en el precipitado pesable.

Esta se encuentra a un determinado pH, con el fin de contener a todos los cationes en la misma estructura. Asimismo en las reacciones químicas cuando precipitan los cristales también lo hacen algunos contaminantes, lo cual puede evitarse teniendo en cuenta ciertas variables que afectan la homogeneidad y cristalinidad en la formación del precipitado tales como:

- *El pH de la disolución*
- *La temperatura de calentamiento*
- *Agitación rápida*, para homogenizar el orden agregado de reactivos con ello se determina la homogeneidad o heterogeneidad del precipitados.
- *Sobresaturación relativa*, que determina las características cristalinas del precursor a obtener.
- *Nucleación*, dada de forma homogénea a los valores de sobresaturación.
- *Crecimiento de tamaño de partícula*, se produce con aglomeración y coalescencia de partículas pequeñas.

Mencionaremos algunas de las ventajas de la técnica por co-precipitación [32] [26].

- El tamaño de partícula y composición son accesibles de controlar.
- Existen varias posibilidades de modificar el estado de la superficie de las partículas homogéneas.
- Comparado con otras técnicas no hay necesidad de equipos costosos.
- En los casos en que los cristales se formaran directamente por co-precipitación, eliminarían la necesidad de un paso de calcinación.
- No requiere de condiciones de reacción estrictas y procedimientos complejos resultando en menos consumo de tiempo.

Uno de los primeros ejemplos que se hicieron mediante esta técnica fue la fabricación de nanocristales de fluoruros dopados con Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Er}, \text{Nd}$ y Ho) [26]. Así en los nanocristales LaF_3 se formarían con un tamaño de partícula pequeño y con un tamaño más estrecho de distribución a partir de precursores inorgánicos solubles en agua [2], buscando que los precursores sean de fácil dispersión en agua y poder formar una solución coloidal estable, proporcionando un control más fácil de la síntesis.

Es relevante que las nanopartículas producidas en los procesos de alta temperatura contengan algún tipo de grupo orgánico en la superficie, esto facilita su dispersabilidad en solventes inorgánicos.

La síntesis y el ensamblado modular de las nanopartículas nos permiten explotar sus propiedades; de modo que en este tipo de síntesis la situación ideal se da cuando la separación de nucleación y las etapas de crecimiento de los núcleos son posibles sintonizarlos simultáneamente, con ello sus procesos de crecimiento serían casi iguales. La técnica de *co-precipitación* incluye calentamiento para el crecimiento de dichos núcleos, esto permite controlar la distribución de tamaños del conjunto de partículas, durante el crecimiento; en la mayoría de los casos la reacción sintética se produce a temperatura constante [2]. Generalmente los nanocristales dopados con lantánidos se somete a alta temperatura para alcanzar la pureza de fase deseada. Asimismo el control de concentraciones de iones dopantes apropiados, implican que los cálculos sobre las cantidades de cada producto químico deben ser hechos con precisión. Se muestra un ejemplo de imágenes por micrografías obtenidas por TEM de nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Ce}^{3+}$ mediante síntesis por el método wet chemistry.

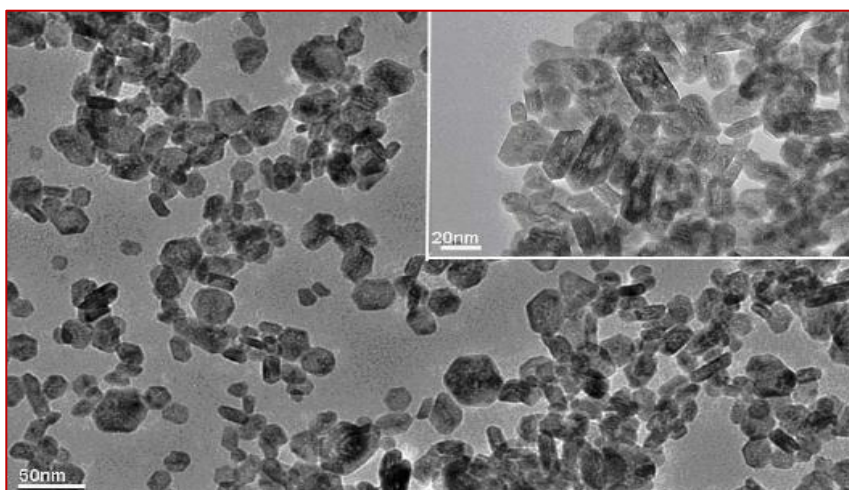


Figura 2.1. Imágenes TEM con aumento en 50nm y 20nm de nanocristales LaF_3 , al 10% de Ce^{3+} [32].

La importancia de producir nanocristales basados en lantánidos, es la obtención de un material con propiedades luminiscentes, así cuando introducimos el ion de tierras raras dentro de la red cristalina de un fluoruro inorgánico, es la estructura del material anfitrión la que proporciona en cierta forma una alta fluorescencia [24]. En el caso de los nanocristales LaF_3 el aumento del tamaño de partícula causa un cambio en la velocidad de crecimiento de los núcleos preparados no son igual, ello se aprecia principalmente a temperaturas altas; esto conlleva a la reducción en la energía superficial [2]. Además los ligandos que crean dominios no homogéneos cerca de la superficie de la partícula, afectarían el rendimiento cuántico y la fluorescencia [33]. Por tanto la forma y el tamaño de las nanopartículas son cruciales para ajustar sus propiedades químicas y ópticas.

2.2 EMISIÓN POR UPCONVERSION

La conversión ascendente de fotones es un proceso en el cual la absorción secuencial de dos o más fotones conduce a la emisión de luz a una longitud de onda más corta que la longitud de onda de excitación. Tal es caso de la conversión de luz infrarroja a luz visible, ello puede tener lugar en materiales orgánicos e inorgánicos a través de una serie de mecanismos diferentes [16,34]. En materiales inorgánicos, el upconversion se da a través de la conversión ascendente de transferencia de energía, la absorción del estado excitado y la avalancha de fotones, Dichos procesos se pueden observar en materiales con tamaños y estructuras muy diferentes que contengan iones ópticamente activos.

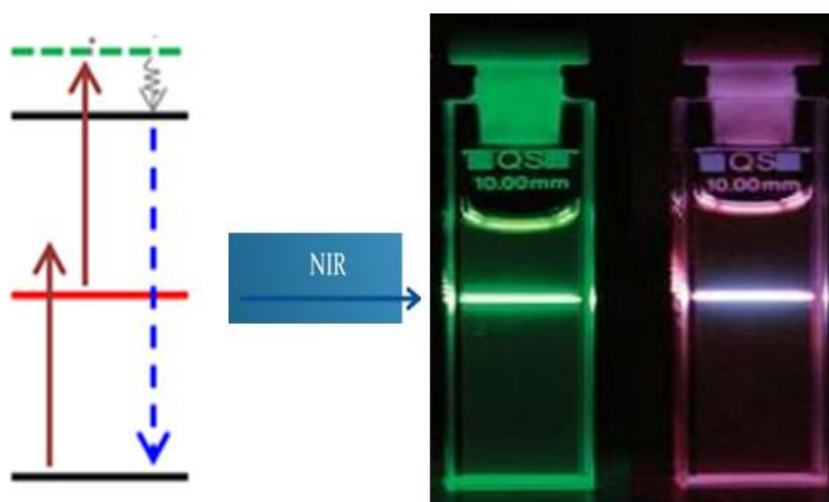


Figura2.2 Principio esquemático del proceso de luminiscencia por Upconversion. (Imagen de fluorescencia por upconversion al excitar ciertos materiales con radiación infrarroja [34].

La emisión por upconversion también involucra diferentes propiedades como eficiencia y duración, además de adecuados sensibilizadores y activadores en determinadas matrices [35]. Asimismo existen tres mecanismos básicos para la conversión de fotones en materiales inorgánicos y al menos dos mecanismos distintos en materiales orgánicos.

Nanopartículas dopadas con lantánidos

Aunque la conversión ascendente de fotones se estudió por primera vez en cristales bulk y fibras ópticas se conoció mejor con el desarrollo de nanomateriales, debido a las muchas formas en que se pueden aplicar las nanoestructuras con propiedades de conversión de fotones. Dichas propiedades ópticas únicas provienen del gran cambio antistokes, ello les han permitido competir con las sondas luminiscentes convencionales, así como la obtención de imágenes de tejido profundo [3,7].

Las transiciones ópticas en las nanopartículas dopadas con lantánidos se parecen esencialmente a las de los materiales Bulk, aunque la nanoestructura susceptible a modificaciones superficiales ofrece el pequeño tamaño de las partículas. Algunos ejemplos de nanopartículas huésped basados en lantánidos son: NaYF_4 , NaGdF_4 , LiYF_4 , LaF_3 , YF_3 , CaF_2 ; aunque estos no son los únicos, existen ciertos óxidos los cuales también pueden ser dopados con cantidades de iones lantánidos [23]. Entre los iones lantánidos más comunes utilizados en upconversion son los pares de erbio-iterbio Er^{3+} , Yb^{3+} o tulio-iterbio Tm^{3+} , Yb^{3+} .

Huésped, Activador y Sensibilizador para Lantánidos

Los lantánidos generalmente están compuestos por un huésped inorgánico e iones dopantes lantánidos, el proceso de conversión ha sido estudiado en matrices en la nanoescala [4], tanto en fluoruros como en haluros (cloruros, bromuros y yoduros), óxidos, fosfatos entre otros.

Los materiales hospedantes ideales deberían tener bajas energías de fonones de red para minimizar la pérdida de tipo no radiativa y maximizar la radiación emisión. Esto debido a que la pérdida de energía no radiativa requiere la asistencia de fonones presentes en el enrejado anfitrión. Los Haluros pesados como los cloruros y bromuros generalmente muestran baja energías fonónicas de menos de 300 cm^{-1} mientras que los óxidos muestran una alta estabilidad química pero sus energías de fonones son relativamente altas. Por lo tanto, los fluoruros a menudo son mejores candidatos como materiales para procesos de upconversion [23].

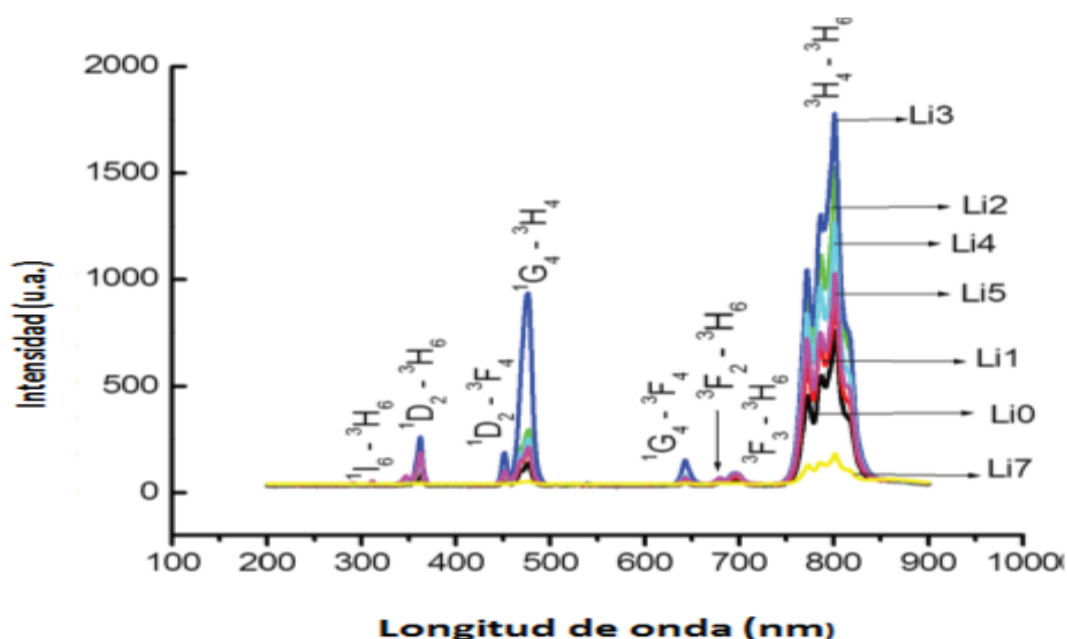


Figura 2.3 Espectros característicos de luminiscencia por upconversión de nanocristales $\text{GdF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Li}^{3+}$; bajo excitación láser de 980nm [37].

2.3 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

El análisis espectral se basa en detectar la absorción o emisión de radiación a ciertas longitudes de onda y se relacionan con los niveles energéticos implicados en una transición cuántica. Algunas de estas técnicas espectroscópicas son: espectroscopia atómica para la medida de la concentración de metales, espectroscopia por fluorescencia (fotoluminiscencia), espectrofotometría, etc.

2.3.1 Espectrofluorimetría

Es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra, se trata de utilizar un haz de luz, por lo general luz ultravioleta, con la cual se excita los electrones de las moléculas de ciertos compuestos y provoca que emitan luz de una menor energía, generalmente luz visible [38]. En ellos se pueden registrar espectros de excitación y de emisión.

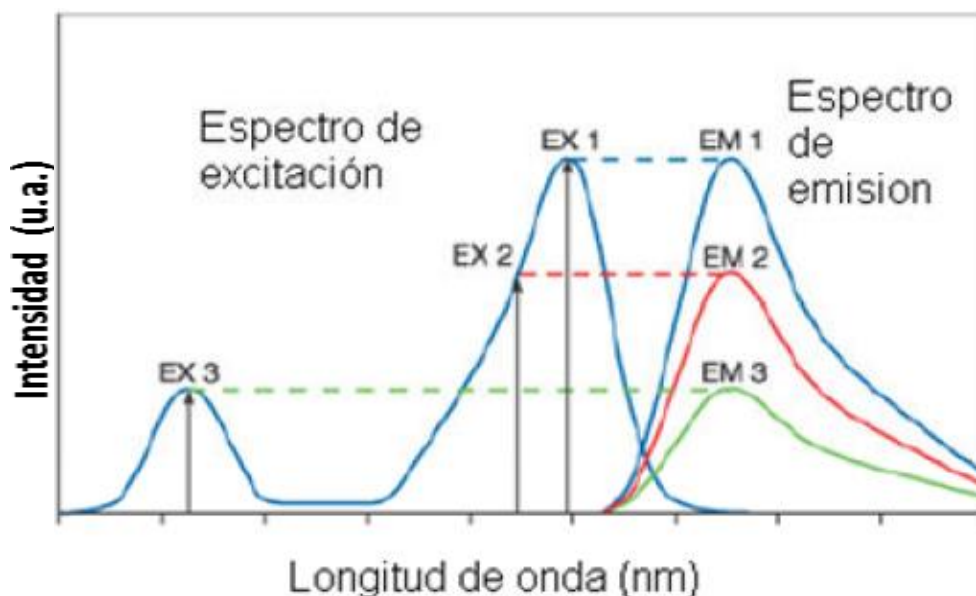


Figura 2.4 Independencia del pico de máxima emisión y la longitud de onda de excitación. Espectro de excitación de un compuesto y sus diversos espectros de emisión excitando a las longitudes de onda EX1, EX2 y EX3 [39].

➤ Espectro de excitación

Muestra las diferentes intensidades de luz de emisión máxima a diferentes longitudes de onda de excitación, para registrar dicho espectro se fija una longitud de onda de emisión.

➤ Espectro de emisión

Muestra la intensidad relativa de emisión a diferentes longitudes de onda al excitar con la longitud de onda máxima. De igual forma para registrar el espectro de emisión se fija una longitud de onda de excitación [39].

Una característica de los espectros de fluorescencia es que el espectro de emisión es independiente de la longitud de onda de excitación (λ_{exc}), debido a la disipación parcial de energía de excitación que ocurre durante la duración del estado excitado. En espectrometría por fluorescencia existen dos tipos generales de instrumentos, el primero es el Fluorómetro de filtro en donde se utilizan filtros para aislar la luz incidente y la luz fluorescente [38], el otro son los espectrofluorómetros los cuales usan monocromadores de retículo de difracción para aislar la luz incidente y la luz fluorescente producida.

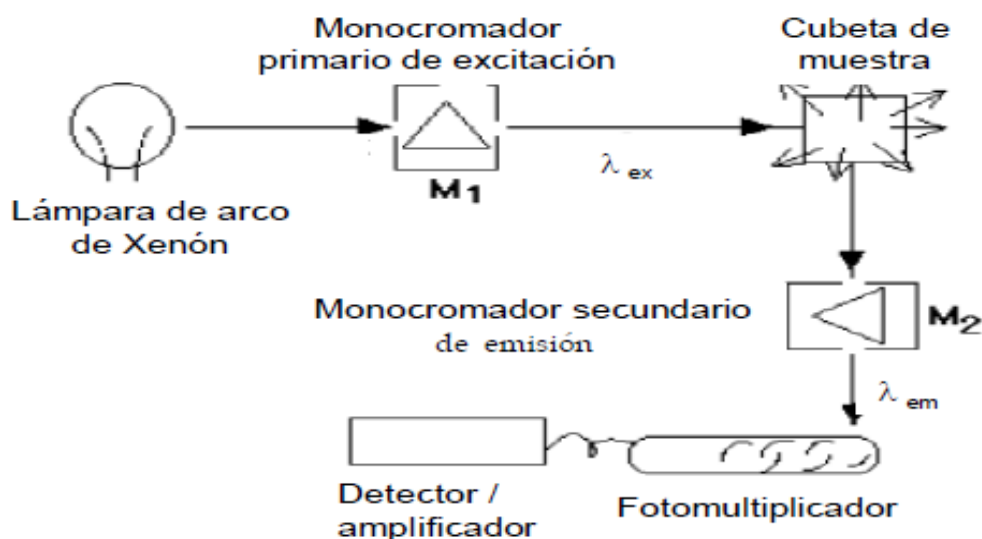


Figura 2.5 Representación esquemática de los principales componentes de un Espectrofluorímetro [39].

Cuando la luz de una fuente de excitación pasa a través de un monocromador e incide sobre la muestra, una parte de la luz incidente es absorbida por la muestra en donde ciertas moléculas de la muestra producen fluorescencia, así dicha luz fluorescente es emitida en todas las direcciones, es en ese instante que esta luz pasa a través de un segundo filtro o monocromador en donde llega a un detector, hasta aquí la fluorescencia se mide más a menudo en un ángulo de 90° en relación a la luz de excitación.

Esta geometría se utiliza en lugar de colocar el sensor en la línea de la luz de excitación en un ángulo de 180° a fin de evitar la interferencia de la luz de excitación transmitida [38].

Al medir en un ángulo de 90° , sólo la luz dispersa por la muestra provoca luz, esto se traduce en una mejor relación señal-ruido; ello reduce el límite de detección a un factor de aproximadamente 10000, si se compara con la geometría de 180° .

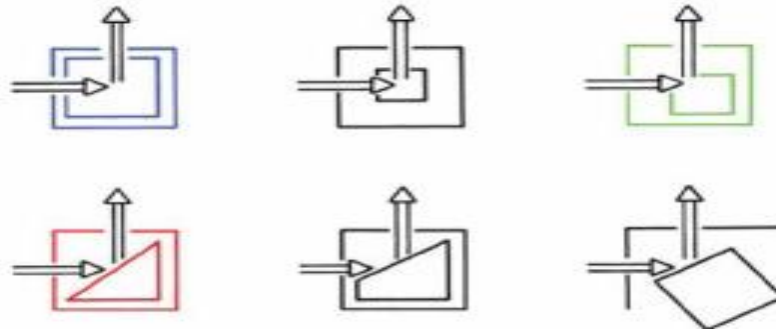


Figura 2.6 Esquema de distintas disposiciones geométricas para la observación de fluorescencia [39].

Al medir los espectros de fluorescencia, la longitud de onda de excitación preferentemente es una longitud de onda de alta absorción y el monocromador de emisión escanea el espectro mientras que para medir los espectros de excitación, la longitud de onda que pasa a través del filtro o monocromador de emisión se mantiene constante y el monocromador de excitación va escaneando. Cabe señalar que la intensidad de fluorescencia es relativa a la geometría del equipo.

2.3.2 Espectrofotometría

2.3.2.1 Técnica por Espectroscopia de Reflectancia Difusa

La Reflectancia Difusa tiene lugar en todas las direcciones, como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión; predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débiles absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda [40].

Se pueden realizar mediciones utilizando muestras muy delgadas, en estos casos la reflectividad del espectro puede ser muy ventajosa, ya que manifiestan las singularidades causadas por el proceso de absorción. Los espectros de reflectancia difusa proporcionan información similar y complementaria a las mediciones por absorción, de hecho la reflectividad y los espectros de absorción se pueden interrelacionar. La reflectividad en cada frecuencia está definida por:

$$R = \frac{I_R}{I_0}$$

Dónde: I_R es la intensidad reflejada y I_0 es la intensidad incidente.

En reflectividad difusa generalmente se usa las muestras pulidas o sin pulir en polvo. Para las correspondientes mediciones se tiene incorporado como instrumentación adicional en espectrofotómetros convencionales una esfera integradora (esfera con una superficie interna totalmente reflectante) [41].

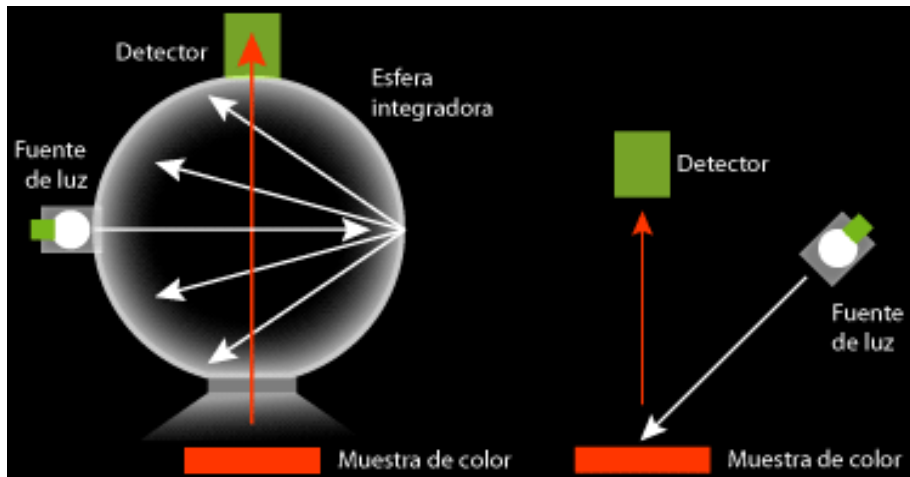


Figura 2.7 Grafico esquemático de una esfera integradora para medir espectros de Reflectancia Difusa [40].

Usando un recubrimiento interno dentro de las esferas integradas, la medición se realiza colocando la muestra en frente de la ventana de luz incidente, dicha luz entra y se transmite hacia la muestra, dispersando en diferentes direcciones. Como la luz no puede penetrar muestras opacas, se refleja en la superficie de las muestras, como resultado solo se mide la luz reflejada difusa [42], concentrando así la luz reflejada de la muestra en el detector después de sufrir múltiples reflexiones en el interior de la superficie de la esfera. Cuando la luz se dirige a la muestra en un ángulo de 0° , la luz reflejada especular sale de la esfera integrante y no se detecta.

Algunas de las ventajas de medir por esta técnica es que solo requiere una mínima cantidad de muestra, además de la posibilidad de análisis en materiales poco absorbentes así como también análisis de superficies irregulares y en materiales duros. A diferencia de la espectroscopia de absorción IR, en la que si existe una relación lineal entre la concentración de la muestra, dada por la ley de Lambert-Beer; en espectroscopia de reflexión difusa esto no ocurre.

Por lo que el análisis cuantitativo mediante esta técnica no es sencillo, la clave de la descripción teórica de la reflexión difusa radica en la descripción de la propagación de la luz a través de materiales no homogéneos; sin embargo solo existen descripciones aproximadas. El modelo más utilizado para la reflexión difusa es el propuesto por Kubelka y Munk. Dicho modelo presenta una solución particularmente simple en el caso de muestras semi-infinitas.

Para el caso especial de una capa opaca infinitamente gruesa, todas las peculiaridades geométricas de la muestra no homogénea se condensan en un único parámetro [43]. La ecuación Kubelka-Munk es dado por:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (6)$$

Dónde:

- R_{∞} , viene hacer la reflectancia difusa relativa de dicha capa, referida a un absorbente standard.
- k , es el coeficiente de absorción molar de la muestra, definido por la ley de Lambert.
- s , es el coeficiente de dispersión que se supondrá provisionalmente como independiente de la longitud de onda.

Mediante la representación de $F(R)$ en función del coeficiente de extinción k , se conoce de medidas de transmisión, por lo que dicha transformada K-M del observable espectroscópico medido es aproximadamente proporcional al coeficiente de absorción, donde en estos espectros corregidos sí se encuentra una relación lineal entre la intensidad y la concentración del material; ello ha sido confirmado en materiales poco absorbentes [40]. Por consiguiente es accesible emplear esta función con la cual se puede transformar los espectros de reflectancia en espectros semejantes a los de absorbancia clásicos.

2.3.2.2 Técnica por Espectroscopia Óptica de Absorción

En esta técnica se mide la cantidad de luz absorbida en la zona del ultravioleta, visible e infrarroja del espectro como función de la longitud de onda utilizada de la radiación incidente. Para ello se necesita una fuente de luz monocromática que se pueda sintonizar fácilmente en un amplio rango. Una combinación de una lámpara, caso de una lámpara halógena de tungsteno y un monocromador puede ser lo adecuado. En este espectro se promueve la transición de dicho material hacia un estado excitado, de forma que las longitudes de onda correspondientes a los niveles de energía resonantes de la muestra, absorben algunos de los fotones incidentes, lo que provoca una caída en la intensidad de transmisión medida y una pendiente en el espectro, además de transmitir un haz de menor energía radiante [44].

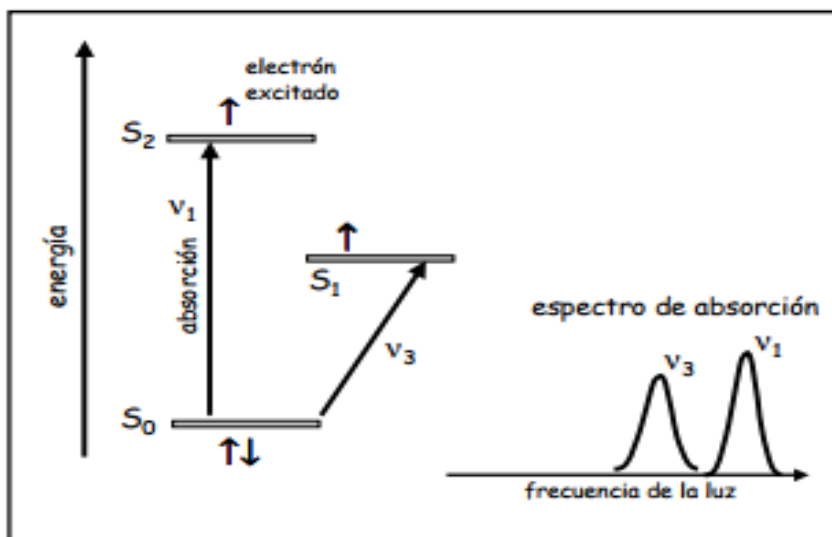


Figura 2.8 Diagrama esquemático de transiciones electrónicas del nivel basal S_0 a niveles excitados S_1 , S_2 de las radiaciones absorbidas de electrones con frecuencias de transición ν_1 y ν_3 , indicando las bandas de absorción [45].

El espectro de absorción es característico para cada compuesto particular, dado que la absorción de las radiaciones depende de la estructura de las moléculas de cada sustancia química. A menudo es de interés conocer no sólo la composición química de una muestra, sino también las concentraciones relativas de varios compuestos de una mezcla [45].

Asimismo la intensidad relativa de las líneas de absorción no varía con la concentración $[B]$ de la muestra a cualquier longitud de onda.

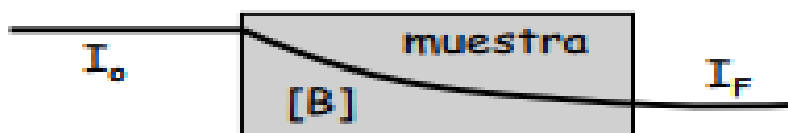


Figura 2.9 Atenuación exponencial de la intensidad de la luz al pasar por la muestra [46].

Tanto las intensidades de incidencia como las transmitidas se expresan así:

$$T = \frac{I_F}{I_0} = 10^{-\alpha[B].x} \quad (7)$$

Mientras que la absorbancia será: $A = -\log T$

Diremos que la absorbancia medida es proporcional a la concentración molar de las especies que absorben y del espesor x de la muestra por la que la luz pasa, además el factor α en general depende de la longitud de onda del haz incidente.

Como hemos mencionado, un haz de luz se atenúa después de pasar por un material. Experimentalmente se observa que la intensidad del haz de atenuación con un diferencial de intensidad dI después de atravesar un espesor diferencial dx se puede escribir como:

$$dI = -\alpha I dx \quad (8)$$

Donde I es la intensidad de la luz a una distancia x en el medio y el factor α representaría la cantidad de reducción debido a la constitución del material. En el caso de una dispersión insignificante, α es denominado coeficiente de absorción del material [18]. Tomando la ecuación anterior y después de la integración obtenemos:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (9)$$

Ello proporciona una ley de atenuación exponencial que relaciona la intensidad de la luz entrante I_0 (la intensidad incidente menos las pérdidas de reflexión en la superficie) al espesor x . Esta ley se conoce como la ley de *Lambert-Beer*, basándose en dicha ley, podemos expresar la absorbancia de la siguiente manera:

$$\frac{I_0}{I} = e^{\alpha x} \rightarrow \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log e^{\alpha x} \rightarrow A_\lambda = \alpha x \log e \quad (10)$$

Dónde:

α = coeficiente de absorción (cm^{-1})

x = camino óptico; distancia que la luz viaja por una muestra, (cm)

A_λ = la absorción a longitud de onda λ

I_0 = Intensidad del rayo de luz incidente

I = intensidad del rayo de luz transmitido

Cabe señalar que en espectroscopia de absorción, los fotones absorbidos no son emitidos de nuevo como en fluorescencia sino que la energía que se transfiere al compuesto químico en la absorción de un fotón se pierde por medios no radiantes, como la transferencia de energía por calor a otras moléculas [44].

Como se mencionó anteriormente, la absorbancia medida es proporcional a la concentración molar, sin embargo la relación entre A_λ y la concentración deja de ser lineal cuando las absorptividades molares difieren entre sí. Es un hecho experimental que las desviaciones de la ley de *Beer* de un haz policromático no son apreciables, si la radiación utilizada no abarca una región del espectro en la cual el absorbente muestre cambios grandes en la absorción en función de la longitud de onda.

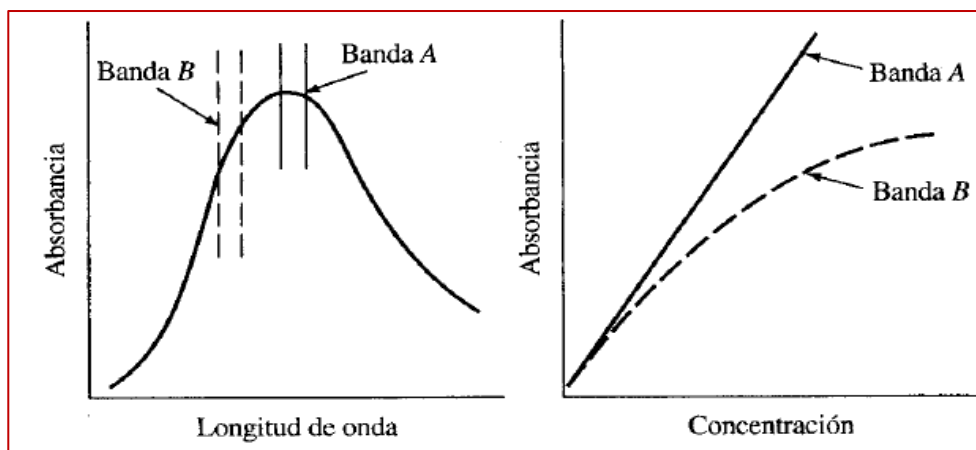


Figura 2.10 Efecto de la concentración molar de una muestra sobre regiones de las bandas formadas en un espectro de absorción [46].

En los materiales inorgánicos, las propiedades ópticas también dependen fuertemente de la concentración del dopante activador TR^{3+} . Así un aumento en la concentración de un centro luminiscente en un material debe ir acompañado de un aumento en la intensidad de la luz emitida, Sin embargo tal comportamiento solo ocurre hasta cierta concentración crítica de los centros luminiscentes; por encima de esta concentración, la intensidad de luminiscencia comienza a disminuir; dicho proceso recibe el nombre de *concentración de extinción de la luminiscencia* [18].

La energía de excitación puede migrar alrededor de un gran número de centros antes de emitirse; sin embargo en un material cristalino, siempre hay una cierta concentración de defectos que pueden actuar como iones aceptores, con el fin de que la energía de excitación pueda transferirse finalmente a ellos.

Uno de los mecanismos que explica dicho enfriamiento luminiscente es el llamada relajación cruzada, asociada a la transferencia de energía entre estados energéticos resonantes entre dos centros adyacentes idénticos, debido a la estructura de nivel de energía particular entre los centros luminiscentes, tal es el caso de los iones Yb^{3+} e Er^{3+} , esto ocurre cuando la energía de excitación absorbida por el Yb^{3+} se pierde desde el estado de emisión del Er^{3+} mediante dicha transferencia [17]; entonces un aspecto a tomar es la cadena continua de estados aislados del ion ópticamente activo Er^{3+} y los estados resonantes entre ambos iones.

En la serie de lantánidos, los iones de la mayoría de estos elementos absorben en las regiones ultravioleta y visible en el rango UV de 180 a 380nm y en el visible de 380 a 780nm, de modo que son adecuados en mediciones para espectrofotometría ultravioleta-visible.

Además los procesos de absorción dados en dichos iones son el resultado de transiciones electrónicas de los electrones $4f$ y $5f$, donde a diferencia del comportamiento de la mayoría de los absorbentes inorgánicos y orgánicos, sus espectros están formados por picos de absorción característicos bien definidos [44].

2.4 TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS

2.4.1 Técnica por Difracción de Rayos X (DRX)

Es una herramienta utilizada para identificar compuestos y determinar su estructura cristalina. Esta técnica permite caracterizar diferentes materiales cristalinos. Se basa en la difracción producida cuando un haz de rayos X es dispersado por los átomos de un material; si éste presenta estructura cristalina las ondas dispersadas interactúan de forma constructiva para direcciones específicas, así el efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción [47].

La identificación de una muestra a partir de su perfil de difracción se basa en las intensidades relativas de los rayos difractados y en la posición de las líneas por medio de los difractogramas, los cuales permiten determinar el tipo de estructura cristalina que presenta una muestra en cuestión. Existen miles de patrones registrados tales como las fichas patrón JCPDS, ASTM, ICDD y los ficheros de datos PDF de DRX [48].

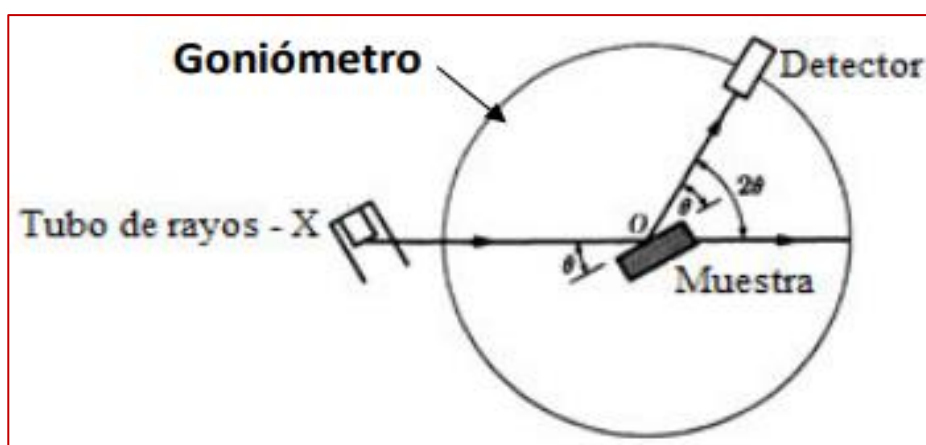


Figura 2.11 Esquema del método difractométrico para el análisis de la muestra en polvo [48].

Las posiciones de los átomos en el cristal se determina a partir de las mediciones de los ángulos en términos de θ o 2θ , mientras que las distancias interplanares d se calculan para una longitud de onda conocida de la fuente y para cada ángulo medido; dicha distancia se calcula a partir de la ley de *Bragg*; relacionando el ángulo de difracción entre el haz incidente y los planos atómicos de la red cristalina y la longitud de onda de los rayos X incidentes.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Dónde: n es el orden de la difracción.

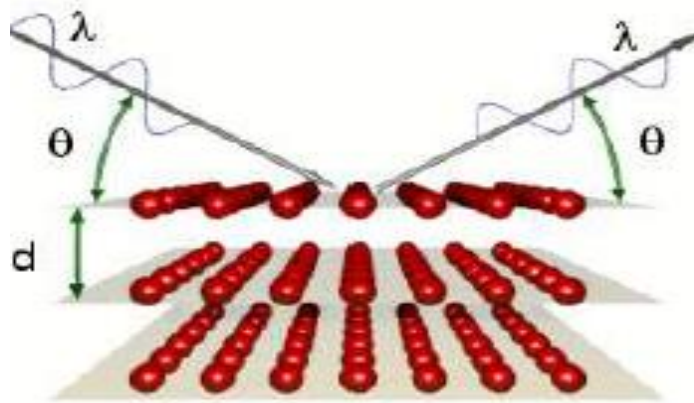


Figura 2.12 Ilustración geométrica de la ley de Bragg, interferencia de ondas dispersadas por átomos dentro del cristal [49].

Además de la identificación de materiales, la técnica de DRX permite obtener parámetros estructurales como el tamaño del cristalito (grano) de una muestra. El ancho y la forma de los picos de difracción son consecuencia de la combinación de factores instrumentales y factores basados en la microestructura del material. El factor instrumental es debido al carácter no estrictamente monocromático de la radiación, así como la divergencia del haz y la anchura de las ventanas por donde pasa la radiación. La contribución de la muestra al ensanchamiento de los picos se debe fundamentalmente a dos factores: tamaño de grano cristalino y tensiones [48].

En la derivación de la ley de *Bragg* se dan ciertas condiciones ideales, al asumir un cristal perfecto y un haz incidente compuesto de radiación perfectamente paralela y estrictamente monocromática, entonces debemos determinar el efecto en la difracción de varios tipos de salidas; particularmente la forma en que se produce la interferencia destructiva [47].

Adicionalmente por medio del difractograma se puede evaluar el tamaño del cristal de las muestras usando la ecuación de *Debye - Scherrer*.

$$t = k \lambda / B \cos\theta \quad (11)$$

Dónde: k es un factor de forma adimensional ($k \sim 1$), ello varia con la forma real del cristalito; λ es la longitud de onda de los rayos X, la cual depende de la fuente de rayos X; B es la línea que ensancha a la mitad de la intensidad máxima y θ es el ángulo de Bragg.

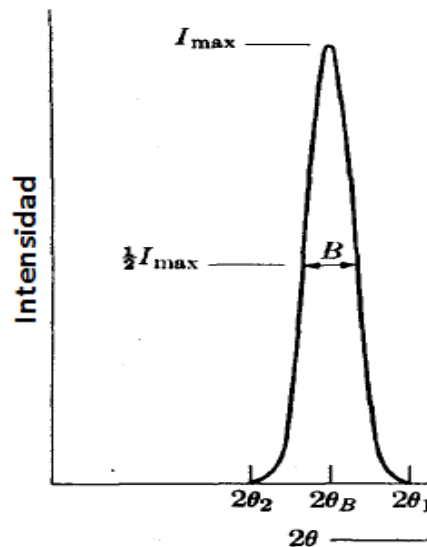


Figura 2.13 Efecto del tamaño de la partícula en la curva de difracción, la anchura de los picos de difracción permite determinar el tamaño de partícula [47].

Cuando la difracción del material se da en condiciones no lineales, el efecto en la anchura B de la curva, se incrementa tal como se muestra en la figura 2.13; mientras el espesor t del cristal disminuye, existiendo una relación inversa entre el ancho del pico y el tamaño de grano. Este método es aplicado frecuentemente para el análisis microestructural de muestras policristalinas, inclusive para la determinación del tamaño de nanopartículas [49], de manera que está limitada a partículas a la nanoescala y no aplicable para granos más grandes de aproximadamente $0,1-0,2 \mu\text{m}$. Por lo que la fórmula de *Scherrer* proporciona un límite inferior en el tamaño de la partícula; la razón de esto es la variedad de factores que puede contribuir al ancho de un pico de difracción y el tamaño del cristalito, los más importantes de ellos generalmente son deformaciones no homogéneas e imperfecciones de la red cristalina. Asimismo algunas de esas imperfecciones pueden dar como resultado picos de asimetría [26] así como la ampliación de picos mediante dislocaciones en los límites de grano.

2.4.2 Técnica por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Proporciona imágenes espaciales real de la distribución atómica de nanocristales en su superficie, esta herramienta versátil no solo aporta información morfológica en imágenes de enrejado de resolución atómica sino también información química con resolución espacial de 1nm; ello permite la identificación directa de la química de un solo nanocristal [50]. Comparado con el microscopio electrónico de barrido, este presenta una mayor capacidad de aumento de las imágenes obtenidas.

Aporta información sobre la estructura cristalina mediante la distribución de las nanopartículas por el sistema de análisis químico; haciendo uso de la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS), ello puede usarse para cuantificar la composición química del material [51]. De esta manera es adecuado para los caracteres típicos de los nanomateriales de conversión ascendente, por la formación en la medición de partículas con pequeño tamaño.

Dentro de la microscopia electrónica la resolución de imagen está relacionada con la capacidad de distinguir detalles finos en una imagen [52]. No obstante la microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) se utiliza para estudiar las propiedades de los materiales a escala atómica, proporcionando alta resolución de imágenes, ya que permite la proyección de imagen directa de la estructura atómica en la muestra.

Asimismo el HRTEM muestra imágenes típicas de ciertas fases cristalinas, esto indicaría que las nanopartículas muestran diferencias entre sus redes cristalinas. Además por esta técnica se pueden obtener los espacios interplanares en un ángulo determinado correspondiente a parámetros reticulares de los planos de la fase del nanomaterial. [26]. En un microscopio electrónico de transmisión convencional, los electrones interactúan fuertemente con los átomos mediante la dispersión elástica e inelástica, por lo que se utiliza una muestra ultrafina, dependiendo de la densidad y la composición elemental del objeto y la resolución deseada [51]. Estos electrones se producen generalmente en un filamento normalmente de tungsteno mediante emisión termoiónica o emisión de campo; se aceleran con ayuda de un potencial eléctrico y se focalizan mediante lentes electromagnéticas. La distribución angular de los electrones dispersados inelásticamente está concentrada dentro de ángulos de dispersión más pequeños que el de los electrones dispersados elásticamente. Así a mayoría de los electrones dispersos inelásticamente normalmente pasan por el objetivo diafragma en el modo de campo brillante de modo que los electrones de dispersión inelástica esta menos localizadas, lo que contribuye a los detalles de la imagen de alta resolución [51,52].

Las imágenes en TEM también suelen estar dominadas por su contraste, tal es el caso del contraste de difracción que se produce debido a una distorsión local en la orientación del cristal de manera que la intensidad difractada del haz de electrones incidente se ve perturbada, lo que provoca un contraste en la imagen de campo claro mientras que el contraste de fase es producido por la modulación de fase de la onda de electrones incidente cuando se transmite a través de un potencial de cristal; este tipo de contraste es sensible a la distribución de átomos en la muestra y es la base de TEM de alta resolución [53]. En los nanocristales, la gran densidad de defectos se localiza en la superficie o en el límite del grano aunque la mayoría de los granos tienen un volumen libre de defectos.

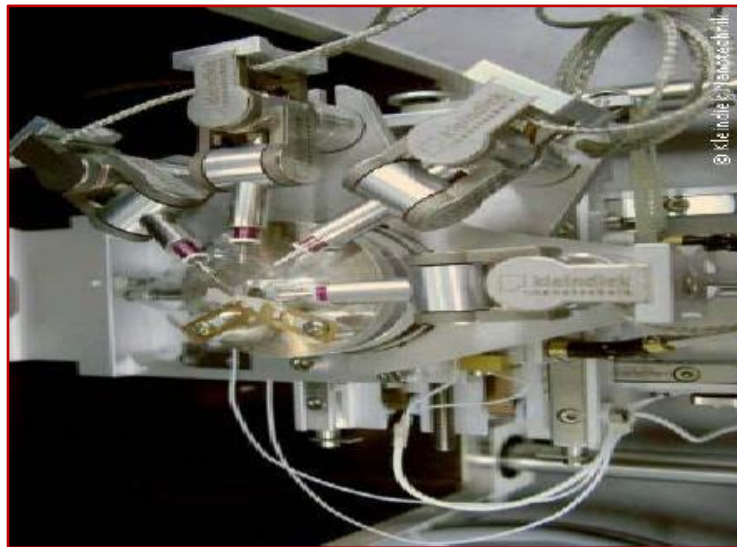


Figura2.14 Imagen de ciertos componentes ópticos y electrónicos de un TEM, dedicado a imágenes de alta resolución [51].

Para la obtención de imágenes de la estructura cristalográfica de una muestra a escala atómica se utiliza un TEM ultra- alta resolución (UHRTEM), con esta técnica se alcanza una resolución de $0,8\text{\AA}$. Este instrumento incluye nuevos componentes ópticos electrónicos; tales como corrector de aberración esférica y dos lentes dobles que proveen la completa compensación para la aberración esférica en las lentes objetiva. Un segundo componente es un monocromador, el cual reduce la dispersión del haz de electrones de modo que la combinación del monocromador con el corrector de la lente objetiva rompe la barrera de la resolución sub Angstrom [51]; a estas escalas pequeñas se pueden obtener imágenes, de átomos individuales y defectos cristalinos. Una de las dificultades del HRTEM es que la formación de la imagen depende de contraste de fase.

CAPITULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados obtenidos se dividen en dos partes, síntesis y caracterización. En esta primera parte explicaremos el procedimiento utilizado en la síntesis del LaF_3 : dopado con elementos de tierras raras Er^{3+} , Yb^{3+} mediante el método *Wet Chemistry* (co-precipitación).

3.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS LaF_3 : Er^{3+} , Yb^{3+}

Para la preparación de nanopartículas LaF_3 : Er^{3+} , Yb^{3+} : utilizamos los siguientes productos químicos. Cloruro de lantano LaCl_3 (99,9%), fluoruro de amonio NH_4F (99,9%), cloruro de erbio hexahidratado $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9%) y cloruro de iterbio hexahidratado $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9%) se obtuvieron de Sigma Aldrich y se usaron tal como llegaron.

Para la preparación de las soluciones, se utilizó como solventes agua destilada y etanol.

Se realizaron diversas síntesis modificando principalmente la concentración molar de los iones dopantes Er, Yb. Como parte complementaria de la síntesis, a las muestras obtenidas se les realizó tratamiento térmico a 200°C , 400°C , 500°C y 600°C .

Para el proceso de síntesis se realizó el montaje experimental mostrado en la figura 3.1 conformado por los siguientes componentes:

- Vasos de precipitados.
- Vaso de tres entradas.
- Termo-cupla.
- Agitador magnético.
- Refrigerante.
- Tubo de vidrio con doble capilar.
- Soporte universal.



Figura 3.1 Montaje experimental de los componentes instrumentales a utilizar para la síntesis de LaF_3 : Er^{3+} , Yb^{3+} .

3.1.1 Síntesis de LaF_3 : Er^{3+} , Yb^{3+} (2/20) % mol

Para la síntesis de las nanopartículas debemos tener cuenta que para un mol de LaF_3 , dopada con Er e Yb las cuales reemplazan al lantano, la relación de porcentajes entre el La, Er e Yb son de: 78%, 2% y 20%. En términos de milimoles esta relación es:

LaCl_3 (0,78 mmol)	ErCl_3 (0,02 mmol)	YbCl_3 (0,20 mmol)
--	--	--

En nuestro caso, la cantidad total que uso fue de 0,4mmol así la concentración molar queda de la siguiente manera:

LaCl_3 (0,312 mmol)	ErCl_3 (0,008 mmol)	YbCl_3 (0,08 mmol)
---	---	--

Esta relación molar aún necesita ser ajustada ya que para obtener el Er e Yb se usaron tricloruros hidratados, donde la parte hidratada es aproximadamente el 28% del peso total. De modo que en la molécula de $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ el 72% del total es YbCl_3 , como la cantidad Er que requerimos es 0,08 mmol se tiene que la cantidad A de $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que se necesita es:

$$A = \frac{100\% \cdot 0,08\text{mmol}}{72\%} = 0,111\text{mmol}$$

Que viene a ser la cantidad molar de $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que debe usarse en la síntesis.

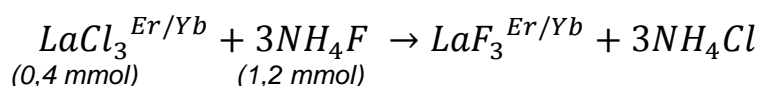
Análogamente para una mol de $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, el 72% del total es ErCl_3 . Como solo se requiere de 0,008 mmol, se tiene que la cantidad B de $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que se necesita es:

$$B = \frac{100\% \cdot 0,008\text{mmol}}{72\%} = 0,0111\text{mmol}$$

Que es la cantidad molar de $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que usaremos en la síntesis. Entonces la nueva concentración molar quedaría así:

LaCl_3 (0,312 mmol)	$\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0111 mmol)	$\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,111 mmol)
---	--	---

La estequiometría de la reacción usada para obtener el LaF_3 es:



Donde el súper índice Er, Yb indica que el producto final está dopado con Er^{3+} e Yb^{3+} . Para nuestros fines se agregó un ligero exceso de fluoruro de amonio (1,5 mmol) para minimizar pérdidas de este compuesto en el proceso de goteo usado en esta síntesis.

La cantidad de gramos de cada compuesto precursor a utilizar se resume en la siguiente tabla:

Tabla 3.1 Cuadro de valores molares de los compuestos para la síntesis de $LaF_3: Er^{3+}, Yb^{3+}$ (2/20) %mol.

Compuestos	1mol Reacción	Número de moles	Proporción duplicada	Miligramos en la síntesis
$LaCl_3$	245,259	0,312	0,624	153,041
$ErCl_3 \cdot 6H_2O$	381,036	0,0111	0,0222	8,4588
$YbCl_3 \cdot 6H_2O$	387,459	0,111	0,222	86,014
NH_4F	37,036	1,5	3	111,108

Síntesis Er^{3+}, Yb^{3+} (2/20) %mol

Primero etiquetamos 3 vasos de precipitados como vaso1, vaso 2 y vaso 3. En el vaso 1 se puso los compuestos, $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ y $YbCl_3 \cdot 6H_2O$, en el (vaso 2) el $LaCl_3$ y en el (vaso 3) el NH_4F .

Seguidamente se procedió a medir el peso experimental que irá en cada vaso de precipitado, teniendo en cuenta el peso teórico en gramos (valor duplicado) anteriormente calculado. La siguiente tabla detalla los valores obtenidos:

Tabla 3.2. Cuadro de pesos de los reactantes para la síntesis $LaF_3: Er^{3+}, Yb^{3+}$ (2/20) %mol.

Compuestos	Peso vaso	Peso teórico	Peso experimental
$LaCl_3$	50,850 g (1)	0,153 g	0,157 g
$ErCl_3 \cdot 6H_2O$	48,182 g (2)	0,0084 g	0,012 g
$YbCl_3 \cdot 6H_2O$	48,182 g (2)	0,086 g	0,089 g
NH_4F	15,623 g (3)	0,111 g	0,120 g

Con los pesos ya determinados, se procedió a realizar la síntesis por el método Wet Chemistry (co-precipitación). Inicialmente, se mezclaron 0,624 mmol de $LaCl_3$ (vaso 1) con 0,0222 mmol de $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ y 0,222 mmol de $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ (vaso 2) en 35 ml de agua destilada con 15 ml de etanol, formándose una solución transparente. Dicha mezcla se puso en un vaso de tres entradas.

En el otro vaso de precipitados (vaso 3) se disolvió 3 mmol de NH_4F en 5 ml de agua destilada, donde se formó una solución transparente altamente soluble. Luego, la primera disolución obtenida y colocada en el vaso de entradas se puso en agitación rápida durante doce minutos a temperatura ambiente.

Después de ese lapso de tiempo, la segunda disolución (vaso 3) se añadió al vaso de precipitados de tres entradas, en un proceso lento (gota a gota) manteniendo la agitación rápida. El control de la temperatura se realizó con una termocupla. La temperatura se fue incrementando hasta la temperatura final de 65°C de manera progresiva y sincronizada con el tiempo de finalización del goteo, dicho tiempo fue de aproximadamente 25 minutos. Inmediatamente después la mezcla se calentó a 65°C y se mantuvo en agitación rápida durante 4 horas.

Al final se obtuvo la formación de un precipitado de color blanco, el cual se extrajo del vaso de tres entradas y se depositó en un vaso de precipitados, llegando a un volumen de 60 ml. El proceso de agitación final y la muestra obtenida en el vaso de precipitado se muestra en la figura.



Figura 3.2 IZQUIERDA: Imagen del proceso de síntesis de nano partículas $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (2/20) %mol con agitación y calentamiento continuo. DERECHA: Imagen de sedimentación del precipitado formado, el cual contiene las nanopartículas de $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, después de calentar y agitar durante 4 horas.

Posteriormente, el precipitado blanco obtenido dentro de la disolución se separó por centrifugación. Este centrifugado se realizó durante 8 minutos a 5500 rpm. Este procedimiento se repitió 3 veces hasta extraer todo el material de los 60 ml de disolución, obteniéndose así las primeras muestras de nanocristales.

Después de eso, se lavó el polvo obtenido con 5ml de agua destilada y 1ml etanol varias veces; por medio de la centrifuga durante 8 minutos a 5500 rpm. Luego los polvos resultantes fueron depositados en un crisol para secarlos en un horno de control manual a una temperatura de 62°C durante una hora, esto con el fin de eliminar impurezas, agua y etanol, quedando simplemente los nanocristales.

En este punto, y como parte complementaria a la síntesis se realizó un tratamiento térmico a las nanopartículas, para ello el polvo blanquizco obtenido fue trasferido dentro de un horno programable con control EUROTHERM2408F. Cabe señalar que solo para la relación molar de dopantes Er^{3+} , Yb^{3+} (2/20) % mol se trabajó con cuatro muestras Er2T 200 , Er2T400, Er2T500 y Er2T600 ; las cuales tuvieron una temperatura de tratamiento térmico de 200°C, 400°C, 500°C y 600°C respectivamente, todas ellas con una duración de dos horas.

La siguiente figura muestra las nanopartículas de $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (2/20) % mol con tratamiento térmico de 600°C. La cantidad final de nanopartículas obtenidas fue de 0.211g.



Figura 3.3 Imagen de nanocristales de $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (2/20)%mol después de prepararlos a una temperatura de calentamiento a 600°C.

Al extraer la muestra del horno, se prosiguió a bombardearlas con radiación láser 980nm (400mW), donde se pudo apreciar emisión verde visible con buena intensidad luminiscente.

3.1.2 Síntesis $LaF_3: Er^{3+}, Yb^{3+}$ (3/12) % mol.

Con el fin de comparar el cambio en las características del material sintetizado al modificar las concentraciones de La, Er e Yb se sintetizó un nuevo material con concentraciones de La: 85%, Er 3% y Yb 12%. El número de milimoles usado en esta síntesis fue:

LaCl₃ (0,85 mmol)	ErCl₃ (0,03 mmol)	YbCl₃ (0,12 mmol)
--	--	--

Igual que el caso anterior, la cantidad molar total que usamos fue de 0,4mmol. Así la concentración molar queda de la siguiente manera:

LaCl₃ (0,340 mmol)	ErCl₃ (0,012 mmol)	YbCl₃ (0,048 mmol)
---	---	---

Esta relación molar también necesita ser ajustada ya que para obtener el Er e Yb se usaron tricloruros hidratados, donde la parte hidratada es aproximadamente el 28% del peso total, es decir que en la molécula de $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ el 72% del total es $YbCl_3$. Como la cantidad Er que requerimos es 0.048 mmol se tiene que la cantidad X de $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ que se necesita es:

$$X = \frac{100\% \cdot 0,048mmol}{72\%} = 0,0666mmol$$

Esta cantidad viene a ser la cantidad molar de $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ que usamos para esta síntesis.

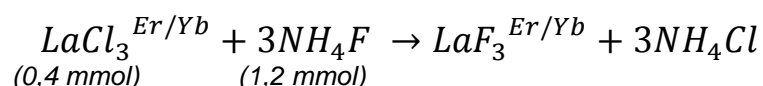
De igual forma para una mol de $ErCl_3 \cdot 6H_2O$, el 72% del total corresponde a $ErCl_3$ y como solo se requiere de 0,012 mmol, entonces la cantidad W de $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ que se necesita es:

$$W = \frac{100\% \cdot 0,012mmol}{72\%} = 0,0166mmol$$

Dicho resultado representa la cantidad molar de $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ para la síntesis. La nueva relación molar queda así:

LaCl₃ (0,340 mmol)	ErCl₃·6H₂O (0,0166 mmol)	YbCl₃·6H₂O (0,0666 mmol)
---	--	--

La estequiometría de la reacción usada para obtener el LaF_3 es:



Donde el súper índice Er, Yb indica que el producto final está dopado con Er^{3+} e Yb^{3+} . En este caso también se agregó un ligero exceso de fluoruro de amonio (1,5 mmol)

La cantidad de gramos de cada compuesto precursor a utilizar se resume en la siguiente tabla:

Tabla 3.3 Cuadro de valores molares de los compuestos para la síntesis $LaF_3: Er^{3+}, Yb^{3+}$ (3/12) %mol.

Compuestos	1 mol reacción	Número de Moles	Proporción duplicada	Miligramos en la síntesis
$LaCl_3$	245,259	0,340	0,680	166,776
$ErCl_3 \cdot 6H_2O$	381,036	0,0166	0,0332	12,65
$YbCl_3 \cdot 6H_2O$	387,459	0,0666	0,1332	51,608
NH_4F	37,036	1,5	3	111,108

Síntesis Er^{3+}, Yb^{3+} (3/12%) mol

En primer lugar etiquetamos tres los vasos de precipitados, en el (vaso 1) en el vaso se puso los cloruros lantánidos, $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ y $YbCl_3 \cdot 6H_2O$; en el (vaso 2) el $LaCl_3$ mientras que en el (vaso 3) el NH_4F .

Debido a las condiciones en las que se pesaron los componentes, los pesos finales (peso experimental) son diferentes a los pesos planteados inicialmente (peso teórico). La siguiente tabla detalla los valores obtenidos.

Tabla 3.4 Cuadro de pesos de los reactantes para la síntesis $LaF_3: Er^{3+}, Yb^{3+}$ (3/12) %mol.

Compuestos	Peso vaso	Peso teórico	Peso experimental
$LaCl_3$	52,659 g (1)	0,166 g	0,169 g
$ErCl_3 \cdot 6H_2O$	50,868 g (2)	0,0126 g	0,014 g
$YbCl_3 \cdot 6H_2O$	50,868 g (2)	0,0516 g	0,056 g
NH_4F	15,635 g (3)	0,111 g	0,111 g

Con los datos ya expuestos se procedió a realizar la síntesis por el método wet chemistry (co-precipitación). En primer lugar se mezclaron 0,680 mmol de $LaCl_3$ (vaso1) con 0,0332 mmol de $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ y 0,1332 mmol de $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ (vaso 2) en 30 ml de agua destilada con 15 ml de etanol, dicha solución se puso en un vaso con tres entradas.

Por otra parte en el (vaso 3) se disolvió 3 mmol de NH_4F en 6 ml de agua destilada, formándose una solución soluble. Asimismo la primera disolución se puso en agitación rápida, durante diez minutos a temperatura ambiente.

Después de ese periodo, y manteniendo la agitación rápida, la segunda disolución NH_4F (vaso 3) se añadió al vaso de precipitados de tres entradas, en un proceso lento (gota a gota) manteniendo la agitación rápida. El control de la temperatura se realizó con una termocupla. La temperatura se fue incrementando hasta la temperatura final de 65°C de manera progresiva y sincronizada con el tiempo de finalización del goteo, dicho tiempo fue de aproximadamente 20 minutos. Inmediatamente después la mezcla se calentó a 65°C y se mantuvo en agitación rápida durante 4 horas.

Al final se obtuvo la formación de un precipitado de color blanco, el cual se extrajo del vaso de tres entradas y se depositó en un vaso de precipitados, llegando a un volumen de 55ml ello se depositó en un vaso de precipitado para su posterior lavado y centrifugado.



Figura 3.4 Imágenes de los diferentes procedimientos seguidos en la síntesis de nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. (a) Proceso de agitación rápida y calentamiento dentro del vaso de tres entradas. (b) proceso de centrifugado y secado del precipitado previamente obtenido en el paso a). (c) Proceso de secado del nanomaterial obtenido en el paso b).

El precipitado blanco obtenido fue separado mediante centrifugación. Dicho centrifugado se realizó durante 8 minutos a 5600 rpm. Este procedimiento se repitió tres veces, hasta extraer todo el material de los 55 ml de disolución inicial.

Después, se lavó el polvo obtenido con 4 ml de agua destilada y 2 ml de etanol varias veces; por medio de la centrifuga durante 8 minutos a 5500rpm. Luego los polvos resultantes fueron depositados en un crisol para el proceso de secado, el cual fue realizado en un horno de control manual y a una temperatura de 60°C durante una hora. El producto final fue un polvo blanquecino.

Posteriormente se realizó un tratamiento térmico al producto final. Para ello el nanopolvo obtenido fue llevado a un horno programable con control EUROTHERM2408F. Para la relación molar de dopantes Er^{3+} , Yb^{3+} (3/12) % mol. A esta muestra solo se le hizo un tratamiento térmico a 600°C con una duración de dos horas. Esta muestra fue etiquetada como Er3T600. Finalmente la cantidad de nanopartículas obtenidas fue de 0.167g.

Luego del enfriamiento la muestra se irradió con un láser de 980nm (400mW). Se pudo apreciar una fluorescencia de emisión verde visible con buena intensidad luminiscente.



Figura.3.5 Horno con controlador automatizable EUROTHERM 2408 F, para el proceso de tratamiento térmico.

3.2 CARACTERIZACIÓN DEL $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

3.2.1 Espectroscopia por Upconversion

En esta sección se indican los resultados más relevantes que se obtuvieron en lo que a propiedades ópticas se refiere, comenzando con los espectros de emisión producidos por upconversion para las distintas muestras sinterizadas, identificando los niveles de energía en relación a los iones de tierras raras trivalentes Er^{3+} , Yb^{3+} , por medio de las transiciones ópticas generadas dentro del host LaF_3 . Para las mediciones de los espectros de emisión por upconversion se utilizó un espectrofotómetro *b&w tek* modelo *btc*, con CCD lineal, además de un diodo láser de 980nm y 400mW de potencia, así como lentes para la focalización del haz láser. Para su mejor manipulación en las mediciones ópticas los nanopulvos fueron empastillados.

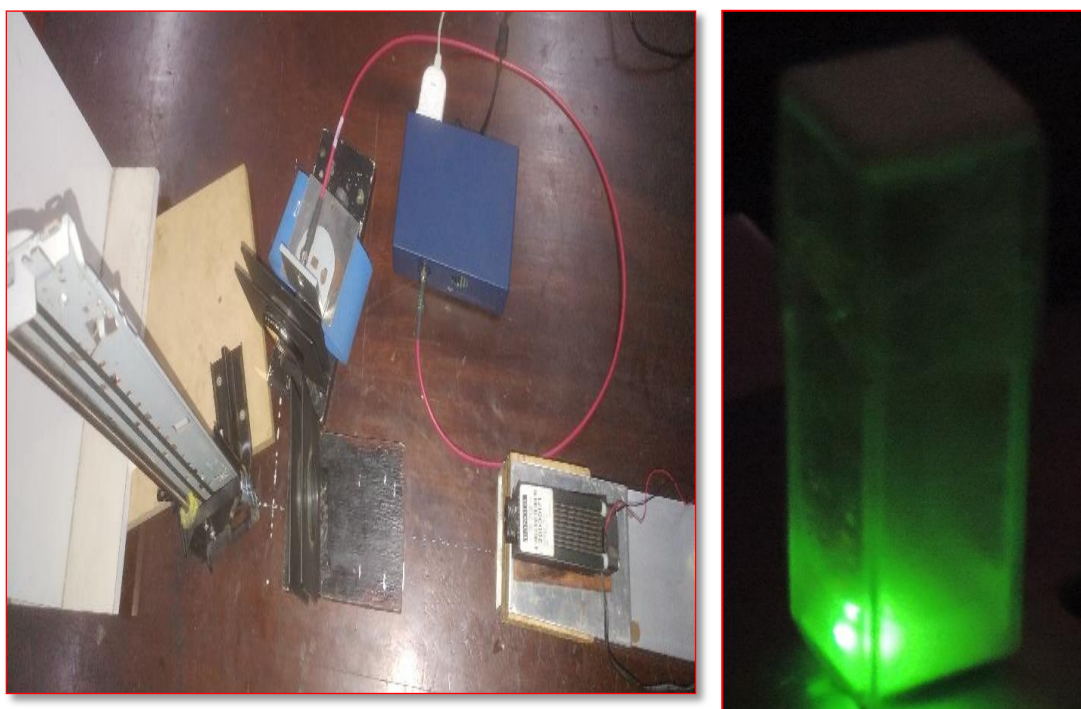


Figura 3.6 IZQUIERDA Montaje experimental de los componentes ópticos para las mediciones de los espectros de emisión por upconversion. DERECHA Fluorescencia de las nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ disueltas en agua ultra pura, bajo excitación láser 980nm.

Espectroscopia de emisión de $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con concentraciones (2/20) y diferente tratamiento térmico

En esta parte realizamos la comparación entre los espectros de emisión obtenidos por upconversion en tres de las muestras sintetizadas con concentración de iones dopantes $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (2/20) %mol, pero con una diferencia en la temperatura de tratamiento térmico, las cuales fueron de 400°C, 500°C y 600°C. Para ello excitamos las diferentes muestras con láser infrarrojo 980 nm. El espectro obtenido está en el rango de 500 nm a 700 nm.

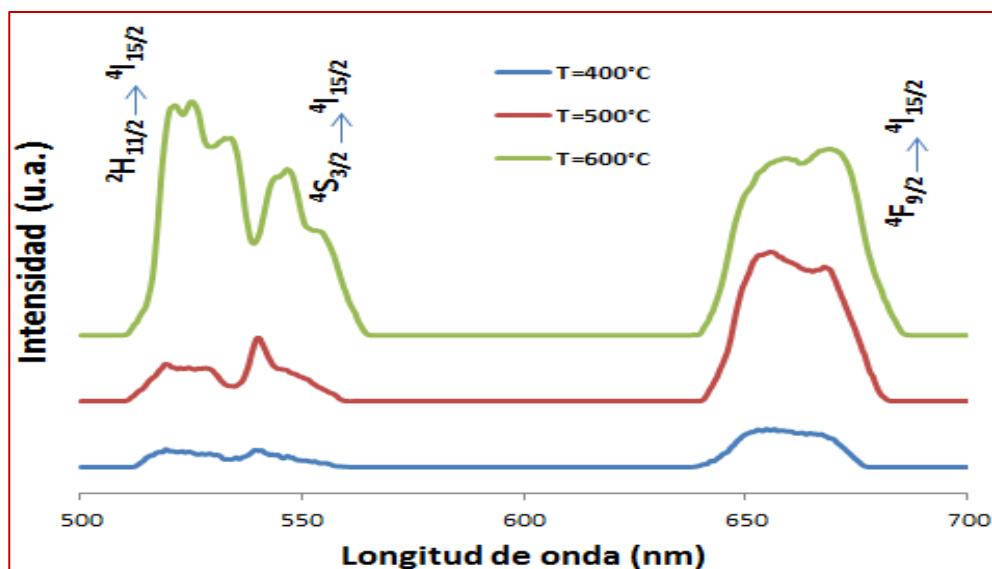


Figura 3.7 Espectros característicos de emisión producidos por upconversion (excitados con un diodo laser de 980nm con 400mW) de nanopartículas LaF_3 dopadas con 20mol% Yb^{3+} y 2%mol Er^{3+} , con tratamiento térmico a 400°C, 500°C y 600°C.

En la figura 3.7, se observa un comparativo entre los espectros de emisión por Upconversion de tres muestras sintetizadas, dichos espectros relacionan las longitudes de onda e intensidades luminiscentes. Se aprecia la formación de dos bandas ópticas ligeramente agudas con emisión verde y una única banda ancha con emisión en el rojo proveniente de las transiciones electrónicas de los estados excitados de ion ópticamente activo Er^{3+} las cuales son: ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ luminiscencia verde visible y ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ luminiscencia rojo visible correspondiente a las longitudes de onda centradas en 524,9 nm, 545,8 nm y 668,6 nm respectivamente.

En la muestra con tratamiento térmico a 600°C se observa que la banda formada por la transición radiativa en los multipletes ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ del Er^{3+} presenta mayor intensidad luminiscente en comparación con la banda formada por las transiciones ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Por el contrario para las muestras con tratamiento a 500°C y 400°C, las bandas dadas por las transiciones ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ son más eficientes que las transiciones en ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Asimismo en las muestras preparadas a 500°C y 400°C se aprecia que las transiciones que forman la banda de emisión en el rojo visible dada por los multipletes ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ son más intensas que las bandas con emisión en el verde visible. Mientras que el espectro para las muestras preparadas a 600°C, las bandas con emisión en el verde son superiores en intensidad a la banda en el rojo visible. Tal como lo indica el diagrama de barras de intensidades de la figura 3.8.

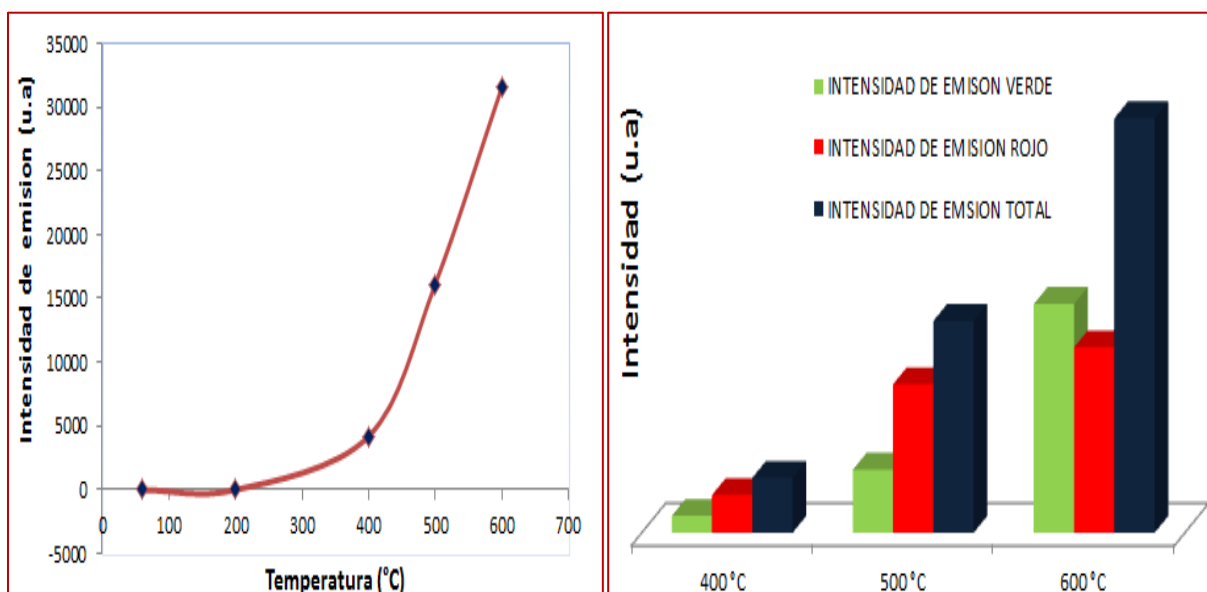


Figura 3.8 IZQUIERDA: Dependencia de las intensidades de emisión totales de las nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+} (20/2) \% \text{mol}$ con respecto a la temperatura de tratamiento térmico. DERECHA: Diagrama de barras mostrando la comparación de la intensidades totales integrales, intensidades emisión verde e intensidades de emisión rojo de las nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+} (20/2) \% \text{mol}$ a diferentes temperaturas de 400°C, 500°C y 600°C.

En la figura 3.8, vemos la relación directa entre las intensidades totales de emisión y la temperatura de tratamiento térmico, así las muestras que estuvieron a mayor temperatura de tratamiento térmico manifestaron una mayor eficiencia fotoluminiscente. Si bien es cierto la concentración molar de los iones dopantes Er, Yb (2/20) % dentro del host LaF_3 son iguales para las tres muestras, es el factor del tratamiento térmico sobre las nanopartículas tratadas a 600°C quién se ve mejor beneficiada por el proceso de upconversion mediante el mecanismo de transferencia energética por parte del ion Yb^{3+} hacia el ion Er^{3+} a través de sus estados resonantes ${}^4I_{11/2}$ del Er^{3+} y ${}^2F_{5/2}$ del Yb^{3+} , favoreciendo de esta forma la única ruta de bombeo para poblar el nivel ${}^4F_{7/2}$, del Er^{3+} y desde allí relajarse rápidamente de forma no radiativa hacia los niveles excitados ${}^2H_{11/2}$; ${}^4S_{3/2}$, haciendo más accesible la producción de emisión verde visible a partir de dichos estados.

Cabe señalar que las muestras preparadas a 200°C presentaron una mínima emisión por upconversion, por tal razón no fue considerada en los registros.

Espectroscopia de emisión de $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con concentraciones (2/20) y (3/12) a igual tratamiento térmico.

En esta parte mostramos los resultados al comparar espectros de emisión por Upconversion de dos muestras sintetizadas con concentración de iones dopantes diferentes, una de ellas sintetizada en relación molar $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (20/2) %mol, y la otra muestra con: $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (12/3) % mol, las cuales fueron puestas a igual temperatura de tratamiento térmico.

En el registro de estos espectros, las muestras se mantuvieron a igual distancia desde el láser hacia el porta muestra, así como a igual distancia de focalización desde las lentes, además de fijar y centrar la fibra óptica en la misma posición para ambas muestras. Estas mediciones se realizaron a temperatura ambiente y bajo una excitación continua de 980nm. Además se tomó registro de los espectros entre el rango de 500 nm a 700 nm.

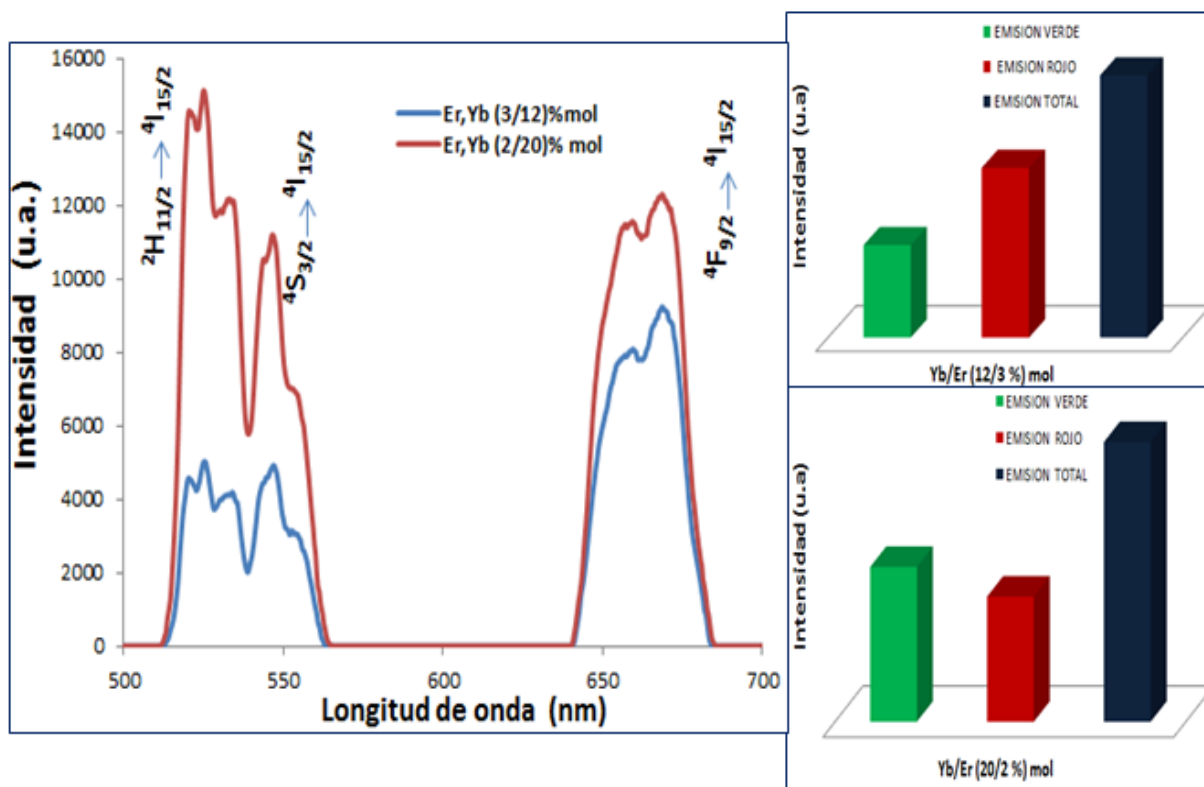


Figura 3.9 IZQUIERDA: Espectros de emisión producidos por upconversion (excitados con diodo laser de 980nm con potencia de 400mW) de $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (20/2)%mol, (línea roja) y $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (12/3)%mol (línea azul), ambas con tratamiento térmico a una temperatura de 600°C. DERECHA: Diagramas comparativos de las intensidades totales, intensidades de emisión verde y emisión roja correspondientes a la muestra $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (12/3)%mol así como de la muestra $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (20/2)%mol.

En los espectros de luminiscencia por upconversión para los nanocristales LaF_3 : 20% Yb, 2% Er (figura 3.9), se aprecia la formación de bandas provenientes de las emisiones fuertes en el verde visible correspondientes a las transiciones electrónicas $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ y $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ las cuales están centradas en 525,3nm y 545,9nm respectivamente, mientras la emisión fuerte en el rojo visible se asigna a la transición $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, centrada en 667,5nm. Del mismo modo para los nanocristales LaF_3 :12%Yb, 3%Er, los picos de intensidad y las bandas formadas presentan iguales características que la concentración Yb, Er (20/2), con emisiones en el verde y rojo visible, centradas en las mismas longitudes de onda.

Asimismo en la muestra con concentración de impureza Er, Yb (2/20) %, las bandas formadas con emisiones en el verde visible son de mayor intensidad luminiscente que las emitidas en el rojo visible, tal como indica el diagrama de barras de la figura 3.9.

Por el contrario, para la muestra con concentración de impureza Er, Yb (12/3)% la banda formada con emisiones en el rojo son mucho más intensas que la bandas formadas por emisiones en verde, existiendo en este caso una mayor eficiencia luminiscente en las transiciones $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, esto indica que para concentraciones Er, Yb (12/3)% es más frecuente una ruta de bombeo en la cual el ion Yb^{3+} al transferir su energía a los centros luminiscentes Er^{3+} dentro del huésped LaF_3 y llevarlo hacia el nivel $^4\text{I}_{11/2}$, este se relajaría rápidamente hasta el nivel $^4\text{I}_{13/2}$ de Er^{3+} , es en este punto que otro ion Yb^{3+} desde su estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ transfiere su energía al multiplete $^4\text{I}_{13/2}$ promovándolo hacia el nivel $^4\text{F}_{9/2}$, favoreciendo así la población en dicho estado excitado y por tanto aumentando las probabilidades de transiciones radiativas con emisión en el rojo visible.

Como ambas muestras fueron puestas a igual tratamiento térmico a 600°C, la alta temperatura y el tiempo de calentamiento favorecen de cierta forma la intensidad luminiscente, sin embargo de los registros obtenidos el hecho más destacable radica en que los nanocristales con concentración de iones 2%Er, 20%Yb mostraron una mayor intensidad luminiscente de emisión tanto en su bandas agudas con emisión verde visible como en la banda en el rojo visible, en comparación a las muestras con concentración de iones 3%Er, 12%Yb de modo que la concentración de los centros luminiscentes del Er, Yb (2/20) % dentro del LaF_3 presenta una mayor eficiencia que el LaF_3 con concentración Er, Yb (3/12) %.

Dicho resultado está relacionado directamente con la concentración de ciertos defectos en la estructura cristalina, vale decir iones ópticamente activos dentro del huésped, los cuales favorecerían la transferencia de la energía de excitación a través del ion Yb^{3+} hacia el Er^{3+} mediante el mecanismo de relajación cruzada.

3.2.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa

Con la utilización de esta técnica, se determinaron los espectros de absorción a partir de las mediciones por reflectancia difusa. Para ello fue necesario introducir los nanocristales en forma de pastilla sobre una esfera integradora con el fin de concentrar la luz reflejada de la muestra en todas las direcciones incluyendo la dirección del detector. De esta forma se calculó la reflectancia de los nanocristales $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, así al medir la reflectancia el software convierte automáticamente la reflectancia a absorbancia

Para las mediciones de absorción se utilizó un Espectrofotómetro de absorción UV-Vis-NIR Varian Cary serie 5000, el equipo dispone como fuente de luz dos lámparas (una halógena para el VIS/IR y una de deuterio para el UV). Los espectros obtenidos fueron tomados en su mayoría desde el rango de 300 nm a 900 nm.

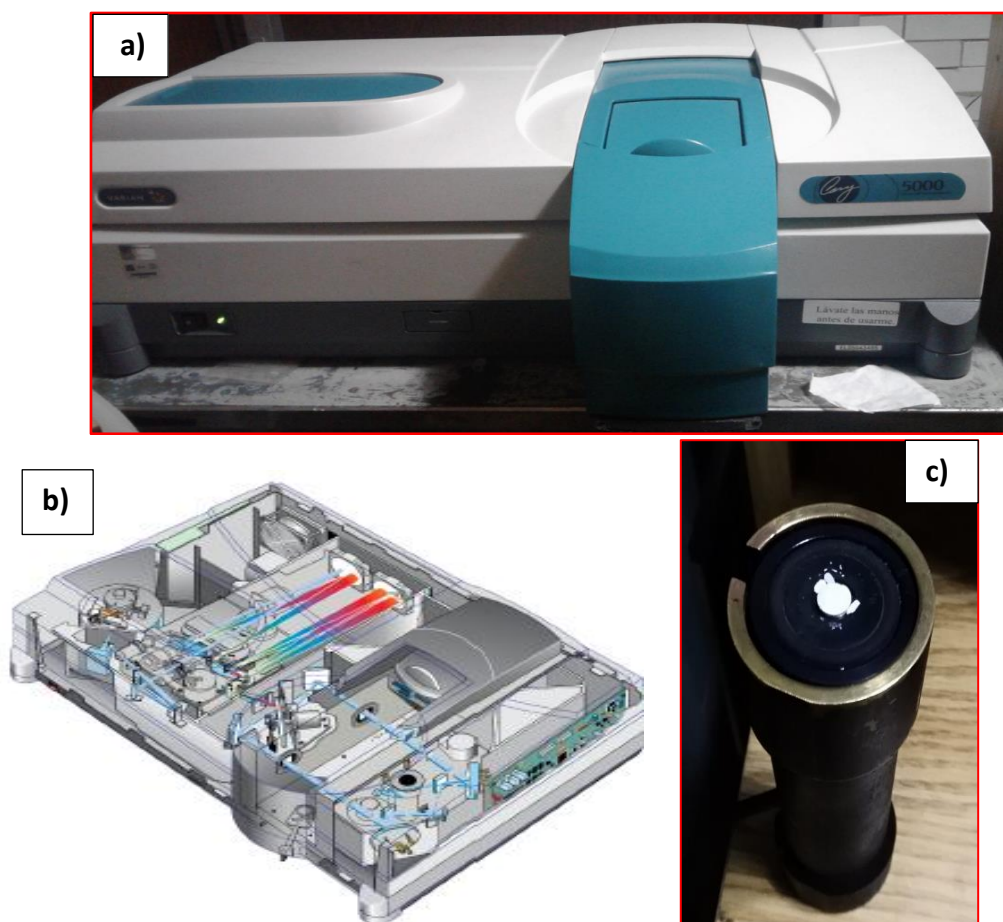


Figura 3.10 (a) Imagen del espectrofotómetro UV-Vis- NIR de la UNAM, marca Varian Cary serie 5000. (b) Imagen del esquema del funcionamiento interno del equipo. (c) Imagen de la portamuestra utilizada para mediciones en forma de pastilla del material.

Los espectros de absorción obtenidos permiten la identificación de los niveles energéticos excitados de iones ópticamente activos Er^{3+} dentro de los nanocristales $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. Los espectros fueron tomados a temperatura ambiente.

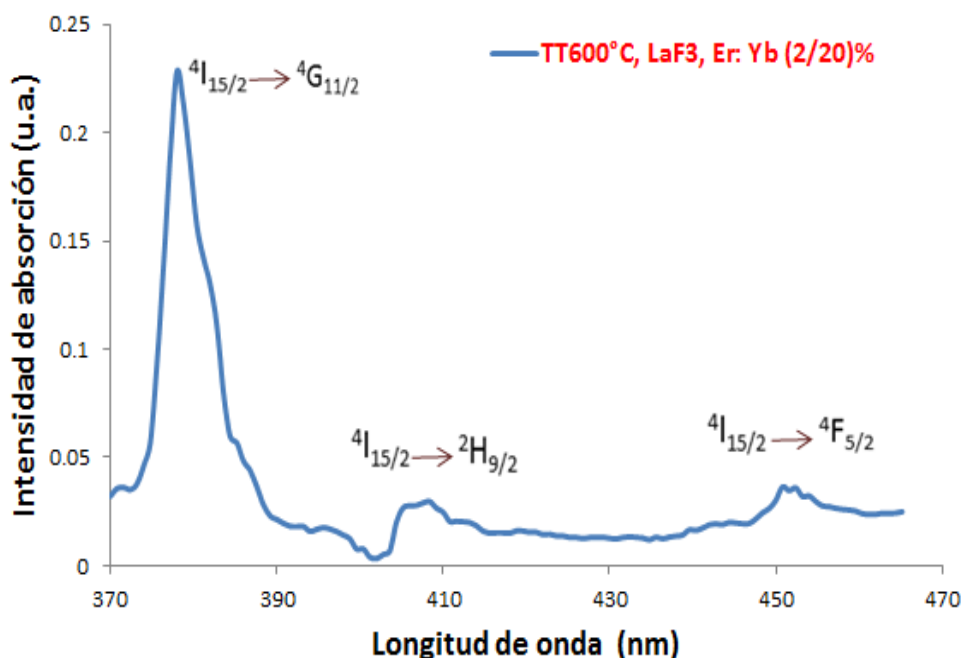


Figura 3.11 Espectro de absorción de nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ con tratamiento térmico a 600°C , entre el rango de 370nm a 465nm .

En la figura 3.11, se tiene el espectro de absorción de LaF_3 dopado con concentración de iones $2\% \text{Er}^{3+}$ y $20\% \text{Yb}^{3+}$. Se observa la formación de tres bandas, provenientes de los estados excitados del ion Er^{3+} dadas por las transiciones producidas desde el estado fundamental $^4I_{15/2}$ hacia los niveles superiores, las cuales corresponden a las transiciones $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$; $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$; $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, con longitudes de onda centradas en 378nm , 407nm y 452nm respectivamente. Al comparar los picos vemos que la banda aguda en $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ perteneciente a la región UV, presenta una intensidad de absorción notablemente superior con respecto de las otras dos bandas pertenecientes a la región visible, las cuales muestran casi la misma capacidad de absorción para dichos niveles excitados $^2H_{9/2}$ y $^4F_{5/2}$. Por tanto la longitud de onda centrada en 378nm se puede utilizar como una eficiente longitud de excitación en las mediciones de espectros de emisión.

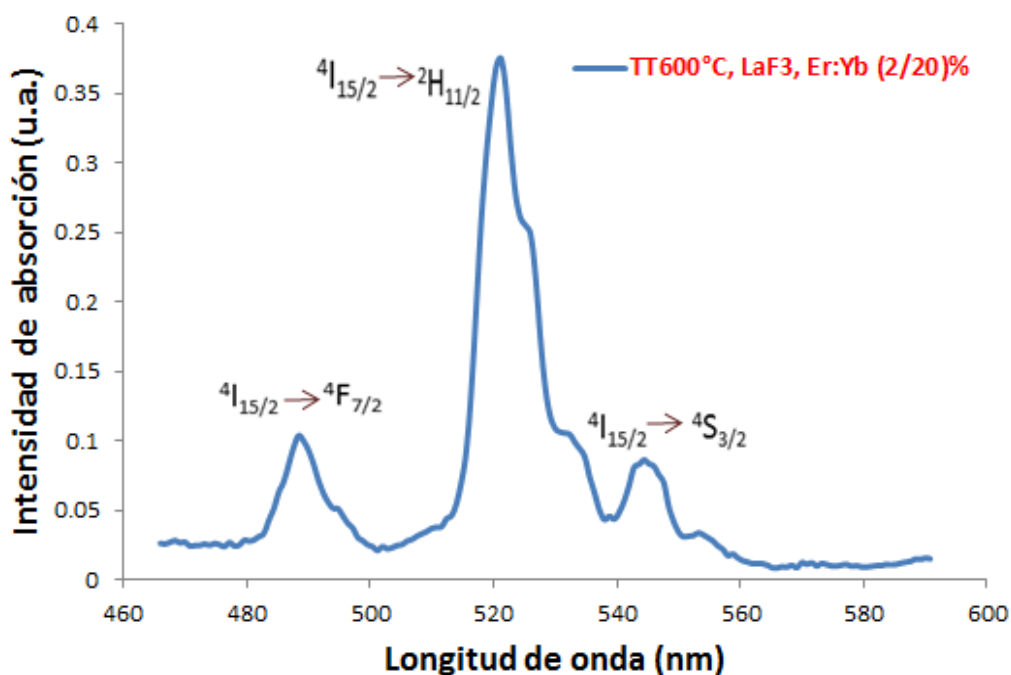


Figura.3.12 Espectro de absorción de nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+} \text{Er}^{3+}$ con tratamiento térmico a 600°C , entre el rango de 465nm a 590nm .

El registro que se observa en la figura 3.12, muestra la formación de tres bandas agudas provenientes de las transiciones de multipletes $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$; $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$; $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ con longitudes de onda centradas en 487 nm , 521 nm y 545 nm respectivamente. Asimismo entre los picos menos pronunciados, vemos que la capacidad de poblar el nivel $^4F_{7/2}$ es relativamente más probable que poblar el nivel $^4S_{3/2}$ del Er^{3+} ello es verificable mediante la intensidad de absorción. Por otra parte se puede identificar que la transición desde el estado fundamental al nivel $^2H_{11/2}$ del Er^{3+} presenta una alta intensidad de absorción con respecto a las otras dos bandas, entonces existe una mayor probabilidad de absorción en dicha banda del Er^{3+} , mostrando así una buena absorción en el verde visible dentro del LaF_3 . Por consiguiente la longitud de onda en 521 nm puede ser tomada con el fin de observar emisiones eficientes de Er^{3+} , al seleccionarla como una longitud de excitación para mediciones en los registros de espectros de emisión.

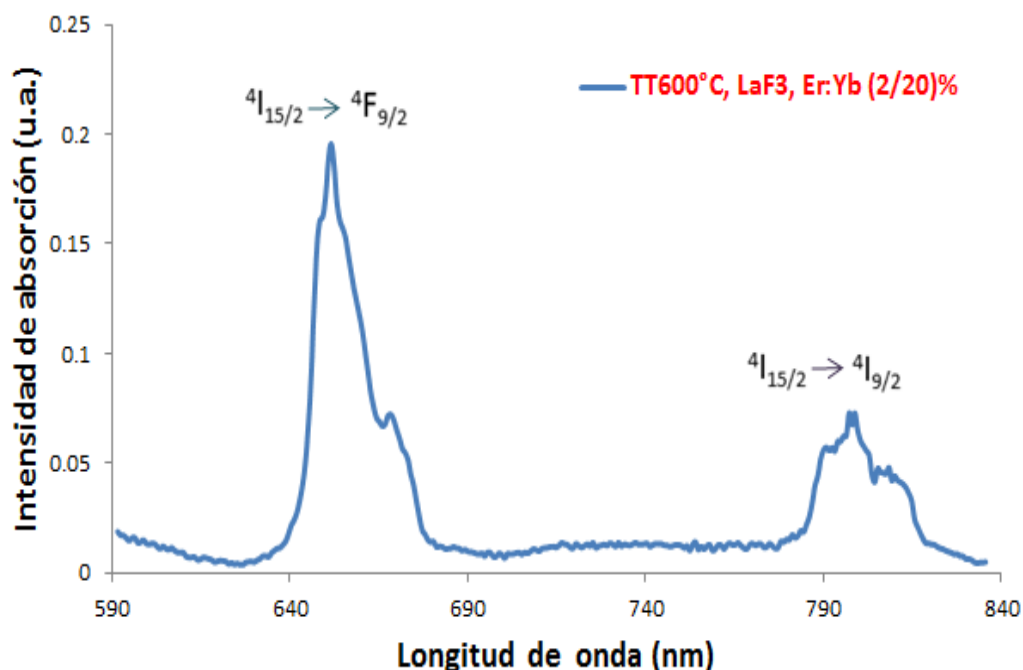


Figura.3.13 Espectro de absorción de nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ con tratamiento térmico a 600°C , entre el rango de 590nm a 840nm .

En el espectro mostrado en la figura 3.13, se distinguen la formación de dos picos correspondientes a las transiciones de los multipletes ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$; ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, centradas en las longitudes onda 652nm y 798nm respectivamente. Se observa que el pico con absorción en el rojo visible del nivel ${}^4\text{F}_{9/2}$ ofrece una intensidad mayor (más del doble) que el pico formada en la región infrarroja en el nivel ${}^4\text{I}_{9/2}$ del Er^{3+} , indicando así una mayor probabilidad de absorción al poblar el nivel ${}^4\text{F}_{9/2}$, además de ello presenta una banda más estrecha con respecto a la banda centrada en 798nm . Entonces la longitud de onda en 652nm puede ser usada para obtener eficientes registros de espectros de emisión al excitar los nanocristales de LaF_3 con una energía en dicha longitud de onda.

Por otro lado, como los espectros fueron medidos a temperatura ambiente, es posible indicar detalles del pico formado en 669nm . En primer lugar se evidencia la estructura fina debida al desdoblamiento provocado por el campo cristalino del cristal LaF_3 sobre el multiplete ${}^4\text{I}_{15/2}$ de los iones Er^{3+} , esta perturbación produce un ligero cambio en la energía en dicho estado, entonces al generarse una división de los niveles a causa del campo cristalino así como un aumento en la temperatura puede poblar los niveles de mayor energía, vale decir que la absorción se daría posiblemente desde el nivel más alto del estado ${}^4\text{I}_{15/2}$. Asimismo la absorción en el nivel más alto del estado ${}^4\text{I}_{15/2}$, a RT aparecen nuevos picos con una mayor longitud de onda debido a las termalizaciones, como el caso del pico en torno a 665nm se formaría a una menor energía.

Además se debe tener en cuenta que tanto la banda centrada en 652 nm como la banda en 669 nm son asignadas para la misma transición $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ del Er^{3+} .

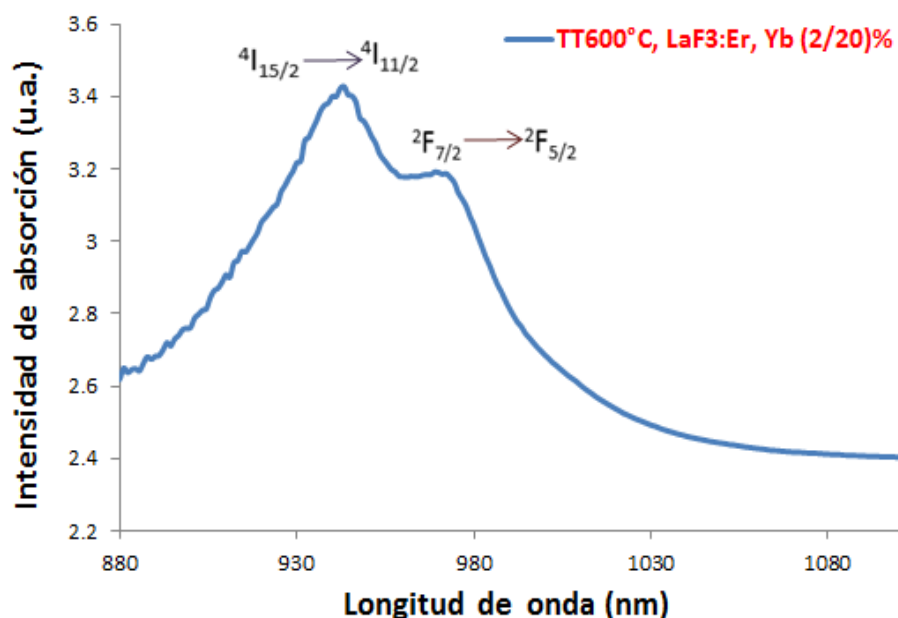


Figura 3.14 Espectro de absorción de nanopartículas $LaF_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$ con tratamiento térmico a $600^\circ C$, entre el rango de $880nm$ a $1100nm$.

En el espectro dado por la figura 3.14, se observa dos picos formados dentro de la región infrarroja, uno de ellos está centrado en $945nm$, el cual corresponde a la transición $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ del ion Er^{3+} , mientras que la otra banda centrada en $972nm$ esta atribuida a la transición $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ del ion sensibilizador Yb^{3+} , así mediante el diagrama de Dieke podemos verificar que el multiplete $^4I_{11/2}$ del ion Er^{3+} se encuentra en un nivel energético ligeramente superior respecto al multiplete electrónico excitado $^2F_{7/2}$ de Yb^{3+} , con ello se asociaría la banda correspondiente a cada ion lantánido en el registro obtenido, ya que técnicamente es difícil distinguir entre el Er^{3+} del Yb^{3+} , debido a que sus propiedades químicas son muy similares.

Por otro lado al comparar las bandas de absorción formadas por los estados resonantes $^4I_{11/2}$ e $^2F_{5/2}$ de los iones dopantes, vemos que existe una mayor intensidad relativa de absorción en la banda proveniente del Er^{3+} con respecto a la intensidad por parte de la banda de Yb^{3+} , ello a pesar que el ion Yb^{3+} tiene un mayor coeficiente de absorción que el ion Er^{3+} debido a que este solo presenta un único estado excitado.

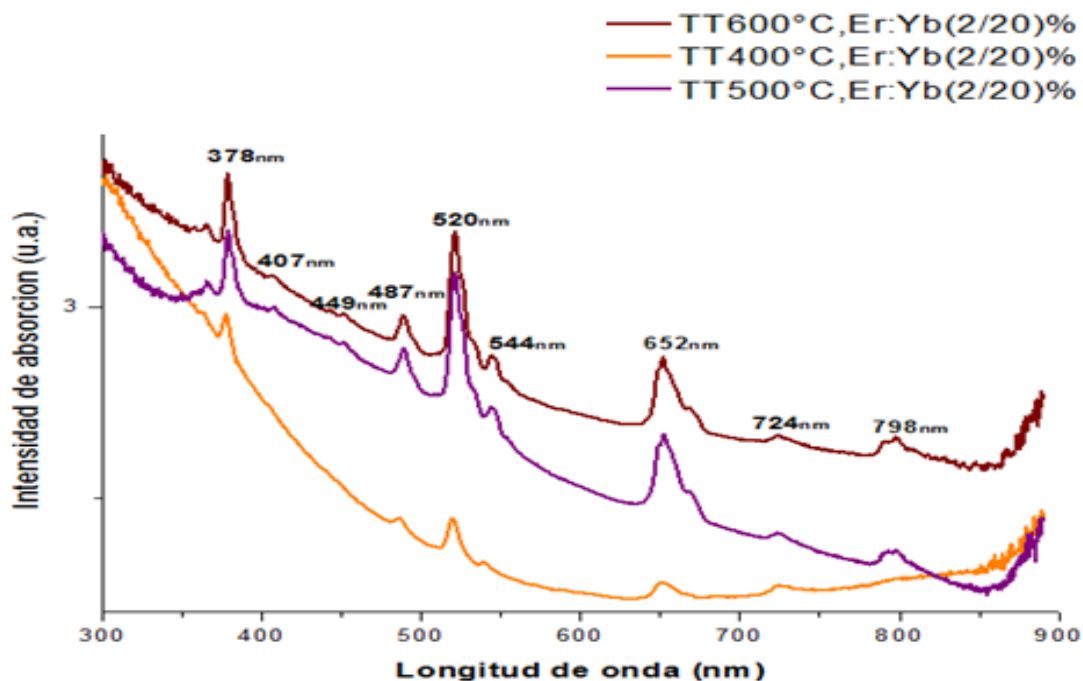


Figura 3.15 Espectros de absorción de nanopartículas LaF_3 dopadas con 20%mol Yb^{3+} y 2%mol Er^{3+} , a diferentes tratamientos térmicos de 400°C, 500°C y 600°C. Las condiciones de medición fueron las mismas en cada una de las muestras.

En la figura 3.15, se observa una comparativa entre los espectros de absorción de tres muestras de $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} (2/20) \% \text{mol}$ a diferentes temperatura de tratamiento térmico. Se tomó los espectros entre el rango de 300 nm a 900 nm, de modo que en esta región espectral solo se identificará bandas del ion dopante Er^{3+} con concentración molar a 2%.

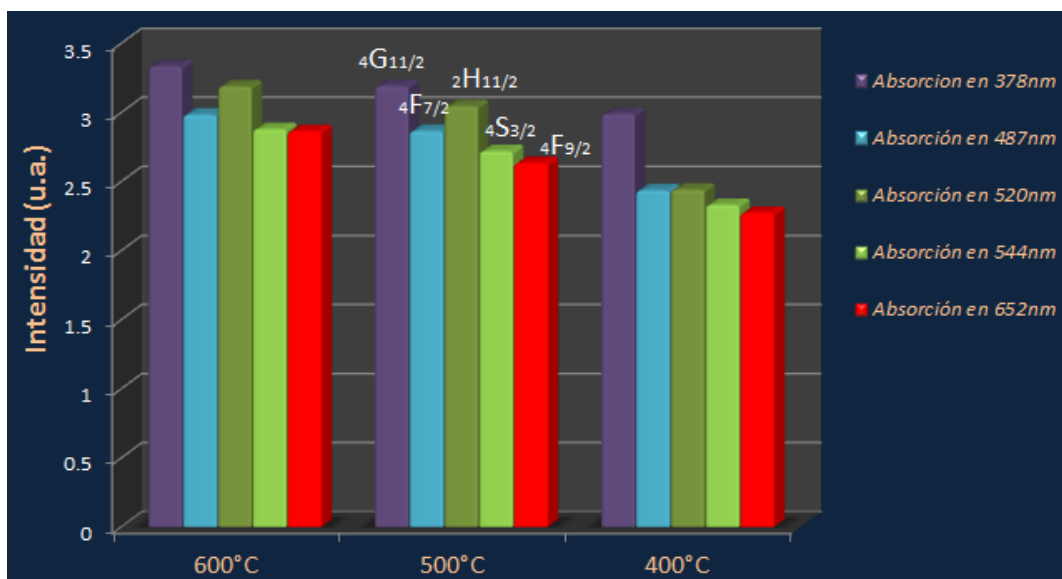
Por otro lado al comparar el espectro de absorción de la muestra que fue tratada a 400°C, con los registros dados a 500°C y 600°C, observamos un decaimiento significativo de la intensidad de absorción, así como la disminución del número de picos agudos en ciertas regiones del espectro, ya que no se aprecia formación de las bandas correspondientes a los multipletes $^2H_{9/2}, ^4F_{5/2}, ^4I_{9/2}$, de Er^{3+} .

En los espectros de absorción puestos a una temperatura de tratamiento térmico a 600°C y 500°C, en número de picos en ambas muestras son iguales, además las formas que adoptaron las bandas son idénticas, así como la longitudes de onda centradas en cada banda, tal como indica la tabla 3.5. Además la muestra a 600°C presenta una ligera magnitud de absorción superior que la muestra a 500°C, por consiguiente la temperatura de calentamiento favorece significativamente tanto la intensidad relativa de absorbancia como la formación de bandas y de ese modo poder saber en qué longitudes de onda absorbe radiación las muestras. Cabe señalar que el pico formado en 724 nm no pertenece a ningún estado excitado del ion Er^{3+} , siendo posiblemente un ruido generado por el espectrofotómetro.

Tabla 3.5 Cuadro de intensidades de absorción relativas de los nanocristales $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ de los espectros obtenidos en la figura 3.15.

Temperatura de calentamiento	Ion ópticamente activo	$^{2s+1}L_J$ multipletes	Longitud de onda del centro banda	Intensidad de absorción (u.a.)
600°C	Er^{3+}	$^4G_{11/2}$	378nm	3,3460
		$^2H_{9/2}$	407nm	3,0839
		$^4F_{5/2}$	449nm	2,9784
		$^4F_{7/2}$	487nm	2,9838
		$^2H_{11/2}$	520nm	3,1881
		$^4S_{3/2}$	544nm	2,8799
		$^4F_{9/2}$	652nm	2,8686
		$^4I_{9/2}$	798nm	2,6472
500°C	Er^{3+}	$^4G_{11/2}$	378nm	3,1917
		$^2H_{9/2}$	407nm	2,9822
		$^4F_{5/2}$	449nm	2,8947
		$^4F_{7/2}$	487nm	2,8657
		$^2H_{11/2}$	520nm	3,0462
		$^4S_{3/2}$	544nm	2,7202
		$^4F_{9/2}$	652nm	2,6326
		$^4I_{9/2}$	798nm	2,3354
400°C	Er^{3+}	$^4G_{11/2}$	378nm	2,9888
		$^2H_{9/2}$	407nm	-----
		$^4F_{5/2}$	449nm	-----
		$^4F_{7/2}$	487nm	2,4357
		$^2H_{11/2}$	520nm	2,4416
		$^4S_{3/2}$	538nm	2,3309
		$^4F_{9/2}$	652nm	2,2724
		$^4I_{9/2}$	798nm	-----

Tabla 3.6 Diagrama comparativo entre las bandas del Er^{3+} tomando las intensidades de absorción producidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico de las nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Er}, \text{Yb} (2/20)\% \text{mol}$.



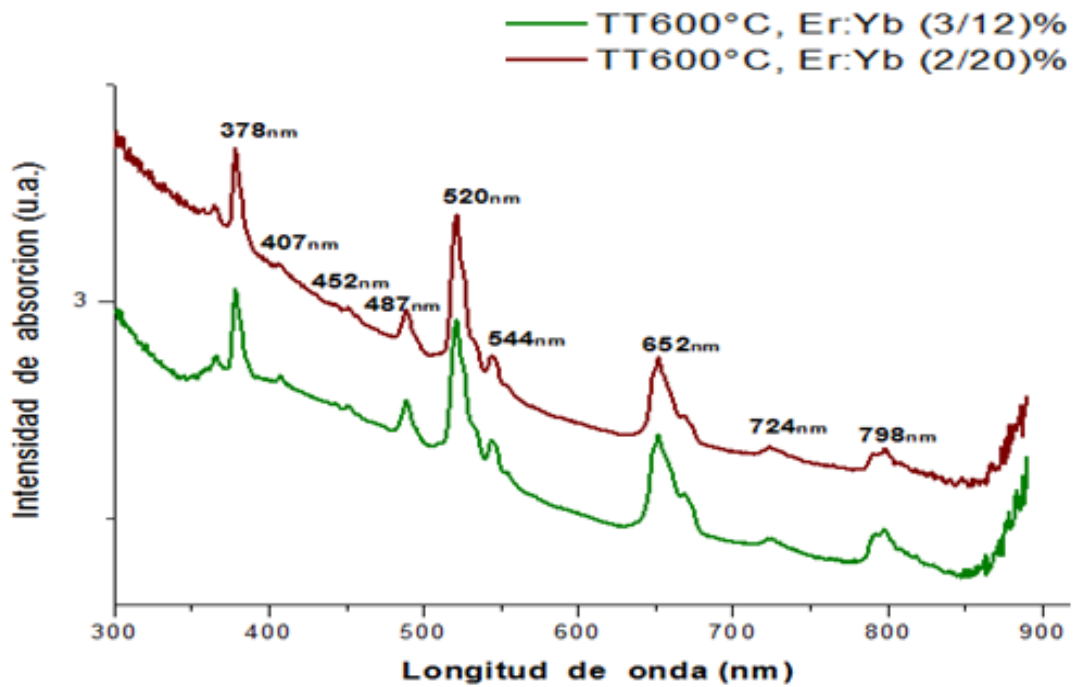


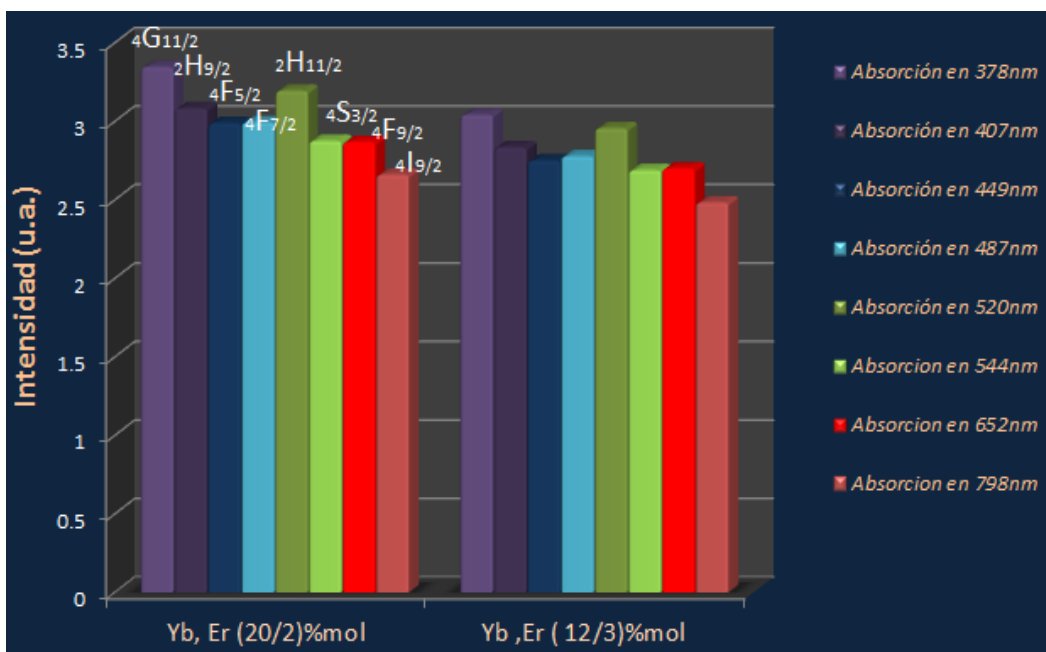
Figura 3.16 Espectros de absorción en el rango visible de nanopartículas LaF₃ dopados con relación molar de Yb³⁺, Er³⁺ (20/2) %mol, y Yb³⁺, Er³⁺ (12/3) % mol, con temperatura de tratamiento térmico a 600°C.

En la figura 3.16, observamos espectros de absorción dados por dos muestras de LaF₃ a diferente concentración molar de iones dopantes Er³⁺ e Yb³⁺, pero con igual temperatura de tratamiento térmico a 600°C. Vemos que ambos registros presentan formación de bandas agudas idénticas, en donde la variación ocurre principalmente en el orden de magnitud de las intensidades de absorción. Como los picos característicos bien definidos provienen de los niveles excitados del ion Er³⁺, entonces un aumento de la concentración en los centros luminiscente del Er³⁺ dentro del material huésped LaF₃ debería ir acompañado de un aumento en la eficiencia de absorción, sin embargo a pesar de que la concentración de (3%) Er³⁺ en una de las muestras es mayor a la concentración (2%) Er³⁺, se aprecia que la muestra de LaF₃ con relación de dopantes Yb³⁺, Er³⁺ (20/2)%mol, presenta una mayor capacidad de absorción que la relación de dopantes Yb³⁺, Er³⁺ (12/3)% mol, según las intensidades relativas de absorción producidas por las transiciones dadas desde el nivel fundamental ⁴I_{15/2} hacia los estados excitados, indicados en la tabla 3.7. Por tanto se infiere que la concentración crítica de los iones Yb³⁺, Er³⁺ es más eficiente en (20/2) % que en la relación (12/3) %.

Tabla 3.7. Cuadro de intensidades de absorción relativas de los nanocristales $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ con diferente concentración de iones dopantes, de los espectros obtenidos de la figura 3.16.

Concentración de iones dopantes	Ion ópticamente activo	$^{2s+1}L_j$ multipletes	Longitud de onda centrada por cada banda	Intensidad de absorción (u.a.)
$\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (20/2)%	Er^{3+}	$^4G_{11/2}$	378nm	3,3471
		$^2H_{9/2}$	407nm	3,0826
		$^4F_{5/2}$	452nm	2,9889
		$^4F_{7/2}$	487nm	2,9941
		$^2H_{11/2}$	520nm	3,1953
		$^4S_{3/2}$	544nm	2,8762
		$^4F_{9/2}$	652nm	2,8680
		$^4I_{9/2}$	798nm	2,6610
$\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (12/3)%	Er^{3+}	$^4G_{11/2}$	378nm	3,0428
		$^2H_{9/2}$	407nm	2,8351
		$^4F_{5/2}$	452nm	2,7518
		$^4F_{7/2}$	487nm	2,7784
		$^2H_{11/2}$	520nm	2,9568
		$^4S_{3/2}$	544nm	2,6895
		$^4F_{9/2}$	652nm	2,6989
		$^4I_{9/2}$	798nm	2,4891

Tabla 3.8. Diagrama comparativo entre las bandas del Er^{3+} , tomando las intensidades de absorción producidas a diferente concentración de iones dopantes de las nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$.



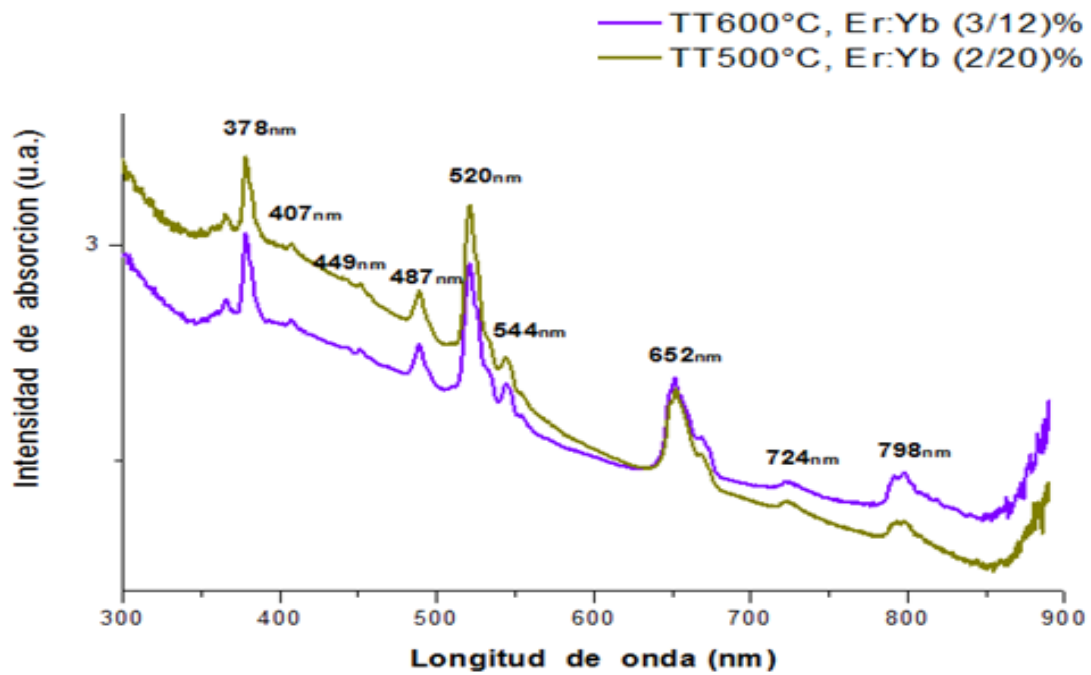


Figura 3.17 Espectros de absorción en el rango visible de nanopartículas LaF_3 dopadas con relación molar de $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (20/2) %mol, y $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (12/3)% mol, puestas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico de 500°C y 600°C. Las condiciones de medición fueron las mismas para cada una de las muestras.

Se observa en la figura 3.17 una comparativa entre dos espectros de absorción de LaF_3 con diferente concentración de iones dopantes y puestas a diferente temperatura de tratamiento térmico. En primer lugar vemos que la formación de picos agudos provenientes de los niveles excitados del Er^{3+} en ambos registros es similar.

Los iones con concentración Er, Yb (2/20)% presentan una mayor intensidad de absorción solo para las bandas pertenecientes a las longitudes de onda en 378 nm, 407 nm, 449 nm, 487nm, 520 nm y 544 nm en comparación a las muestras con concentración de dopantes Er, Yb (3/12)% mientras que solo en las bandas centradas en 724 nm y 798 nm para las concentración de Er, Yb (3/12)% se exhibe una mejor intensidad de absorción. Dicho comportamiento se debería al factor de tratamiento térmico, ya que dicha muestra fue puesta a una temperatura ligeramente mayor con respecto a la concentración Er, Yb (2/20) %.

En general se aprecia que las diferentes transiciones electrónicas producidas desde el multiplete $^4I_{15/2} \text{Er}^{3+}$ para la formación de bandas en el registro con concentración Er, Yb (2/20)% a pesar de haber estado a una menor temperatura de tratamiento tiene una capacidad de absorción superior que la muestras de LaF_3 con concentración Er, Yb(3/12)% . Cabe indicar que las bandas formadas por la transición $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ centrada en 652 nm, en ambos registros mostraron formas similares e igual valor de intensidades relativas dentro del cristal.

3.2.3 Espectroscopia por Fluorescencia

Técnica complementaria a la espectroscopia de absorción. Los espectros por fluorescencia relaciona la medida de la intensidad de la luz emitida por una muestra en función de la longitud de onda (λ), cuando esta se excita a una longitud de onda determinada.

Se registraron espectros de excitación y de emisión, así mediante el análisis de las diferentes frecuencias de luz emitidas junto con sus intensidades relativas, se pudo determinar diferentes estados electrónicos del ion Er^{3+} dentro del LaF_3 . El equipo experimental para las mediciones es un fluorimetro marca *Perkin Elmer* modelo *LS-55*, el cual dispone como fuente de excitación una lámpara de xenón pulsada, con doble monocromador, además de dos filtros uno después del monocromador de excitación y otro antes del monocromador de emisión.

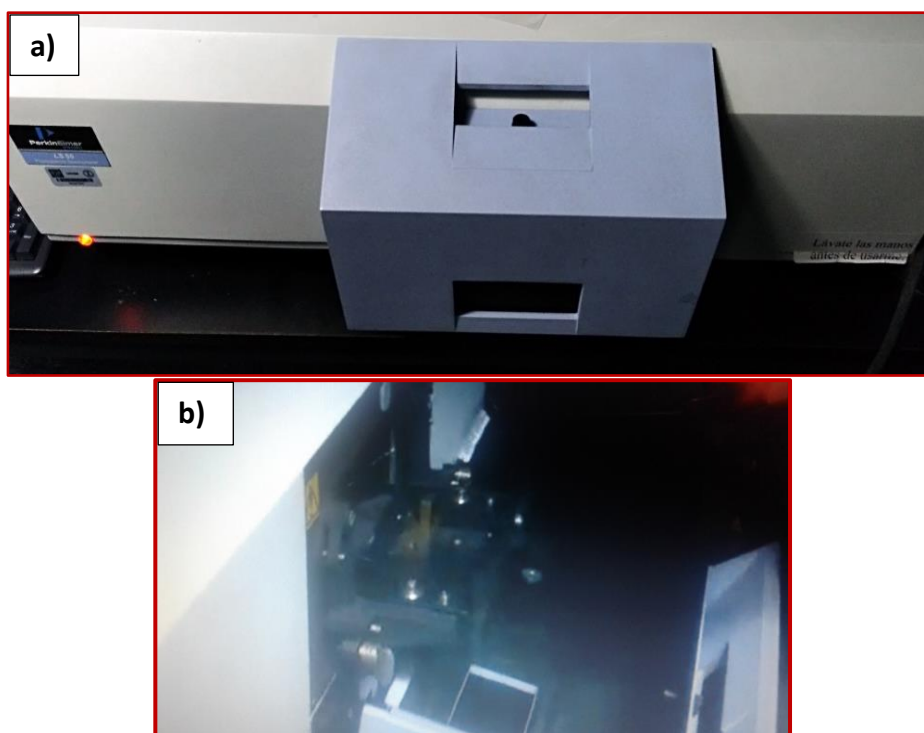


Figura 3.18 (a) Imagen de Fluorimetro marca *Perkin Elmer* empleado. (b) Imagen del portamuestra para las mediciones en forma de pastilla del material sintetizado.

Presentamos los diferentes resultados de los espectros de emisión y excitación por fotoluminiscencia, para ello se excitaron las nanopartículas con luz de energía en relación a las longitudes de onda tomadas de los picos máximos de los espectros de absorción previamente obtenidos. Dentro de las diferentes mediciones realizadas, se tuvo en cuenta la disposición del portamuestras para obtener una buena focalización del haz al incidir sobre el material y fijar las pastillas dentro del equipo, ya que el registro de emisión depende también del factor posición y del SLIT asignado.

Se ha medido la emisión de la muestra a temperatura ambiente (RT), excitándola en niveles electrónicos de energía (UV-VIS) correspondiente a las transiciones electrónicas observadas en el espectro de absorción en torno de los 378nm, mostrando los niveles electrónicos relevantes del ion Er^{3+} y observando la emisión tras varios procesos de relajación.

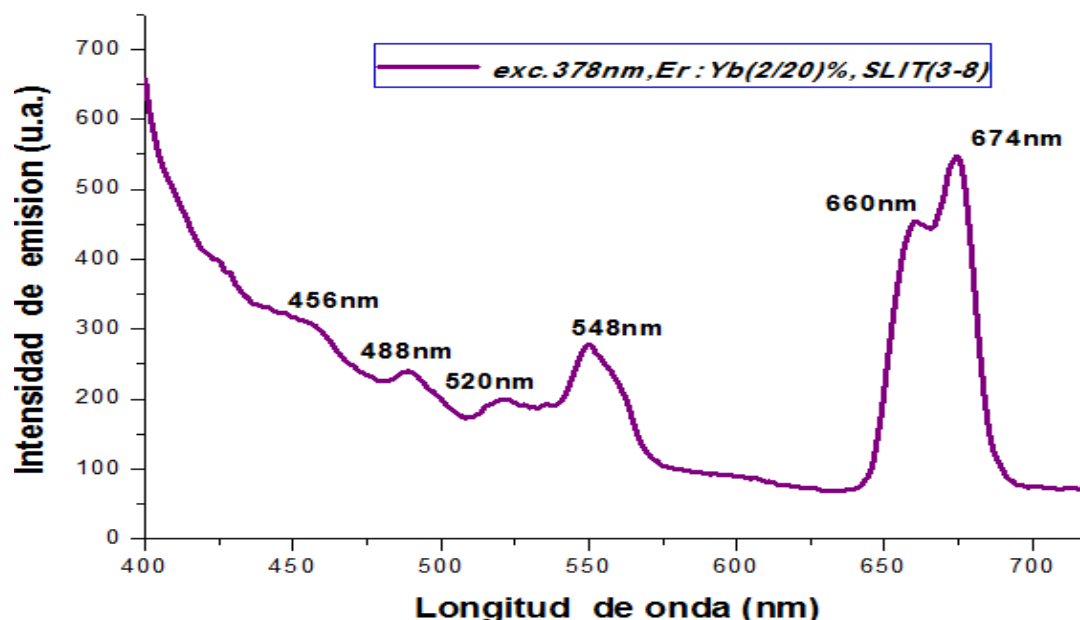


Figura 3.19 Espectro de emisión producido por fotoluminiscencia de nanopartículas LaF_3 dopadas con 20mol% Yb^{3+} , 2%mol Er^{3+} con tratamiento térmico de 600°C. La muestra fue excitada a 378nm.

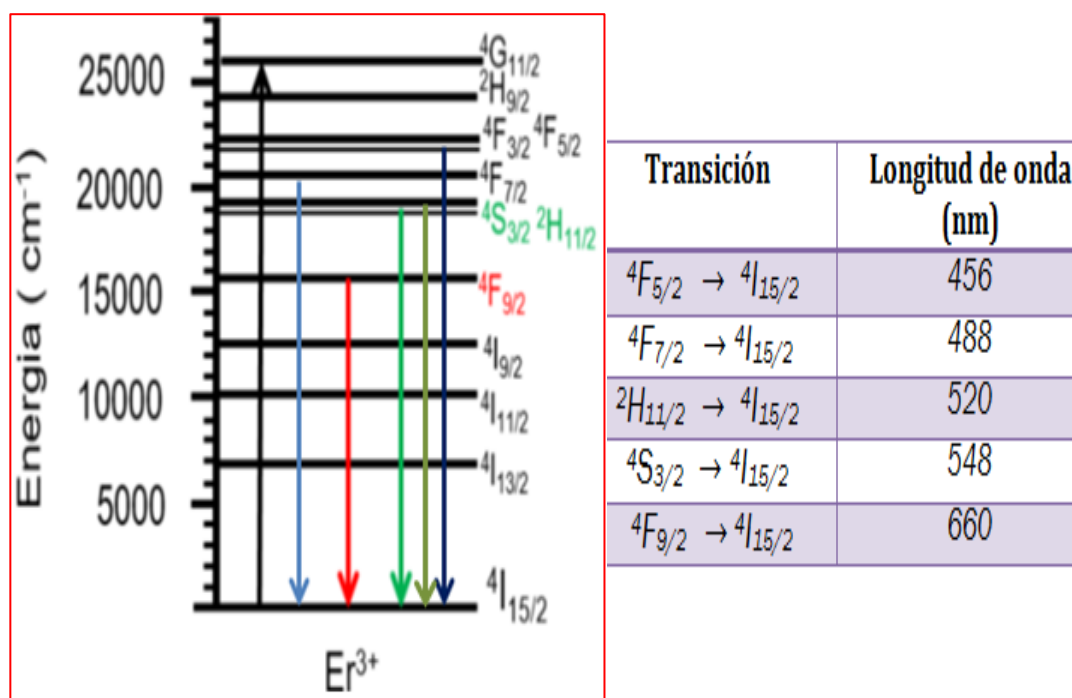


Figura 3.20 IZQUIERDA: Diagrama esquemático que representa los niveles del Er^{3+} produciendo transiciones electrónicas de emisión en ciertos multipletes, al excitar el nivel $4G_{11/2}$. DERECHA: Asignación de las líneas de emisión y longitudes de onda correspondiente a las transiciones electrónicas del ion Er^{3+} .

De la figura 3.19, al excitar en 378 nm las nanopartículas de LaF_3 : Er, Yb (2/20) % se puebla el estado excitado $^4\text{G}_{11/2}$ del Er^{3+} , que mediante desexcitación no radiativa se relaja hasta el estado $^2\text{H}_{9/2}$, desde ahí se produce emisión al estado fundamental, aunque esta transición no ha sido observada ya que se solo se registró bandas ópticas a partir de 440 nm. Además se observan emisiones según la formación de bandas desde los estados $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ y $^4\text{F}_{9/2}$ hacia el estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ tal como indica la figura 3.20, mostrando las diferentes transiciones radiativas producidas, en donde el estado $^4\text{F}_{5/2}$ ha sido poblado desde el multiplete $^2\text{H}_{9/2}$. De la misma forma se pobló el nivel $^4\text{F}_{7/2}$, desde el emisión fonónica desde el multiplete $^4\text{F}_{5/2}$, mientras que la población en los multiplete $^2\text{H}_{11/2}$ y $^4\text{S}_{3/2}$ se debió a partir de relajamientos fonónicos en cascada desde el estado $^4\text{F}_{5/2}$. Finalmente las emisiones multifónicas desde $^4\text{S}_{3/2}$ al multiplete $^4\text{F}_{9/2}$ produce la población en dicho nivel. Asimismo se destaca las transiciones $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$; $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ya que muestran bandas con una mayor intensidad luminiscente.

Es preciso señalar que la principal diferencia entre estos espectros por fotoluminiscencia con los espectros de emisión por upconversion radica en que en el primer caso se excita directamente a los iones Er^{3+} utilizando energía (378 nm), mientras que en el segundo caso se excita con 980 nm, el cual excita solamente los iones Yb^{3+} los cuales se encargan de facilitar la transferencia de energía a los iones Er^{3+} que se encuentren cerca del mismo.

También cabe indicar que dentro de los resultados en las mediciones de espectros de excitación, serán seleccionados ciertas bandas de excitación para obtener espectros de emisión, ello con el fin de poder compararlos con el registro de la figura 3.19, el cual se tomará como un espectro referencial.

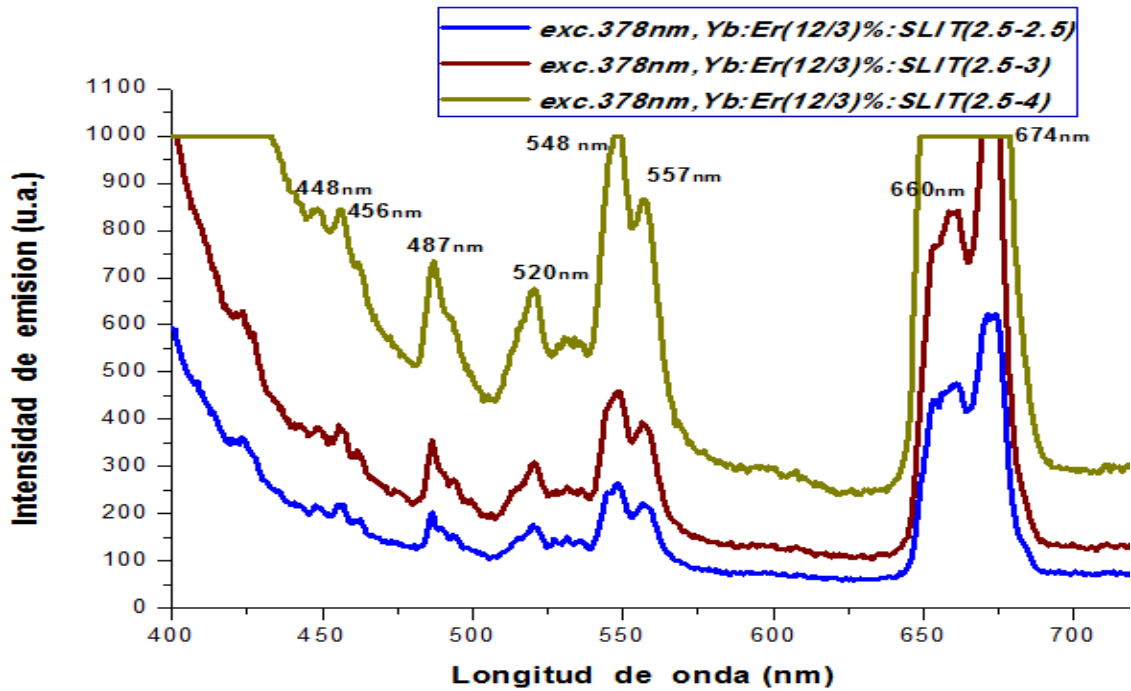


Figura 3.21 Espectros de emisión producidos por fotoluminiscencia en la muestra con nanopartículas LaF_3 dopadas con 12mol% Yb^{3+} y 3%mol Er^{3+} , con diferente SLIT, con temperatura de tratamiento térmico a 600°C . La muestra fue excitada a $\lambda_{exc} = 378\text{nm}$.

En los espectros de emisión de nanocristales de $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con 3% Er^{3+} de la figura 3.21, se observan cinco grupos de bandas centradas en torno a 456 nm, 487 nm, 520 nm, 548 nm y 660 nm, tomados desde el rango de 400 nm a 700 nm. Dichas emisiones se deben a las transiciones $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$; $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$; $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ y $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ respectivamente, las mismas que se corresponden con las emisiones azul, celeste, verde y roja del Er^{3+} . Así al excitar la muestra en torno a los 378 nm los iones Er^{3+} pasan del estado fundamental al estado excitado $^4\text{G}_{11/2}$ y tras una desexcitación no radiativa a los niveles intermedios, a partir de ello se producen las distintas emisiones ya mencionadas. Asimismo el SLIT se relaciona directamente con la composición de la luz, con ello regulamos el intervalo de luz con la que excitamos las nanopartículas, así por ejemplo el espectro con SLIT (2.5-2.5) nos indica que la luz llega a la muestra con el intervalo de longitudes de onda ligeramente más estrecha en comparación de los espectros con SLIT (2.5-3) y SLIT (2.5-4).

Vemos que los espectros presentan principalmente diferencias en las intensidades de emisión de las bandas formadas produciéndose una mayor intensidad de emisión en el grupo de bandas con emisión verde y rojo, esta característica es apreciable en los tres registros.

Para el caso de la banda con emisión en el rojo centrada en 660 nm del registro con SLIT 3-8, se observa una alta intensidad fotoluminiscente generando saturación.

Otro factor por el que se excitó a 378nm es que la formación de bandas representativas en los espectros por fotoluminiscencia vale decir emisión en el verde y rojo, presentan cierta similitud con los espectros obtenidos por upconversion, de modo que se pueda comparar dichos registros para los mismos nanocristales de LaF₃.

Para la pico en 449 nm es difícil determinar si se trata de una señal de ruido producido por el equipo o una banda perteneciente a la transición $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ del Er³⁺.

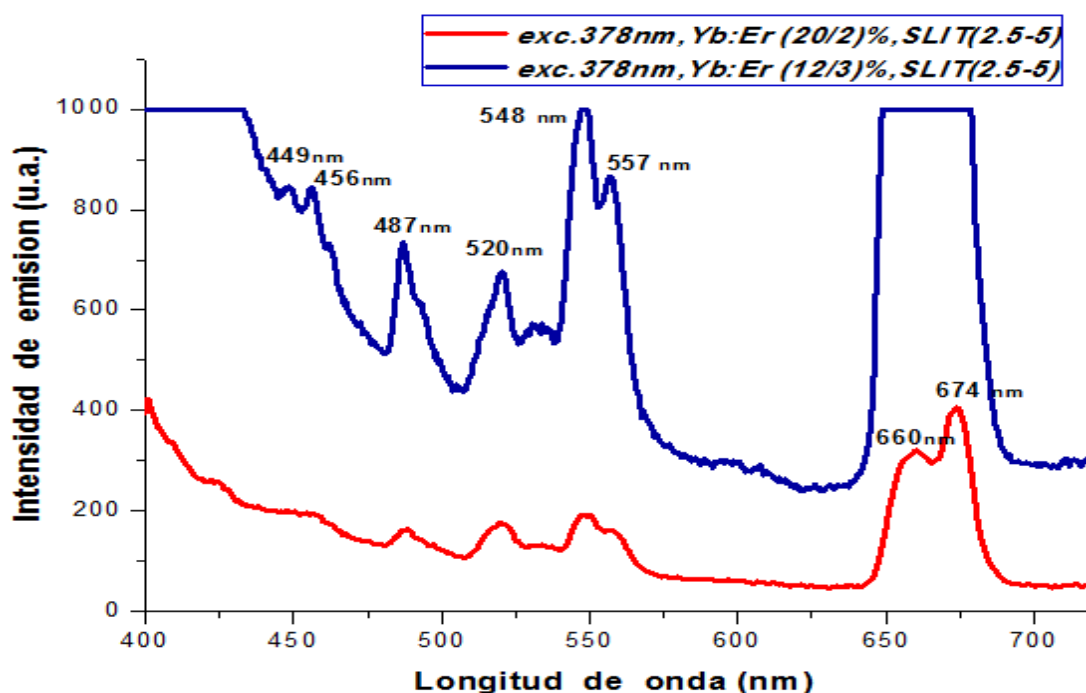


Figura 3.22. Espectros de emisión producidos por fotoluminiscencia de nanopartículas LaF₃ dopadas con 20mol% Yb³⁺: 2%mol Er³⁺ y 12mol% Yb³⁺:3%mol Er³⁺, con igual tratamiento térmico a 600°C. Las muestras fueron excitadas a $\lambda_{exc} = 378nm$.

En la figura 3.22, se tiene dos espectros de nanopartículas cristalizadas LaF₃ tratadas a 600°C con diferente concentración molar de impurezas, uno con dopaje 20mol% Yb³⁺: 2%mol Er³⁺ y la otra dopada 12mol% Yb³⁺:3%mol Er³⁺, dichas muestras sintetizadas fueron excitadas en torno a los 378 nm; se tomó el rango entre los 400 nm a 700 nm, además el valor de SLIT en ambas muestras fue el mismo. En primer lugar se observan siete picos distribuidos en cinco grupos de bandas, todas del ion Er³⁺ centradas en 456 nm, 487 nm, 520 nm, 548 nm y 660 nm, las cuales proviene de las transiciones, $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$; $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$; $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ respectivamente.

Al comparar estos espectros de emisión vemos que en ambos registros se aprecia iguales bandas y difieren específicamente en las intensidades relativas de emisión, esto es debido al efecto de la concentración de Er^{3+} en las nanopartículas. Según el porcentaje introducido de Er^{3+} dentro de huésped, las propiedades luminiscentes pueden variar y aunque en primera instancia se podría pensar que a mayor concentración de Er^{3+} mayor debería ser su capacidad de luminiscencia, esto no necesariamente se cumple ya que la intensidad de emisión aumenta con la concentración de dopante, alcanzando un valor máximo para una concentración que se considera óptima, después de ello disminuye para mayores concentraciones, entonces teniendo en cuenta lo mencionado se trabajó entre concentraciones de 2% y 3% de Er^{3+} , ya que la intensidad podría disminuir al aumentar la concentración de dopante.

Los resultados indican que la intensidad luminiscente es mejor en la relación de dopantes Yb^{3+} , Er^{3+} (12/3) % que en la relación Yb^{3+} , Er^{3+} (20/2) %, aquello asociado a la mayor concentración de iones ópticamente activos Er^{3+} . Asimismo si comparamos las bandas con mayor emisión dado por el rojo visible y verde visible, se exhibe que el grupo de bandas con picos en 660 nm y 674 nm es relativamente más eficiente que la emisión en la banda del verde con picos en 520 nm y 548 nm, cumpliéndose para ambos espectros. Este hecho es relevante si lo comparamos con los espectros ópticos por Upconversion de las mismas muestras sintetizadas, tendremos que para dichos registros la emisión del verde visible es superior a la emisión de rojo visible.

Por otro lado la presencia del pico formado en 557 nm se explica teniendo en cuenta en primer lugar que en el multiplete $^4\text{S}_{3/2}$ se produce una división energética en dicho estado por el factor del campo cristalino, sin embargo la cantidad real de componentes está determinada por la simetría local alrededor del ion Er^{3+} del cristal de LaF_3 , como el ion se encuentra en una posición de simetría C_1 el estado excitado $^4\text{S}_{3/2}$ del ion Er^{3+} se divide en $2J + 1/2$ niveles, entonces para $J = 3/2$ solo se divide en 2 niveles E_1 y E_2 ($E_2 > E_1$), a RT dentro cristal de LaF_3 , la energía aproximada para cada uno de estos niveles con los picos previamente determinados [9] es $\lambda = 548\text{nm}$ ($E_2 = 18588\text{cm}^{-1}$) $\lambda = 557\text{nm}$ ($E_1 = 18559\text{cm}^{-1}$), entonces el desdoblamiento será $\Delta E = 29\text{cm}^{-1}$ en dicho estado excitado. Esto nos indica que el campo cristalino de LaF_3 es muy débil al compararlo con otros materiales.

La formación del pico en torno a 557 nm se debería al efecto de la temperatura el cual juega un rol importante en la población de estados próximos de energía, así en el equilibrio térmico la relación de poblaciones entre dos estados cercanos viene dado por el factor de Boltzmann, a RT la energía térmica es aproximadamente $k_B T \approx 25meV \approx 200cm^{-1}$, de modo que la energía de separación entre estos dos niveles se encuentran dentro de ese orden, existiendo acoplamiento térmico entre ambos estados. Vemos que la diferencia energética generada en el multiplete $^4S_{3/2}$ es un valor pequeño, lo que indica que la densidad de población del nivel con energía E_2 es mayor que la densidad de población en el nivel con energía E_1 , favoreciendo significativamente la probabilidad de transición radiativa en el nivel E_2 con respecto al nivel E_1 . Por tanto la emisión desde el nivel centrado en 557 nm hacia el estado fundamental $^4I_{15/2}$ produce longitudes de onda más largas que desde el nivel más alto centrado en 548 nm.

Tabla 3.9 Cuadro de intensidades de emisión relativas por bandas, mediante fotoluminiscencia en nanocristales $LaF_3: Yb^{3+}, Er^{3+}$ a diferente concentración de iones dopantes, obtenidos de los espectros dado por la figura 3.22.

Concentración de iones dopantes	Longitud de onda de excitación	Transiciones Er^{3+}	Longitudes de onda de emisión	Intensidad de emisión (u.a.)
$Yb^{3+}, Er^{3+} (20/2)\%$	378nm Filtro : 390nm	$^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	456nm	846.12
		$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	487nm	734.86
		$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	520nm	677.41
		$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	548nm	998.06
		$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	674nm	Mayor a 1000
$Yb^{3+}, Er^{3+} (12/3)\%$	378nm Filtro: 390nm	$^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	456nm	194.83
		$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	487nm	160.96
		$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	520nm	176.75
		$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	548nm	191.29
		$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	674nm	403.87

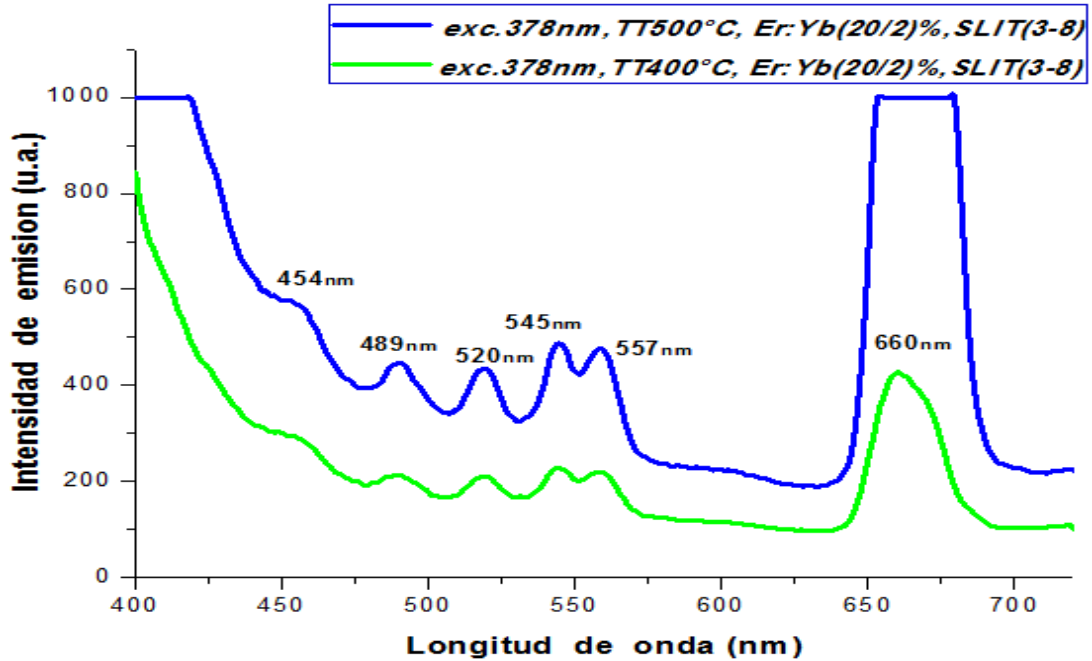


Figura 3.23 Espectros de emisión producidos por fotoluminiscencia de nanopartículas LaF_3 dopadas con 20mol% Yb^{3+} : 2%mol Er^{3+} , a diferentes temperaturas de tratamiento térmico. Las muestras fueron excitadas a $\lambda_{exc} = 378\text{nm}$.

En la figura 3.23, se aprecia los espectros de emisión de nanopartículas LaF_3 dopadas con 20mol% Yb^{3+} : 2%mol Er^{3+} , excitados con una longitud de onda de 378nm, ambas con igual SLIT (3-8) a diferente tratamiento térmico de 400°C y 500°C, tomados desde el rango de 400 nm a 700 nm. Se observan la formación de seis bandas proveniente del ion Er^{3+} centradas en 454 nm ($^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), 489 nm ($^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), 520 nm ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), 545 nm y 557 nm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), 660 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$).

En ambos registros se puede distinguir que la formación de bandas agudas para dichos espectros son iguales, además de estar centradas en igual longitudes de onda; así también el número de picos en ambos registros es el mismo aunque difieren en la intensidad de emisión, esto es debido al factor del tratamiento térmico ya que la concentración de iones Er^{3+} al 2% dentro del LaF_3 para ambos espectros es la misma, por lo que únicamente las nanopartículas se ven favorecidas a mayores temperaturas de calentamiento, así la capacidad de emisión a 500°C es superior en casi al doble a la capacidad de emisión preparadas a 400°C. De igual manera para ambos registros destaca que las emisiones de rojo visible (660 nm) evidencia una mayor probabilidad de transiciones radiativas y por tanto una alta intensidad de emisión comparado con las emisiones en el grupo de bandas de verde visible provenientes de los multipletes $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, las cuales son las más significativas para el ion Er^{3+} .

La banda formada en torno a 556 nm al igual que en la figura 3.22, se da cuando en el multiplete $^4S_{3/2}$ de Er^{3+} se genera una división; dicho desdoblamiento produce 2 niveles E_1 y E_2 con ($E_2 > E_1$), así teniendo en cuenta que la relación de poblaciones varía con el factor de Boltzmann y que la separación entre niveles es pequeña generando termalizaciones, vemos que para este caso la población tanto en el nivel inferior E_1 como en el nivel superior E_2 al parecer son similares. Por tanto el efecto de tratamiento térmico produjo una inversión de población, lo cual buscó un equilibrio en ambos niveles. Es posible que al aumentar la temperatura se observen más transiciones termalizadas.

Tabla 3.10. Cuadro de intensidades de emisión relativas por bandas, mediante fotoluminiscencia en nano cristales LaF_3 a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, obtenidos de los espectros dado por la figura 3.23.

Temperatura de calentamiento	Longitud de onda de excitación	Transiciones Er^{3+}	Longitudes de onda de emisión	Intensidad de emisión (u.a.)
500°C	378nm Filtro : 390nm	$^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	454nm	566.12
		$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	489nm	447.09
		$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	520nm	440.64
		$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	545nm	485.48
		$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	660nm	Mayor a 1000
400°C	378nm Filtro: 390nm	$^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	454nm	296.45
		$^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	489nm	215.80
		$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	520nm	213.22
		$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	545nm	229.67
		$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	660nm	428.58

Después de identificar los picos de emisión más intensos, se realizaron algunos espectros de excitación para averiguar de qué manera se produce cada emisión, esto es el proceso de desexcitación que sigue el ion hasta llegar de nuevo al estado fundamental. En los espectros de excitación básicamente se fija a una longitud de onda de emisión (λ_{em}) máxima, para ello se tomó como referencia el espectro de emisión figura 3.19, con el fin de realizar la elección de las longitudes de emisión, tomando la muestra de LaF_3 con concentración de dopantes Er: Yb (2/20) % tratada a 600°C.

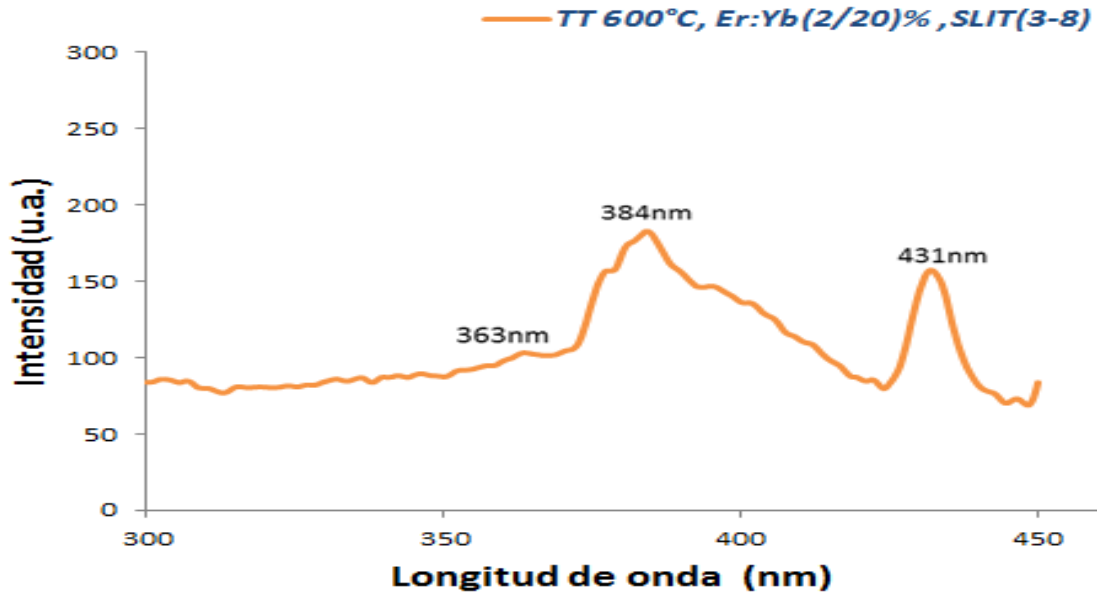


Figura 3.24 Espectro de excitación de nanopartículas LaF_3 dopados con 20mol% Yb^{3+} y 2%mol Er^{3+} con temperatura de tratamiento térmico de 600°C , correspondiente a la emisión de 520nm.

La figura 3.24, nos muestra el espectro de excitación de nanocristales de LaF_3 Yb^{3+} , Er^{3+} , determinado a una longitud de onda de emisión máxima en torno a los 520 nm asignada a la transición ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Además el registro se tomó en el rango de 300 nm a 450 nm. Se presenta la detección de tres bandas centradas en 363 nm, 384 nm y 431 nm, la formación de estas bandas de excitación proceden de transiciones desde el estado fundamental del ion Er^{3+} (${}^4I_{15/2}$) a los distintos estados excitados. Se distingue una mayor excitación en las bandas en 384 nm y 431 nm con casi igual intensidad, así entre estas dos últimas, la primera banda produce una mayor excitación dando lugar a una mayor absorción de energía.

Por otro lado de la espectroscopia obtenida seleccionamos solo dos bandas para comprobar si las mismas pertenecen al ion activador Er^{3+} , en este caso se tomó los picos con longitud de onda de excitación en 431 nm y 384 nm. A partir de ello se realizó espectros de emisión excitándolo en dichas longitudes de onda, estos registros nos permitirán comparar y comprobar si se obtienen bandas similares a las del espectro de emisión referencial, figura 3.19, excitados en 378nm.

Entonces con el registro obtenido podemos determinar las longitudes de onda de excitación que maximizan la emisión, sin embargo nuestro interés está en comprobar si las bandas de excitación formadas pertenecen a los niveles excitados del ion Er^{3+} .

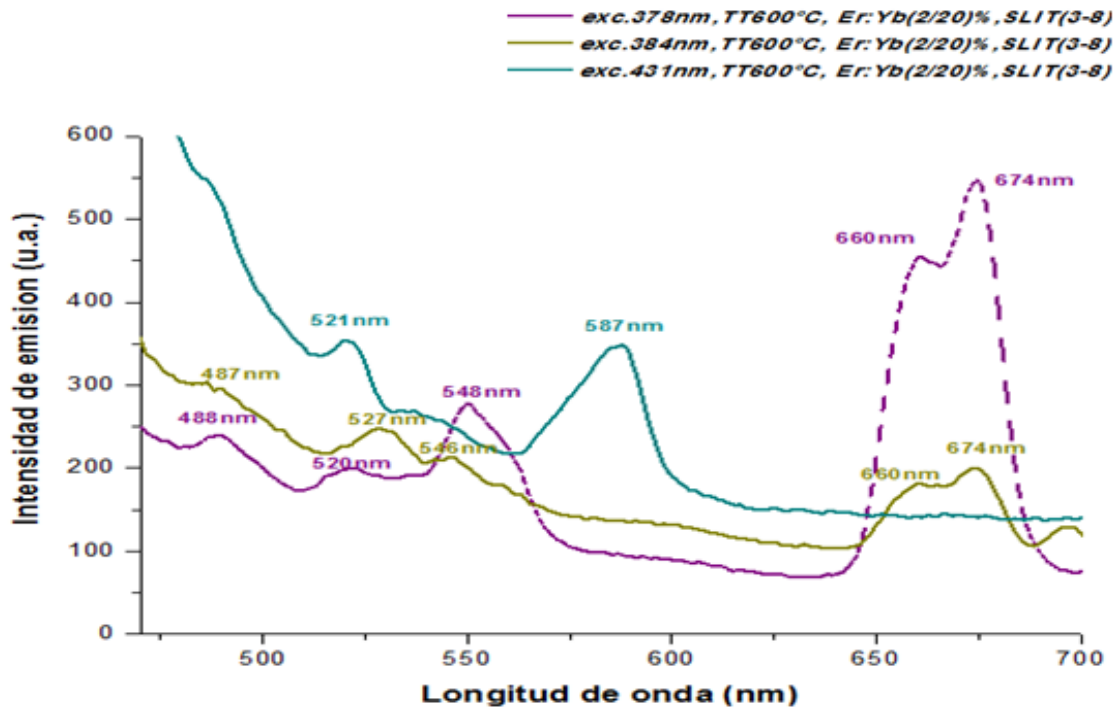


Figura 3.25 Comparación entre espectros de emisión producidos por fotoluminiscencia de nanopartículas LaF_3 dopados con 20mol% Yb^{3+} y 2%mol Er^{3+} con tratamiento térmico de 600°C. La muestra fue excitada en $\lambda_{exc} = 378\text{nm}$ (línea punteada), 384nm y 431nm

De la figura 3.25 se muestra una comparativa de las nanocristales $\text{LaF}_3 \text{ Er, Yb (2/20) \%}$ entre los espectros de emisión excitados a diferentes longitudes de onda, tomado desde el rango de 470 nm a 700 nm. En este caso particular nuestro interés radica en comparar los registros excitados en 384 nm y 431 nm con el espectro referencial.

Para el espectro con $\lambda_{exc} = 431\text{nm}$, vemos la formación de dos picos en torno a 521 nm y 587nm, así al comparar dicho registro con el espectro referencial sin tomar en cuenta la intensidad relativa de emisión, vemos que solo presentan una banda en común correspondiente a la transición ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, entonces se comprueba que estos espectros no guardan similitud en sus bandas uno respecto al otro, por tanto se infiere que la banda con longitud de excitación en 431nm no proviene de estados excitados del ion activador Er^{3+} .

Por otra parte, el registro con $\lambda_{exc} = 384\text{nm}$ nuevamente lo comparamos con el espectro referencial, así en dicho espectro se observa la formación de cinco picos centrados en torno a 487 nm, 527 nm, 546 nm, 660 nm y 674 nm, los cuales presentan una buena correspondencia con los picos dados por excitación en 378 nm. A pesar de que en la banda a 546 nm no es tan pronunciada, se aprecia claramente que se produce la transición ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Por consiguiente se infiere que la banda excitada en torno a 384 nm si pertenece a un estado excitado del activador Er^{3+} .

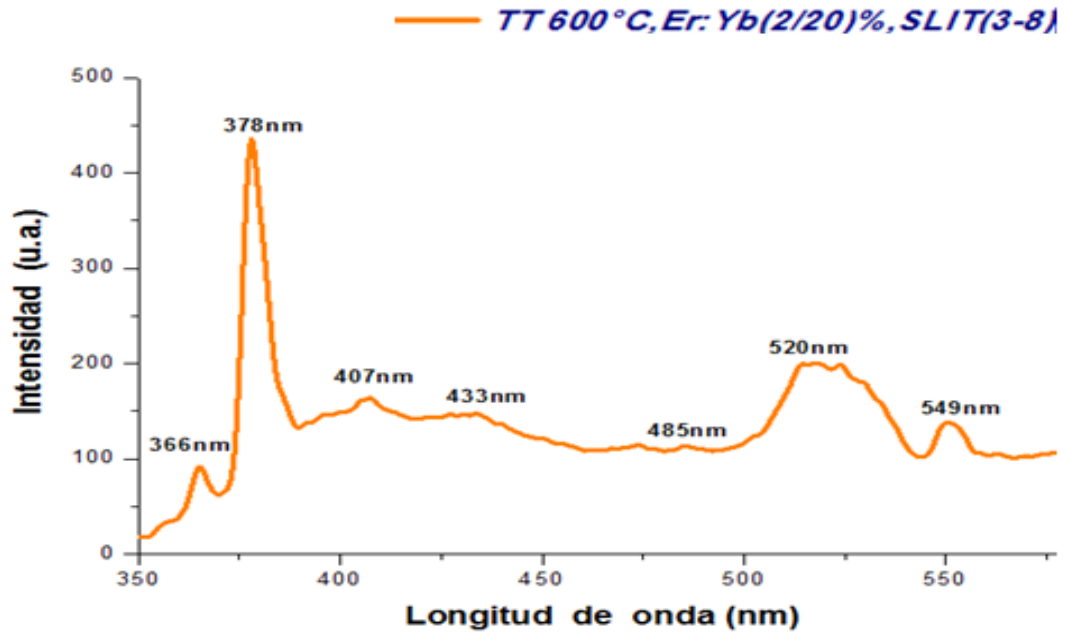


Figura 3.26 Espectro de excitación de nanopartículas LaF_3 dopados con 20mol% Yb^{3+} y 2%mol Er^{3+} con temperatura de tratamiento térmico a 600°C , correspondiente a la emisión de 660nm.

La figura 3.26, nos muestra el espectro de excitación de nanocristales de LaF_3 Yb^{3+} , Er^{3+} , determinado a una longitud de onda de emisión a 660 nm, asignada a la transición electrónica $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, además el registro se tomó en el rango de 350 nm a 575 nm. se aprecia la formación de siete picos centrados en 366 nm, 378 nm, 407nm, 433 nm, 485nm, 520 nm y 549 nm, en donde se distingue una mayor excitación principalmente en torno a los 520 nm (banda ancha) y 378 nm (banda aguda), siendo esta última el doble de intensa.

Las bandas de excitación en 366 nm y 549 nm presentan prácticamente igual intensidad, mientras las bandas en 407nm, 433 nm y 485 nm respecto a las otras bandas presentan formación de picos pequeños.

Para este caso del registro obtenido seleccionamos las bandas con longitud de onda de excitación centradas en 433 nm y 366 nm, a partir de ello se realizó espectros de emisión excitándolo a dichas longitudes de onda. Estos espectros de emisión nos permitirán comparar si se obtienen bandas similares a las del espectro de emisión referencial y comprobar si estas bandas pertenecen a los niveles excitados del Er^{3+} .

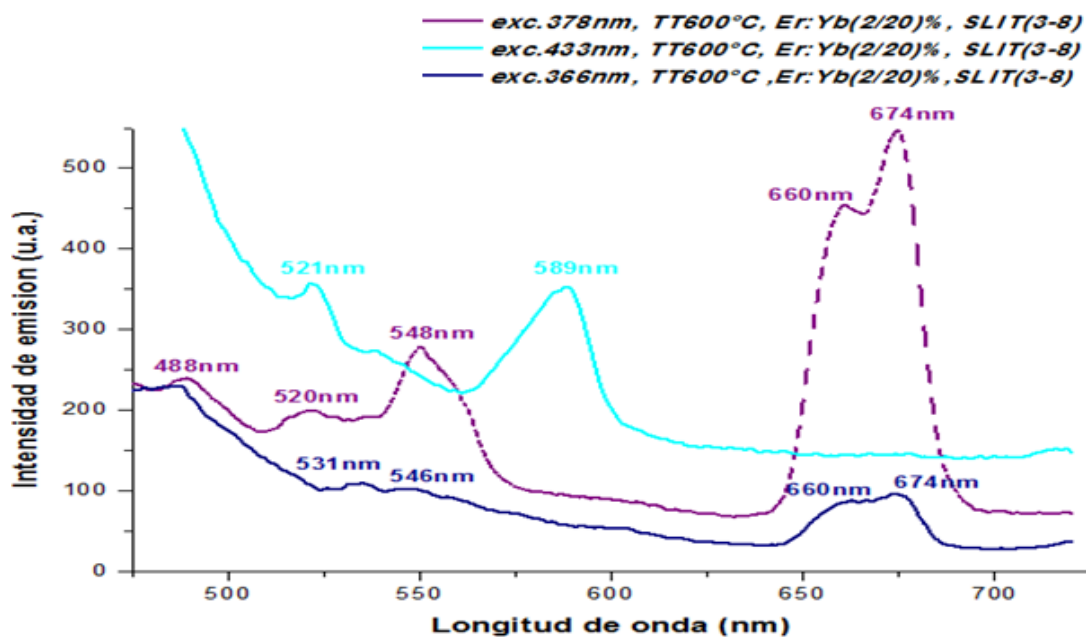


Figura 3.27 Comparación entre espectros de emisión producidos por fotoluminiscencia a diferentes excitaciones en $\lambda_{exc} = 378\text{nm}$ (línea punteada), 433nm y 366nm de nanopartículas LaF_3 dopados con $20\text{mol}\% \text{Yb}^{3+}$ y $2\text{mol}\% \text{Er}^{3+}$, con tratamiento térmico a 600°C .

En la figura 3.27, se observa los espectros de emisión excitados a diferentes longitudes de onda de los nanocristales $\text{LaF}_3 \text{Er, Yb (2/20) \%}$ tomado desde el rango de 450 nm a 700nm . Dichos espectros de emisión fueron excitados con energía de longitud de onda en 366 nm y 431 nm , esto con el fin de compararlos con los registros del espectro referencial. Del espectro de emisión con $\lambda_{exc} = 366\text{nm}$, se aprecia la formación de cinco picos centrados en torno a 488 nm , 531 nm , 546 nm , 660 nm y 674 nm , en donde existe una alta emisión en la banda de rojo visible mientras que la emisión en el grupo de bandas en el verde es mínima pero lo suficiente para distinguir las transiciones ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ del Er^{3+} , así al compararlo nuevamente con el espectro referencial presentan una buena correspondencia con la formación y número bandas dados por excitación en 378 nm , ello a pesar de que en la banda a 546 nm no es tan pronunciada pero se aprecia claramente que se produce la transición ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Entonces se deduce que la banda excitada en torno a los 366 nm si proviene del ion activador Er^{3+} concretamente del multiplete ${}^4G_{9/2}$.

Seguidamente en el espectro de emisión con $\lambda_{exc} = 433\text{nm}$, vemos la formación de dos picos en torno a 521 nm y 589 nm , al compararlo con el registro del espectro referencial figura 3.19, se observa que solo presentan una banda en común en verde asignada a la transición ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, entonces se comprueba que estos espectros no guardan similitud en sus bandas uno respecto al otro, por tanto se infiere que la banda con longitud de excitación en 433 nm no proviene de estados superiores del ion Er^{3+} .

3.2.4 Difracción de Rayos X

El equipo usado para realizar mediciones de difracción de rayos X, fue un difractómetro marca Bruker modelo *D8 Advance Eco*, con fuente de radiación de cobre Cu- ($K\alpha$) de longitud de onda 0,154nm, con goniómetro vertical de configuración θ - 2θ , con una potencia de 1KW.



Figura 3.28 Difractómetro de rayos X, BRUKER modelo *D8 Advance Eco*.

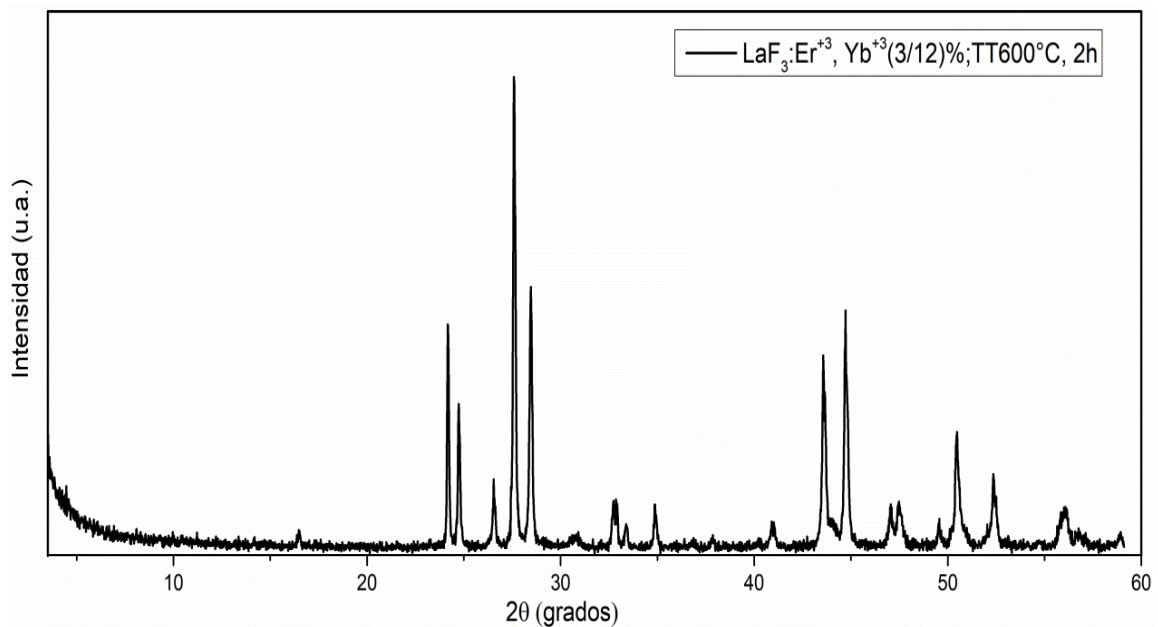


Figura 3.29 Difractograma de una muestra en polvo de nanopartículas LaF_3 dopados con 12mol% Yb^{3+} y 3%mol Er^{3+} , sintetizadas por el método wet chemistry.

En la figura 3.29, se muestra el difractograma de la muestra sintetizada LaF_3 con concentración molar de 3%mol Er y 12%mol Yb, tratadas a 600°C durante 2 horas. El espectro corresponde a una muestra con estructura cristalina.

En primer lugar se observa en el espectro de difracción la presencia de picos anchos y agudos, lo que indica una posible contribución de partículas de diferentes tamaños aunque predominan los picos anchos.

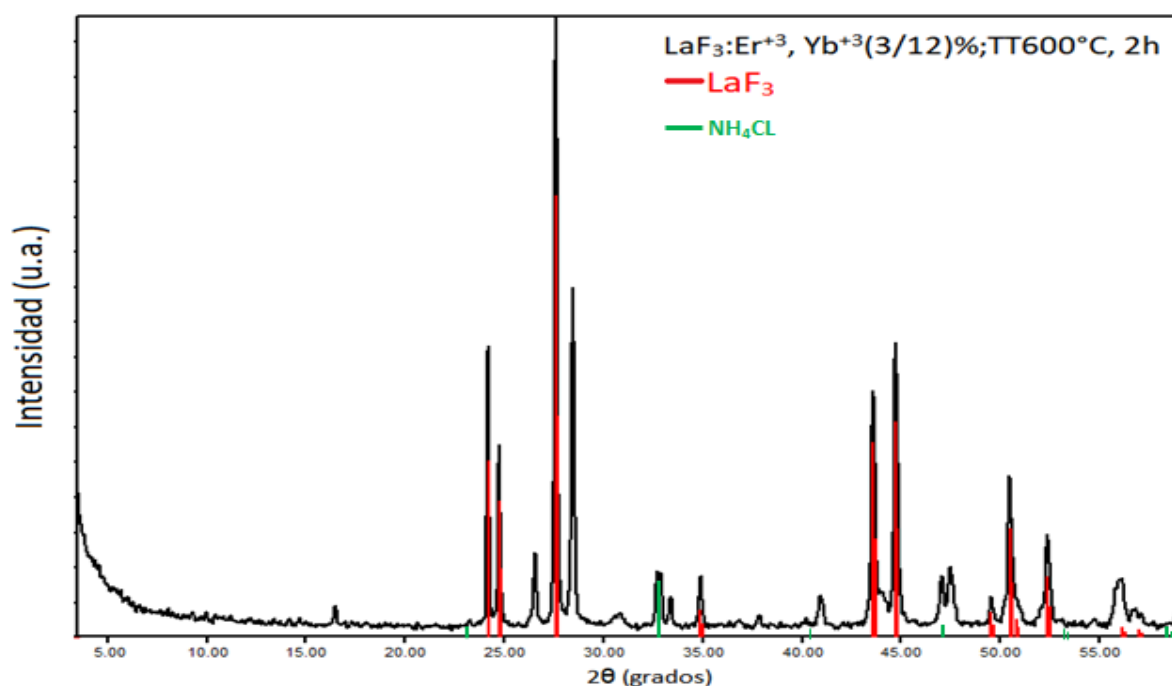


Figura 3.30 Difractograma (XRD) del $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ en polvo (línea continua negra) de rayos X y el patrón de referencia de la estructura (línea roja), picos de la fase LaF_3 , indicando los picos en 2θ de LaF_3 , así como los picos de la fase correspondiente al NH_4Cl (línea verde).

De la figura 3.30, se observa que las difracciones obtenidas experimentalmente coinciden con dos picos de difracción de la estructura de LaF_3 para determinados ángulos $2\theta_{\text{max}}$ correspondiente a dicho fluoruro, según el registro estándar de patrones de referencia *ICDD -2003* [54], indicado mediante trazas (línea roja).

Se identificaron principalmente Fluoruro de lantano LaF_3 con fase cristalina hexagonal con grupo espacial (P63/mmc) con ficha (PDF No 76-0510 [54]) y cloruro de amonio (NH_4Cl), correspondiente a la fase cristalina cúbica con grupo espacial (Pm3m) y ficha (PDF No 72-2378 [54]). Además en el difractograma, se observaron algunas otras líneas que corresponden a impurezas.

Por tanto las nanopartículas sintetizadas de $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ por el método wet chemistry seguido de tratamiento térmico se presentan acompañadas de otras impurezas. Esto podría ser debido al tiempo de tratamiento térmico. En la siguiente tabla se muestra el porcentaje de abundancia de LaF_3 presente en la muestra, obtenida a partir del análisis del difractograma.

Tabla 3.11. Cuadro del porcentaje estimado para los componentes encontrados luego del proceso de síntesis seguido para obtener $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (3/12) %mol.

Compuesto	%
Fluoruro de lantano (LaF_3)	67,7
Cloruro de amonio (NH_4Cl)	16,6
Impurezas	15,7

Además de la identificación de materiales, se determinó los parámetros estructurales, tal como el tamaño del cristalito (grano).

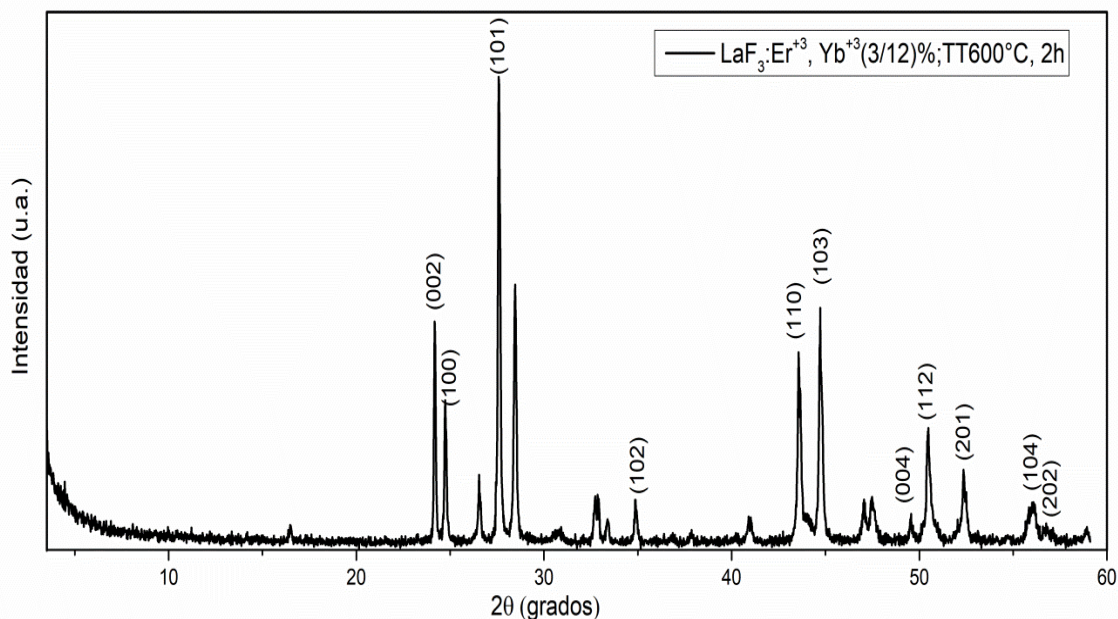


Figura 3.31 Difractograma de $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, mostrando los planos pertenecientes al LaF_3 .

En la Figura 3.31, se aprecia la indexación del difractograma de los nanocristales $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (3/12) %, tratados a 600°C . En esta figura se observa que los planos que provocan mayor intensidad en el espectro de difracción son los planos (101), (103), (002), (110) en torno de $2\theta=27.62^\circ, 24.75^\circ$ y 44.75° respectivamente, esto se muestra en la tabla 3.12.

Para la determinación del tamaño de grano seleccionamos los picos indicados en la figura 3.31. Luego se calcula el tamaño usando la fórmula de Deybe Scherrer indicada a continuación.

$$D_p = \frac{k \lambda}{B_c \cos \theta_{max}}$$

D_p : tamaño promedio del cristal, B_c : es el ancho de pico a media altura corregido, $B_c = B - b$, *Dónde*: B es el ancho de pico a media altura medido y b es el ancho de pico a media altura debido al instrumento. Sustituyendo los valores tenemos que: $\lambda=0,1540\text{nm}$; el factor de forma para el LaF_3 es $k=0.90$ [47]. Se aplica esta ecuación a los picos correspondientes con $2\theta_{m\acute{a}x}$ y de B_c para cada familia de plano del LaF_3 .

Finalmente se evalúa el promedio de los resultados obtenidos. En la siguiente tabla se indican los tamaños de partícula obtenidos, indicando el ancho medio de cada pico.

Tabla 3.12 Cuadro del tamaño promedio de las nanopartículas obtenido a partir del espectro de difracción de rayos X de nanopartículas de LaF_3 . Sintetizadas por el método wet chemistry.

Planos del LaF_3	Posición de pico 2θ (°)	B_c (°)	D_p (nm)
(002)	27.62091	0.14155	57.84
(100)	24.193	0.11379	71.46
(101)	24.75464	0.12998	62.62
(102)	34.89139	0.18505	45.03
(110)	43.6086	0.2011	42.58
(103)	44.75029	0.20202	42.56
(004)	49.57024	0.21268	41.17
(112)	50.49468	0.2501	35.15
(201)	52.38392	0.2499	35.45
(104)	56.133	0.2146	41.98
Promedio			47.59

El tamaño medio de las nanopartículas estimado a partir de los picos de difracción y usando la ecuación de Scherrer es de aproximadamente 48nm. Del análisis de la tabla 3.12, se observa que para los picos que presentan un mayor ensanchamiento se tiene un tamaño de nanopartícula de aproximadamente 35 nm; a diferencia de los picos más agudos a los cuales se les puede asociar un tamaño de partícula de 65 nm. Debemos mencionar que la fórmula de Deybe - Scherrer debe aplicarse a espectros donde se observen picos anchos. El espectro obtenido trae información de partículas de distintos tamaños y esto se puede apreciar no solo por los diferentes anchos de los picos sino también por la forma de los picos agudos, donde la base es una forma no gaussiana indicando el efecto de superposición de un pico agudo y un pico ancho. En los picos anchos que se presentan con menor intensidad se escondería el efecto de las nanopartículas de mayor tamaño.

3.2.5 Microscopia Electrónica de Transmisión

En esta parte mostramos los resultados obtenidos por microscopia electrónica de transmisión (TEM), con el fin de observar planos cristalinos, la forma y el tamaño de las nanopartículas sintetizadas. Esta técnica nos permite obtener imágenes que proporcionan una mayor comprensión de los detalles de las partículas a escala nanométrica. El equipo utilizado para el registro de imágenes fue un microscopio electrónico marca JEOL modelo E1 JEOL 2010 F-TEM del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), el cual cuenta con el software de análisis de imágenes *Gatan Digital Micrograph* y proporciona imágenes TEM tanto convencionales como de alta resolución utilizando una punta de emisión de campo. Está equipado con soportes para muestras de una sola inclinación, doble inclinación, dicho TEM fue operado con un voltaje de 300kV.



Figura 3.32 Microscopio Electrónico de transmisión de la UNAM, marca JEOL modelo E1 JEOL 2010 F-TEM

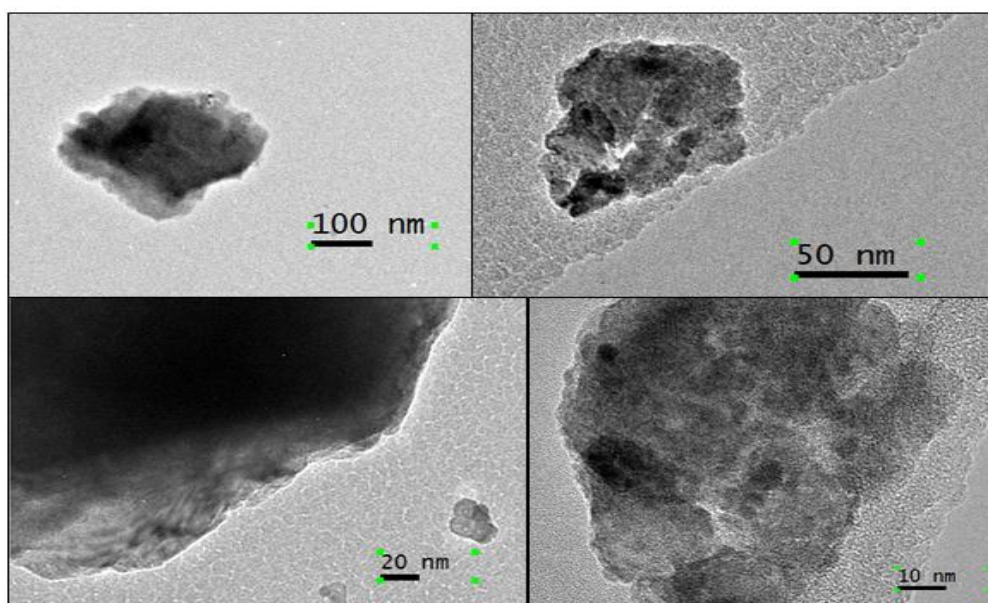


Figura 3.33 Micrografías (TEM) a diferentes aumentos, de las nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+} (20/2)\% \text{mol}$, con tratamiento térmico a 600°C .

En la figura 3.33, se muestra los resultados de las imágenes por Microfotografía TEM de nanopartículas de $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ sintetizadas por el método wet chemistry con relación molar de dopantes $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (20/2) % y tratadas a 600°C .

Al hacer un acercamiento con una unidad de medida de 100 nm, 50 nm, 20 nm y 10 nm se aprecia en cada imagen un buen contraste debido a la adecuada luminosidad del microscopio electrónico, además de comenzar a distinguir la estructura morfológica de las nanopartículas. Los resultados muestran la presencia de un material que para niveles de acercamiento bastante altos evidencian la presencia de partículas de tamaño medio de 200 nm. La figura muestra fragmentos sólidos irregulares no porosos con presencia de algunas aristas que indicarían la presencia de una estructura ordenada. Estas partículas estarían formadas por partículas más pequeñas aglomeradas entre sí, con una simetría hexagonal de aproximadamente 4 nm de arista.

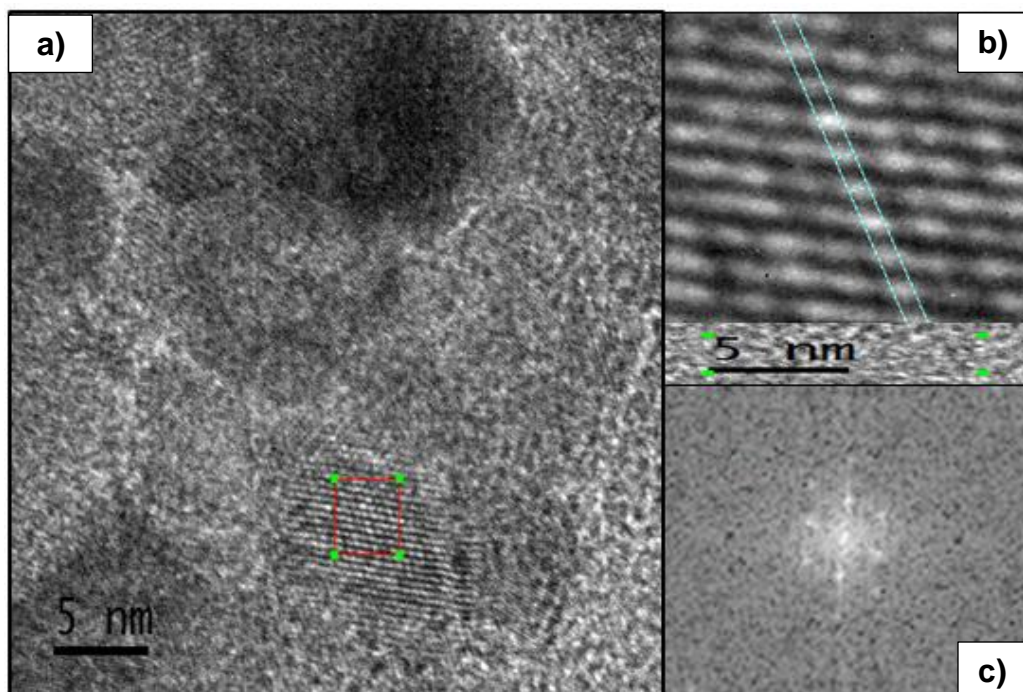


Figura 3.34 (a) Imagen (TEM) de nanopartículas de $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (20/2) %mol, con un tratamiento térmico de 600°C , la unidad de medida que aparece en la imagen es de 5nm. (b) Acercamiento de la región marcada en la figura (a). (c) FFT de la región señalada en (a).

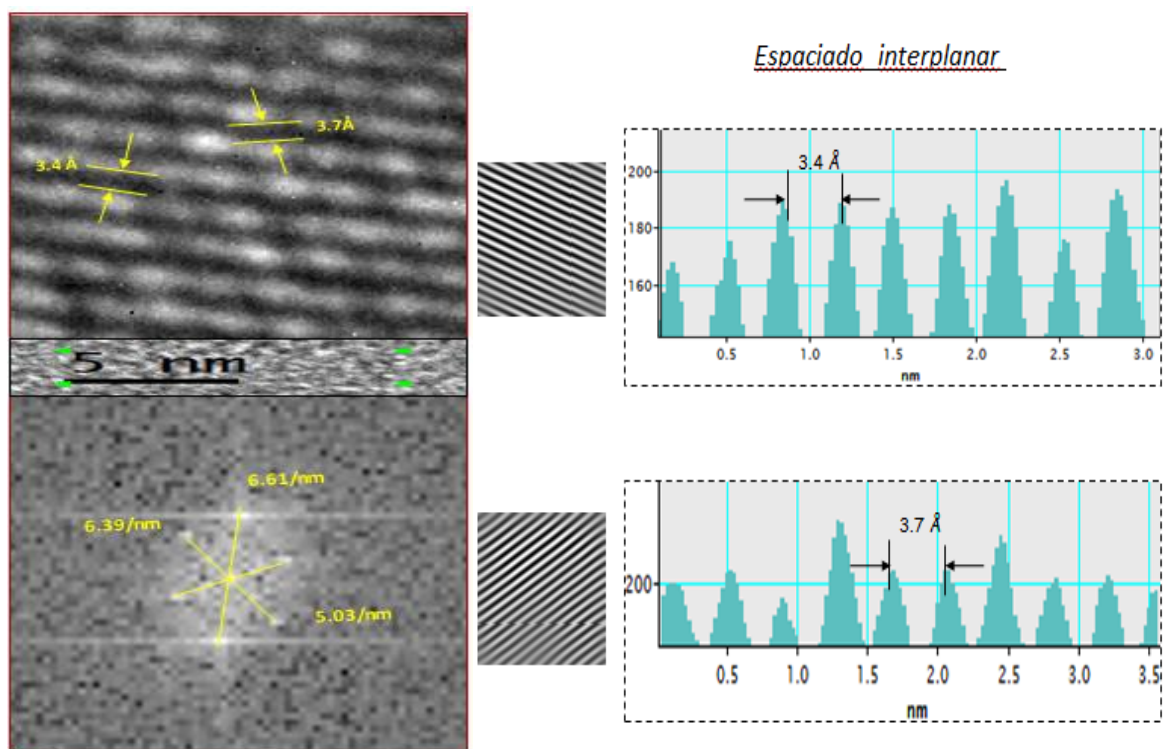


Figura 3.35 Imagen TEM, de nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+} (20/2)\% \text{mol}$, con tratamiento térmico a 600°C . Indicando los valores del espacio recíproco y distancias interplanares.

Un mayor acercamiento en la figura 3.34, nos permite observar los planos cristalinos de la muestra estudiada. En dicha región calculamos los parámetros cristalográficos dados en la figura 3.35, así la transformada de Fourier (FFT) en el área seleccionada, muestra un sistema cristalino hexagonal para el LaF_3 , donde se aprecie una adecuada cristalinidad, con espacios recíprocos de 6.39/nm, 6.61/nm y 5.03/nm, dichos espacios pertenecerían principalmente a las distancias interplanares 3,4 Å y 3,7 Å, las mismas que corresponden a las familias de planos (111) y (002) respectivamente, de acuerdo a la ficha cristalográfica ICSD 98-000-0003 [55].

Asimismo de la imagen vemos que es difícil hacer una estadística de las nanopartículas por la alta aglomeración formada, esto impide el cálculo del correspondiente tamaño de distribución de las mismas. Se sugiere que para obtener partículas dispersas es adecuado que dentro de los precursores exista un ligando de cadena larga el cual actuaría en la superficie del cristal e impedía la aglomeración. Según los resultados de DRX, el tamaño diámetro promedio de las nanopartículas es de 48 nm para 600°C , y como la imagen TEM es para la misma muestra, se estima que el tamaño de las nanopartículas se encuentran en el rango de los 50 nm a 60 nm.

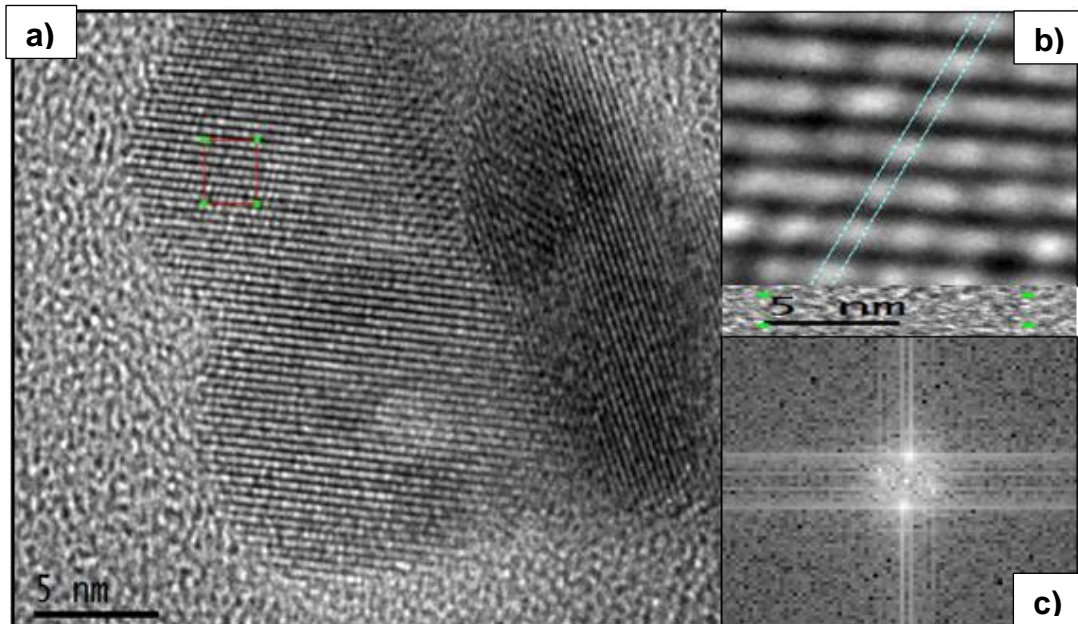


Figura 3.36 (a) Imagen (TEM) con unidad de medida a 5nm de nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+} (20/2)\% \text{mol}$, con tratamiento térmico de 600°C . (b) Acercamiento de la región marcada en la figura (a). (c) Se muestra el patrón FFT de la región señalada en (a).

En la figura 3.37, se muestra otra región de la muestra estudiada. En esta figura se muestran los espacios recíprocos con valores $8,13/\text{nm}$, $7,71/\text{nm}$ y $7,73/\text{nm}$. Asimismo también se muestran el patrón de FFT. El espaciado interplanar de $0,33\text{nm}$ corresponde al plano cristalino (111) de LaF_3 dado por la ficha cristalográfica estándar PDF y los nanocristales con espaciamiento interplanar de $0,37\text{nm}$ corresponden al plano de cristal (002) de LaF_3 .

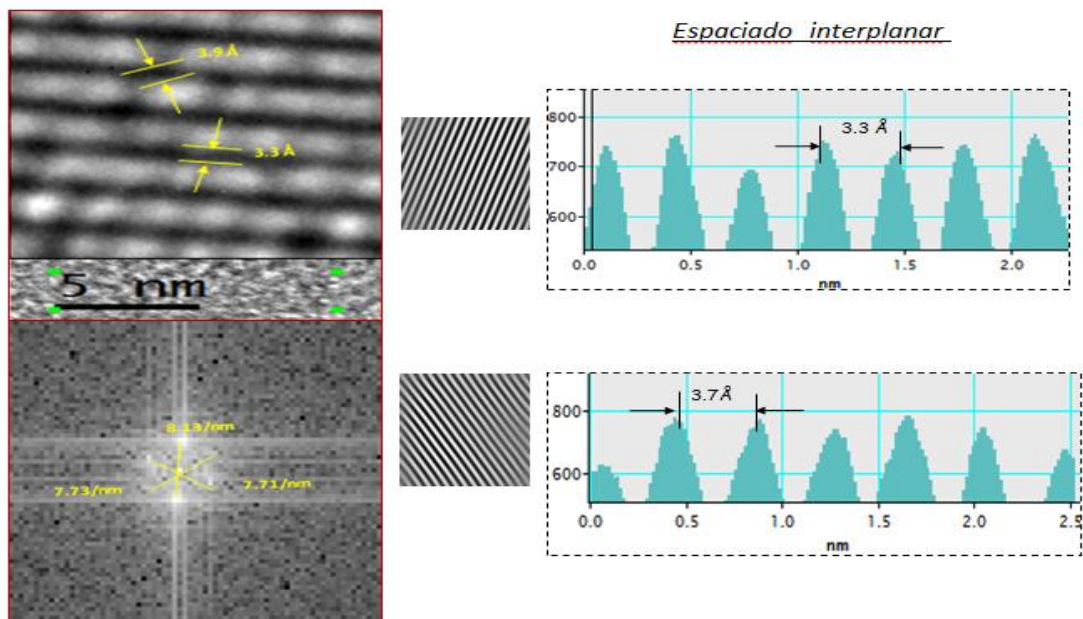


Figura 3.37 Imagen TEM, de nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+} (20/2)\% \text{mol}$, con tratamiento térmico de 600°C . Mostrando espacio recíproco y distancias interplanares para una determinada región.

A partir de estas figuras 3.36 y 3.37 se concluye que el sistema cristalino corresponde a la estructura con fase hexagonal. Esto puede corroborarse con el patrón de la transformada de Fourier (FFT). Cabe indicar que al utilizar como solvente agua DI posiblemente, se ha contribuido a la aglomeración de las nanopartículas. Posiblemente usar otro tipo de solvente, como un solvente orgánico, puede ayudar a evitar esta aglomeración.

Análisis HR-TEM de nanopartículas LaF₃ con tratamiento térmico a 200°C

Con el fin de obtener una mayor información del material estudiado se ha repetido el análisis anterior para una muestra con tratamiento térmico a 200°C. Para esto se analizaron imágenes de alta resolución con unidades de medida de 100 nm y 50 nm. Teniendo en cuenta que a diferencia del TEM, el HRTEM muestra imágenes de contraste de fase, así como la caracterización de defectos puntuales e imperfecciones de red en una escala de resolución atómica.

En la figura 3.38, se muestran imágenes HR-TEM de las nanopartículas LaF₃: Er³⁺, Yb³⁺. Estas imágenes muestran un mayor contraste, lo que permite ver la aglomeración de las nanopartículas, a pesar de ello se aprecia cierta distribución de partículas, donde en algunos casos se puede distinguir formas regulares, las cuales están señaladas para la imagen con aumento en 50 nm. A partir de esta imagen, se observa un tamaño de partícula de aproximadamente 15 nm.

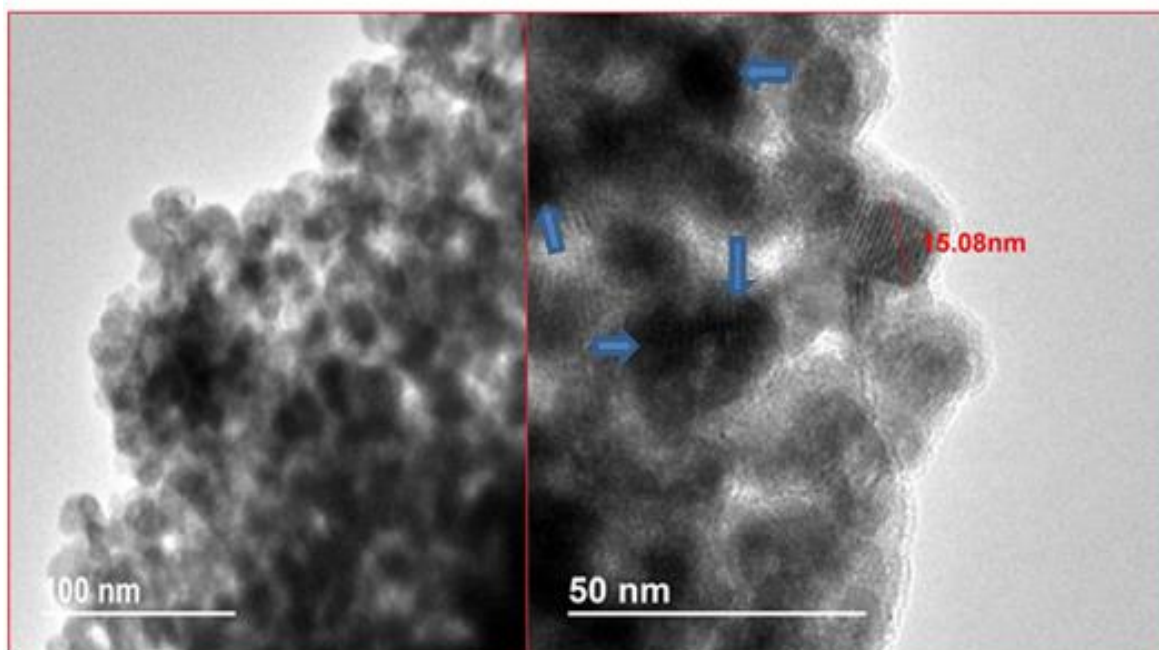


Figura 3.38 Micrografías obtenidas por HR-TEM con unidad de medida de 100nm y 50nm de las nanopartículas LaF₃: Yb³⁺, Er³⁺ (20/2) %mol, con tratamiento térmico de 200°C.

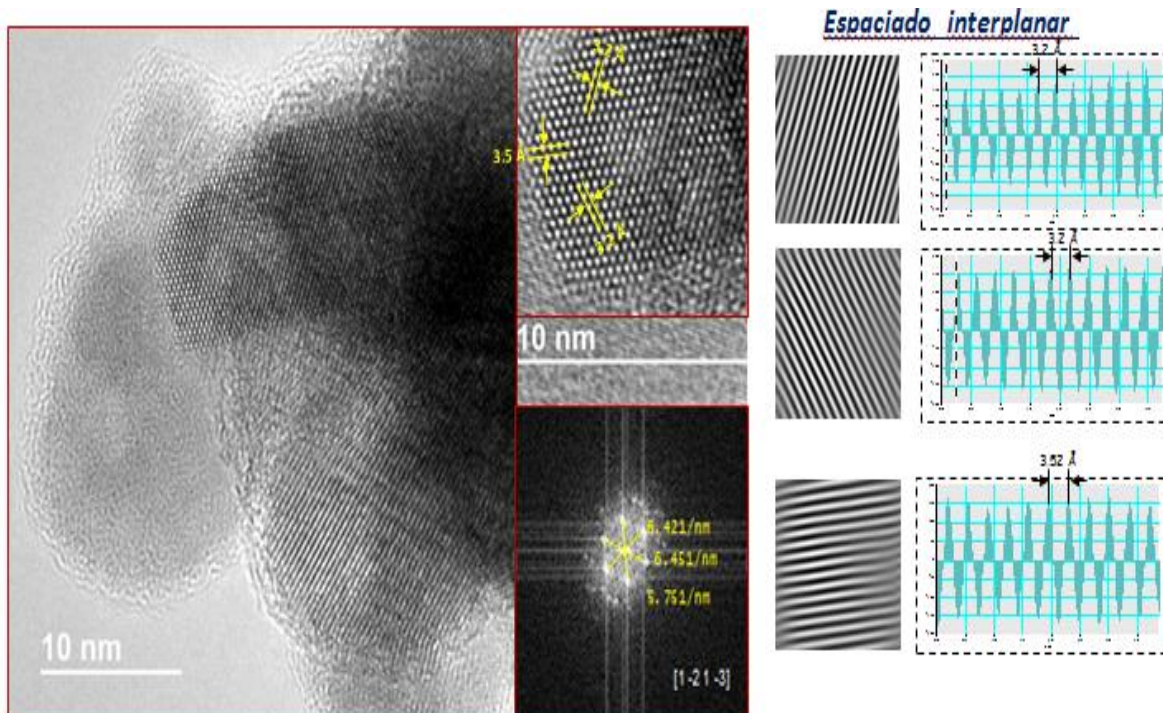


Figura 3.39 Imagen de alta resolución (HRTEM), de las nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (20/2) %mol, con tratamiento térmico a 200°C en una determinada región. Se indica el patrón FFT en un solo nanocristal.

La figura 3.39 es una imagen HR-TEM de LaF_3 , donde se pueden observar los planos cristalinos. El sistema cristalino corresponde a la estructura hexagonal, con cristalinidad bien definida la cual puede corroborarse con el patrón de la transformada de Fourier (FFT), encontrándose en el eje de zona [1,-2, 1,-3]. Se muestran algunos planos de red cristalina en donde los espacios interplanares están etiquetados en la imagen las cuales dieron distancias de 3.2 \AA y 3.5 \AA , las mismas que corresponden a las familias de planos (111) y (110) respectivamente, con espacios recíprocos de $6.421/\text{nm}$, $6.451/\text{nm}$ y $5.751/\text{nm}$; esta estructura corresponde al trifluoruro de Lantano (LaF_3) tal como se puede corroborar en la ficha cristalografía ICSD 98-000-0003 [55]. En general el dopaje de los iones trivalentes Yb, Er se encuentran dentro de la estructura del material huésped, porque el parámetro de red del LaF_3 no se ve alterado aparentemente.

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

- Hemos logrado sintetizar nanopartículas inorgánicas $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ implementando de forma efectiva un método químico relativamente práctico en el cual los iones lantánidos dopantes se han incorporado con éxito en la matriz de LaF_3 .
- Los resultados del análisis de los espectros de emisión muestran que se produce el fenómeno de upconversion con una intensidad luminiscente superior a la registrada en el huésped de NaYF_4 [56] [57]. Las bandas ópticas obtenidas pertenecen a las longitudes de onda 525nm, 546nm, 668nm y 675nm, los cuales se deben a un doble proceso fotónico. Además la eficiencia del upconversion de las nanopartículas se ve favorecida al aumentar la temperatura de tratamiento térmico.
- Se observa que existe una dependencia de la intensidad luminiscente con la relación de la concentración de dopantes en los espectros de emisión obtenidos. Los espectros de emisión por upconversion con longitud de onda de excitación de 980nm con concentración de dopantes $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ de 20% y 2% respectivamente, presentan mayor eficiencia luminiscente con respecto a la muestra con concentración $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ de 12% y 2% respectivamente. Asimismo en este proceso de emisión por upconversion, la emisión en el verde visible es la más eficiente, tal como puede observarse en los registros.
- Se ha determinado que los picos más destacables en los espectros de absorción se dan alrededor de 387nm, 521nm y 652nm. La formación de dichas bandas presentan líneas relativamente finas.
- En los diferentes registros proporcionados por los espectros de fluorescencia, la banda de emisión en el rojo visible del ion Er^{3+} manifiesta una mayor intensidad de emisión con respecto al grupo de bandas de emisión en el verde visible. Así también el aumento de concentración de iones Er^{3+} en la matriz LaF_3 , beneficio notablemente la intensidad luminiscente en las nanopartículas con concentración Er, Yb (3/12) % en comparación al de las nanopartículas Er, Yb (2/20) %.
- La información obtenida por difracción de rayos X permitió comprobar una buena correspondencia con los picos pertenecientes a la estructura LaF_3 , con un tamaño promedio de grano estimado en 48nm.
- Mediante las imágenes TEM se comprobó la existencia de nanopartículas $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con buena cristalinidad. El sistema cristalino corresponde a la estructura hexagonal. Además, conjuntamente con los resultados de DRX se infiere que el aumento en la temperatura de tratamiento térmico produjo un incremento en el tamaño de las nanopartículas, así como un mayor grado de cristalización, modificando de cierta forma las propiedades ópticas del mismo.
- En un futuro se espera poder funcionalizar las nanopartículas mediante un diseño nanoestructurado de núcleo a capa, revistiendo al $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, con el fin de dotarle de características para posibles aplicaciones en biomedicina, donde dichas nanopartículas producirían emisiones al situarlas dentro de células. Además de proporcionar un enfoque para aplicaciones en fototérmica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Yang Wei, Fengqi Lu, Xinrong Zhang, Depu Chen, *Poyol mediated synthesis of water-soluble LaF₃: Yb, Er upconversion fluorescent nanocrystals*, Materials Letters, Volume 61, Issue 6 (2006).
- [2] He Hu, Mengxiao Yu, Zhigangchen, Tao Yi. *Hydrothermal synthesis of hexagonal lanthanide -doped LaF₃ nanoplates with bright upconversion luminescence*. Nanotechnology, 19, 375702 (2008).
- [3] Navadeep Srivastava, L. U. Khan, J. M. Vargas, Carlos Ospina , J. A. Q. Coaquira , Giorgio Zoppellaro , H. F. Brito, Yasir Javed , D. K. Shukla, M. C. F. C. Felinto, Surender K. Sharma, *Efficient Multicolor Tunability of Ultrasmall Ternary doped LaF₃ Nanoparticles: Energy Conversion and Magnetic Behavior*, . Phys. Chem. Chem. Phys.,19,18660-18670 (2017).
- [4] Xiaoyong Huang, *Synthesis, Multicolour tuning, and emission enhancement of ultrasmall LaF₃: Yb³⁺/Ln³⁺ (Ln=Er, Tm, and Ho) upconversion nanoparticles* , Journal of Materials Science, Volume51, Issue 7, pp 3490 a 3499 (2015).
- [5] Min-Hua Chen, Yi-Jhen Jenh , Sheng-Kai Wu , Yo-Shen Chen , Nobutaka Hanagata and Feng-Huei Lin , *Non-invasive Photodynamic Therapy in Brain Cancer by Use of Tb³⁺-Doped LaF₃ Nanoparticles in Combination with Photosensitizer Through X-ray Irradiation: A Proof-of-Concept Study*, Nanoscale Res Lett., 12: 62, (2017).
- [6] Pedro Villanueva, Rafael valiente, *Caracterización del NaYF₄ impurificado con Yb³⁺ y Tm³⁺ y sus potenciales aplicaciones en Biomedicina*, Universidad de Cantabria, facultad de ciencias, Santander (2012).
- [7] Peng Li, Qing Peng, Yadong Li, *Dual mode luminescent colloidal spheres from monodisperse rare- earth fluoride nanocrystals*, Advanced Materials, Volume21, Issue19, Pages 1945-1948 (2009).
- [8] Huanxiang Shen, Feng Wang, Xianping Fan, *Synthesis of LaF₃: Yb³⁺, Ln³⁺ nanoparticles with improved upconversion luminescence*, Journal of Experimental Nanoscience, Volume 2, Issue 4, (2007).
- [9] W.T. Carnal, Hannah Crosswhite , H. M. Crosswhite , *Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*, Argonne National Laboratory, Department of Physics The Johns Hopkins University, United States, ANL-78-XX-95 (1977).
- [10] Alain Tressaud , Kenneth Poeppelmeier, *Photonic and electronic properties of fluoride materials*, University Bordeaux, France, Northwestern University , United States, Elsevier Inc. ,ISBN: 978-0-12-801639-8 (2016).
- [11] W. T. Carnall , G. L. Goodman , K. Rajnak , and R. S. Rana , *A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃* , J. Chem. Phys. 90, 3443 (1989).
- [12] W. M. Yen, W.C. Scott, A. L. Schawlow, *Phonon-Induced Relaxation in Excited Optical States of Trivalent Praseodymium in LaF₃* , Physical Review, Volume 136, (1964).

- [13] Masoud Majidiyan, Rooh Allah Taghavimendi, Larousse Khosravi Khorashad, Gholam Hossein Khorrani and Hadi Arabshahi , *Optical Properties of the Tysonite Phase of LaF₃ Compound in the Ground State by First Principles Calculations*, IJERA, Volume 2, Issue 5, pp 2220 a 2224 **(2012)**.
- [14] V. F. Krivorotov , *Self- Organization of Particles in the Superionic Phase of Lanthanum Trifluoride*, Technical Physics , Volume 58, , pp. 84a 92. **(2013)**.
- [15] L. A. Riseberg, H. W. Moos, *Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals*, Physical Review, Volume 174 **(1968)**.
- [16] *Propiedades das Terras raras dentro do complexos da Hidroxiquinolina*, revista PUC Rio de Janeiro, Pdf N° 0922005/CA **[199-]**.
- [17] Lilia Coronato Courrol, Laércio Gomes, tese doutoral, *Estudo quantitativo da luminescência nos cristais de Yb³⁺ e Ho³⁺ e análise da dinâmica dos processos de transferência de energia do Yb³⁺ para os íons de Tm³⁺ e Ho³⁺ nos cristais de Gd₃ Ga₅ O₁₁*, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia associada à Universidade de São Paulo **(1994)**.
- [18] J. García Solé, L.E. Bausa and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Spain, Edit. Wiley and Sons Ltd **(2005)**.
- [19] Mark Fox, *Optical Properties of Solids*, Department of Physics and Astronomy University of Sheffield, Edit. Oxford University press **(2001)**.
- [20] A. Baraldi , R. Capelletti, M. Mazzera, A. Ponzoni , G. Amoretti, N. Magnani, *Role of Er³⁺ concentration in high-resolution spectra of BaY₂F₈ single crystals* , Physical Review B, 72, 075132 **(2005)**.
- [21] M.A. Couto dos Santos, E. Antic-Fidancev, J.Y. Gesland, J.C. Krupa, M. Lemaitre-Blaise, P. Porcher , *Absorption and fluorescence of Er -doped LiYF₄ : measurements and simulation*, Journal of Alloys and Compounds , 275-277 , pp 435 a 441**(1998)**.
- [22] A. Lira-Campos, M. Mayorga-Rojas, *Luminiscencia up-convertida de iones TR³⁺*, Revista Mexicana de Física, E 57, pp114 a 118 **(2011)**.
- [23] Parthiban Ramasamy, Palanisamy Manivasakan, Jinkwon Kim, *Upconversion nanophosphors for solar cell applications*, RSC Advances, 4, 34873 **(2014)**.
- [24] Daqin Chen, Lu Liu, Ping Huang, Mingye Ding, Jiasong Zhong ,Zhenguo Ji. *Nd³⁺ sensitized Ho³⁺ single- band red upconversion luminescence in core-shell nanoarchitecture*, J. Phys. Chem. Lett. 6 (14), pp 2833 a 2840 **(2015)**.
- [25] Stefan Schietinger , Thomas Aichele , Hai-Qiao Wang , Thomas Nann, Oliver Benson. *Plasmon-Enhanced Upconversion in Single NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ Codoped Nanocrystals*, Nano Letters, 10, 134 - 138 **(2010)**.
- [26] Fan Zhang, *Photon Upconversion Nanomaterials*, Department of Chemistry Fudan, University Shanghai China, ISBN 978-3- 662-45596-8, Edit. Springer **(2015)**.

- [27] Jongnam Park, Jin Joo, Soon Gu Kwon, Youngjin Jang, and Taeghwan Hyeon. *Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 4630–4660 (2007).
- [28] Sitio Web, en.wikipedia.org/wiki/Wet_chemistry , visitado 07 octubre (2016).
- [29] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, Boston USA (1990)
- [30] Rodolfo Zanella, *Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño*, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Art. Mundo nano, volumen 1 (2012).
- [31] Byrappa K., Yoshimura M., *Handbook of Hydrothermal Technology: technology for crystal growth and materials processing*, First edition, edit. Elsevier Science Ltd (2008).
- [32] Fan Yang, Thesis of Master of Science in Mechanical Engineering, *Synthesis characterization and fluorescence performance of LaF₃: Ce³⁺ nanocrystal*, The University of New Mexico Albuquerque (2009).
- [33] Xiaoxu Zhu, Qinghong Zhang, Yaogang Li , Hongzhi Wang, *Redispersible and wáter soluble LaF₃:Ce,Tb nanocrystals via a microfluidic reactor with temperatura steps*, *Jornal of Materials Chemistry* , 18, 5060-5062 (2008).
- [34] Sitio Web, en.wikipedia.org/wiki/Photon_upconversion, visitado –18 setiembre(2016).
- [35] Dan Zhang,1,2 Daming Zhang,2 Xu Liang,3 Fei Wang,2 and Donghui Guo1, *A Study of erbium–ytterbium codoped polymer waveguide amplifier*, Wiley Periodicals, Inc., *Microwave and Optical Technology Letters*, 53 :2157–2160 (2011).
- [36] Jing Zhou, Qian Liu, Wei Feng, Yun Sun, and Fuyou Li. *Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications*, American Chemical Society, *Chem. Rev.*, 115, 395–465 (2015).
- [37] Xiaohong Chuai, Zhenyu Liu, Ye Liu, Chunfeng He, Weiping Qin. *Enhanced Near-Infrared Upconversion Luminescence of GdF₃:Yb³⁺, Tm³⁺ by Li⁺*, American Scientific Publishers, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, Volume 14, 3687–3689 (2014).
- [38] Sitio web, www.espectrometria.com/espectrometra_de_fluorescencia, visitado 28 setiembre (2017).
- [39] Cesar Avila, Clarisa Torres Bugeau, Miriam Chalon, *La Espectroscopía de fluorescencia en el análisis estructural de proteínas y de agregados amiloides*, fluorescencia Pdf 1534887501 (2011).
- [40] Zahra Monsef Khoshhesab, Theophanides Theophile, *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, Payame Noor University, Department of Chemistry Iran. Edit. In tech (2012).
- [41] Sitio Web, elespectrofotometro.com/de-reflectancia , visitado 09 setiembre (2017).
- [42] Lovell, D.J. *Integrating Sphere Performance*, Labsphere, Inc. Publication (1981).
- [43] G. Kort, W. Braun, and G. Herzog, *Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy*, *Angew. Chem. internat. Edit.* , Volume 2 , Pages 333-340 (1963).

- [44] Nikolai V. Tkachenko, *Optical Spectroscopy methods and instrumentations*, Institute of Materials Chemistry, Tampere University, Finland, EISEVIER, first edition, ISBN: 9780080461724 **(2006)**.
- [45] Sitio Web, www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/TAQ/curso0304/taq-05.pdf, visitado 21 julio **(2017)**.
- [46] Amézquita L. Fernando, *Fundamentos de la Espectroscopia Aplicada a la Instrumentación Química*, Universidad de Guanajuato, México, Cuarta edición, ISBN 978-968-864-363-1 **(2007)**.
- [47] B. D. Cullity, *Elements of x-Ray Diffraction*, Department of Metallurgical Engineering and Materials Science University of Nôtre Dame, Second edition, Addison-Wesley **(1978)**.
- [48] Azaroff Leonid V., *Elements of X - Ray Crystallography*, 1a. Edit., McGraw-Hill, Págs.1 – 3 / 181 – 197 / 254 – 256. **(1958)**.
- [49] Bharati R. Rehani, P.B. Joshi, Kirit N. Lad, Arun Pratap. *Crystallite Size estimation of elemental composite silver nano-powders using XRD principles*, Indian Pure and Appl Phys, Volume 44, pp 157- 161 **(2006)**.
- [50] SitioWeb, es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_transmisi%C3%B3n, visitado 11 octubre **(2017)**.
- [51] Reimer Ludwig, Kohl Helmut, *Transmission Electron Microscopy Physics of Image Formation*, Fifth Edition, Springer **(2008)**.
- [52] V. Sorrivas de Lozano, A. Morales, M. Yañez, *Principios y práctica de la Microscopía Electrónica*, 1ra.edición, ISBN: 978-987-43-4752-7 **(2014)**.
- [53] Zhong Lin Wang, *Characterization of Nanophase Materials*, School of Materials Science and Engineering Georgia Institute of Technology ,USA, WILEY –VCH; 1st. Edition **(2001)**.
- [54] Database, *International Centre for Diffraction Data (ICDD) a PDF2* **(2003)**.
- [55] Wright, A.F., Fuess, H. Fender, B.E.F. ,Cheetham ,A.K., *Acta crystallographic B* 24,(1968) ;38,(1982) ;32, **(1976)**.
- [56] Guang–Shun Yi, Gan-Moog Chow, *Colloidal LaF₃: Yb, Ho and LaF₃: Yb, Tm nanocrystals with multicolor upconversion fluorescence*, J. Matter. Chem., 15, 4460-4464 **(2005)**.
- [57] Ruben Puga, Elius Palacios, Marianela Velasco, José Manuel Hernández, Héctor Loro, *Síntesis de partículas α - NaYF₄: Er, Yb por el Método Solvotermal para fluorescencia por upconversion*, REVCUNI-17(1), 39-41 **(2014)**.