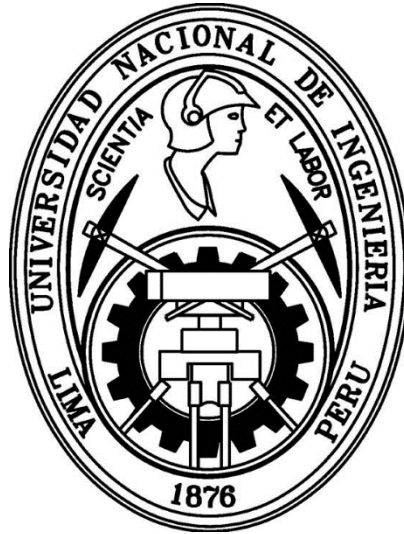


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS
“NANOPARTÍCULAS DE $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ PARA EMISIÓN
POR UPCONVERSION: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
ÓPTICA, DRX y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA”

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN FÍSICA

ELABORADO POR:

RUBEN ERNESTO MALLQUI CHINCHAY

ASESOR:

Dr. HÉCTOR RAÚL LORO RAMÍREZ

LIMA – PERÚ

2018

Dedicado a mi familia

A mis padres Joel y María, por siempre estar a mi lado y apoyarme en la carrera que elegí, pues aparte de ser mis padres los considero mis mejores amigos, a mis hermanos Magdalena, Geremias y Albert por ese cariño indiscutible y la paciencia que tienen conmigo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco muy especialmente a mi asesor, Dr. Héctor Raúl Loro Ramírez por su enorme paciencia, guía, además por el respeto sobre mis sugerencias e ideas. Gracias por la confianza ofrecida desde que ingrese a esta facultad.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) por la beca de maestría otorgada, pues me dieron la oportunidad de continuar con mi preparación académica y realizar este trabajo. Además, a CIENCIACTIVA por el financiamiento.

Un enorme agradecimiento al grupo de propiedades ópticas de defectos en sólidos del instituto de física de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) que me dieron un gran apoyo con las caracterizaciones de mi trabajo en sus laboratorios, sobre todo al Dr. José Manuel Hernández Alcántara por su amabilidad y preocupación durante mi permanencia en México, además, por sus enseñanzas durante mi estancia. Además, al Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro por las facilidades otorgadas en el laboratorio central de microscopía del IFUNAM.

A la Universidad Nacional de Ingeniería por haberme abierto sus puertas para desarrollar mis estudios académicos en especial a la Dra. Carmen Rosa Eyzaguirre Gorvenia por los consejos y la amistad brindada y a mi compañero Rubén Ciro Puga Correa por su consejo en el desarrollo de mi trabajo. A mis amigos y compañeros de la universidad, que siempre me han prestado un gran apoyo moral y humano, necesarios en los momentos difíciles de este trabajo y profesión.

Un agradecimiento especial al Sr. Víctor Quinde y Sr. José Farfán por su eficiente apoyo con los instrumentos fabricados en el Taller mecánico de la Facultad de Ciencias de la UNI.

Finalmente, estoy agradecido con mi familia, mis padres y hermanos, por el amor que siempre me brindan, su apoyo y comprensión, sin ellos no sabría qué sería de mi vida. Les estaré eternamente agradecido.

RESUMEN

Actualmente existe un gran interés por materiales luminiscentes que puedan ser usados como potenciales biomarcadores con el fin de obtener imágenes biológicas de alto contraste. Dentro de estos materiales el $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ aparece como un material de alta eficiencia en emisiones en el rango de 450 nm a 500 nm. Estas emisiones se deben al fenómeno de upconversion, el cual se produce al incidir radiación de 980 nm sobre estas nanopartículas y al producirse una transferencia de energía del ion absorbente Yb^{3+} al ion emisor Tm^{3+} .

En este trabajo se reporta la síntesis de nanopartículas de NaYF_4 dopadas con iones de tierras raras $\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ usando el método solvotermal. Estas nanopartículas se han sintetizado con éxito variando la concentración del Tm^{3+} , considerando un 0,5% ; 1% ; 1,5% y 2% de Tm^{3+} que reemplazan a iones de Y. Las nanopartículas obtenidas son del orden de 20 nm. Con el fin de estudiar la emisión de estas nanopartículas en el rango de longitudes de onda visible buscando mejorar su eficiencia en emisiones alrededor de los 480 nm se caracterizaron estas nanopartículas por espectroscopia de emisión, absorción y fluorescencia mostrando una mayor eficiencia de emisión por upconversion para concentraciones de Tm^{3+} del 1% excitando con un diodo láser de 980 nm. Asimismo se reportan los resultados obtenidos al caracterizar este material usando difracción de rayos X comprobándose la presencia de las fases α y β del NaYF_4 . La caracterización por microscopía electrónica de transmisión permite observar el carácter cristalino de las muestras las cuales se presentan aglomeradas con un tamaño promedio de 100 nm.

ABSTRACT

Currently there is a great interest in luminescent materials that can be used as potential biomarkers in order to obtain high contrast biological images. Within these materials the NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ appears as a high efficiently material in emissions in the range of 450 nm to 500 nm. These emissions are due to the upconversion phenomenon, which occurs when 980 nm radiation hits these nanoparticles and when there is an energy transfer from the absorbent Yb³⁺ ion to the Tm³⁺ emitter ion.

In this work, we report the synthesis of NaYF₄ nanoparticles doped with Yb³⁺, Tm³⁺ rare earth ions using the solvothermal method. These nanoparticles have been synthesized successfully varying the concentration of Tm³⁺, considering 0.5%; 1%; 1.5% and 2% of Tm³⁺ that replace Y ions. The obtained nanoparticles are of the order of 20 nm. In order to study the emission of these nanoparticles in the range of visible wavelengths seeking to improve their efficiency in emissions around 480 nm, these particles were characterized using emission, absorption and fluorescence spectroscopy showing a higher emission by upconversion efficiency for concentrations of 1% in Tm³⁺ excited by a 980 nm laser diode. Also, we report results obtained in the characterization of this material using X-ray diffraction, verifying the presence of the α and β phases of NaYF₄. The characterization by transmission electron microscopy allows to observe the crystalline character of the samples, which are gathered with an average size of 100 nm.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	III
RESUMEN	IV
ABSTRACT	V
ÍNDICE GENERAL	VI
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABLAS	XIV
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	4
OBJETIVOS GENERALES:	4
OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	4
CAPITULO 1: FUNDAMENTO TEÓRICO	5
1.1 LANTÁNIDOS	5
1.2 NANOPARTÍCULAS.....	10
1.3 PROCESO DE UPCONVERSION	10
1.3.1 Mecanismos de Upconversion.....	12
1.3.1.1 ESA	12
1.3.1.2 ETU:.....	13
1.3.1.3 PA:.....	14
1.3.2 Composición de UCNPs.....	15
1.3.2.1 Matriz Host del UCNPs.....	16
1.3.2.2 Iones Dopantes	18
1.3.2.2.1 Activador.....	18

1.3.2.2.2 Sensibilizador:.....	20
1.4 NaYF ₄ : Yb ³⁺ /Tm ³⁺	20
CAPITULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	24
1.5 MÉTODO DE SÍNTESIS.....	24
1.5.1 Síntesis Solvotermal	26
1.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	27
1.6.1 Espectroscopia de Absorción.....	27
1.6.2 Fluorescencia por luz visible	28
1.6.3 Difracción de Rayos X (DRX)	30
1.6.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	31
CAPITULO 3: RESULTADOS EXPERIMENTALES	33
1.7 SÍNTESIS Y TRATAMIENTO TÉRMICO DE LA NANOPARTÍCULA NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺ . 33	
1.7.1 Preparación de los materiales	35
1.7.2 Proceso de Síntesis y Tratamiento Térmico de NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺ (79% Y; 20% Yb; 1% Tm)	38
1.7.2.1 Síntesis Nanopartícula NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺ :	38
1.7.2.2 Tratamiento Térmico de la Nanopartícula NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺ :.....	44
1.7.2.3 Luminiscencia de las muestras sintetizadas.	49
1.7.2.4 Conclusiones	52
1.8 CARACTERIZACIÓN DE LA NANOPARTÍCULA NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺	53
1.8.1 Espectroscopia de Emisión por Upconversion	53
1.8.1.1 Equipo Experimental.....	53
1.8.1.2 Procedimiento.....	53
1.8.1.3 Resultados Obtenidos.....	56

1.8.1.4 Conclusiones	62
1.8.2 Espectroscopia de absorción.....	62
1.8.2.1 Equipo Experimental.....	62
1.8.2.2 Procedimiento.....	63
1.8.2.3 Resultados Obtenidos.....	63
1.8.2.4 Conclusiones	70
1.8.3 Espectroscopia de fluorescencia.....	71
1.8.3.1 Equipo Experimental.....	71
1.8.3.2 Procedimiento.....	71
1.8.3.3 Resultados Obtenidos.....	72
1.8.3.4 Conclusiones	76
1.8.4 Difracción de Rayos X (DRX)	76
1.8.4.1 Equipo Experimental.....	76
1.8.4.2 Procedimiento.....	77
1.8.4.3 Resultados Obtenidos.....	77
1.8.4.4 Conclusiones	81
1.8.5 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).....	81
1.8.5.1 Equipo Experimental.....	81
1.8.5.2 Procedimiento.....	82
1.8.5.3 Resultados Obtenidos.....	82
1.8.5.4 Conclusiones	84
CONCLUSIONES	85
BIBLIOGRAFÍA	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Posición de los elementos de las tierras raras en la tabla periódica y su configuración electrónica de los iones [14].	5
Figura 1.2: Diagrama de Dieke para las transiciones de iones lantánidos Ln^{3+} [8].	9
Figura 1.3: Esquema del proceso del upconversion para la matriz NaYF_4 con sus iones dopantes Yb^{3+} , Tm^{3+} .	11
Figura 1.4: Representación esquemática del proceso de upconversion en UCNPs [10].	11
Figura 1.5: Esquema de la absorción del estado excitado. Se observa que en este proceso la absorción de fotones y la emisión ocurren en la misma zona.	12
Figura 1.6: Esquema del proceso del upconversion por transferencia de energía entre dos iones, uno el sensibilizador, el otro el activador.	14
Figura 1.7: Esquema del proceso avalancha de fotones. Se observa que en este proceso es el ion activador es el que transfiere energía al ion sensibilizador.	15
Figura 1.8: Esquema que ilustra la estructura y componentes de UCNPs con emisiones en rojo, verde y azul luego ser excitadas con una longitud de onda de 980 nm [25].	16
Figura 1.9: Esquema que ilustra las componentes de nanopartículas para Upconversion.	18
Figura 1.10: Estructura cristalina de NaYF_4 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ en fase cúbica, fase hexagonal y los átomos que las forman.	21
Figura 1.11: Diagrama de niveles de energía del ion Yb^{3+} y el ion Tm^{3+} indicando los tres mecánicos posibles de un proceso de UC por ETU [41].	23
Figura 2.1: Esquema de los procesos de síntesis de nanopartículas “Top- Down y Bottom-up”.	24
Figura 2.2: proceso de la síntesis solvotermal.	26
Figura 2.3: Representación gráfica de la absorción de una muestra.	27
Figura 2.4: Representación gráfica de la reflexión de una muestra.	28
Figura 2.5: Espectro de reflexión y absorción.	28
Figura 2.6: Representación esquemática del proceso de fluorescencia [54].	29

Figura 2.7: Niveles de energía para un espectro excitación y un espectro de emisión.	30
Figura 2.8: Difracción del rayo incidente en los planos de la red cristalina [43].....	31
Figura 2.9: Partes de microscopio electrónico de transmisión [58].	32
Figura 3.1: Esquema del proceso seguido en la síntesis y el tratamiento térmico de la nanopartícula NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺	33
Figura 3.2: (a) Depósito de teflón usado en el proceso de síntesis; (b) Cámara autoclave donde se coloca el envase de teflón.....	34
Figura 3.3: Equipos para la síntesis de nanopartículas (a) Horno para el proceso solvotermal y tratamiento térmico con un controlador marca Eurotherm modelo 2408f; (b) Equipo Centrifugadora PLC – 012E.	35
Figura 3.4: Compuestos químicos utilizado en el proceso de síntesis de NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺	36
Figura 3.5: Rampa de calentamiento, eliminación de las moléculas de agua.	41
Figura 3.6: Preparación de la mezcla y síntesis: (1) Pesado de muestra, (2) y (3) Mezclado de la muestra; (4) y (5) Verter la muestra en teflón; (6) Sellado de la muestra en autoclave y (7) Calentamiento de muestra con Temperatura menor a 230°C	42
Figura 3.7: Lavado y secado de la muestra: (1 y 2) Producto final luego de la etapa en el horno; (3) Muestra vertida en los tubos de centrifuga; (4 y 5) Proceso de centrifugado; (6 - 10) Precipitación de la muestra por el lavado y centrifugado; (11) Muestra en crisol; (12) Muestra en proceso de secado.	44
Figura 3.8: Figura donde se observa: (1) y (2) Muestras secadas; (3) Muestra en el horno; (4) y (5) Muestra luego de salir del horno; (6) Muestra emitiendo luminiscencia luego de ser excitada con el láser 980 nm.....	45
Figura 3.9: Rampa de calentamiento del tratamiento térmico a dos horas a una temperatura de 400°C.	46
Figura 3.10: Rampa de calentamiento del tratamiento térmico a 3hrs con una temperatura de 400°C.....	47
Figura 3.11: Las 2 primeras síntesis, analizando la presencia de luminiscencia.	51

Figura 3.12: Imágenes luego de incidir el diodo láser 980 nm a las muestras con distintas concentraciones molares con un tratamiento térmico de dos horas y tres horas a 400°C...	52
Figura 3.13: Empastillado de la muestra: (a) Peso de muestra a empastillar; (b) y (c) Muestras vertidas y cerrada en un empastillador, (d) Partes del empastillador.	54
Figura 3.14: Diodo láser de 980 nm, Espectrómetro, posicionamiento vertical de las muestras y sistema óptico usado para la espectroscopía de emisión.....	54
Figura 3.15: Imagen del espectrofotómetro de excitado por una láser de $\lambda = 980$ nm.	55
Figura 3.16: Diagrama de niveles de energía del NaYF ₄ : Yb ³⁺ /Tm ³⁺ , energía de transferencia y proceso de relajación en el proceso de upconversion.	56
Figura 3.17: Espectro de emisión por upconversion de las 4 síntesis con concentraciones distintas para el Tm (0,5%; 1%; 1,5% y 2%), dos horas de tratamiento térmico a una temperatura de 400°C.....	57
Figura 3.18: Diagrama de espectro de la síntesis y su correspondiente a la mayor concentración de 1% Tm con dos horas y temperatura a 400°C.....	58
Figura 3.19: Diagrama de espectro del upconversion de las 4 síntesis con concentraciones distintas para el Tm (0,5%: 1%: 1,5% y 2%), con tres horas y la misma temperatura a 400°C.....	59
Figura 3.20: Diagrama de espectro del upconversion de la síntesis y su correspondiente a la mayor concentración de 1% Tm con 3 horas y temperatura a 400°C.	60
Figura 3.21: Emisiones de NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺ con distinto tratamiento térmico para una longitud de onda de excitación de 980nm para concentraciones de Tm de (a) 0,5%; (b) 1%; (c) 1,5% y (d) 2%.	61
Figura 3.22: Espectrofotómetro UV/VIS/NIR Cary 5 000. (1) Vista frontal de equipo Cary 5 000; (2) Parte del sistema donde se recopilan los datos de las muestras.....	62
Figura 3.23: Proceso seguido para obtener el espectro de absorción (en u.a.) de las muestras estudiadas. (1) Instrumento para empastillar; (2) Sistema para obtener espectro; (3) Calibración del Cary 5 000; (4) Instrumento para colocar las muestras empastillado; (5) Espectros de las muestras tratadas.....	63

Figura 3.24: Diagrama de niveles de energía del NaYF ₄ : Yb ³⁺ /Tm ³⁺ donde se muestran las transiciones responsables de las bandas que aparecen en los espectros de absorción registrados.....	64
Figura 3.25: Comparación de los espectros de absorción de muestras de NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺ con concentración molar de 0,5%; 1%; 1,5%; 2% en Tm en el rango de 250 nm a 850 nm. Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 400°C por dos horas.....	65
Figura 3.26: Comparación de los espectros de absorción de muestras de NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺ con concentración molar de 0,5%; 1%; 1,5%; 2% en Tm en el rango de 250 nm a 850 nm. Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 400°C por tres horas.....	66
Figura 3.27: Comparación de los espectros de absorción para el rango entre 250 nm y 850 nm de las muestras de NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺ con tratamiento térmico a 400°C por dos y tres horas pero igual concentración molar en Tm de (a) 0,5%; b) 1%; c) 1,5% y d) 2%	67
Figura 3.28: Comparación de los espectros de absorción de muestras de NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺ con concentración molar de 0,5%; 1%; 1,5%; 2% en Tm en el rango de 850 nm a 1350 nm. Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 400°C por dos horas.....	68
Figura 3.29: Comparación de los espectros de absorción de muestras de NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺ con concentración molar de 0.5%; 1%; 1.5%; 2% en Tm en el rango de 850 nm a 1350 nm. Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 400°C por tres horas.....	69
Figura 3.30: Comparación de los espectros de absorción para el rango entre 900 nm y 1300 nm de las muestras de NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺ con tratamiento térmico a 400°C por dos y tres horas pero con igual concentración molar en Tm de (a) 0,5%; b) 1%; c) 1,5%; d)2%.....	70
Figura 3.31: Equipo Perkin Elmer LS50B: (a) Vista frontal del equipo; (b) Vista de una parte del equipo donde se posicionan las muestras.	71
Figura 3.32: Proceso seguido para la obtención del espectro de fluorescencia: (1) Vista del equipo; (2) y (3) Control de los parámetros del equipo; (4) Muestra emitiendo radiación; (5) Espectro obtenido.	72
Figura 3.33: Niveles de energía del NaYF ₄ : Yb ³⁺ /Tm ³⁺ usados en el espectro de emisión mostrado en la figura 3.34.	73
Figura 3.34: Espectro de emisión de fluorescencia a excitación $\lambda = 356$ nm constante a las cuatro concentraciones de Tulio para tratamiento térmico de 400°C con dos horas.....	73

Figura 3.35: Espectro de excitación del NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺ con longitud de onda de emisión $\lambda = 453$ nm para las 4 concentraciones de Tm para el primer tratamiento térmico.....	74
Figura 3.36: Espectro de emisión del NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺ con longitud de onda de excitación $\lambda = 356$ nm para las 4 concentraciones de Tm con un tratamiento térmico de tres horas a 400°C.	75
Figura 3.37: Espectro de excitación del NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺ con longitud de onda de emisión $\lambda = 453$ nm para las 4 concentraciones de Tm con un tratamiento térmico de tres horas a 400°C.	75
Figura 3.38: Difractómetro de rayos X marca Bruker modelo 8D Advance: (a) Vista frontal del equipo; (b) Sistema del equipo donde se coloca e irradia las muestras.	76
Figura 3.39: Proceso para la obtención de los espectros de difracción de rayos X del NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Tm ³⁺ : (1) Muestra molida; (2) Muestra siendo colocada en portamuestra (3) y (4) Colocación y ajuste en el equipo; (5) Resultado del DRX.	77
Figura 3.40: Patrones de DRX, JCPDS: 77-2042 y JCPDS: 28-1192 de la matriz NaYF ₄ de la fase α y β [34, 35].	78
Figura 3.41: Espectros de difracción de rayos X de la nanopartícula NaYF ₄ : Yb/Tm y patrones de difracción. (a) Patrón difracción α -NaYF ₄ [34]; (b) 2 % Tm; (c) 1,5% Tm; (d) 1% Tm; (e) 0,5% Tm; (f) Patrón difracción β -NaYF ₄ [35].	79
Figura 3.42: Comparación de espectros de difracción de rayos X de la nanopartícula NaYF ₄ : Yb/Tm (20/1 % mol) con tratamientos térmicos de dos horas (azul) y tres horas (morado).	80
Figura 3.43: Espectro de difracción de rayos X y sus planos cristalinos para sus patrones de difracción.	81
Figura 3.44: Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 2010 FE-TEM: (a) y (b) Vista a distintas posiciones del equipo.	82
Figura 3.45: Imágenes TEM a una 1% concentración del Tm.	83
Figura 3.46: Imágenes TEM de la muestra con una concentración del 1% en Tm a distintas escalas.	83
Figura 3.47: Imagen TEM con escala de 5 nm, medida de su patrón de difracción y su índice de Miller.	84

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1: Cuadro de número atómico y configuración electrónica de los Lantánidos.	6
Tabla 1.2: Cuadro de la configuración electrónica y los términos espectroscópicos del estado fundamental de los lantánidos trivalentes (Ln^{3+}).....	8
Tabla 1.3: Rutas químicas de síntesis de nanopartículas cristalinas con luminiscencia por upconversion [19]......	17
Tabla 1.4: Cuadro con las longitudes de onda de emisión por UC de iones activadores lantánidos en diferentes matrices cristalinas [25]......	19
Tabla 2.1: Ventajas y desventajas principales de algunas síntesis de UCNPs [31].	25
Tabla 3.1: Datos obtenidos a partir de la relación estequiométrica para el peso molecular, cantidad de moles y masa molecular.	37
Tabla 3.2: Relación de porcentaje con respecto a su cantidad de mol.	37
Tabla 3.3: Variación de concentración molar del ion Ytrio con el ion dopante Tulio usados en el proceso de síntesis.....	38
Tabla 3.4: Pesos en el vaso 1 de los componentes químicos utilizados y registrados en la balanza.	40
Tabla 3.5: Peso real de NH_4F a 7,2 mmol.	40
Tabla 3.6: Secuencia de la rampa de calentamiento.....	41
Tabla 3.7: Secuencia de la rampa del Tratamiento Térmico a dos horas.	46
Tabla 3.8: Secuencia de la rampa del Tratamiento Térmico a tres horas.	47
Tabla 3.9: Pesos de los compuestos químicos utilizados y registrados en la balanza.....	48
Tabla 3.10: Pesos de los compuestos químicos utilizados y registrados en la balanza.....	48
Tabla 3.11: Pesos de los compuestos químicos utilizados y registrados en la balanza.....	48
Tabla 3.12: Masa de las muestras que serán llevadas al tratamiento térmico.	49
Tabla 3.13: Relación de materiales utilizados en la síntesis de nanopartículas $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$	3-50
Tabla 3.14: Masa de las muestras a empastillar.	54
Tabla 3.15: Longitudes de onda con mayor intensidad.....	57
Tabla 3.16: Longitudes de onda con mayor intensidad.....	59

INTRODUCCIÓN

En el estudio de materiales luminiscentes para potenciales aplicaciones en biomedicina se han presentado una serie de materiales capaces de emitir luz y que puedan ser usados como biomarcadores.

Dentro de los materiales que se han presentado como biomarcadores están los colorantes orgánicos, las nanopartículas metálicas, los quantum dots (QDs), y en los últimos años las nanopartículas inorgánicas dopadas con iones de tierras raras.

Los quantum dots están formados por iones de metales pesados tóxicos (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) [1, 2], lo que convierte a la citotoxicidad de estos materiales un tema serio. Asimismo el tema de la toxicidad al usar colorantes orgánicos resulta en un problema importante.

Las nanopartículas metálicas son otra alternativa para usarse como biomarcadores, sin embargo no están libres del problema de la citotoxicidad y se está a la búsqueda de inhibir estos efectos [3].

Con respecto a las nanopartículas inorgánicas emisoras de luz por upconversion, existen estudios relacionados con los efectos citotóxicos de nanopartículas para upconversion con NaYF_4 [4] cubiertas con silicio con una concentración de 1 mg/mL donde se encontró una baja toxicidad en células humanas con respecto a un grupo de control. Estudios adicionales [5] hechos en ratones confirman este hecho.

En la actualidad existe un fuerte interés en encontrar las mejores nanopartículas inorgánicas dopadas con iones de tierras raras fluorescentes, buscando las mejores condiciones de síntesis para una eficiente luminiscencia. Estas nanopartículas han tenido un renovado interés por sus propiedades espectroscópicas que presentan, particularmente en las aplicaciones que generan tales como ópticas, detección, medicina, láseres de alta potencia, celdas solares, entre otros [6].

Uno de los materiales que aparece con bastante frecuencia en la literatura científica es el NaYF₄ dopada con iones tierras raras, el cual está formada por una matriz cristalina NaYF₄ es muy conocida por su eficiencia con los procesos de upconversion (UC), debido a su baja energía de fonones (<400 cm⁻¹), su baja tasa de desintegración no radiativa [7].

Esta matriz cristalina NaYF₄ muestra dos formas polimórficas (fase α-NaYF₄, cubica, y fase β-NaYF₄, hexagonal) las cuales se generan dependiendo del método y condiciones de la síntesis. Diversos artículos científicos indican que la fase β-NaYF₄ es una de las más eficientes por alto rendimiento en la fluorescencia [8, 9]. La búsqueda de este material sintetizándolo de manera eficiente por diversos métodos es una tarea permanente y es hacia donde está enfocado este trabajo.

Diversos métodos de sintetización fueron hasta el momento desarrollados para la matriz NaYF₄, tales como coprecipitación, sol-gel, solvotermal, oxidación. La cual sobresale el método solvotermal por su capacidad de crear fases altamente cristalinas a temperaturas bajas y no generar subproductos tóxicos [10, 11].

Es por eso que este trabajo se estudia la formación de las nanopartículas NaYF₄ con iones dopantes Yb³⁺ y Tm³⁺ con el fin de localizar la luminiscencia en azul del Tm mediante el proceso del upconversion. Luego variar algunos parámetros, concentración y tiempo, con la finalidad de encontrar la mejor eficiencia en su luminiscencia como también la forma y el tamaño de la nanopartícula, para realizar futuras aplicaciones biomédicas.

Por lo tanto este trabajo se divide en un capítulo introductorio, un capítulo de objetivos, tres capítulos de desarrollo y un último capítulo de conclusiones teniendo lo siguiente:

En el **capítulo 1**: Se muestran los conceptos generales de las nanopartículas y la relación con las tierras raras. También, el proceso del upconversion, como el caso de su mecanismo y su formación de su composición, además describimos a detalle a la nanopartícula NaYF₄: Yb³⁺; Tm³⁺. Por último mencionamos conceptos generales a la síntesis que se desarrollara para la formación la nanopartículas y técnicas de caracterización que serán el proceso de analizar a las nanopartículas formadas tanto en su luminiscencia, eficiencia, forma y tamaño.

En el **capítulo 2:** Se describe la formación de la nanopartícula $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}; \text{Tm}^{3+}$, se utiliza el proceso de sintetización por el método solvotermal, detallando como se llevó a cabo esta sintetización y se variaron concentraciones molares al 0,5%; 1%; 1,5%; 2% en Tm. Luego se realizó dos tratamientos térmicos a cada una de las nanopartículas formadas. Por último se realizó un análisis de la luminiscencia generada por las nanopartículas utilizando un diodo láser de 980 nm.

En el **capítulo 3:** Se realiza el proceso de análisis de las nanopartículas formadas, realizando distintas caracterizaciones para conocer la luminiscencia, eficiencia, forma y tamaño de las nanopartículas, como son los espectros de emisión por upconversion, los espectros de absorción y los espectros de fluorescencia, los espectros de difracción de rayos X y por último la microscopía electrónica de transmisión.

En el **capítulo 4:** Este último capítulo se presentan las conclusiones de esta tesis.

OBJETIVOS

Objetivos Generales:

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de NaYF₄ dopándolas con iones Yb³⁺ y Tm³⁺, obtenidas por el método solvotermal y estudiar su eficiencia al modificar algunas de las variables en su síntesis para posteriores aplicaciones ópticas luminiscentes.

Objetivos Específicos:

- Optimizar las concentraciones molares (0,5%; 1%; 1,5%; 2%) del ion dopante Tm³⁺. para obtener la mayor intensidad de luz luminiscente por upconversion de nanopartículas de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ excitándolas con una longitud de onda de 980 nm.
- Estudiar la luminiscencia de nanopartículas de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ al cambiar el tiempo de su tratamiento térmico de dos a tres horas a 400°C.
- Caracterizar y estudiar las propiedades físicas de las nanopartículas de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ usando espectroscopía de emisión usando un diodo láser infrarrojo de 980 nm, espectros de fluorescencia, espectroscopía de absorción, difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

CAPÍTULO 1: FUNDAMENTO TEÓRICO

En este capítulo describiremos las características del NaYF_4 y de los iones de tierras raras, en particular el Tulio (Tm) e Yterbio (Yb), así como una revisión de los conceptos relacionados con nanopartículas y el fenómeno de upconversion.

1.1 Lantánidos

Los lantánidos son un grupo especial de 15 elementos químicos ubicados en los bloques d y f de la tabla periódica, comprenden desde el lantano (La) hasta el lutecio (Lu) y junto al escandio (Sc) y el ytrio (Y) (figura 1.1), son conocidos como tierras raras o los elementos de transición interna (pues se encuentran ubicados entre los bloques S y Q) [12]. Bohr define que los átomos del Lantano al Lutecio tienen configuraciones electrónicas de $4f^n 5d^1 6s^2$ en su estado fundamental, siendo n de cero a catorce, mientras los orbitales s y p se contraen, los orbitales d y p se expanden. Los lantánidos comparten con el Xenón [Xe], su configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$, colocando sus demás electrones de valencia tal y como lo definió Bohr y esto lo podemos ver detalladamente en la tabla 1.1 [13].

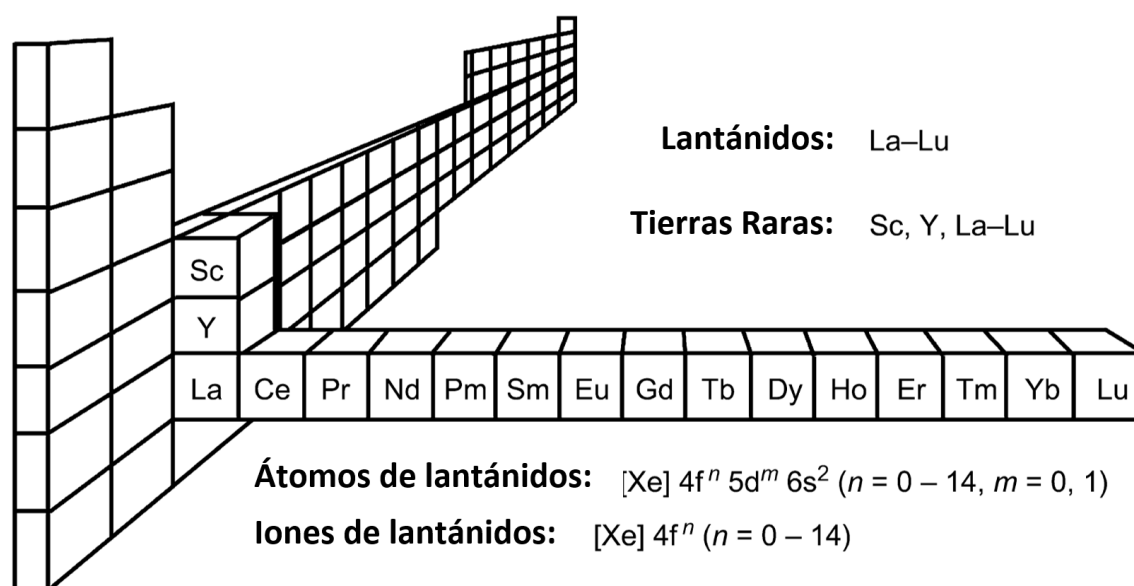


Figura 1.1: Posición de los elementos de las tierras raras en la tabla periódica y su configuración electrónica de los iones [14].

Tabla 1.1: Cuadro de número atómico y configuración electrónica de los Lantánidos.

Nombre	Símbolo	Número Atómico (Z)	Configuración del estado fundamental
Lantano	La	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²
Cerio	Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Praseodimio	Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²
Neodimio	Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²
Prometio	Pm	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²
Samarario	Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
Europio	Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
Gadolinio	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Terbio	Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²
Disprosio	Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
Holmio	Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²
Erbio	Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²
Tulio	Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²
Yterbio	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²
Lutecio	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Además, sostuvo que dichos átomos tenían un estado de oxidación 3+ muy estable, debido a que el subconjunto 4f es un caparazón interno, que forma parte del núcleo interno del xenón [14]. Ahora, Las similitudes químicas de los 15 lantánidos los hacen únicos en comparación con el resto de metales de la tabla periódica, donde dos elementos adyacentes tienen propiedades químicas significativamente diferentes. Ya que los lantánidos son relativamente difíciles de separar, se les nombra de una manera especial en la tabla periódica. Esto a pesar que algunos son más ligeros, como del Lantano (La) al Europio (Eu), y otros más pesados, abarcando con el ytrio (Y) y Gadolinio (Gd) al Lutecio (Lu) [13].

Existen tres tipos de transiciones electrónicas posibles dentro de una configuración electrónica; la primera se refiere a una transición con transferencia de carga de un elemento

a otro dentro de la muestra estudiada como es el caso de una transición de ligando a metal así como de metal a ligando, las cuales generalmente aparecen en la región UV. El segundo tipo tiene que ver con transiciones 4f-5d, donde un electrón 4f se promueve en el subconjunto 5d, estas transiciones son permitidas, pero su energía dependerá del entorno del metal, debido que los orbitales 5d están en contacto directo con los orbitales del ligando u otros entornos. Por último tenemos las transiciones f-f, donde los electrones 4f se reorganizan, las transiciones tienen una naturaleza única porque los electrones 4f están protegidos del entorno por los orbitales rellenos 5s y 5p, por lo que los electrones 4f solo interactúan débilmente con el entorno [15].

Debido a que el estado de oxidación de los lantánidos es 3+ (trivalente), se tienen n electrones f ópticamente activos. Estos n electrones dan lugar a un número cuántico orbital total L y un número total de spin S. El acople de estos electrones da lugar a niveles de energía denominados términos espectroscópicos expresados como $^{2S+1}L_J$, donde $2S + 1$ es la multiplicidad de espín, S el número cuántico total de espín ($S = \sum_i s_i$, con s_i el número cuántico de spin del electrón i, en la configuración $4f^n$). L es el número cuántico de momento angular total ($L = \sum_i l_i$, siendo l_i el número cuántico de momento angular del electrón i). En lugar de números, L será indicado con las letras S, P, D, F, G, H, ..., para $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$; J es el acoplamiento total spin-orbita número cuántico ($J = |L + S|$ o $|L - S|$) y se define para elementos en los que el acoplamiento espín-órbita, también conocido como acoplamiento de Russell-Saunders, es válido, que es el caso de los lantánidos pesados [13]. La tabla 1.2 muestra a los lantánidos representados en su estado trivalente tanto con su configuración electrónica y sus respectivos términos espectroscópicos.

Los términos espectroscópicos permiten mostrar las transiciones ópticas que son posibles gracias a el blindaje (acorazamiento) de las capas $5s^2 5p^6$, este blindaje trae como consecuencia que los diferentes grupos de líneas se vean poco afectados en su posición. En realidad al introducir un ion lantánido en diferentes matrices cristalinas, las posiciones de los niveles de energía del ion resultan relativamente poco afectadas por su entorno y pueden correlacionarse con posiciones de niveles de energía de la configuración $4f^n$ del ion libre [16, 17].

Tabla 1.2: Cuadro de la configuración electrónica y los términos espectroscópicos del estado fundamental de los lantánidos trivalentes (Ln^{3+}).

Nombre	Configuración electrónica de Ln^{3+}	Término Espectroscópico del estado fundamental Ln^{3+}
Lantano	[Xe]	$^1\text{S}_0$
Cerio	[Xe] $4f^1$	$^2\text{F}_{5/2}$
Praseodimio	[Xe] $4f^2$	$^3\text{H}_4$
Neodimio	[Xe] $4f^3$	$^4\text{I}_{9/2}$
Prometio	[Xe] $4f^4$	$^5\text{I}_4$
Samario	[Xe] $4f^5$	$^6\text{H}_{5/2}$
Europio	[Xe] $4f^7$	$^7\text{F}_0$
Gadolinio	[Xe] $4f^7$	$^8\text{S}_{7/2}$
Terbio	[Xe] $4f^8$	$^7\text{F}_6$
Disprobio	[Xe] $4f^9$	$^6\text{H}_{15/2}$
Holmio	[Xe] $4f^{10}$	$^5\text{I}_8$
Erbio	[Xe] $4f^{11}$	$^4\text{I}_{15/2}$
Tulio	[Xe] $4f^{12}$	$^3\text{H}_6$
Yterbio	[Xe] $4f^{13}$	$^2\text{F}_{7/2}$
Lutecio	[Xe] $4f^{14}$	$^1\text{S}_0$

Esto se representa en los llamados diagramas de Dieke y se muestran en la figura 1.2. Del análisis de estos diagramas se observa un gran número de niveles de energía, los cuales permiten diversos caminos energéticos para una emisión por UC tras la absorción secuencial de dos o más fotones [10], teniendo presente que estos niveles de energía están asociados a las bandas de absorción óptica de las muestras en estudio (como las nanopartículas), correspondientes a las transiciones de los subniveles del estado fundamental [18]. Finalmente este diagrama muestra las distintas transiciones o absorciones posibles en los distintos iones de tierras raras en matrices cristalinas.

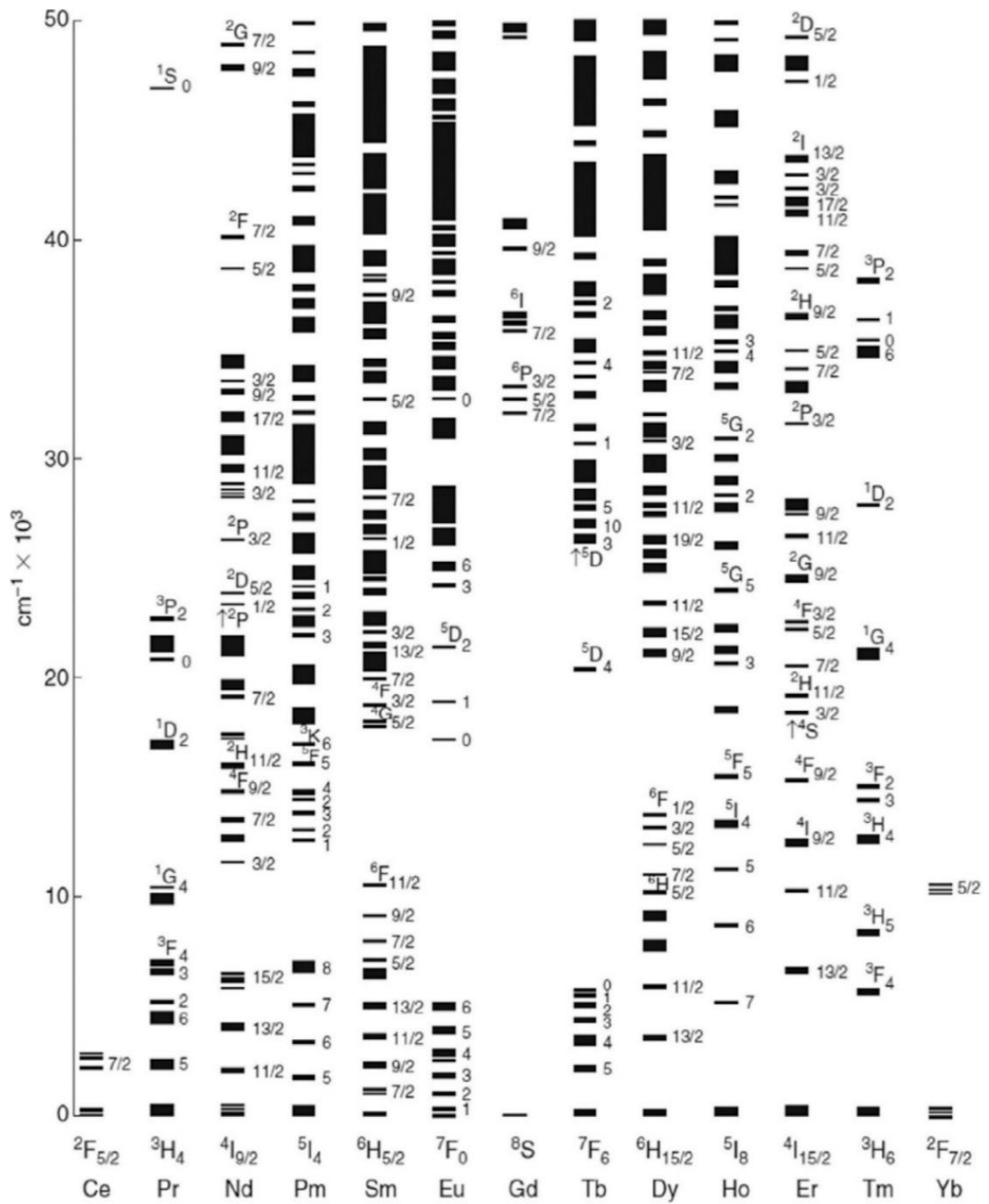


Figura 1.2: Diagrama de Dieke para las transiciones de iones lantánidos Ln^{3+} [8].

1.2 Nanopartículas

Las nanopartículas (NPs) son materiales que exhiben propiedades únicas y diferentes de las observadas en sus análogos macrométricos. Así, materiales que a escala macrométrica son dieléctricos, a nivel nanométrico (partículas con dimensiones de entre 1 nm a 100 nm) pueden presentar características magnéticas y fluorescentes, solo por dar un ejemplo [7]. Estos materiales presentan una alta relación superficie/volumen, que es la principal responsable de sus propiedades únicas, ya que la mayoría se basa en efectos de superficie [10]. Tal condición hace que propiedades como la reactividad, la capacidad catalítica y la conductividad eléctrica de diversos materiales, principalmente metales, se incrementen enormemente en estado nanométrico [9].

Estas nanopartículas pueden ser aplicadas en diversas nanoestructuras, tanto en punto cuántico como los quantum dots, unidimensionales como nanobarras, nanocables, nanotubos, bidimensionales serían superficies y láminas delgadas y/o tridimensionales como nanocompuestos o nanocristales, este último en fue desarrollado en el campo luminiscentes, debido a su amplio rango que lleva a variadas aplicaciones [19].

1.3 Proceso de Upconversion

El upconversion (UC) es un proceso óptico no lineal (proceso anti-Stokes), donde la radiación de longitud de onda larga, generalmente cerca al infrarrojo (NIR) o infrarrojo (IR), es convertida a una longitud de onda corta, como el ultravioleta (UV) o radiación visible (VIS) a través de un mecanismo de dos fotones o multifotones [20], es decir, sus propiedades son independientes a la intensidad de luz y dependen de las densidades del flujo radiante de la luz de excitación [21], Siendo UC uno de estos fenómenos y tiene como característica el cambio de radiación de las longitudes de ondas largas, en otras palabras, la luz absorbida tiene una longitud de onda más larga que la luz emitida, refiriéndose que dos o más fotones de energías bajas son absorbidos, resultando un fotón de energías altas tal y como lo muestra en la figura 1.3

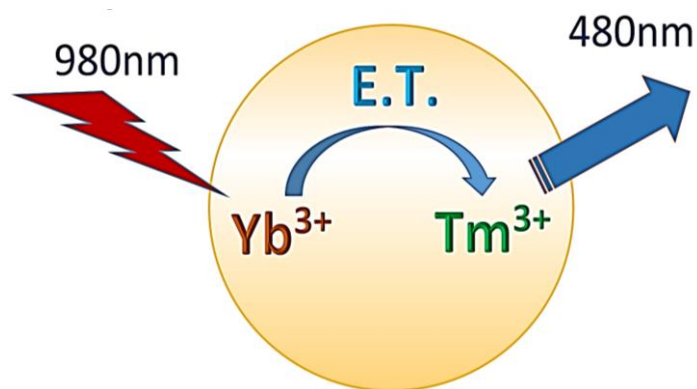


Figura 1.3: Esquema del proceso del upconversion para la matriz NaYF₄ con sus iones dopantes Yb³⁺, Tm³⁺.

Para el desarrollo de upconversion en nanopartículas (UCNPs) se tiene una matriz cristalina donde son alojados los iones luminiscentes y están compuestos generalmente por una matriz inorgánica que contiene lantánidos ópticamente inertes dopadas con cationes metálicos de lantánidos luminiscentes (Ln³⁺) que reemplazan cationes de la matriz durante la formación de nanocristales, usualmente, las UCNPs suelen estar co-dopadas con un Ln³⁺ que actúa como sensibilizador, el cual absorbe luz y la transmite a otro Ln³⁺ (activador) que la emite (figura 5.4) [10], como el proceso de UC requiere múltiples niveles metaestables, estos pueden ser proporcionados por los Ln³⁺. En general se busca que la matriz cristalina tenga un acoplamiento débil de electrón-fonón con el fin que los efectos ópticos sean más notorios permitiendo bandas luminiscentes más nítidas correspondientes a transiciones f-f muy estrechas, a pesar que estas transiciones f-f están prohibidas por la regla de Laporte, siendo estas posibles debido a la presencia del campo cristalino perturbativo externo, dando lugar a transiciones de larga duración (hasta 0,1 s) [22].

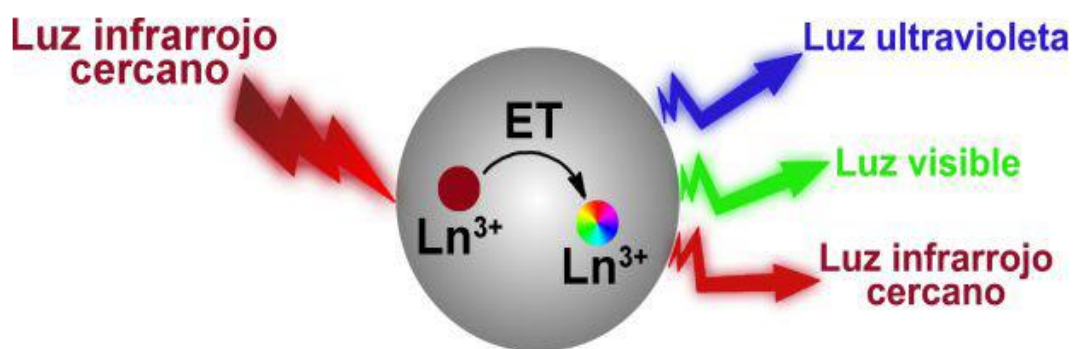


Figura 1.4: Representación esquemática del proceso de upconversion en UCNPs [10].

1.3.1 Mecanismos de Upconversion

Existen diversos caminos que pueden seguir los iones para realizar un decaimiento radiativo, es decir, pasar de un estado de mayor energía a otro de menor energía. En general en estos procesos pueden estar involucrados uno, dos o más iones. En lo que sigue revisaremos 3 posibles procesos de upconversion, ESA, ETU y AP.

1.3.1.1 ESA

Conocido como la absorción del estado excitado o Excited State Absorption (inglés), consiste en el proceso donde un solo ion sale desde el estado fundamental de absorción (GSA) hasta niveles metaestables por medio de la absorción secuencial de dos o más fotones, produciendo luego la relajación radiativa de mayor energía denominada upconversion [23]. En la figura 1.5 tenemos un sistema simple de tres nivel, (paso 1) cuando un ion presente en F (estado fundamental) absorbe un fotón y se excita a un estado intermedio de larga vida realizando un salto al primer nivel de energía (E_1). (Paso 2) mientras sucede el traspaso del ion de F al E_1 un segundo fotón lo alcanza y excita, generándose un nuevo traspaso en el nivel de energía pasando del E_1 al E_2 , Finalmente cuando se produce la relajación del ion, este decae del E_2 al F y a la vez produciendo la emisión de un fotón de energía que será igual a la suma de los fotones absorbidos, por lo tanto se produjo el upconversion [11, 24, 25]. Este proceso de UC se observa únicamente en materiales con bajas concentraciones de dopante, debido que con una alta concentración nos daría como resultado relajaciones cruzadas no radiativas [24].

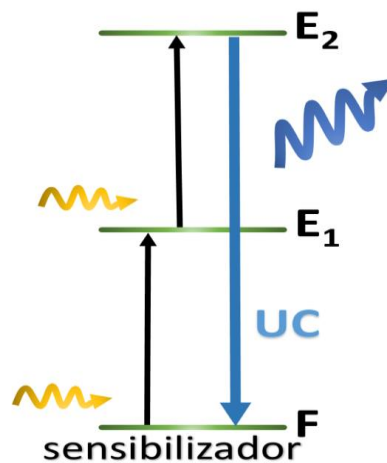


Figura 1.5: Esquema de la absorción del estado excitado. Se observa que en este proceso la absorción de fotones y la emisión ocurren en la misma zona.

Una observación acerca de este proceso de excitación es independiente de la concentración del dopante, actuando inclusive a una baja concentración, además, el proceso presenta una respuesta instantánea y está limitada únicamente por el tiempo de vida del nivel energético del emisor, esto debido a que se produce únicamente por un solo ion a comparación del resto de procesos [19].

1.3.1.2 ETU:

Proceso conocido como upconversion por transferencia de energía o Energy Transfer Upconversion, tiene una similitud al proceso ESA, pues ambos usan la absorción secuencial de dos o más fotones para llegar a niveles metaestables y generar el UC, siendo la diferencia que ESA solo trabaja para un mismo ion, mientras ETU requiere de dos iones lantánidos diferentes, al primer ion se le conoce como donador (sensibilizador) pues este será el que recibirá la absorción del fotón y al segundo como receptor (activador). Este es el proceso UC más eficiente en el uso real [26]. El esquema está representada en la figura 1.6 para ETU se inicia con la absorción de un fotón para el ion 1 en la zona de sensibilización desde F hasta nivel E_1 , posteriormente cuando el ion 1 se encuentre en el nivel 1 transfiere su energía (ET_1) a su vecino ion 2, en esta transferencia de energía resonante de un ion a otro, no hay fotones involucrados, realizándose en el ion activador un salto desde F a E_1 . Luego nuevamente el primer ion transfiere su energía al receptor (ET_2) y comienza a relajarse llegando nuevamente a su estado fundamental (F) produciéndose el upconversion [11, 23].

ETU depende de la concentración total del ion dopante, debido a la mayor proximidad de los pares de iones vecinos que facilitan el proceso de transferencia de energía. Además, la eficiencia del mecanismo también está influenciada por la elección de iones donantes y aceptores, así como también por sus respectivas concentraciones [23].

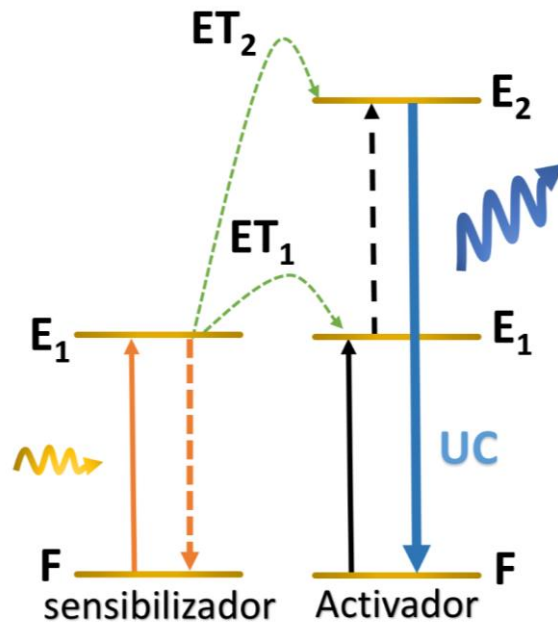


Figura 1.6: Esquema del proceso del upconversion por transferencia de energía entre dos iones, uno el sensibilizador, el otro el activador.

1.3.1.3 PA:

Proceso conocido como avalancha de fotones o Photon Avalanche, fue descubierto en 1979 por Chivian, por primera vez en contadores cuánticos infrarrojos basados en Pr^{3+} [27, 28]. El proceso de PA aparece cuando la intensidad del inyector está por encima de un cierto umbral de intensidad de excitación. Si dicha intensidad se encuentra por debajo del umbral, la luminiscencia del UC será mínima, dependiendo finalmente de la potencia del inyector del láser. En la figura 1.7 representa el esquema del proceso PA, este proceso no comienza con la excitación del fotón en la zona del sensibilizador, por el contrario con la excitación de un fotón al ion 2 ubicado en el estado fundamental de la zona produciendo un salto de (F) a E_1 , y por el proceso ESA se genera un salto del nivel E_1 al E_2 , a continuación se iniciará una secuencia repetitiva. En dicho proceso el ion 2 presente en el nivel E_2 de la zona de activación producirá una relajación cruzada transfiriendo energía al ion sensibilizador el cual pasa a su nivel excitado E_1 , mientras que en el ion activador se produce una transición de E_2 a E_1 . Esto es posible porque se tiene la potencia del láser necesaria para tener al inicio dos fotones en el nivel E_2 del ion activador. A continuación el ion sensibilizador transfiere su energía al ion activador generando dos iones que realizarán el salto al nivel E_2 y produciendo ahora 4 nuevos electrones en estados excitados E_2 , este proceso será repetitivo duplicando

cada vez más a los estados excitados E_2 , por lo tanto, teniendo más iones formados en el nivel E_2 la desintegración radiativa que retorna a su estado fundamental (F) producirá el upconversion con mayor eficiencia [19].

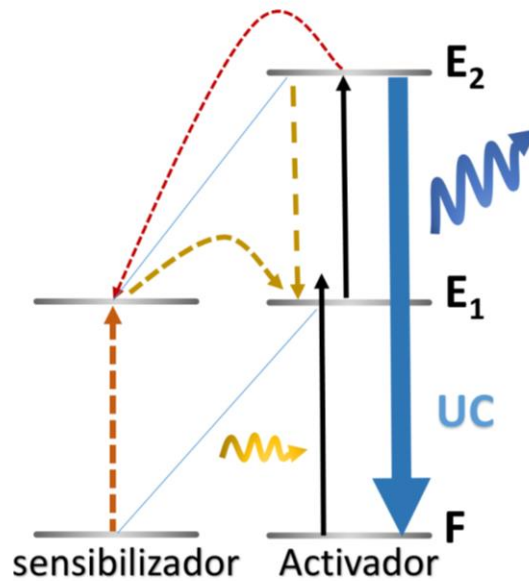


Figura 1.7: Esquema del proceso avalancha de fotones. Se observa que en este proceso es el ion activador es el que transfiere energía al ion sensibilizador.

Este proceso es el más eficiente, pero debido a la dependencia que tiene con la potencia y excitación y su respuesta de excitación tardía. Para poder observar este proceso la concentración de los dopante deben ser altas y potencias de excitación elevadas [10].

En esta tesis se trabajaran con nanopartículas dopadas con un ion sensibilizador y un ion activador que básicamente representa al proceso ETU.

1.3.2 Composición de UCNPs

Los cristales inorgánicos que presentan el proceso UC contienen una base o matriz host que contiene a iones lantánidos ópticamente activos que serán considerados como dopantes, los cuales denominamos sensibilizadores y activadores y proporcionan un centro de luminiscencia. El ion dopante reemplaza los cationes en la matriz del hospedador [29]. La eficiencia UC del material se puede mejorar ajustando la red huésped, los iones dopantes y las concentraciones de dopantes tal y como lo muestra la figura 1.8. [25].

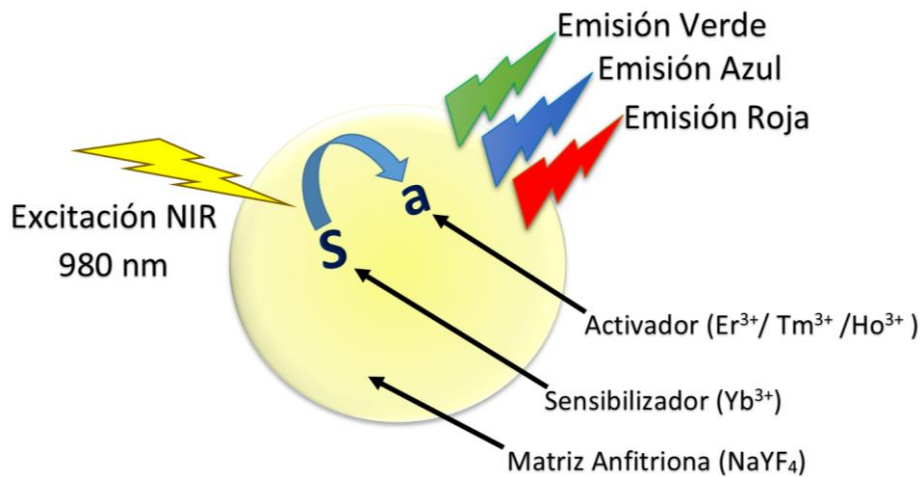


Figura 1.8: Esquema que ilustra la estructura y componentes de UCNPs con emisiones en rojo, verde y azul luego ser excitadas con una longitud de onda de 980 nm [25].

1.3.2.1 Matriz Host del UCNPs

En la elección de una matriz host u hospedadora, existen varios requisitos que deben cumplir con respecto a su interacción con iones dopantes con el fin de optimizar la eficiencia del UC. La red cristalina de la matriz hospedadora debe estar en perfecta correspondencia con los iones dopantes para poder asegurar su distribución homogénea, debido a que es una plataforma para la transferencia de energía entre dichos dopantes. Además determina la distancia entre los iones dopantes, su posición espacial relativa, los números de coordinación y el tipo de aniones que rodean al dopante [22]. Hay dos factores muy importantes que generalmente se requieren para la matriz hospedadora. En el primer factor un hospedador ideal debe tener energía de fonón de red mínima, pues tienen una gran influencia en la eficiencia de UC. Con el fin de minimizar la pérdida no radiativa y maximizar la emisión radiativa [30]. El segundo factor es que las matrices hospedadoras deben tener una red cristalina compacta que combine con los iones dopantes, para garantizar altos niveles de dopaje y consecuente elevada eficiencia de luminiscencia para UC, teniendo en cuenta que los iones de la matriz hospedadora deberán tener un radio iónico muy similar a los iones dopantes [31].

Hasta ahora, el proceso de luminiscencia por UC ha sido ampliamente estudiado en diversos materiales hospedadores a nivel nano como los fluoruros, óxidos, haluros pesados (cloruros, bromuros y yoduros), oxisulfuros, fosfatos y vanadatos. En el caso de los haluros pesados,

muestran generalmente energía de fonones bajas llegando hasta 300 cm^{-1} , sin embargo, su naturaleza higroscópica y baja estabilidad química limita su aplicación [31, 32]. Para el caso de los óxidos (Y_2O_3 e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$) poseen una excelente estabilidad química, caso contrario sucede con su energía de fonón donde es relativamente alta (más de 500 cm^{-1}), debido a la vibración de estiramiento de la red hospedadora. Por ultimo tenemos a los fluoruros, presentando generalmente baja energía de fonones hasta alrededor 350 cm^{-1} y sobre todo buena estabilidad química, siendo utilizados ampliamente como materiales de upconversion, teniendo a LaF_3 , YF_3 y NaYF_4 como algunos ejemplos típicos basados en fluoruro [22, 31, 32].

En la tabla 1.3, se dan algunas matrices cristalinas incluyendo métodos de síntesis así como las características de su sintetización [19].

Tabla 1.3: Rutas químicas de síntesis de nanopartículas cristalinas con luminiscencia por upconversion [19].

Método	Matrices cristalinas	Características
Coprecipitación	LaF_3 NaYF_4 LuPO_4	Velocidad de crecimiento rápida sin necesidad de equipamiento costoso y procedimientos complejos. Requiere tratamiento térmico posterior.
Descomposición térmica	LaF_3 NaYF_4 GdOF	Precursores metálicos caros, sensibles al aire. Nanocristales de alta calidad con tamaño monodisperso. Subproductos tóxicos.
Hidro (solvo) termal	LaF_3 NaYF_4 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$	Reactivos de partida asequibles. No requiere tratamiento térmico posterior. Buen control sobre el tamaño y forma de partícula. Requiere el uso de reactores de presión.
Sol – gel	BaTiO_3 $\text{KRE}(\text{WO}_4)_2$ RE=Y, Gd, Lu $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ RE_2O_3 RE=Y, Gd, Lu	Precursores alcoxidos caros. Requiere tratamientos térmicos a temperaturas elevadas.
Combustión	RE_2O_3 RE=Y, Gd, Lu $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	Rápida. Considerable agregación de partículas.

1.3.2.2 Iones Dopantes

Los iones dopantes forman los centros de luminiscentes localizados. Los dopantes desempeñan un papel crucial en el proceso de UC al absorber y emitir fotones. Habitualmente, se añaden concentraciones relativamente bajas de dopantes (20% – 40% Yb, 0,2% – 0,5% Tm y 1,5% – 2% Er, en el caso nanopartículas dopadas Yb, Tm, Er [25]) a la red cristalina del anfitrión. La siguiente figura 1.9 se muestra un esquema que incluye a los dopantes y la matriz host [25].

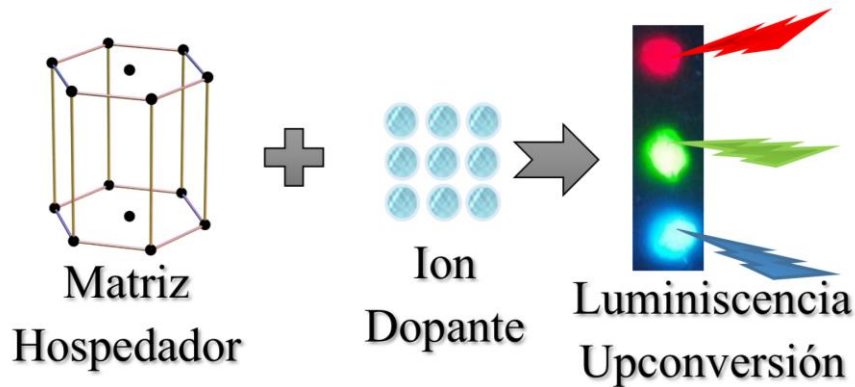


Figura 1.9: Esquema que ilustra las componentes de nanopartículas para upconversion.

1.3.2.2.1 Activador

Según las ventajas mencionadas anteriormente, las nanopartículas dopadas con iones lantánidos presentan una gran promesa para la luminiscencia del upconversion, de hecho la emisión de UC teóricamente podría realizarse para la mayoría de los iones lantánidos [22]. Cabe mencionar que un ion activador es aquel que se somete a una excitación secuencial y luego alcanza un estado excitado alto donde llega a generar la luminiscencia por upconversion. Dicho ion debe poseer una estructura de niveles de energía con múltiples estados excitados de vida larga, siendo favorable la separación de la energía equidistante entre los estados excitados para que tenga lugar de manera más eficiente el proceso ETU [24].

Algunos elementos del grupo de lantánidos son considerados buenos activadores debido a su estructura de nivel de energía excepcional (excepto La^{3+} , Lu^{3+} por sus estructuras electrónicas cerradas e Yb^{3+} , Ce^{3+} por sus escasos niveles electrónicos). Dentro de los

elementos lantánidos más utilizados están el Er^{3+} , el Tm^{3+} y el Ho^{3+} , esto debido a que estos tres iones tienen niveles de energía igualmente espaciados con una configuración similar a una escalera, facilitando mayormente la absorción de fotones y posterior transferencia por el proceso ETU [27].

La tasa de relajación multifuncional no radiativa (k_{nr}) es otro factor importante para determinar de la eficiencia del proceso de upconversion y para niveles 4f de iones lantánidos se describe como [25]:

$$k_{nr} = \beta e^{-\alpha \Delta E}$$

Donde α y β son constantes y ΔE es la brecha de energía entre el nivel poblado y el siguiente nivel de energía inferior de un ion lantánido, esto implica que la constante de velocidad de relajación multi-fonón disminuye exponencialmente al aumentar la brecha de energía. La tabla 1.4, muestra las longitudes de ondas de emisión por upconversion para distintos iones activadores en distintas matrices cristalinas [25].

Tabla 1.4: Cuadro con las longitudes de onda de emisión por UC de iones activadores lantánidos en diferentes matrices cristalinas [25].

Iones Activadores	Matrices Cristalinas	Emisión UC (nm)
Pr^{3+}	KPb_2Cl_5 , $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	485, 520, 538, 605, 635, 645, 670, 690, 720
Nd^{3+}	YVO_4 , Pb:TeO_2	430, 482, 525, 535, 580, 600, 664, 766
Sm^{3+}	NaYbF_4	520, 541, 555, 590, 646, 657, 700, 790, 873
Eu^{3+}	NaGdF_4 , $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	416, 429, 490, 510, 535, 554, 590, 613
Gd^{3+}	NaYF_4	278, 305, 312
Tb^{3+}	NaGdF_4 , αNaYF_4 , $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	381, 415, 438, 489, 541, 584, 619
Dy^{3+}	Al_2O_3 , NaGdF_4	378, 408, 487, 543, 569, 570, 610, 655, 663
Ho^{3+}	LaF_3 , Y_2O_3	542, 655
Er^{3+}	NaYF_4	415, 525, 542, 655
Tm^{3+}	NaYF_4	290, 345, 362, 450, 475, 644, 694, 800
Yb^{3+}	YbPO_4	450 – 500

1.3.2.2.2 Sensibilizador:

Con el fin de aumentar la eficiencia de emisión por UC por ESA es aumentar la concentración de los iones activadores para aumentar así su absorción, pero debido a que la disminución de la distancia entre los iones activadores afecta el proceso de luminiscencia y debido a que las transiciones f-f llevan a bajas absorciones de la energía de excitación [31] [25], es que se debe usar otro proceso como el ETU. Para esto se debe añadir un ion sensibilizador en el cual cumplirá la función de absorber la luz incidente, la cual será transferida a los iones dopantes activadores, para ello, los iones sensibilizadores deben poseer una gran sección transversal y ser capaces de transferir eficientemente la energía absorbida al ion activador, esto puede aumentar significativamente la eficiencia la luminiscencia por upconversion [22]. Generalmente el ion lantánido más utilizado y óptimo para el proceso upconversion es el Yb^{3+} usando como iones activadores el Eu^{3+} , el Ho^{3+} y Tm^{3+} , debido a que posee un esquema de niveles de energía extremadamente simple con solo un nivel de estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ y también de una sección transversal mayor con respecto a los iones activadores. Además, su estado excitado $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ es resonante con la radiación a 980 nm, facilitando la transferencia de energía entre los iones.

Tener en cuenta que la combinación y concentración entre los iones dopantes debe ser bien ajustada, por lo tanto, para maximizar la eficiencia de conversión, el ion activador debe ser dopada con una concentración baja, aproximadamente $<2\%$, con el fin de minimizar la pérdida de energía causada por la relajación cruzada, mientras que el ion sensibilizador debe contener una concentración alrededor 20% en moles [27, 25, 32].

1.4 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/ \text{Tm}^{3+}$

Tal y como mencionamos anteriormente, para la realización de luminiscencia de una nanopartícula por upconversion se requiere de una matriz hospedadora, en nuestro caso se usó el tetrafluoruro de ytrio sodio NaYF_4 y como iones dopantes se usó los iones trivalentes yterbio (Yb^{3+}) y tulio (Tm^{3+}). El NaYF_4 es muy conocido por ser una matriz hospedadora muy eficiente para el proceso UC, debido a su baja energía de fonones ($<400 \text{ cm}^{-1}$), su baja tasa de desintegración no radiativa [7]. También, estas matrices frecuentemente se usan con cationes como Na^+ , Ca^{2+} e Y^{3+} , los cuales tienen radio iónico cercano a los dopantes,

evitando así la formación de defectos y el estrés de la red cristalina, siendo así por lo general que estos materiales son buenos para luminiscencia UC [21]. El punto de fusión de NaYF_4 es inferior a 1000°C y siendo esta temperatura de fusión relativamente baja, se puede usar una amplia gama de materiales de crisol y técnicas de crecimiento. Además, no hay absorción o emisión de NaYF_4 en el rango de UV visible e IR cercano para alterar las propiedades ópticas de las impurezas [33].

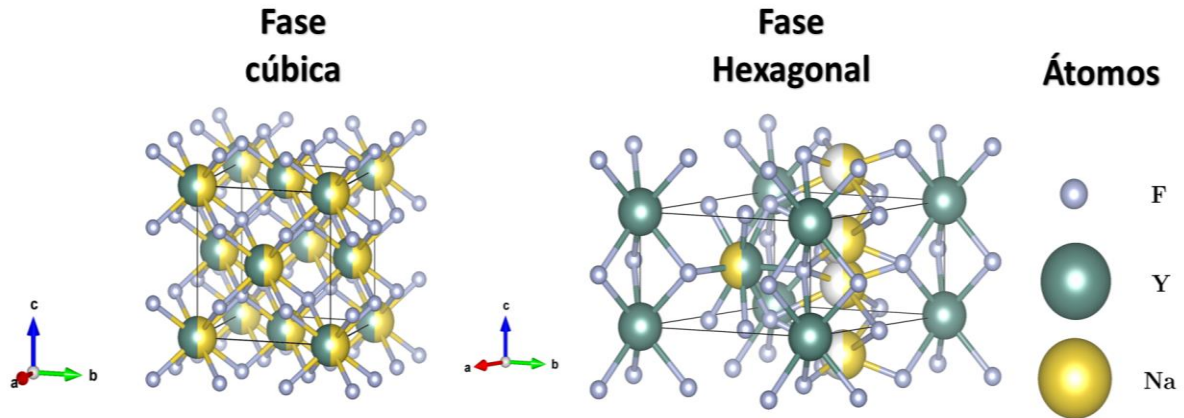


Figura 1.10: Estructura cristalina de NaYF_4 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ en fase cúbica, fase hexagonal y los átomos que las forman.

En el NaYF_4 existen dos polimorfismos, el primero es una fase cubica $\alpha\text{-NaYF}_4$ el cual se encuentra en el grupo espacial Fm-3m (225), con parámetros de red $a = b = c = 5.50670$ y ángulos interaxiales $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ tomados del patrón JCPDS: 77-2042 [34]. Esta fase es mostrada en la figura 1.10, donde los vértices y la parte central están ocupados a medias entre el Na^+ y el Y^{3+} , este último será reemplazado primero por el ion sensibilizador Yb^{3+} y luego por el ion activador Tm^{3+} , esta fase presenta poca eficiencia para el proceso upconversion comparada con la segunda fase hexagonal $\beta\text{-NaYF}_4$ localizada en el grupo espacial p-6 (174), con parámetros de red $a = b = 5.91480$, $c = 3.49600$ y ángulos interaxiales $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$ comprendidos en el patrón JCPDS: 28-1192 [35]. La figura 1.10 muestra su morfología en la cual en los vértices se sitúa el átomo Y^{3+} . En un sitio de la parte central se encuentra el Na^+ y en otro sitio hay una ocupación a medias entre el Na^+ y el Y^{3+} . Cuando en ese sitio se ubica el Na^+ , los átomos de flúor (F) se alejan, caso contrario sucede si se ubica el Y^{3+} , por lo que el cristal resulta más desordenado [8], esta es uno de la causas por la que en diversos artículos científicos se reporta esta fase como la de mayor eficiencia

de emisión por upconversion en comparación con la fase cubica y además sobre el resto de las matrices hospedadoras, especialmente para la emisión en verde ($\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$) como la emisión azul ($\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$) [6, 8, 36].

En el caso de los iones dopantes como el Yb^{3+} y Tm^{3+} , como fue mencionado anteriormente el efecto de luminiscencia por Upconversion se realizara con el proceso ETU, es por ello que ocurren pasos de transferencia de energía que generaran el UC, al excitarse a 980 nm el ion Yb^{3+} se eleva $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$, generándose el primer paso donde $^2F_{5/2}$ realiza un salto al ion Tm^{3+} hasta el nivel 3H_5 a partir de 3H_6 , inmediatamente luego de ser rellenado 3H_5 decae rápidamente al nivel 3F_4 . El segundo paso sucede cuando del ion Tm^{3+} aumenta la transferencia de energía de 3F_4 a 3F_2 y decae rápidamente a 3H_4 , durante ese paso podemos obtener la emisión del infrarrojo centrada ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$) y la emisión roja ($^3F_3 \rightarrow ^3H_6$). En el tercer paso la transferencia de energía se eleva del nivel 3H_4 a 1G_4 , durante este paso se puede producir una relajación hasta el nivel 3H_6 con el fin de producir una emisión azul ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$), normalmente con el rango de la $\lambda = 475$ a 490 nm y también la emisión roja centrada ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$) [11, 37, 38], también puede continuar y generar un cuarto paso, donde la transferencia de energía se eleva del nivel 1G_4 a 1D_2 , sin embargo dicha transferencia es menos eficiente, debido a la gran falta de coincidencia de energía de aproximadamente 3500cm^{-1} .

Una forma alternativa de poblar 1D_2 sería a través de la relajación cruzada entre los niveles del ion Tm^{3+} adyacentes de $^3F_2(3) + ^3H_4 \rightarrow ^3H_6 + ^1D_2$, luego esto conducirá a la emisión ultravioleta ($^1D_2 \rightarrow ^3H_6$), además la emisión azul ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$) y la emisión verde ($^1D_2 \rightarrow ^3H_5$), este último se debe al proceso de relajación cruzada [21, 25, 39, 40]. Por último existe un paso transferencia de energía que son presentados en pocos artículos donde se poblara desde el nivel 1D_2 a 3P_2 , luego se relaja resultando emisión de ultravioleta ($^1I_6 \rightarrow ^3H_6$) y ($^1I_6 \rightarrow ^3F_4$) [41, 42], las posibles transiciones de energías fueron de la figura 1.11, donde además menciona las posibles longitudes de ondas donde se producirán las emisiones.

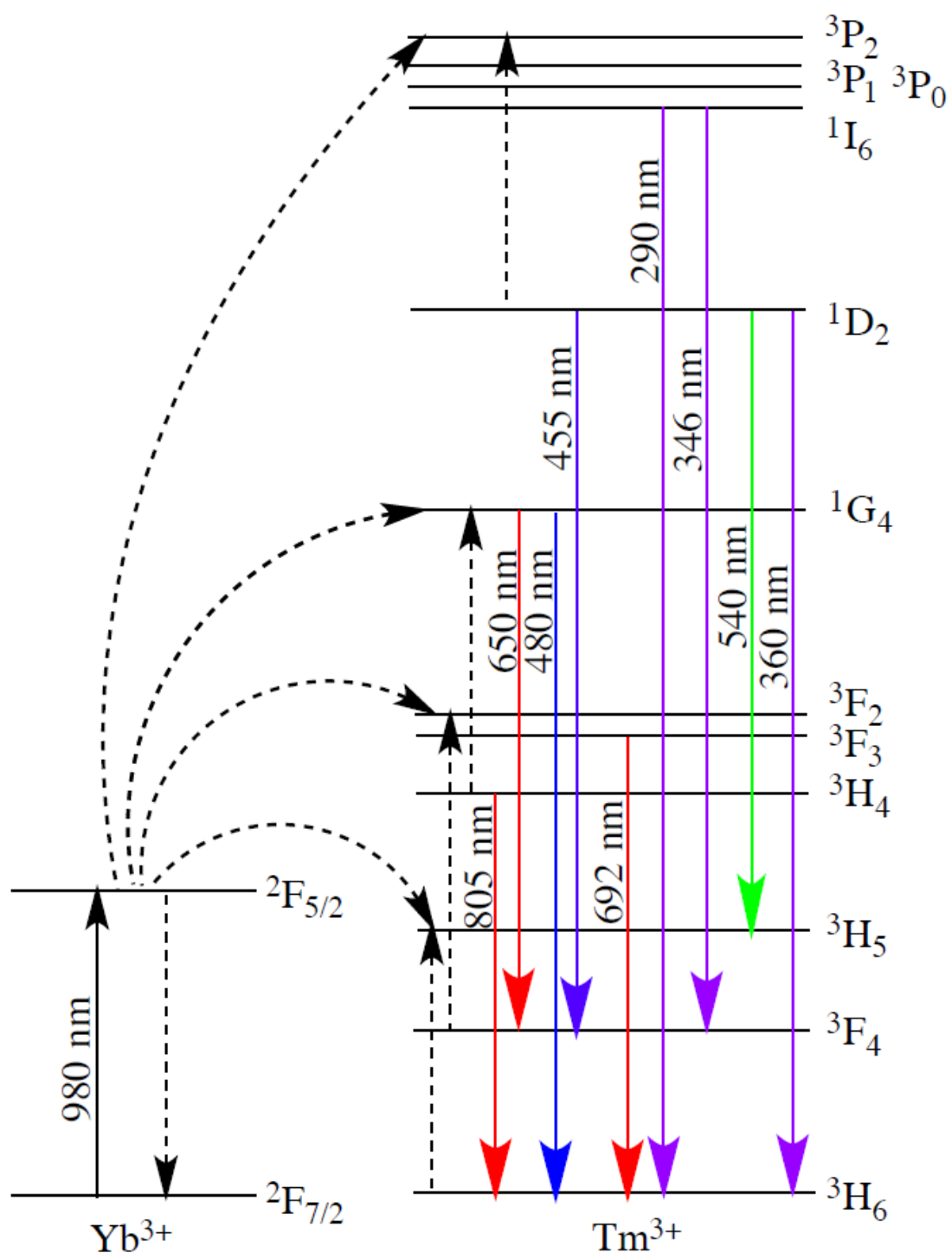


Figura 1.11: Diagrama de niveles de energía del ion Yb^{3+} y el ion Tm^{3+} indicando los tres mecánicos posibles de un proceso de UC por ETU [41].

CAPÍTULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES

1.5 Método de Síntesis

La síntesis de nanopartículas es un paso crucial para obtener las mejores emisiones de UC, ya que estos adaptan el tamaño del cristal, composición química, fase cristalina, morfología y propiedades ópticas [25], se dividen en dos procesos principalmente: la primera denominada Bottom-up (abajo hacia arriba), utilizados generalmente para procesos químicos, donde se realizan con una distribución pequeña y uniforme de los materiales. La segunda llamada Top-Down (arriba hacia abajo), utilizados mayormente para procesos físicos y a menudo en condiciones de vacío, este proceso permite la producción de nanocristales a gran escala, aunque este proceso carece de control sobre la característica de la nanopartícula, tanto el proceso bottom-up como el top-down son representados en la figura.2.1 [43, 44].

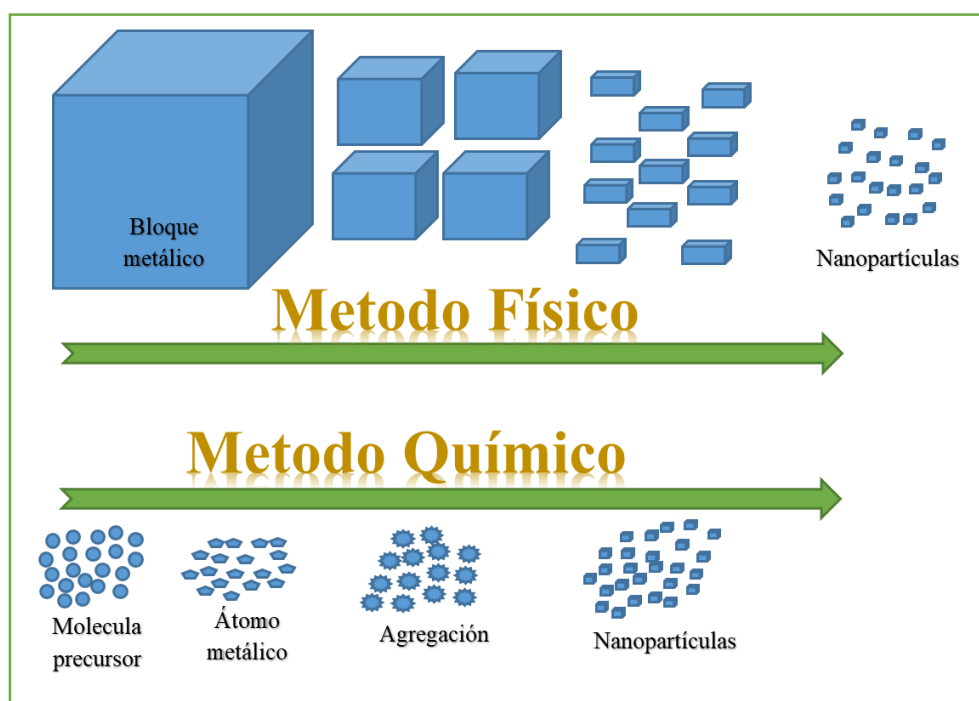


Figura 2.1: Esquema de los procesos de síntesis de nanopartículas “Top- Down y Botton- up”.

También pueden ser clasificados en tres categorías: condensación de un vapor, utilizado comúnmente para síntesis de nanopartículas metálicas y cerámicos con óxidos metálicos. El siguiente son los procesos químicos, consiste en el crecimiento de nanopartículas en un medio líquido compuesto de varios reactivos. Por último el proceso de estado sólido, esencialmente parte de partículas de mayor tamaño y mediante proceso físico, como la molienda, se obtienen nanopartículas [45].

La síntesis presenta una gran variedad de métodos como Co-precipitación, sol-gel, descomposición térmica y solvotermal, esta última síntesis será utilizada para la preparación nuestra nanopartícula $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ [44]. En la tabla 2.1 muestra algunas ventajas y desventajas de las síntesis mencionadas.

Tabla 2.1: Ventajas y desventajas principales de algunas síntesis de UCNPs [31].

Método	Ventajas	Desventajas
Co-precipitación	Síntesis rápida; de bajo costo y procedimiento simples	Bajo control en el tamaño de las nanopartículas; puede ocurrir agregación
Descomposición térmica	Elevada calidad; nanocristales monodispersos; excelente control sobre el tamaño de las nanopartículas	costoso; precursores metálicos sensibles al aire; productos secundarios tóxicos
Sol-gel	Precursores relativamente baratos	Elevadas temperaturas de calcinación; elevada agregación de las partículas
Solvotermal	Elevada calidad; control del tamaño de las nanopartículas; forma y concentración de los iones dopantes	Imposible de observar el proceso de crecimiento de las partículas

1.5.1 Síntesis Solvotermal

El método de síntesis solvotermal se basa en la reacción química de componentes en medio acuoso que son llevados a temperaturas ($< 230^{\circ}$) y presiones elevadas, En caso especial si en los componentes está presente el agua se le denominara síntesis hidrotermal [46]. Esta síntesis solvotermal se consigue al tener los reactivos dentro de un recipiente metálico cerrado llamado autoclave y revestido con un envase teflón a temperatura ambiente. Al suministrarle calor suficiente a la autoclave elevando su temperatura por encima del punto de ebullición, da como resultado un incremento de la presión [24]. A pesar que la separación del catalizador durante el proceso puede ser difícil, se selecciona un aditivo orgánico como el etilenglicol. Siendo muy importante en esta síntesis la presencia de los aditivos orgánicos, pues estos pueden modificar el tamaño de las partículas y la forma de las nanopartículas [47].



Figura 2.2: proceso de la síntesis solvotermal.

Las posibles ventajas de este método sobre otros tipos de métodos sintéticos incluyen la capacidad de crear fases altamente cristalinas a temperaturas mucho más bajas y de implementar un conjunto de reacciones al mismo tiempo, además que no genera subproductos tóxicos [10]. Las desventajas del método incluyen la necesidad de recipientes de reacción especializados conocidos como autoclaves y la incapacidad de observar nanopartículas a medida que crecen [48].

1.6 Técnicas de Caracterización

En esta parte describimos las diferentes técnicas que relacionan con el proceso de características y sus fundamentos físicos.

1.6.1 Espectroscopía de Absorción

La espectroscopía de absorción es la técnica básica para la caracterización óptica de un material. Consiste en la medida de la atenuación de luz al pasar a través del material en función de la longitud de onda de la luz incidente [49]. Esta atenuación es debida a transiciones desde el estado fundamental a estado excitado del material, como lo muestra la figura 2.3. Hablamos de la absorbancia que está determinada como el logaritmo del cociente entre la luz incidente I_0 y la transmitida I :

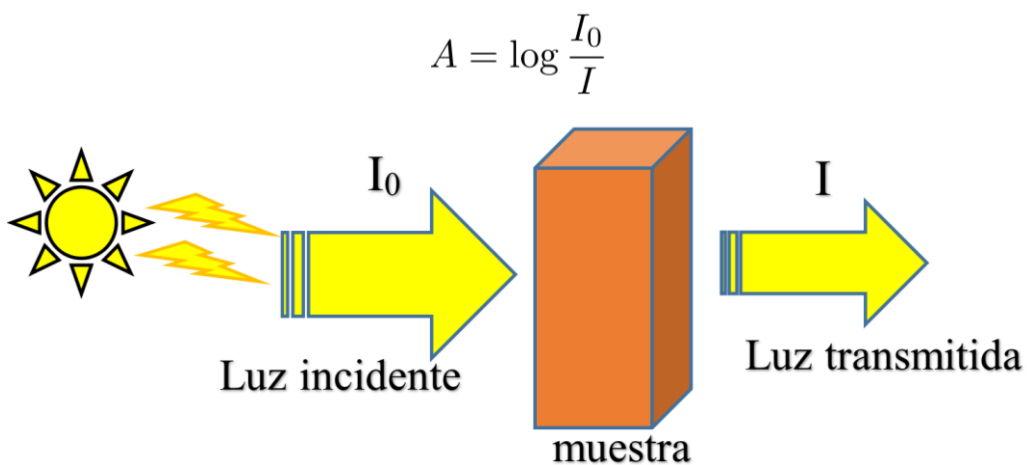


Figura 2.3: Representación gráfica de la absorción de una muestra.

↳ **Espectroscopia de Reflexión**

La reflexión es un fenómeno que se produce cuando un haz de luz choca contra la superficie de una muestra y parte de esa luz es dispersada a distintas direcciones, dependiendo del tipo de superficie impactada [50], tal como lo muestra la figura 2.4. Además, la reflectancia se obtiene con el cociente entre la luz reflejada y la luz incidente:

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

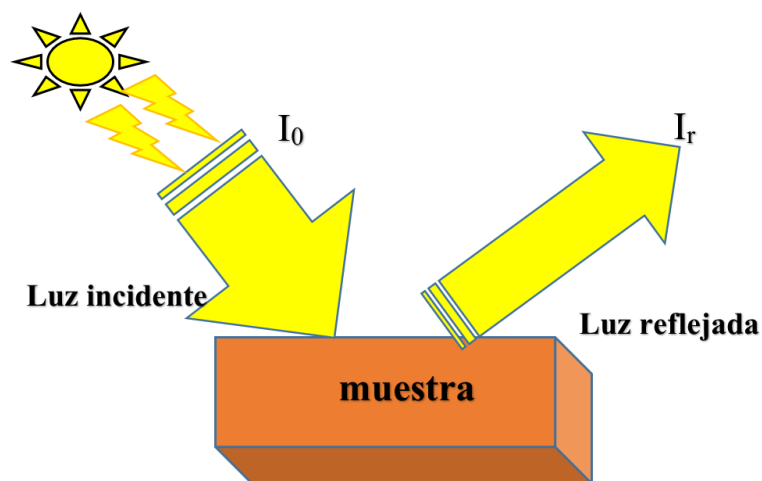


Figura 2.4: Representación gráfica de la reflexión de una muestra.

La espectroscopía por reflexión es una técnica muy útil, cuando se tienen muestras opacas como es nuestro caso. Si consideramos que la luz incidente no es transmitida por la muestra se tiene que el espectro de absorción puede obtenerse directamente a partir del espectro de reflexión [51], tal como lo muestra la figura 2.5.

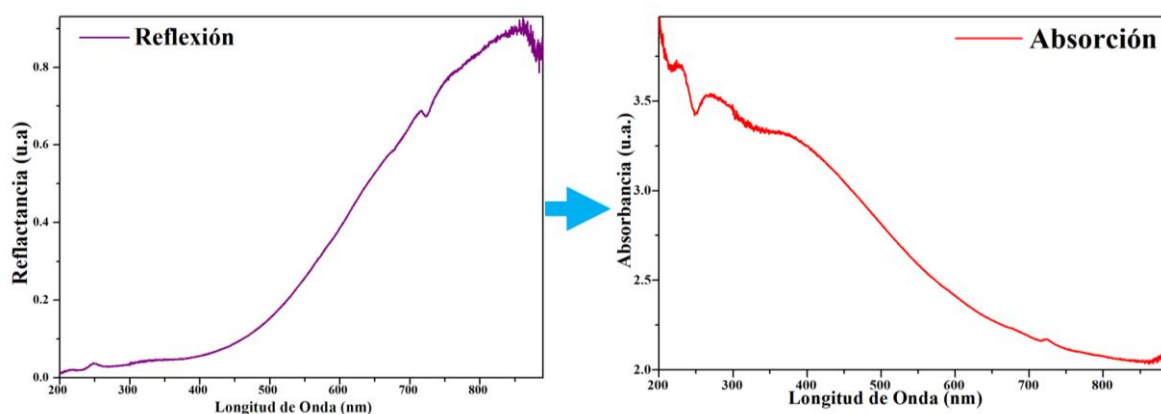


Figura 2.5: Espectro de reflexión y absorción.

1.6.2 Fluorescencia por luz visible

Es un proceso de emisión en el cual las moléculas son excitadas por la absorción de radiación electromagnética. Las especies excitadas se relajan al estado fundamental, liberando su exceso de energía en forma de fotones [52]. Una de las características más atractivas de los métodos de fluorescencia es su sensibilidad inherente, la cual es, con frecuencia, de uno a tres órdenes de magnitud mejor que las de la espectroscopía de absorción. No obstante, los

métodos de fluorescencia se aplican mucho menos que los métodos de absorción debido al número relativamente limitado de sistemas químicos que se pueden hacer florecer [53].

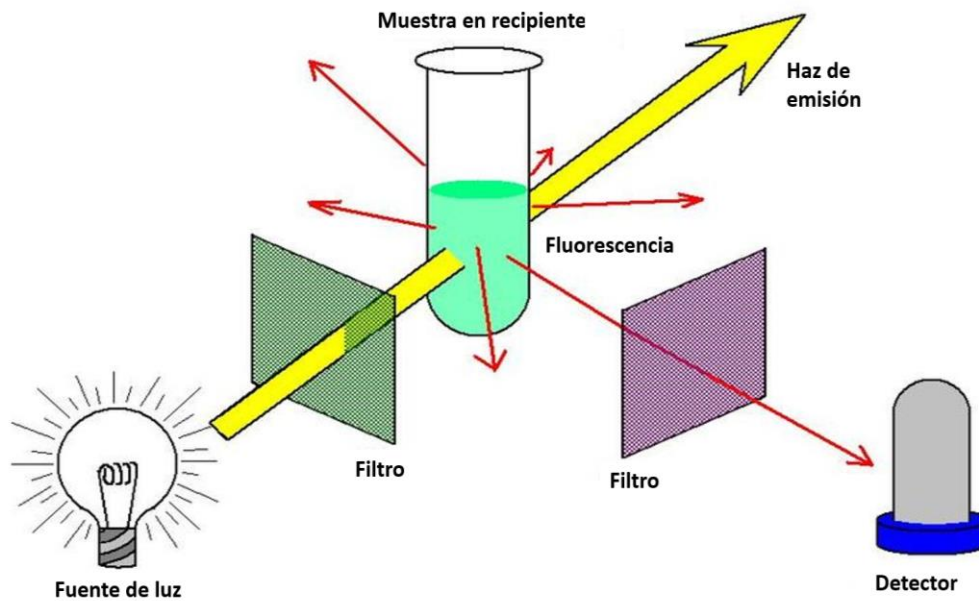


Figura 2.6: Representación esquemática del proceso de fluorescencia [54].

Usando fluorescencia se pueden realizar experimentos de espectroscopía de emisión y espectroscopía de excitación.

↳ **Espectroscopía de Emisión y Excitación.**

En un espectro de excitación la longitud de onda de emisión permanece fija, mientras que se presentan diferentes intensidades de fluorescencia en función de la longitud de onda de excitación [55].

En un espectro de emisión la longitud de onda de excitación permanece fija y corresponde a una banda de absorción del material, registrándose diferentes intensidades de fluorescencia en función de la longitud de onda de emisión, al variar la longitud de onda de emisión [55]. Tal como lo muestra en la figura 2.7.

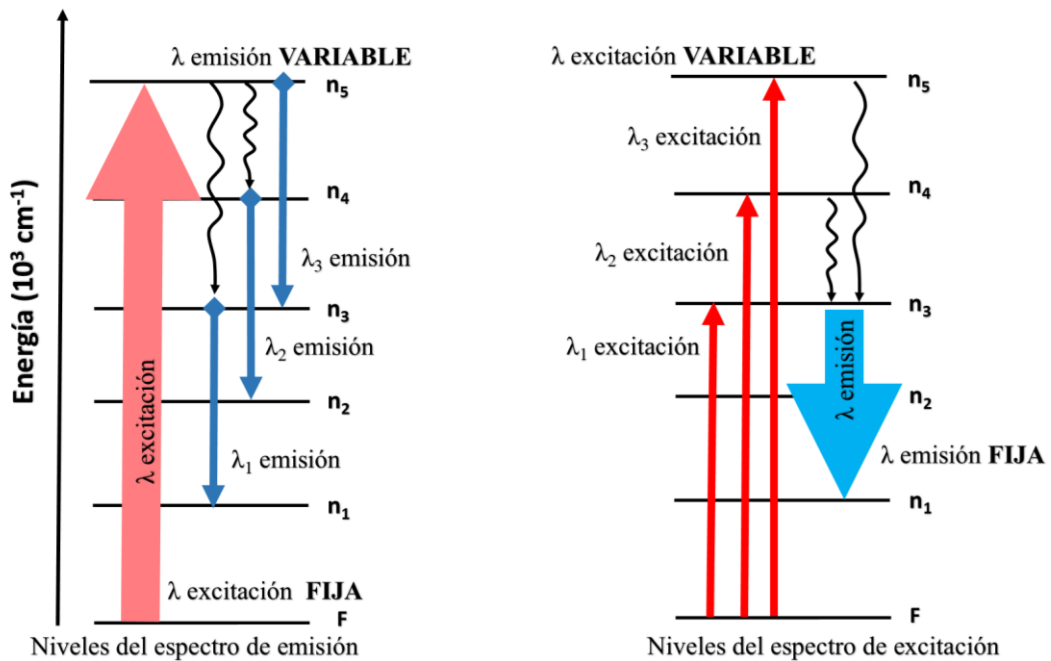


Figura 2.7: Niveles de energía para un espectro excitación y un espectro de emisión.

1.6.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Se sabe que la difracción de un haz luminoso se da cuando una onda de luz pasa a través de un arreglo de líneas donde la separación entre línea y línea es comparada con la longitud de onda del haz de luz [52]. Bajo este mismo principio se ha desarrollado la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). Las ondas de Rayos X tienen una longitud en el rango de 0,7 a 2 Å, esta longitud es comparable con las distancias en los arreglos cristalinos, de esta manera al incidir una onda de rayos X sobre un cristal se comportará como una rejilla de difracción y al haz será difractado de acuerdo con la ley de Bragg [8].

$$\lambda = 2d \text{sen } \theta$$

Donde:

λ : Longitud de onda incidente.

d : Separación entre planos cristalinos.

θ : Ángulo de incidencia.

Bajo estas circunstancias es posible determinar la geometría y dimensiones de la celda unitaria, así como el tipo de retícula y sistema cristalino [43].

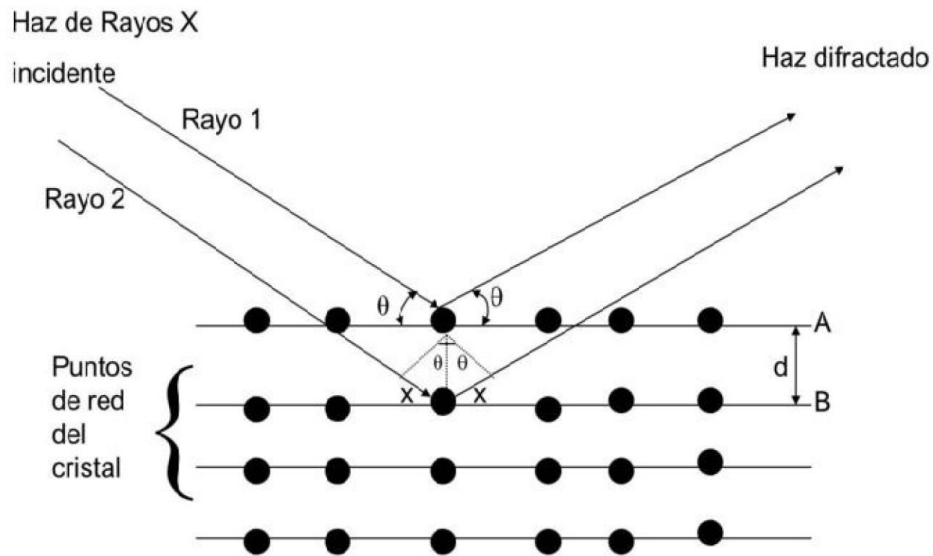


Figura 2.8: Difracción del rayo incidente en los planos de la red cristalina [43].

Una técnica particular es el difractómetro de polvo de rayos X. Cuando la muestra que se va analizar está en forma de un fino polvo garantiza que los cristales individuales estén orientados al azar, así el patrón de difracción producido será análogo al que se produciría haciendo la combinación de patrones de difracción para cada una de las orientaciones posibles de un cristal individual. La intensidad en función del ángulo de barrido 2θ proporciona los picos donde sus posiciones están determinadas por la simetría y dimensiones de la celda [56].

1.6.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas “lentes” para formar una imagen final sobre una cámara CCD [57]. Este equipo puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para un instrumento óptico. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. La imagen del TEM tal

como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina [43, 58].

Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la condición de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura del/los cristales presentes [10, 59].

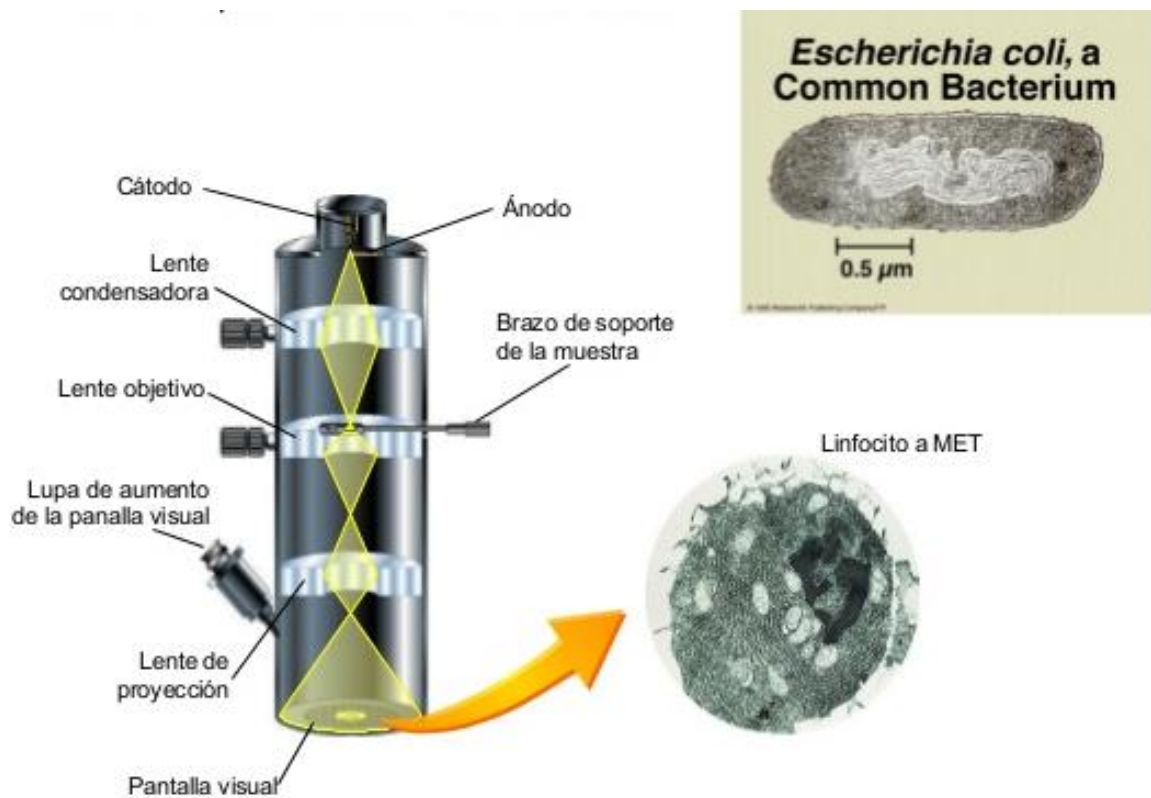


Figura 2.9: Partes de microscopio electrónico de transmisión [58].

CAPÍTULO 3: RESULTADOS EXPERIMENTALES

La presentación de resultados experimentales de este trabajo se ha dividido en dos partes. En la primera parte se presentan los resultados obtenidos en el proceso de síntesis de la nanopartícula NaYF_4 y el intercambio del Y por los dopantes Yb y Tm, tomando diferentes concentraciones del dopante Tm (0,5%; 1,0%; 1,5% y 2,0%). En la segunda parte se presenta los resultados de la caracterización de la muestra por espectroscopia de emisión, además se presenta los resultados de la caracterización por difracción de rayos X y microscopía electrónica.

1.7 Síntesis y Tratamiento Térmico de la Nanopartícula $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$

En este trabajo se ha sintetizado nanopartículas de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ usando el método solvotermal. En la figura 3.1 se muestra el esquema del proceso seguido en la síntesis, el cual se inició con la preparación de los materiales, los cuales fueron colocados en un recipiente autoclave con un envase interno de teflón para luego ser llevado a una temperatura cercana a los 200°C por un cierto número de horas. Luego la muestra fue lavada con agua y etanol y secada posteriormente y finalmente se le realizó su tratamiento térmico.



Figura 3.1: Esquema del proceso seguido en la síntesis y el tratamiento térmico de la nanopartícula $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$.

En el proceso solvotermal se utilizó un envase de teflón con una capacidad de 60 ml en muestras acuosas. El teflón usado puede usarse en un rango de temperatura desde -270°C a 270°C . Las dimensiones del envase se muestran en figura 3.2 (a), además se requiere del autoclave el cual tiene la capacidad de almacenar el calor y generar un incremento de la presión en su interior cuando es elevada su temperatura por encima del punto de ebullición, las dimensiones de este recipiente se muestran en la parte inferior de la figura 3.2 (b), siendo estos dos recipientes contruidos en la misma universidad.

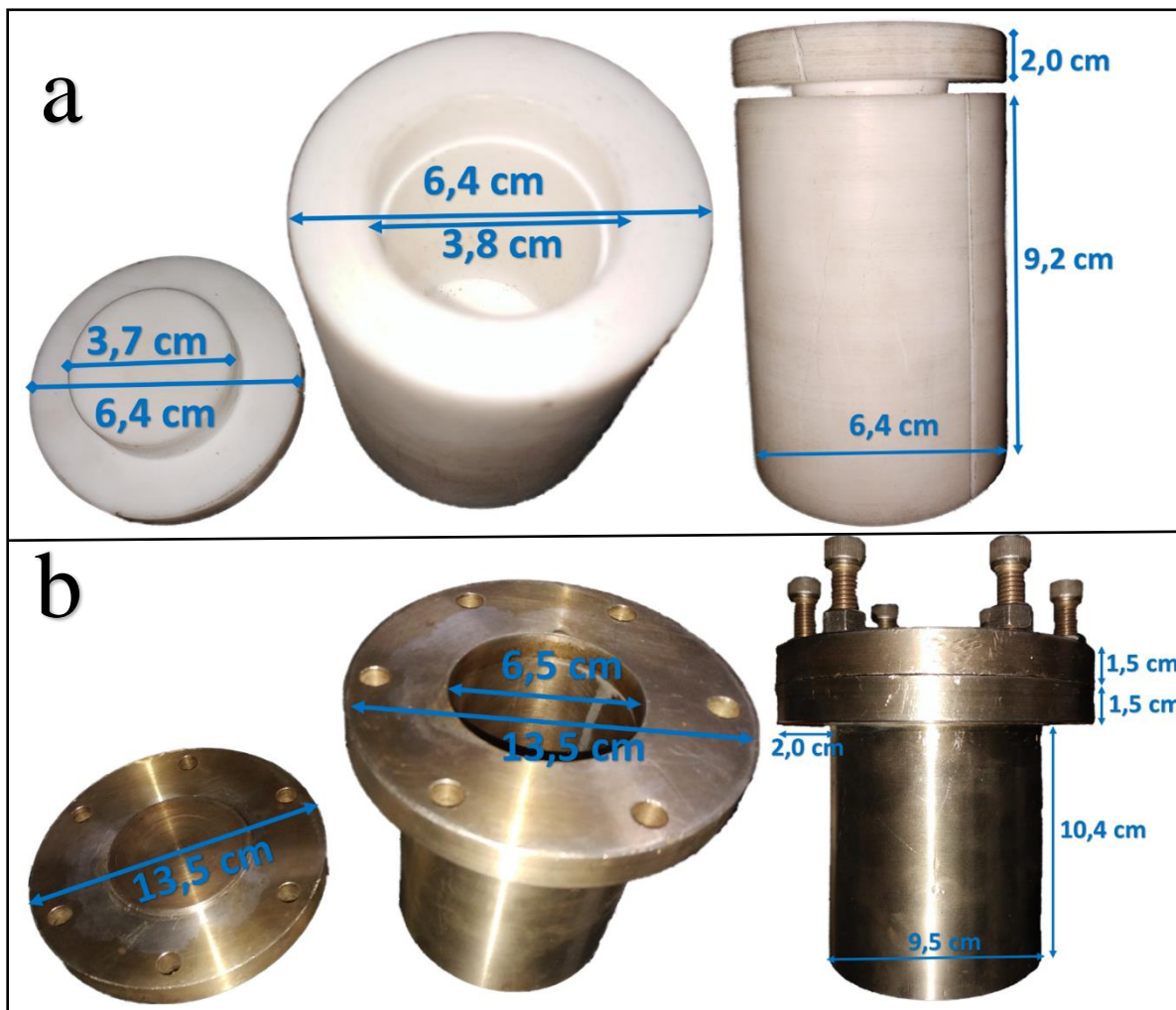


Figura 3.2: (a) Depósito de teflón usado en el proceso de síntesis; (b) Cámara autoclave donde se coloca el envase de teflón.

Los equipos utilizados para esta síntesis fueron, un horno de fabricación local el cual tiene la capacidad de calentar muestras hasta una temperatura máxima de 800°C , con un controlador de temperatura marca eurotherm modelo 2408f, este controlador tiene la capacidad de controlar la temperatura por rampas.

Este equipo puede además mantener la temperatura fija por un largo tiempo (Dwell). Este equipo y su controlador se muestran en la figura 3.3 (a). La figura 3.3 (b) muestra una centrifuga marca Gemmy, modelo PLC-012E con dimensiones de 30,5 x 35,5 x 32,0 cm, dicho equipo puede seleccionar varios tipos de rotores para utilizarse en diversos procesos de centrifugación, en nuestro caso el rotor es A1215 en el cual presenta 12 tubos y cada tubo utilizado fue de 15 ml. El control puede variar la velocidad desde 0 a 63 000 rpm y es programable, posee además un cierre de seguridad y apagado al ser abierta la tapa.



Figura 3.3: Equipos para la síntesis de nanopartículas (a) Horno para el proceso solvotermal y tratamiento térmico con un controlador marca Eurotherm modelo 2408f; (b) Equipo Centrifugadora PLC – 012E.

1.7.1 Preparación de los materiales

En esta parte del trabajo se realizó la preparación de las muestras que serán posteriormente tratadas. En primer lugar se realizó el mezclado de los compuestos químicos para ello se utilizó (figura 3.4):

- ✓ Compuestos químicos:
 - NaCl (Sigma Aldrich).
 - $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich).
 - $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich).
 - $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich).
 - NH_4F (Sigma Aldrich).
 - Polietilenimina
 - Etilenglicol



Figura 3.4: Compuestos químicos utilizado en el proceso de síntesis de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$.

El cálculo estequiométrico nos permite conocer la relación de partida del número de moles que se usan en el proceso de síntesis iban a utilizados para el respectivo mezclado



Esta relación de moles está en concordancia con la referencia [36] [6], donde los valores usados son 3,6 mmol de NaCl (Sigma Aldrich), 1,431 mmol de $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), 0,0324 mmol de $\text{YbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) y 0,036 mmol de $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich). La tabla 3.1 muestra los valores del peso molecular, el número de moles y la masa equivalente del compuesto a partir de la relación estequiométrica.

Tabla 3.1: Datos obtenidos a partir de la relación estequiométrica para el peso molecular, cantidad de moles y masa molecular.

COMPUESTOS	PESO MOLECULAR (g/mol)	CANTIDAD DE MOLES (mmol)	MASA EQUIVALENTE (g)
NaCl	58,44277	3,6	0,210
YCl ₃ .6H ₂ O	303,35605	1,44	0,431
TmCl ₃ · 6H ₂ O	383,38441	0,036	0,014
YbCl ₃ .6H ₂ O	387,4902	0,324	0,126
NH ₄ F	37,0367	7,2	0,267

Tomamos como referencia las masas de los componentes NaCl y NH₄F. Las cantidades que se usan son 0,210 g y 0,027 g. A partir de estos valores calculamos las masas correspondientes al resto de componentes: Y, Yb y Tm. Tomando el número total de moles como el 100%, se calculó el porcentaje a usarse para cada compuesto. Es decir que el porcentaje de cada compuesto se determina a partir de la siguiente relación:

$$\% \text{compuesto} = \frac{\text{mol}_{\text{compuesto}} \times 100\%}{\text{mol}_{\text{total}}}$$

Tomando 1.8 mmol como el 100%, los valores porcentuales de cada compuesto son los que se reportan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2: Relación de porcentaje con respecto a su cantidad de mol.

COMPUESTOS	Numero de mmol	Porcentaje
YCl ₃ .6H ₂ O	1,44	80%
TmCl ₃ · 6H ₂ O	0,036	2%
YbCl ₃ .6H ₂ O	0,324	18%

A partir de estos valores se modifica el porcentaje de los dopantes Tm y Y, manteniendo fijo el Yb. En la tabla 3.3 se dan las concentraciones molares del ion dopante Tm usadas 0,5%; 1%; 1,5%; 2%.

Tabla 3.3: Variación de concentración molar del ion Ytrio con el ion dopante Tulio usados en el proceso de síntesis.

COMPUESTOS	RELACIÓN PORCENTAJE DE DOPANTES			
	YCl ₃ .6H ₂ O	79,5%	79%	78,5%
TmCl ₃ · 6H ₂ O	0,5%	1%	1,5%	2%
YbCl ₃ .6H ₂ O	20%	20%	20%	20%

Como todas las relaciones tienen la misma metodología de preparación tomaremos como ejemplo a la segunda relación de porcentaje de los dopantes, NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ (79% Y; 20% Yb; 1% Tm).

1.7.2 Proceso de Síntesis y Tratamiento Térmico de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ (79% Y; 20% Yb; 1% Tm)

1.7.2.1 Síntesis Nanopartícula NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺:

El número de moles de los compuestos Y, Yb y Tm se calcula considerando 1,8ml como el 100% al número total de moles que forman estos tres elementos. Las siguientes formulas muestran el cálculo del número de moles de cada compuesto para las concentraciones usadas para el proceso de síntesis.

$$\text{mol}_{\text{compuesto}} = \frac{1,8 \text{ mmol} \times \text{concentraci}^{\circ}\text{compuesto}}{100\%}$$

$$\text{masa}_{\text{compuesto}} = \text{mol}_{\text{compuesto}} \times \text{peso} - \text{molecular}_{\text{compuesto}}$$

Observación: Se toma el valor de 1,8 mmol pues es el valor molar total calculado a partir de los datos iniciales.

✓ YCl₃.6H₂O

$$\text{mol}_{\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,8 \text{ mmol} \times 79\%}{100\%} = 1,422 \text{ mmol}$$

$$\text{masa}_{\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 1,422 \times 10^{-3} \text{ mmol} \times 303,35605 \text{ g/mol}$$

$$\text{masa}_{\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0,431 \text{ g}$$

✓ TmCl₃.6H₂O

$$\text{mol}_{\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,8 \text{ mmol} \times 1\%}{100\%} = 0,018 \text{ mmol}$$

$$\text{masa}_{\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0,018 \times 10^{-3} \text{ mmol} \times 383,38441 \text{ g/mol}$$

$$\text{masa}_{\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0,007 \text{ g}$$

✓ YbCl₃.6H₂O

$$\text{mol}_{\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,8 \text{ mmol} \times 20\%}{100\%} = 0,36 \text{ mmol}$$

$$\text{masa}_{\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0,36 \times 10^{-3} \text{ mmol} \times 387,4902 \text{ g/mol}$$

$$\text{masa}_{\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0,139 \text{ g}$$

A continuación mostramos los pasos a seguir para la formación de la nanopartícula NaYF₄: Yb³⁺; Tm³⁺:

1° PASO: Pesado de los compuestos químicos.

En primer lugar se procede a la limpieza de todos los recipientes que se emplearan, usando agua, alcohol isopropilico, finalizando con acetona. Se usaron tres vasos enumerados para luego realizar el pesado de los compuestos químicos.

✓ VASO 1: **46,136 g** (Peso Vacío)

Tabla 3.4: Pesos en el vaso 1 de los componentes químicos utilizados y registrados en la balanza.

Cantidad de moles (mmol)	Compuestos	Peso calculado		Masa registrada en la balanza (g)
		Masa normal (g)	Masa triplicada (g)	
3,6	NaCl	0,210	0,631	0,627
1,422	YCl₃·6H₂O	0,431	1,294	1,290
0,018	TmCl₃ · 6H₂O	0,007	0,021	0,022
0,36	YbCl₃·6H₂O	0,139	0,418	0,416

Terminado el pesado de los compuestos como se indica en la tabla 3.4, se cubre para que no ingresen impurezas, y se procede a realizar el pesado en el vaso 2.

✓ VASO 2: **52,143 g** (Peso Vacío)

En el vaso 2 se colocó 0,674 g de polietilenimina ramificada y luego se añadió 27 ml etilenglicol. Estas soluciones se mezclan manualmente hasta disolverlas por completo y se vierte toda la solución al vaso 1, luego se llevó este vaso a un agitador magnético a temperatura ambiente y se mezcló uniformemente durante 1 hora observándose al final una solución en fase líquida. (Figura 3.6)

✓ VASO 3: **53,400 g** (Peso Vacío)

- En este vaso se vierte NH₄F. Los datos usados se dan en la tabla 3.5. En este vaso se añade también 17 ml de etilenglicol. Esta solución se mezcla manualmente hasta lograr encontrar solo la fase líquida de la nueva solución.

Tabla 3.5: Peso real de NH₄F a 7,2 mmol.

Cantidad de moles (mmol)	Compuestos	Peso calculado		Masa registrada en la balanza
		Masa normal	Masa triplicada	
7,2	NH₄F	0,267 g	0,800 g	0,801 g

Se vierte luego el producto final del vaso 2 al vaso 1, luego se vierte el producto final del vaso 3 al vaso 1. Nuevamente se usa el agitador magnético por 30 minutos para mezclar el producto final del vaso 1, obteniéndose una fase líquida uniforme. Este proceso se muestra en la Figura 3.6.

2° PASO: Proceso de calentamiento.

- En este proceso se lleva solución final obtenida en el primer paso a un recipiente autoclave recubierto de teflón y calentado a cierta temperatura. Para ello, la solución será vertida en el recipiente de teflón el cual es colocado en la autoclave y sellado para finalmente llevarlo al horno, donde se realiza un calentamiento siguiendo un calentamiento dividido en tres segmentos como se menciona en la tabla 3.6 y la figura 3.5.

Tabla 3.6: Secuencia de la rampa de calentamiento.

SEGMENTO	PROGRAMACIÓN	TIEMPO	TEMPERATURA
1	Rate = 5°C/ min	30 min	To = 23°C ⇒ Tf = 180°C
2	Dwell = 360 min	390 min	T = 180°C
3	End - stop	---	Desciende T hasta la temperatura ambiente

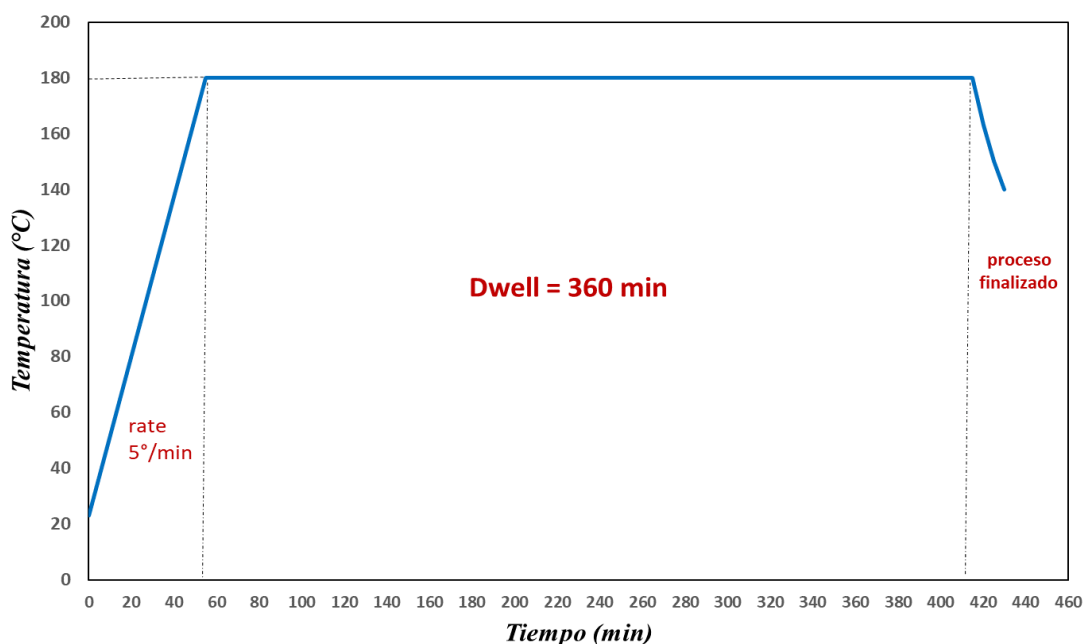


Figura 3.5: Rampa de calentamiento, eliminación de las moléculas de agua.

Finalizado el tiempo de calentamiento se apaga el equipo y se deja que enfrié de manera natural.

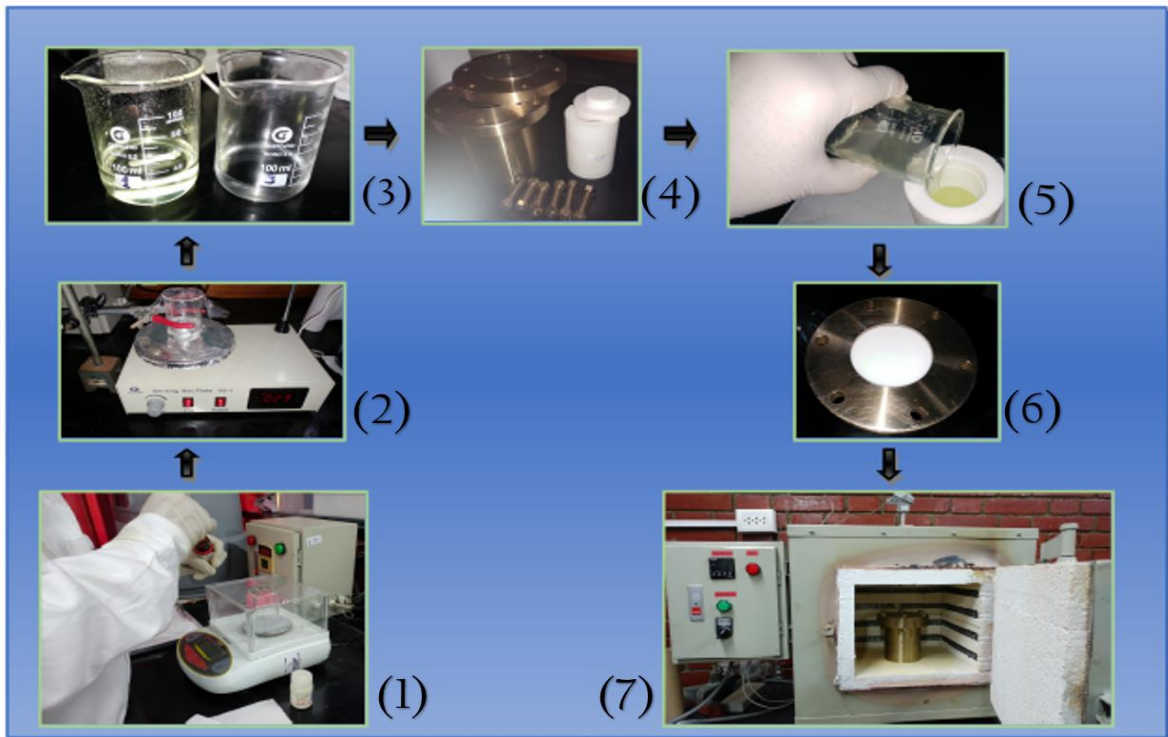


Figura 3.6: Preparación de la mezcla y síntesis: (1) Pesado de muestra, (2) y (3) Mezclado de la muestra; (4) y (5) Verter la muestra en teflón; (6) Sellado de la muestra en autoclave y (7) Calentamiento de muestra con Temperatura menor a 230°C .

3° PASO: Lavado y centrifugado.

↪ Centrifugado

Para centrifugar y lavar la muestra, primero se retira del horno el autoclave, se abre cuidadosamente los seguros de este y se extrae el teflón, tal como se muestra en la figura 3.7 (1), luego la parte líquida se le vierte en un vaso precipitado, previamente lavado, figura 3.7 (2), luego con la ayuda de un gotero de 3ml se vierte dentro de dos tubos de centrifuga de 15ml, previamente lavados, 12 ml de la muestra a centrifugar quedando todavía muestra que se ira agregando a los tubos de la centrifuga, figura 3.7 (3).

Se coloca los tubos dentro de la centrifugadora de forma opuesta, figura 3.7 (4). Se enciende el equipo y se le da un tiempo hasta 12 minutos, y lentamente se eleva las revoluciones, llegando hasta 57 RPM, terminado el proceso de centrifugación se retira para que enfrié.,

figura 3.7 (5). Este proceso se repite por 12 minutos nuevamente. Es decir, que al final tendremos como 24 minutos como tiempo de centrifugado.

A continuación se extrae líquido hasta dejar 3ml de la muestra en cada tubo agregando más muestra hasta completar nuevamente los 12 ml y llevándole a la centrifugadora nuevamente hasta 12 minutos, el proceso se repite hasta centrifugar toda la muestra.

↳ **Lavado**

Al final del proceso de centrifugado se tiene 3 ml de solución en cada tubo con una alta concentración de nanopartículas. Para proceder al lavado de la muestra se agregaron 2 ml de etanol y 2 ml de agua destilada en cada tubo, y con una cucharilla metálica se intenta remover la muestra sólida de la base. Luego de mezclar se cierran los tubos y son llevados a la centrifuga, se vuelve a programar 12 minutos y se lleva lentamente hasta 58 RPM en cada ocasión. Terminado el proceso se retira de la centrifuga para el enfriamiento natural. Este proceso se repite por cuatro veces. Tenemos 11,053 g de muestra obtenida hasta el momento para realizar el secado.

4° PASO: Secado de la muestra

En este paso la muestra ya centrifugada y lavada es extraída cuidadosamente de los tubos. Para facilitar su extracción se agrega a cada tubo 2 ml de etanol y con la cucharilla se remueve toda la muestra posible en los tubos, figura 3.7 (10). El producto final se vierte en un crisol de 25 ml, figura 3.7 (11).

A continuación se coloca el crisol en un calentador eléctrico, programando una temperatura de 65°C y un tiempo de 15 minutos. Este proceso se repite hasta observar que la muestra este completamente seca, figura 3.7 (12).



Figura 3.7: Lavado y secado de la muestra: (1 y 2) Producto final luego de la etapa en el horno; (3) Muestra vertida en los tubos de centrifuga; (4 y 5) Proceso de centrifugado; (6 - 10) Precipitación de la muestra por el lavado y centrifugado; (11) Muestra en crisol; (12) Muestra en proceso de secado.

1.7.2.2 Tratamiento Térmico de la Nanopartícula $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$:

Luego del proceso de síntesis de las nanopartículas se procedió a realizarles un tratamiento térmico. Para esto se dividió el material obtenido en dos partes con el fin de realizar un tratamiento térmico de dos horas a una de ellas y de tres horas a la otra, manteniendo la temperatura fija a 400°C .

Para realizar el tratamiento térmico, se colocó la muestra en la parte central de un crisol de cerámico, tal y como se aprecia en las figuras 3.8 (1), 3.8 (2). A continuación la muestra a

tratar se coloca dentro del horno y se realiza la programación de la temperatura para mantenerla a 400°C dos horas, figura 3.8 (3). Este proceso se repitió para la segunda parte de la muestra manteniendo la temperatura a 400°C pero durante tres horas.

Al finalizar el tratamiento térmico y luego de enfriar la muestra se obtuvo un polvo blanco el cual se muestra en la figura 3.8 (4) y 3.8 (5). Al hacer incidir radiación de un diodo láser de 980 nm, se observó una luminiscencia azul – rojo, como se muestra en la figura 3.8 (6).



Figura 3.8: Figura donde se observa: (1) y (2) Muestras secadas; (3) Muestra en el horno; (4) y (5) Muestra luego de salir del horno; (6) Muestra emitiendo luminiscencia luego de ser excitada con el láser 980 nm.

➤ **Tratamiento Térmico NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ de dos horas.**

En este tratamiento térmico se utilizó 0,210 g del total de la muestra y se realizó un calentamiento dividido en cinco segmentos como se menciona en la tabla 3.7 y figura 3.9.

Tabla 3.7: Secuencia de la rampa del Tratamiento Térmico a dos horas.

SEGMENTO	PROGRAMACIÓN	TIEMPO	TEMPERATURA
1	Rate = 5°C/ min	55 min	To = 25°C ⇔ Tf = 300°C
2	Dwell = 30 min	85 min	T = 300°C
3	rate = 5°C/min	105 min	To = 300°C ⇔ Tf = 400°C
4	Dwell = 120 min	225 min	T = 400°C
5	End - stop	---	Desciende T

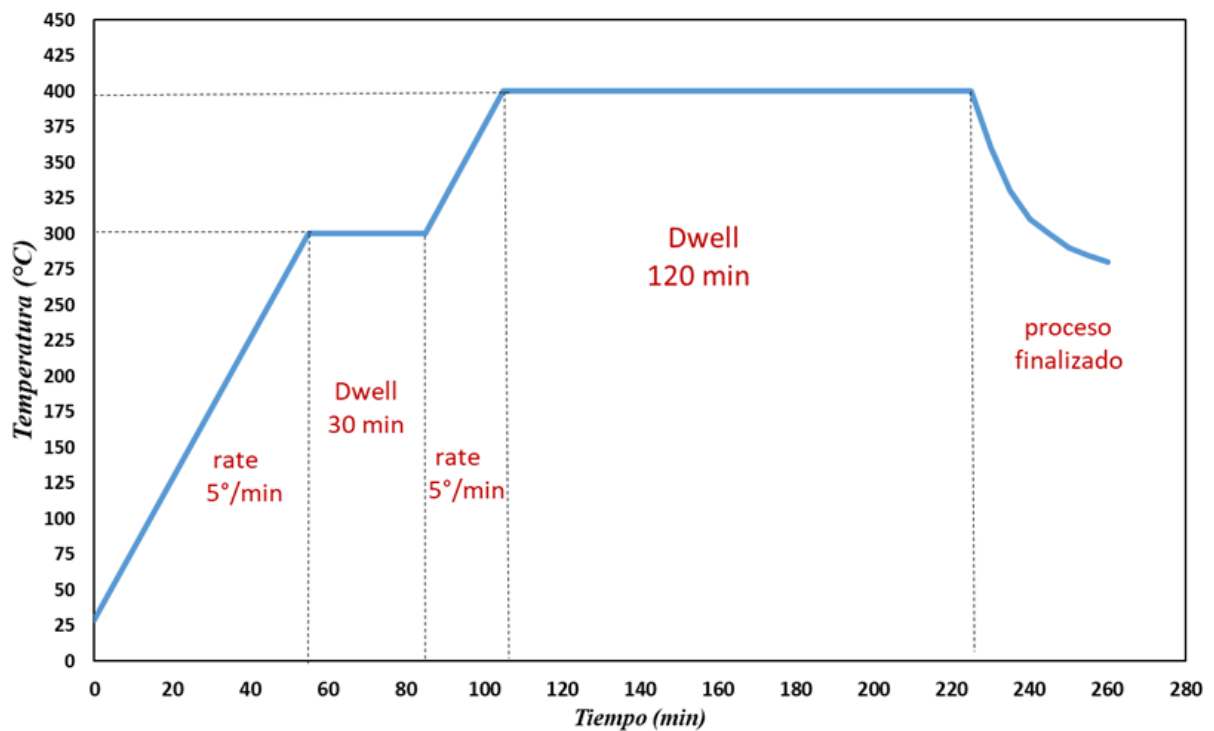


Figura 3.9: Rampa de calentamiento del tratamiento térmico a dos horas a una temperatura de 400°C.

➤ **Tratamiento Térmico NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ de tres horas.**

En este tratamiento térmico se utilizaron 0,221 g de la muestra restante del total. La tabla 3.8 y la figura 3.10 muestran el proceso de este nuevo tratamiento térmico con cinco segmentos.

Tabla 3.8: Secuencia de la rampa del Tratamiento Térmico a tres horas.

SEGMENTO	PROGRAMACIÓN	TIEMPO	TEMPERATURA
1	Rate = 5°C/ min	54 min	To = 27°C ⇨ Tf = 300°C
2	Dwell = 30 min	84 min	T = 300°C
3	rate = 5°C/min	104 min	To = 300°C ⇨ Tf = 400°C
4	Dwell = 180 min	284 min	T = 400°C
5	End - stop	---	Desciende T

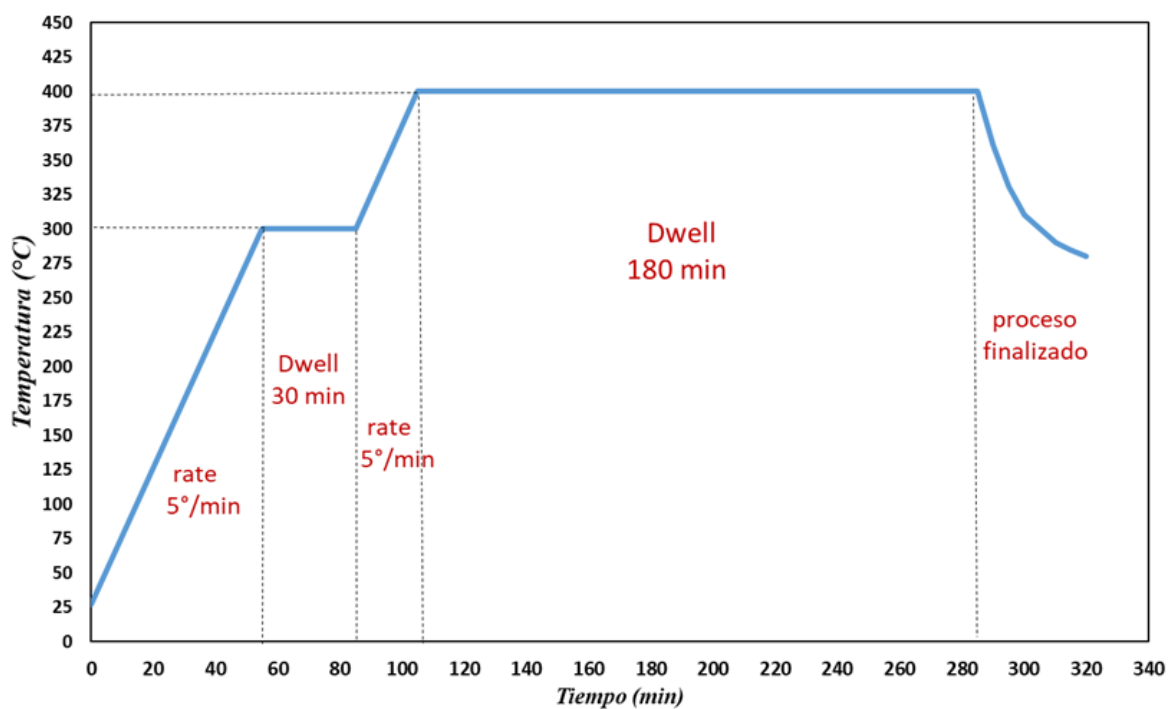


Figura 3.10: Rampa de calentamiento del tratamiento térmico a 3hrs con una temperatura de 400°C.

También se sintetizaron nanopartículas de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ con una concentración molar de 0,5%; 1,5% y 2% en Tm realizando el mismo proceso de síntesis. Se presenta las masas utilizadas de cada compuesto químico en cada caso.

✓ Síntesis de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ (79,5% Y; 20% Yb; 0,5% Tm)

Tabla 3.9: Pesos de los compuestos químicos utilizados y registrados en la balanza.

Cantidad de moles (mmol)	Compuestos	Peso calculado		Masa registrada en la balanza (g)
		Masa normal (g)	Masa triplicada (g)	
3,6	NaCl	0,210	0,631	0,631
1,431	YCl ₃ .6H ₂ O	0,434	1,302	1,304
0,009	TmCl ₃ · 6H ₂ O	0,003	0,010	0,011
0,36	YbCl ₃ .6H ₂ O	0,139	0,418	0,418
---	Polietilenimina	0,675	---	0,674
7,2	NH ₄ F	0,267	0,801	0,800

✓ Síntesis de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ (78,5% Y; 20% Yb; 1,5% Tm)

Tabla 3.10: Pesos de los compuestos químicos utilizados y registrados en la balanza.

Cantidad de moles (mmol)	Compuestos	Peso calculado		Masa registrada en la balanza (g)
		Masa normal (g)	Masa triplicada (g)	
3,6	NaCl	0,210	0,631	0,639
1,44	YCl ₃ .6H ₂ O	0,429	1,286	1,286
0,036	TmCl ₃ · 6H ₂ O	0,010	0,031	0,032
0,324	YbCl ₃ .6H ₂ O	0,139	0,418	0,416
---	Polietilenimina	0,675	---	0,675
7,2	NH ₄ F	0,267	0,800	0,801

✓ Síntesis de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ (78% Y; 20% Yb; 2% Tm)

Tabla 3.11: Pesos de los compuestos químicos utilizados y registrados en la balanza.

Cantidad de moles (mmol)	Compuestos	Peso calculado		Masa registrada en la balanza (g)
		Masa normal (g)	Masa triplicada (g)	
3,6	NaCl	0,210	0,631	0,632
1,44	YCl ₃ .6H ₂ O	0,426	1,278	1,280
0,036	TmCl ₃ · 6H ₂ O	0,014	0,041	0,041
0,324	YbCl ₃ .6H ₂ O	0,139	0,418	0,416
---	Polietilenimina	0,675	---	0,674
7,2	NH ₄ F	0,267	0,800	0,801

El tratamiento térmico para estas síntesis es similar al tratamiento térmico seguido en la primera síntesis. En la tabla 3.12 se muestran los pesos usados.

Tabla 3.12: Masa de las muestras que serán llevadas al tratamiento térmico.

Concentración de dopantes	Masa utilizada para cada tratamiento térmico	
	tratamiento térmico de 2 horas / 400°C	tratamiento térmico de 3 horas / 400°C
NaYF ₄ : 20% Yb ³⁺ / 0,5% Tm ³⁺	0,225 g	0,227 g
NaYF ₄ : 20% Yb ³⁺ / 1,5% Tm ³⁺	0,202 g	0,216 g
NaYF ₄ : 20% Yb ³⁺ / 2% Tm ³⁺	0,246 g	0,245 g

1.7.2.3 Luminiscencia de las muestras sintetizadas.

Los resultados presentados son consecuencia de varios intentos por optimizar la luminiscencia de las nanopartículas sintetizadas. En la tabla 3.13 se muestran los pesos que se consideraron en siete de las síntesis. Las últimas cuatro son las que se reportaron antes.

Si bien la luminiscencia de las cuatro últimas síntesis que aparecen en la tabla, han sido las de más eficientes, esto ha sido el resultado de varios intentos, algunos de los cuales como las tres primeras síntesis que aparecen en la tabla 3.13, no fueron satisfactorios. En la figura 3.11 se observa que la muestra que aparece en la tabla 3.13 como primera síntesis no presenta luminiscencia en presencia del diodo láser de 980 nm. Este fue el punto de partida en el proceso de optimización de la luminiscencia y las proporciones de los componentes y tratamiento térmico fueron similares a los reportados en la referencia [36] con proporción molar de 20% Yb y 2% Tm, y un tratamiento térmico de 530°C a cinco horas. El resultado fue que no se observó ninguna luminiscencia con el láser 980 nm, por lo que se concluyó que los parámetros utilizados no fueron los correctos. En segundo intento se varió el tratamiento térmico a las nanopartículas obtenidas en la primera síntesis manteniendo la proporción molar de 20% Yb y 2% Tm pero se cambió el tratamiento térmico a 400°C por dos horas tal como lo sugiere la referencia [6].

Tabla 3.13: Relación de materiales utilizados en la síntesis de nanopartículas NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺.

SINTESIS							
	1ra Síntesis	2da Síntesis	3ra Síntesis	4ta Síntesis	5ta Síntesis	6ta Síntesis	7ta Síntesis
NaCl	(0,210 g) - 0,210 g	(0,711 g) - 0,715 g	(0,631 g) - 0,631 g	(0,631 g) - 0,631 g	(0,631 g) - 0,627 g	(0,631 g) - 0,639 g	(0,631 g) - 0,632 g
NH4F	(0,267 g) - 0,265 g	(0,901 g) - 0,898 g	(0,800 g) - 0,800 g	(0,800 g) - 0,800 g	(0,800 g) - 0,801 g	(0,800 g) - 0,801 g	(0,800 g) - 0,801 g
%Tm	2% / (0,014 g) - 0,015 g	0,5% / (0,012 g) - 0,012 g	0,5% / (0,010 g) - 0,011 g	0,5% / (0,010 g) - 0,011 g	1% / (0,021 g) - 0,022 g	1,5% / (0,031 g) - 0,032 g	2% / (0,041 g) - 0,041 g
%Yb	20% / (0,139 g) - 0,139 g	20% / (0,471 g) - 0,470 g	20% / (0,418 g) - 0,418 g	20% / (0,418 g) - 0,418 g	20% / (0,418 g) - 0,416 g	20% / (0,418 g) - 0,416 g	20% / (0,418 g) - 0,419 g
%Y	78% / (0,426 g) - 0,427 g	79,5% / (1,467 g) - 1,470 g	79,5% / (1,302 g) - 1,304 g	79,5% / (1,302 g) - 1,304 g	79% / (1,294 g) - 1,290 g	78,5% / (1,286 g) - 1,286 g	78% / (1,278 g) - 1,280 g
polietilenimina	(0,450 g) - 0,451 g	(0,675 g) - 0,675 g	(0,675 g) - 0,674 g	(0,675 g) - 0,674 g	(0,675 g) - 0,674 g	(0,675 g) - 0,675 g	(0,675 g) - 0,674 g
Cantidad	x1	x3,38	x3	x3	x3	x3	x3
Temperatura	180°C	180°C	180°C	180°C	180°C	180°C	180°C
Tiempo	6 horas	6 horas	6 horas	6 horas	6 horas	6 horas	6 horas

TRATAMIENTO TERMICO							
Masa	0,201 g	0,176 g	0,186 g	0,225 g	0,210 g	0,202 g	0,246 g
Temperatura	530°C	400°C	400°C	400°C	400°C	400°C	400°C
Tiempo	5 horas	2 horas	2 horas	2 horas	2 horas	2 horas	2 horas
Dwell (t/T°)	30 minutos / 300°C	30 minutos / 300°C	30 minutos / 300°C	30 minutos / 300°C	30 minutos / 300°C	30 minutos / 300°C	30 minutos / 300°C
Masa	0,192 g	0,211 g	0,203 g	0,227 g	0,221 g	0,216 g	0,245 g
Temperatura	400°C	400°C	400°C	400°C	400°C	400°C	400°C
Tiempo	2 horas	3 horas	3 horas	3 horas	3 horas	3 horas	3 horas
Dwell (t/T°)	30 minutos / 300°C	30 minutos / 300°C	30 minutos / 300°C	30 minutos / 300°C	30 minutos / 300°C	30 minutos / 300°C	30 minutos / 300°C

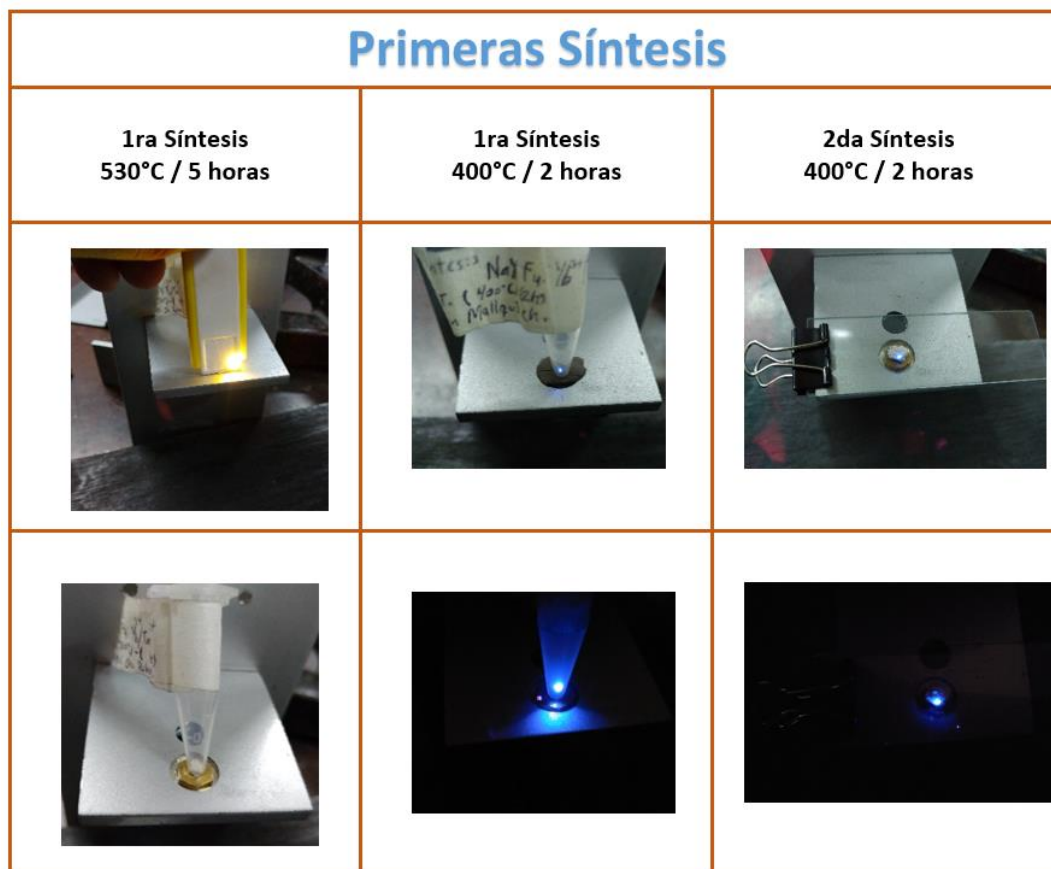


Figura 3.11: Las 2 primeras síntesis, analizando la presencia de luminiscencia.

El resultado fue que se logra visualizar los colores característicos de Tm, lográndose todavía una débil luminiscencia. En una segunda síntesis del material, se varió la proporción molar de los componentes en la síntesis cambiando a 20% Yb y 0.5% Tm, con un tratamiento térmico de 400°C por dos horas. La luminiscencia observada es ligeramente mejor que la que se observó en la síntesis anterior.

Las muestras obtenidas que presentaron la mejor luminiscencia se obtuvieron con los datos reportados como cuarta, quinta, sexta y séptima síntesis en la tabla 3.13. En la figura 3.12 se muestra la luminiscencia de estas muestras bajo la excitación de la radiación de un diodo láser de 980 nm. Del análisis de estas imágenes se observa una que la luminiscencia de mayor intensidad corresponde a la muestra de concentración molar de 1% Tm, tanto para un tratamiento térmico de 400°C por dos horas como para un tratamiento térmico a 400°C por tres horas. Asimismo la muestra con una concentración molar al 2% Tm presenta la menor intensidad luminiscente para ambos tratamientos térmicos a comparación del resto de concentraciones.


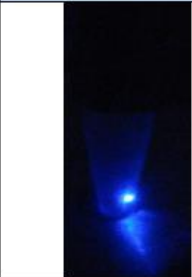






SINTESIS	TRATAMIENTO TERMICO (2 HORAS – 400°C)	TRATAMIENTO TERMICO (3 HORAS – 400°C)
0,5%Tm		
1%Tm		
1,5%Tm		
2%Tm		

Figura 3.12: Imágenes luego de incidir el diodo láser 980 nm a las muestras con distintas concentraciones molares con un tratamiento térmico de dos horas y tres horas a 400°C.

1.7.2.4 Conclusiones

- Usando el método solvotermal es posible sintetizar nanopartículas de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ capaz de emitir radiación en el azul y el rojo bajo la excitación de un diodo láser de 980 nm y la emisión luminiscente observada es principalmente azul.
- Las nanopartículas que presentaron la mejor luminiscencia fueron aquellas que se sintetizaron con las siguientes concentraciones molares 79% Y; 20% Yb; 1% en Tm.

1.8 Caracterización de la Nanopartícula NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺

Con el fin de estudiar la luminiscencia así como la morfología de las nanopartículas sintetizadas se realizó su caracterización usando las siguientes cinco técnicas:

- Espectroscopía de Emisión por upconversion.
- Espectroscopía de Absorción.
- Espectroscopía de fluorescencia.
- Difracción de Rayos X (DRX).
- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

1.8.1 Espectroscopia de Emisión por Upconversion

1.8.1.1 Equipo Experimental

El equipo utilizado en el laboratorio óptica fotónica de la facultad de Ciencias en la Universidad Nacional de Ingeniería fue:

- 1.- Empastillador
- 2.- Diodo Láser de 980 nm de potencia 0,4 W a 12 V.
- 3.- Espectrómetro marca B&W Tek modelo BTC-1100s, rango: 365 nm – 910 nm con resolución de 2 nm y rendija de 900 l/mm.
- 4.- Software Spectrum Studio.
- 5.- Lentes convergentes de 50 mm.
6. Accesorio de soporte vertical para la colocación de las muestras empastilladas.

1.8.1.2 Procedimiento

Para la caracterización mediante la espectroscopía óptica de emisión las muestras fueron encapsuladas en forma de pastilla para una mejor visualización de dichos espectros. Para el proceso de empastillado. El proceso seguido se muestra en la figura 3.13 incluyendo el empastillador. Finalmente el empastillador y la muestra se llevaron a una prensa hidráulica.

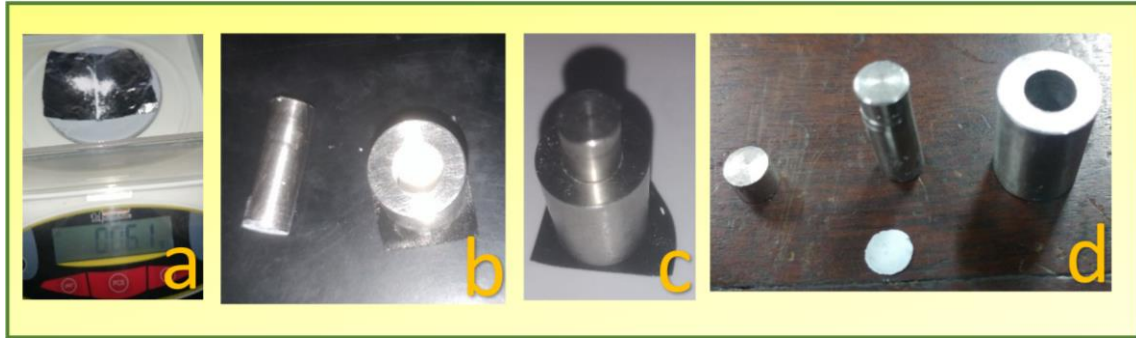


Figura 3.13: Empastillado de la muestra: (a) Peso de muestra a empastillar; (b) y (c) Muestras vertidas y cerrada en un empastillador, (d) Partes del empastillador.

Tabla 3.14: Masa de las muestras a empastillar.

SÍNTESIS	TRATAMIENTO TÉRMICO	MASA (g)
4ta Síntesis de NaYF₄: (79.5%Y : 20% Yb : 0,5% Tm)	Tratamiento Térmico dos horas	0,052
	Tratamiento Térmico tres horas	0,056
5ta Síntesis de NaYF₄: (78%Y : 20% Yb : 1% Tm)	Tratamiento Térmico dos horas	0,045
	Tratamiento Térmico tres horas	0,051
6ta Síntesis de NaYF₄: (78.5%Y : 20% Yb : 1,5% Tm)	Tratamiento Térmico dos horas	0,056
	Tratamiento Térmico tres horas	0,055
7ta Síntesis de NaYF₄: (78%Y : 20% Yb : 2% Tm)	Tratamiento Térmico tres horas	0,050
	Tratamiento Térmico dos horas	0,051

Luego del empastillado las muestras fueron analizadas por espectroscopía de emisión.

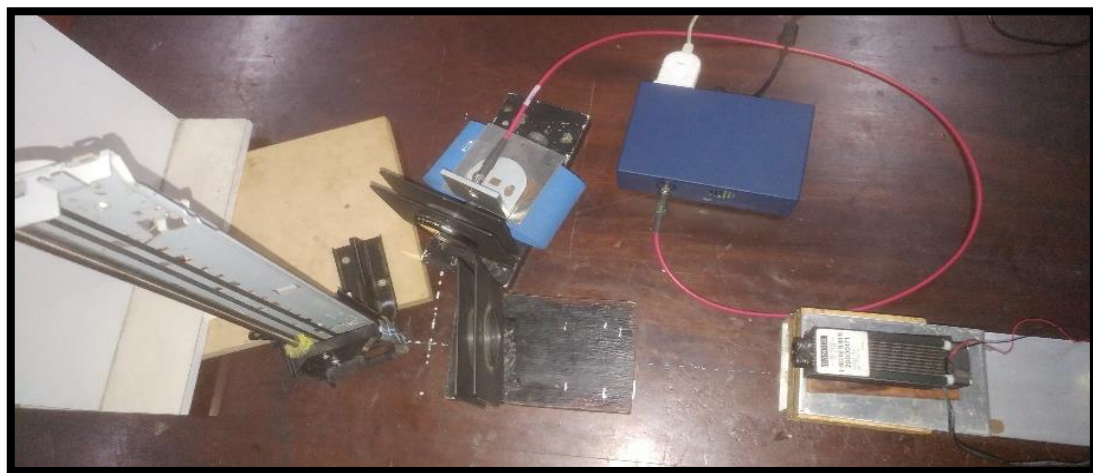


Figura 3.14: Diodo láser de 980 nm, Espectrómetro, posicionamiento vertical de las muestras y sistema óptico usado para la espectroscopía de emisión.

Las muestras fueron excitadas por el diodo láser de 980 nm concentrado usando una lente convergente de 50 mm. Se usó además un filtro para atenuar el reflejo del láser debido a la muestra. La emisión filtrada de la muestra fue concentrada con una lente de 50 mm sobre una fibra óptica y llevada a un espectrómetro marca B&W Tek modelo BTC-1100s. La señal fue analizada usando el Software Spectrum Studio del espectrómetro. Con el fin de analizar la luminiscencia de las distintas muestras bajo las mismas condiciones, se usó un sistema con desplazamiento vertical donde se colocaron las muestras a analizar. El montaje del equipo usado se muestra en la figura 3.14. Para cada muestra se buscó la mayor intensidad de emisión.

Los espectros obtenidos fueron similares al que se muestra en la figura 3.15

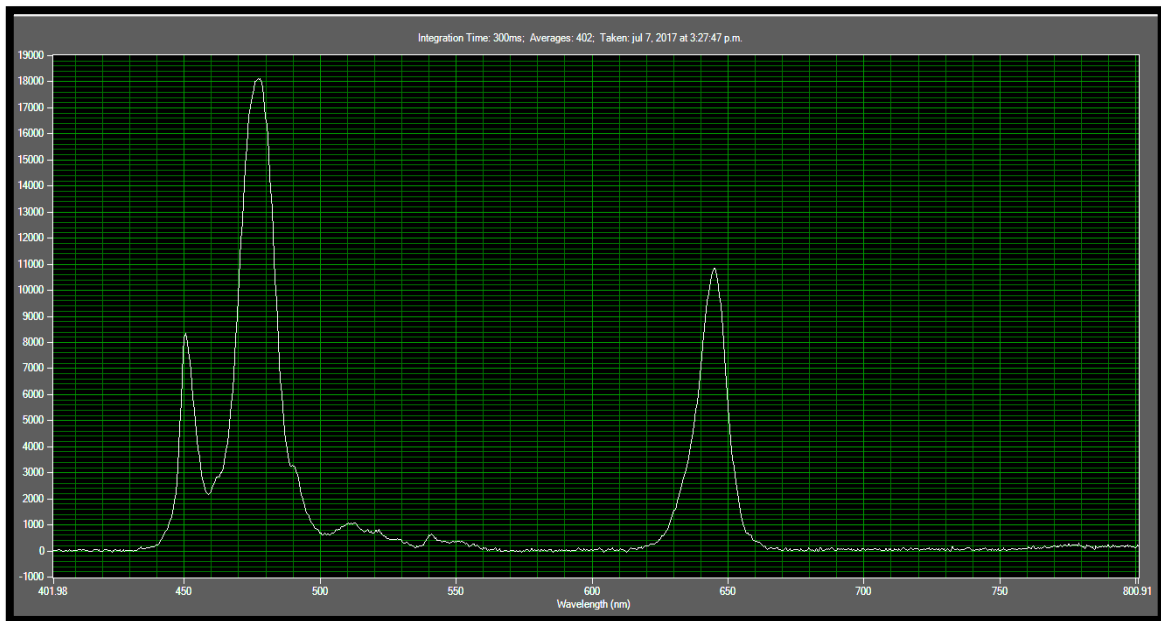


Figura 3.15: Imagen del espectrofotómetro de excitado por una láser de $\lambda = 980$ nm.

Este espectro corresponde a las emisiones por upconversion producidas por la transferencia cruzada de energía entre el Yb y el Tm. En el siguiente diagrama se muestra las transiciones electrónicas correspondientes a la figura 3.15, donde se observan principalmente tres intensidades predominantes correspondientes a las transiciones para $\lambda = 450$ nm ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$), $\lambda = 476$ nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) y $\lambda = 645$ nm ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$). Estos espectros fueron obtenidos excitando con un diodo láser de 980 nm con el fin de producir en el Yb transiciones correspondientes a ($^3F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$).

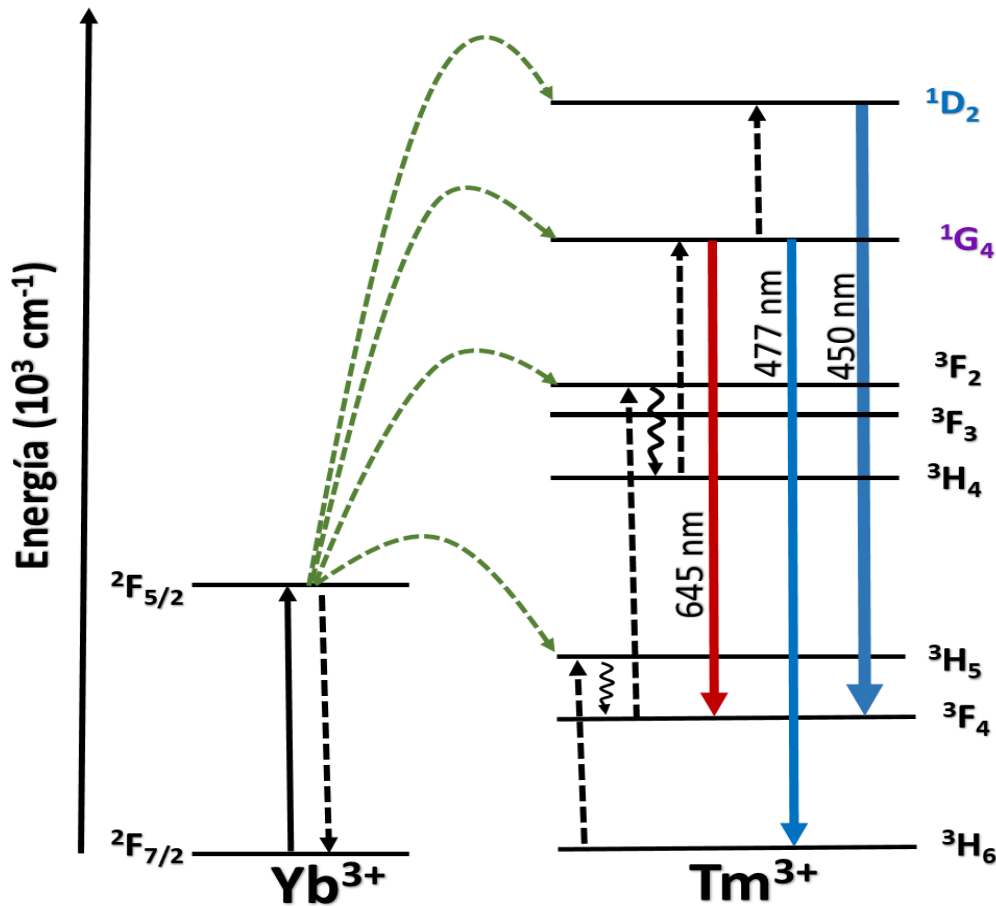


Figura 3.16: Diagrama de niveles de energía del NaYF₄: Yb³⁺/Tm³⁺, energía de transferencia y proceso de relajación en el proceso de upconversion.

1.8.1.3 Resultados Obtenidos

En las condiciones experimentales detalladas anteriormente se registró la emisión de las nanopartículas excitándolas con un diodo láser de 980 nm, esto con el fin de comparar los espectros de emisión de las cuatro muestras sintetizadas bajo diferentes parámetros.

- **Muestras de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ sometidas a un tratamiento Térmico de dos horas con temperatura de 400°C**

Se presentan los espectros de emisión de cuatro muestras con distintas concentraciones sometidas al mismo tratamiento térmico de dos horas a una temperatura de 400°C. Todos los espectros presentaron picos característicos.

En la figura 3.17 podemos apreciar que de las 4 muestras mencionadas la que presenta una mayor intensidad es aquella cuya concentración es de 1% en Tm, tanto en las longitudes de onda de 450 nm, 476 nm y 645 nm.

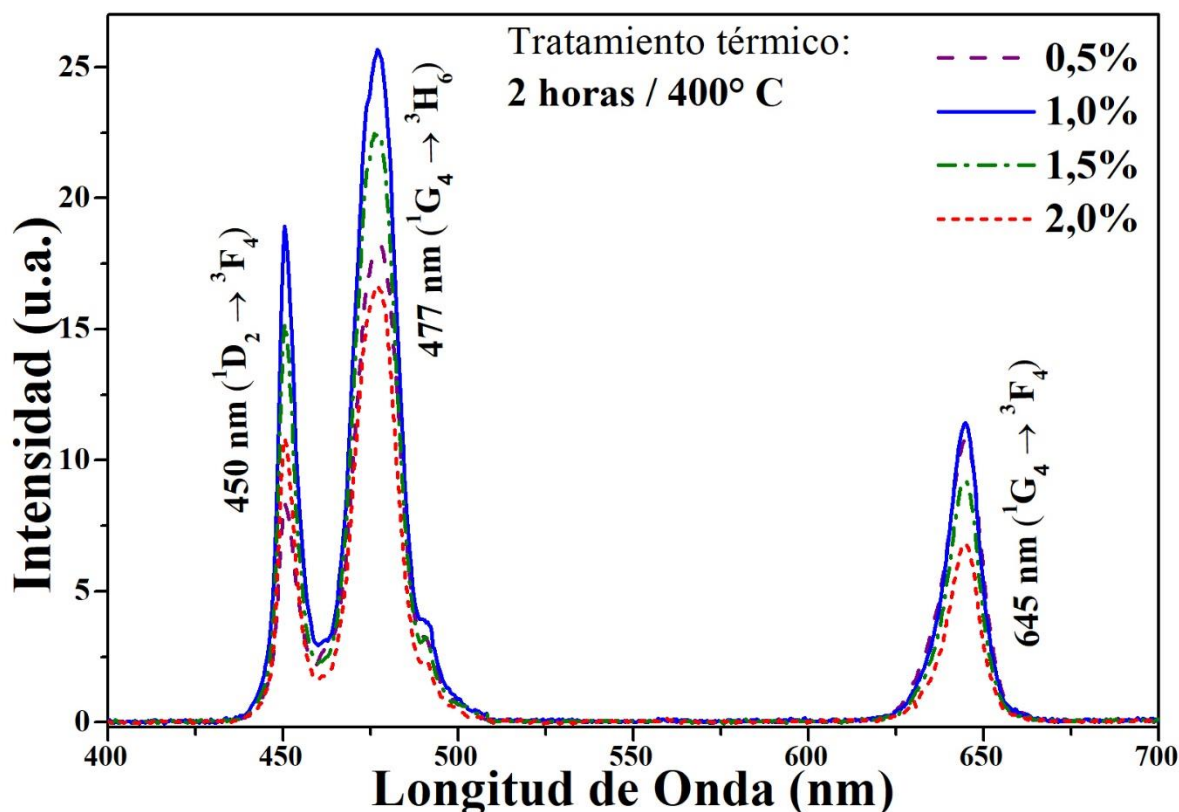


Figura 3.17: Espectro de emisión por upconversion de las 4 síntesis con concentraciones distintas para el Tm (0,5%; 1%; 1,5% y 2%), dos horas de tratamiento térmico a una temperatura de 400°C.

En la siguiente Tabla 3.15 se comparan las máximas intensidades para las distintas muestras estudiadas.

Tabla 3.15: Longitudes de onda con mayor intensidad.

	$\lambda = 450,45 \text{ nm}$ Intensidad en u.a.	$\lambda = 476,85 \text{ nm}$ Intensidad en u.a.	$\lambda = 644,52 \text{ nm}$ Intensidad en u.a.
0,5% Tm	8366,01	18096,69	10849,17
1% Tm	18934,99	25671,88	11435,85
1,5% Tm	15214,84	22365,941	9212,84
2% Tm	10828,73	16462,71	6780,85

Por otro lado, el espectro que muestra las menores intensidades corresponde a la muestra con el 2% Tm pues su intensidad es mucho menor a comparación de los demás. En la figura 3.18 se muestra solamente el espectro de emisión correspondiente a la muestra con 1% de Tm.

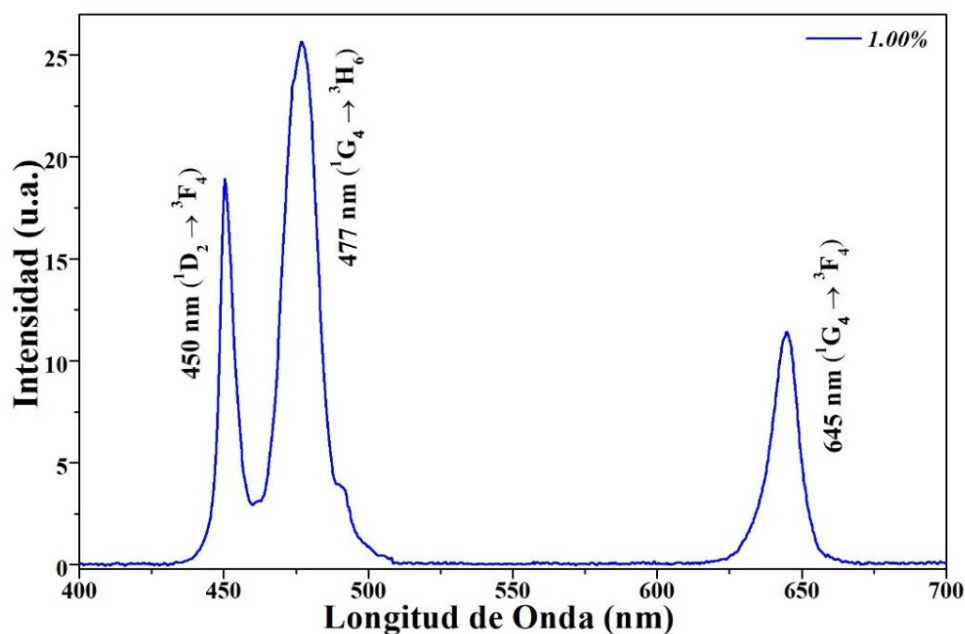


Figura 3.18: Diagrama de espectro de la síntesis y su correspondiente a la mayor concentración de 1% Tm con dos horas y temperatura a 400°C.

El espectro registra las transiciones para $\lambda = 450 \text{ nm}$ ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$), $\lambda = 476 \text{ nm}$ ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) emitiendo en el azul y $\lambda = 645 \text{ nm}$ ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$) al rojo. El esquema de niveles de energía correspondiente aparece en la figura 3.16.

- **Muestra de NaYF₄: Y³⁺, Tm³⁺ obtenida bajo un tratamiento Térmico de tres horas con temperatura de 400°C**

Se presentan ahora los espectros de emisión de las cuatro muestras, con 0,5%; 1%; 1,5% y 2% en Tm, sometidas al mismo tratamiento térmico de tres horas a una temperatura de 400°C. Al igual que el e tratamiento térmico de dos horas, los espectros presentaron picos característicos.

En la figura 3.18 podemos apreciar que de las 4 muestras mencionadas la que presenta la mayor intensidad es nuevamente aquella cuya concentración es de 1% en Tm, tanto en las longitudes de onda de 450 nm, 476 nm y 645 nm. Asimismo la intensidad de estos picos para la muestra

con el 1% de Tm, muestran una marcada superioridad con respecto a las muestras con 1,5% y 2% en Tm, y una ligera superioridad con la muestra de 0,5% en Tm. Esto no fue observado en las muestras tratadas por dos horas a 400°C.

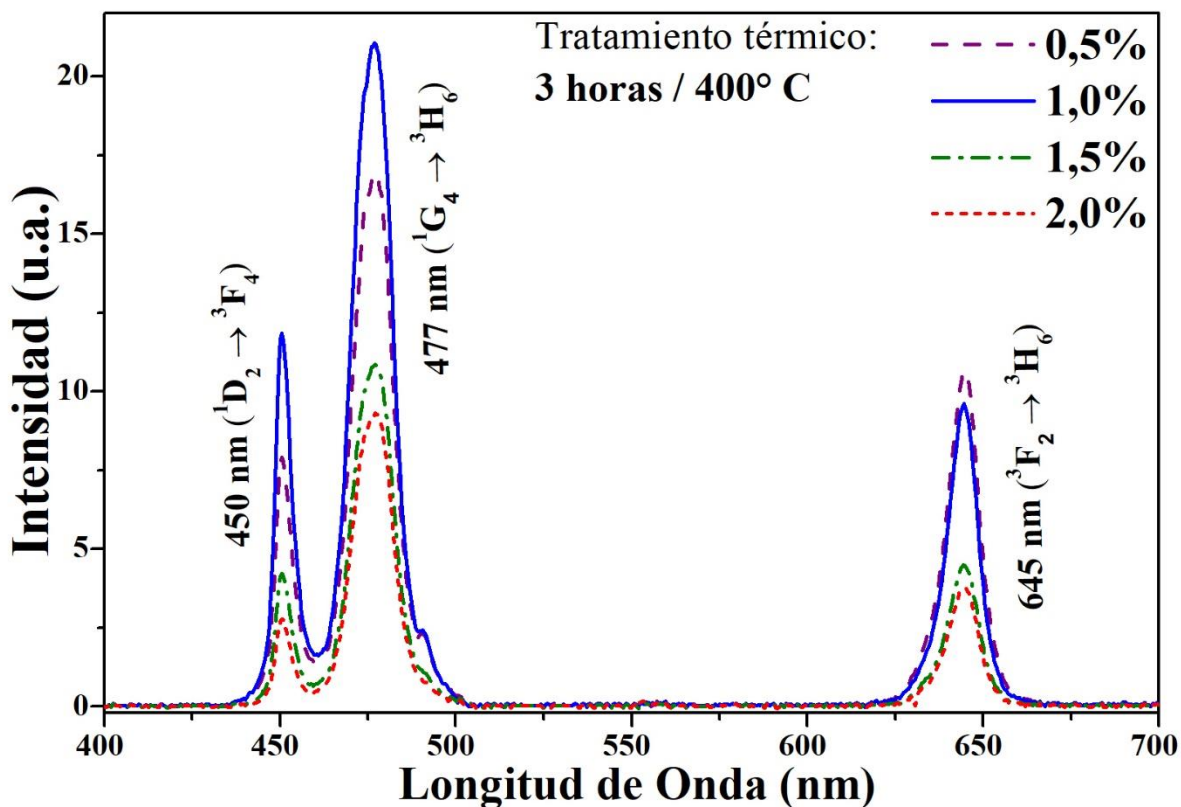


Figura 3.19: Diagrama de espectro del upconversion de las 4 síntesis con concentraciones distintas para el Tm (0,5%: 1%: 1,5% y 2%), con tres horas y la misma temperatura a 400°C.

En la Tabla 3.16 se registran las intensidades observadas en los espectros de emisión de la figura 3.19.

Tabla 3.16: Longitudes de onda con mayor intensidad.

	$\lambda = 450,45\text{nm}$	$\lambda = 476,85\text{nm}$	$\lambda = 644,52\text{nm}$
0,5% Tm	7918,53	16825,95	10672,34
1% Tm	11845,95	21047,93	9610,77
1,5% Tm	4239,63	10826,52	4513,36
2% Tm	2782,48	9253,25	3809,54

Nuevamente las menores intensidades se registran para la muestra con el 2% en Tm, aunque estas intensidades son ligeramente inferiores a las registradas para la muestra con el 1,5% en Tm.

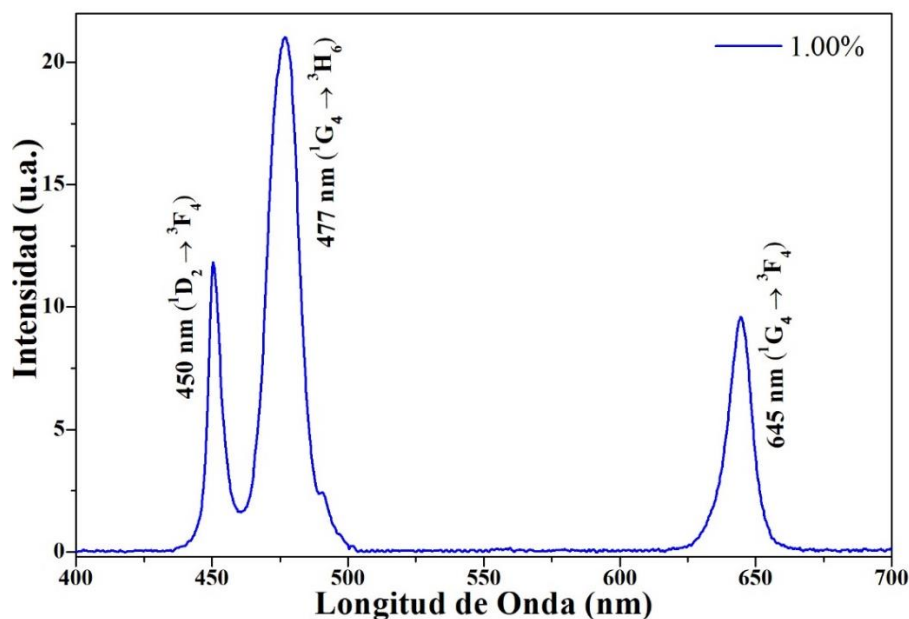


Figura 3.20: Diagrama de espectro del upconversion de la síntesis y su correspondiente a la mayor concentración de 1% Tm con 3 horas y temperatura a 400°C.

La figura 3.20 muestra los mismos picos que la figura 3.18 indicando que las transiciones son similares con $\lambda = 450 \text{ nm}$ para $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, $\lambda = 476 \text{ nm}$ para $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ emitiendo en el azul y $\lambda = 645 \text{ nm}$ ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$) en el rojo.

Tanto para el tratamiento térmico a dos horas como a tres horas se encuentran presente las mismas transiciones.

Se presenta ahora una comparación entre los espectros de emisión para la misma concentración en Tm pero con diferente tratamiento térmico. Esto se muestra en la figura 3.21 donde se han resaltado los picos de estos espectros para una mejor comparación.

Al analizar la figura 3.21 (a) correspondiente a la síntesis con una concentración molar del 0,5%Tm, se tiene que ambos espectros son muy similares en cuanto a intensidades en las emisiones correspondientes, concluyendo que el tratamiento térmico no influye en las emisiones por upconversion en las muestras con el 0,5% en Tm.

La figura 3.21 (b) correspondiente a las emisiones de las muestras con el 1% en Tm muestra que el tratamiento térmico de dos horas a 400°C permite obtener emisiones ligeramente más intensas que las tratadas por tres horas a 400°C, esto no sucede con las muestras con el 1,5% en Tm donde se observa una considerable variación al comparar las intensidades de emisión de las muestras con distinto tratamiento térmico, como se observa en la figura 3.21 (c). Debe mencionarse sin embargo que al comparar las intensidades con las muestras al 1% en Tm, resulta que las intensidades de las muestras con el 1,5% en Tm son menores. Por ultimo en la figura 3.21 (d) correspondiente a las emisiones de las muestras con el 2% en Tm, se observa un comportamiento similar al caso de las muestras con 1,5% en Tm aunque en general con una menor intensidad de emisión.

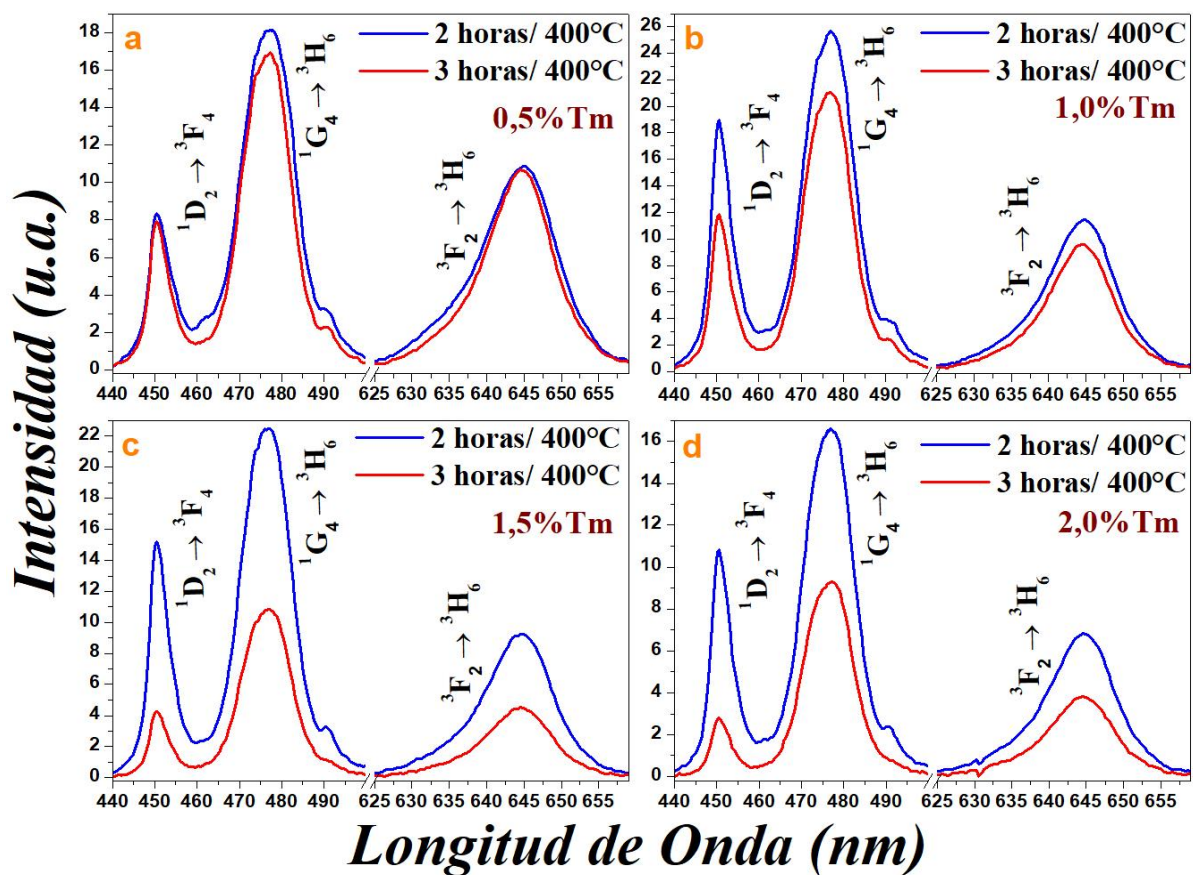


Figura 3.21: Emisiones de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ con distinto tratamiento térmico para una longitud de onda de excitación de 980nm para concentraciones de Tm de (a) 0,5%; (b) 1%; (c) 1,5% y (d) 2%.

1.8.1.4 Conclusiones

- Luego del análisis de los espectros de emisión por upconversion concluimos que las muestras más eficientes en cuanto a la luminiscencia se refiere corresponde a aquellas con el 1% en Tm tanto para un tratamiento térmico de dos horas como de tres horas,
- La luminiscencia más intensa que se observa es aquella que corresponde a la muestra con el 1% en Tm con un tratamiento térmico de dos horas.

1.8.2 Espectroscopia de absorción

1.8.2.1 Equipo Experimental

El equipo utilizado, ubicado en el Departamento de Física del Estado Sólido, del IFUNAM de la Universidad Nacional Autónoma de México, fue:

1. - Espectrofotómetro de doble haz marca Varían Cary modelo 5 000 UV/VIS/NIR, con un ancho de banda variable hasta 0,1 nm para un control óptimo sobre la resolución, que trabaja en el rango 175 nm – 3 300 nm
2. - Software WinUV versión 3.0
3. - Portamuestras de muestras encapsuladas para realizar espectroscopia por reflexión.
4. - Accesorio con fibras ópticas del espectrofotómetro Varían Cary 5 000 para realizar espectroscopía por reflexión.



Figura 3.22: Espectrofotómetro UV/VIS/NIR Cary 5 000. (1) Vista frontal de equipo Cary 5 000; (2) Parte del sistema donde se recopilan los datos de las muestras.

1.8.2.2 Procedimiento

La figura 3.23 muestra la metodología para obtener los espectros de absorción de las muestras estudiadas donde se observa la prensa hidráulica (figura 3.23 (1)) utilizada para el empastillado, proceso de toma del espectro (figura 3.22 (2), (3)) que incluye la toma de la línea base mostrada en la figura 3.23(3), el portamuestras externo (figura 3.23(4)) al espectrofotómetro donde se colocan las muestras empastilladas y finalmente el espectro final obtenido (figura 3.23(5))

El espectro obtenido corresponde a un espectro de reflexión, sin embargo el espectrofotómetro permite transformarlo en un espectro de absorción en unidades arbitrarias. El rango de trabajo fue de 200 nm a 1 350 nm



Figura 3.23: Proceso seguido para obtener el espectro de absorción (en u.a.) de las muestras estudiadas. (1) Instrumento para empastillar; (2) Sistema para obtener espectro; (3) Calibración del Cary 5 000; (4) Instrumento para colocar las muestras empastillado; (5) Espectros de las muestras tratadas.

1.8.2.3 Resultados Obtenidos

Con el equipo Cary 5 000 obtuvimos espectros de reflectancia en los rangos de 250 nm a 850 nm, y de 850 nm a 1 350 nm. Estos espectros fueron convertidos a espectros de absorción en unidades arbitrarias (u.a.) utilizando el Software del espectrofotómetro Varían Cary 5 000. La figura 3.24 muestra un diagrama de los niveles de energía donde se incluyen las transiciones correspondientes a un espectro de absorción para el Yb y el Tm.

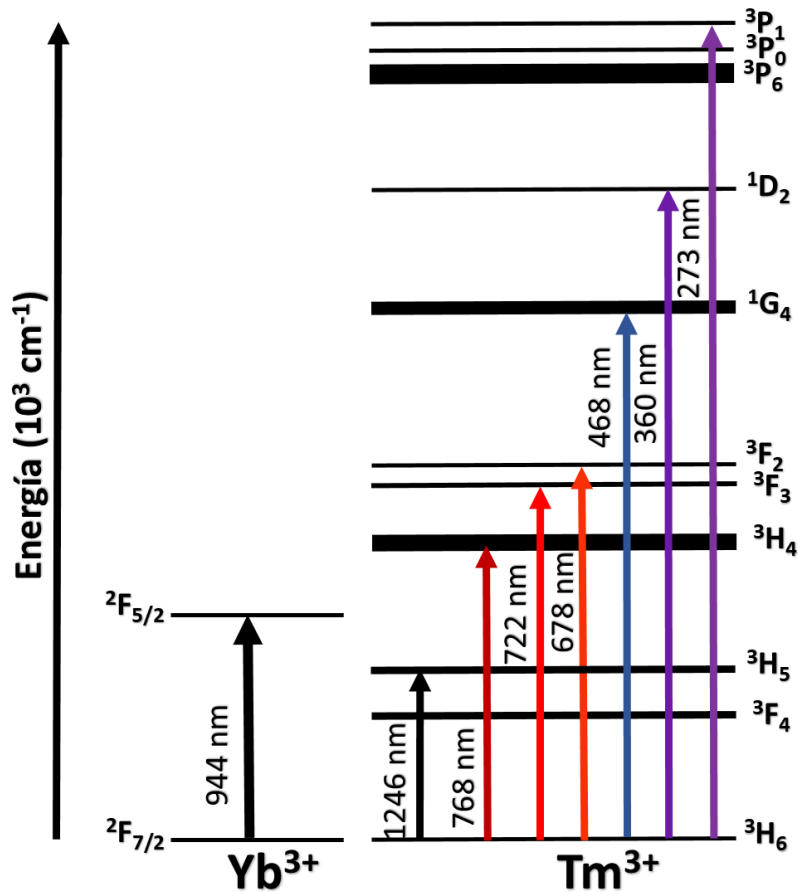


Figura 3.24: Diagrama de niveles de energía del NaYF₄: Yb³⁺/Tm³⁺ donde se muestran las transiciones responsables de las bandas que aparecen en los espectros de absorción registrados.

- **Espectros de absorción entre 250 nm y 850 nm para la muestra de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ obtenida bajo tratamiento Térmico de dos y tres horas con temperatura de 400°C**

Usando el espectrofotómetro Varían Cary 5 000 se registró el espectro de absorción (en u.a.) para las muestras de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ con concentraciones molares de 0,5%; 1%; 1,5%; 2% en Tm, sometidas a un tratamiento térmico a 400°C por dos horas. En la figura 3.25 se muestran espectros de absorción las cuales presentan cinco bandas de absorción, el primero entre $\lambda = 250$ nm y $\lambda = 335$ nm para la transición $^3H_6 \rightarrow ^3P_1$, observándose el máximo de absorbancia aproximadamente a $\lambda = 273$ nm. La muestra que presenta la mayor absorción es aquella con una concentración molar del 2% en Tm. La segunda banda se presenta entre $\lambda = 335$ nm y $\lambda = 460$ nm para la transición $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$, registrándose la mayor absorción para $\lambda = 360$ nm aproximadamente, siendo la muestra con concentración molar al 0,5% en Tm la que

presenta la mayor absorción en comparación con el resto de las muestras. También observamos bandas de menor absorción entre $\lambda= 660$ nm y $\lambda= 708$ nm para la transición $^3H_6 \rightarrow ^3F_2$, $\lambda= 708$ nm y $\lambda= 760$ nm para la transición $^3H_6 \rightarrow ^3F_3$ así como para $\lambda= 760$ nm y $\lambda= 810$ nm para la transición $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$, todas estas bandas presentan una mayor absorbancia para la concentración molar al 2% Tm.

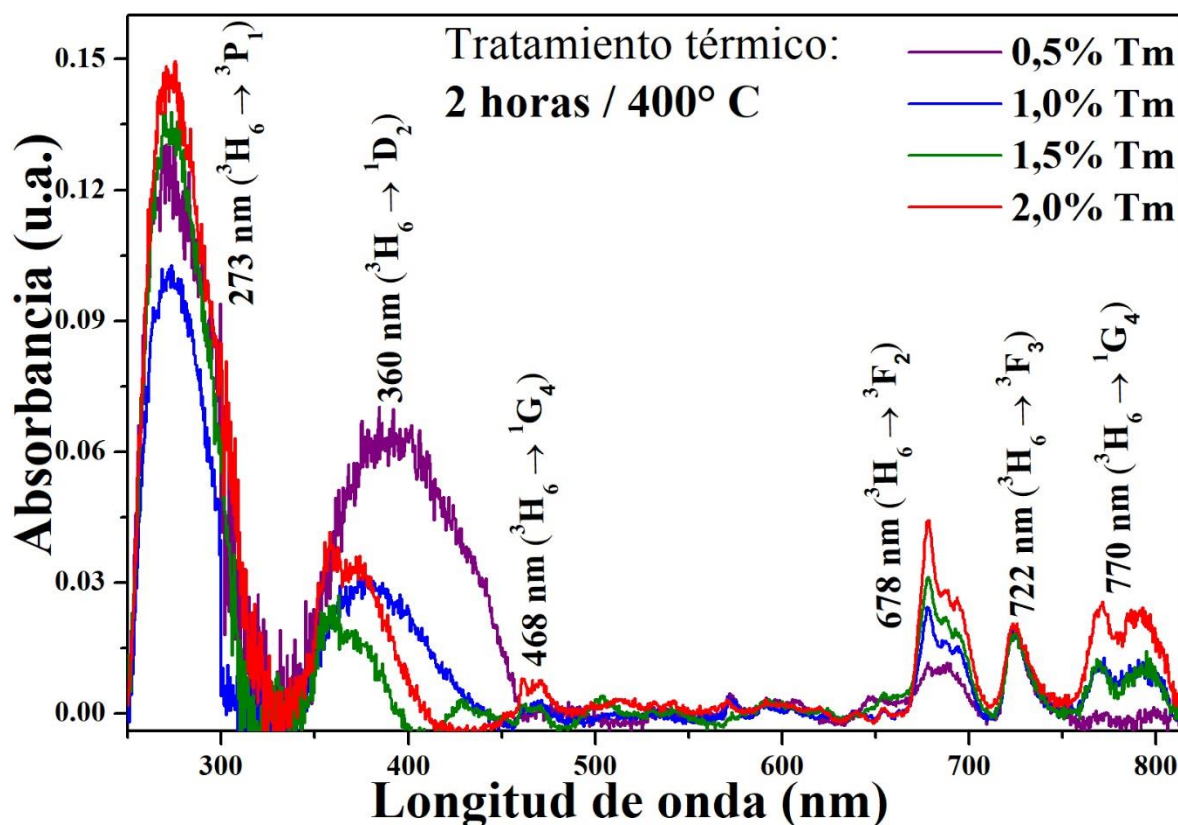


Figura 3.25: Comparación de los espectros de absorción de muestras de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ con concentración molar de 0,5%; 1%; 1,5%; 2% en Tm en el rango de 250 nm a 850 nm. Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 400°C por dos horas.

En la figura 3.26 se muestran espectros de absorción para las muestras de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ con concentraciones molares de 0,5%, 1%, 1,5%, 2% en Tm, sometidas a un tratamiento térmico a 400°C por tres horas. Encontramos nuevamente cinco bandas de absorción, la primera entre $\lambda= 250$ nm hasta $\lambda= 335$ nm para la transición $^3H_6 \rightarrow ^3P_1$ con un máximo de absorbancia para $\lambda= 273$ nm correspondiente a una concentración molar de 1,5 % en Tm a diferencia de las muestras con dos horas de tratamiento térmico para las cuales se registraba una mayor absorción a 273 nm para la muestra con 2% en Tm.

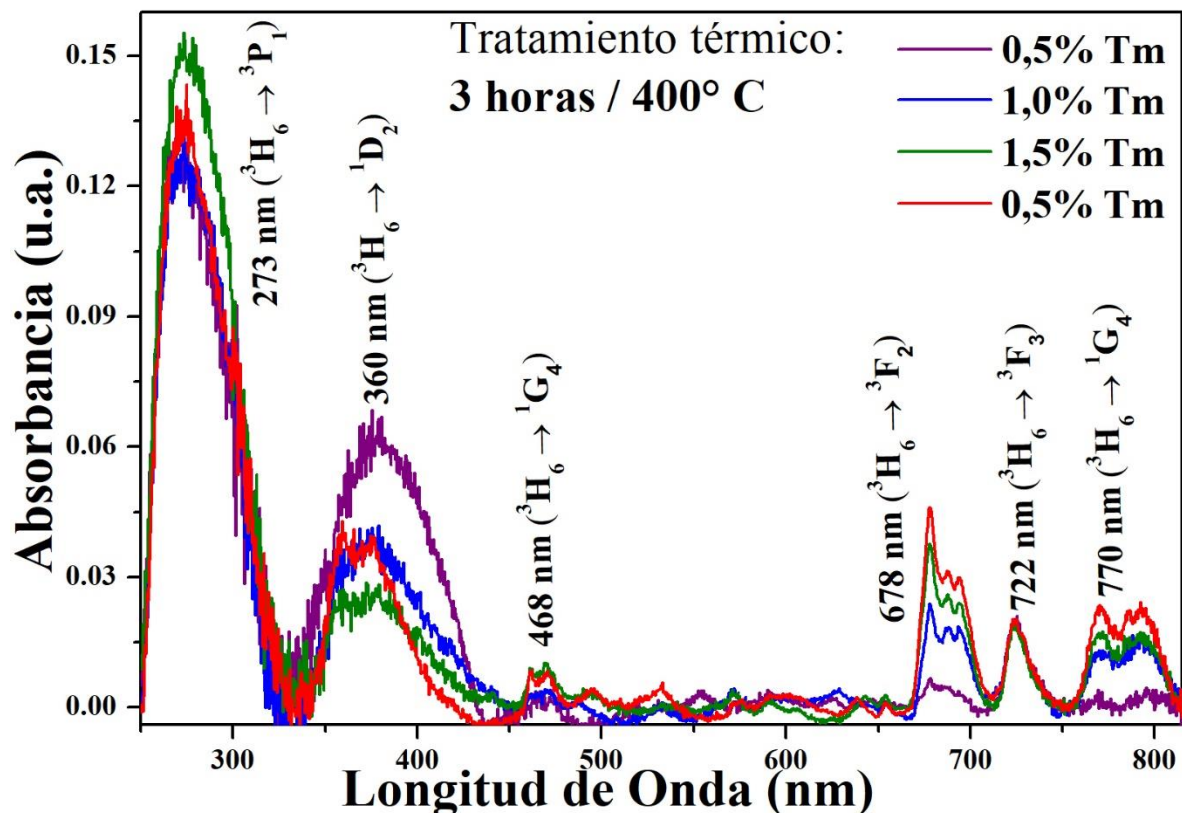


Figura 3.26: Comparación de los espectros de absorción de muestras de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ con concentración molar de 0,5%; 1%; 1,5%; 2% en Tm en el rango de 250 nm a 850 nm. Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 400°C por tres horas.

La segunda banda se presenta también entre $\lambda = 335 \text{ nm}$ y $\lambda = 460 \text{ nm}$ para la transición ${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ registrándose la mayor absorbancia para $\lambda = 360 \text{ nm}$ aproximadamente, siendo la muestra con concentración molar al 0,5% en Tm, al igual que en las muestras con dos horas de tratamiento térmico, la que presenta la mayor absorbancia en comparación con el resto de las muestras. También observamos bandas de menor absorbancia entre $\lambda = 660 \text{ nm}$ y $\lambda = 708 \text{ nm}$ para la transición ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_2$, $\lambda = 708 \text{ nm}$ y $\lambda = 760 \text{ nm}$ para la transición ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_3$, así como para $\lambda = 760 \text{ nm}$ y $\lambda = 810 \text{ nm}$ para la transición ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$, todas estas bandas presentan una mayor absorbancia para la concentración molar al 2% Tm.

Con el fin de identificar algunas diferencias entre los espectros de absorción con muestras de iguales concentraciones molares en Tm pero diferentes tratamientos térmicos, se presentan estos espectros en la misma figura. Esto se muestra en la figura 3.27

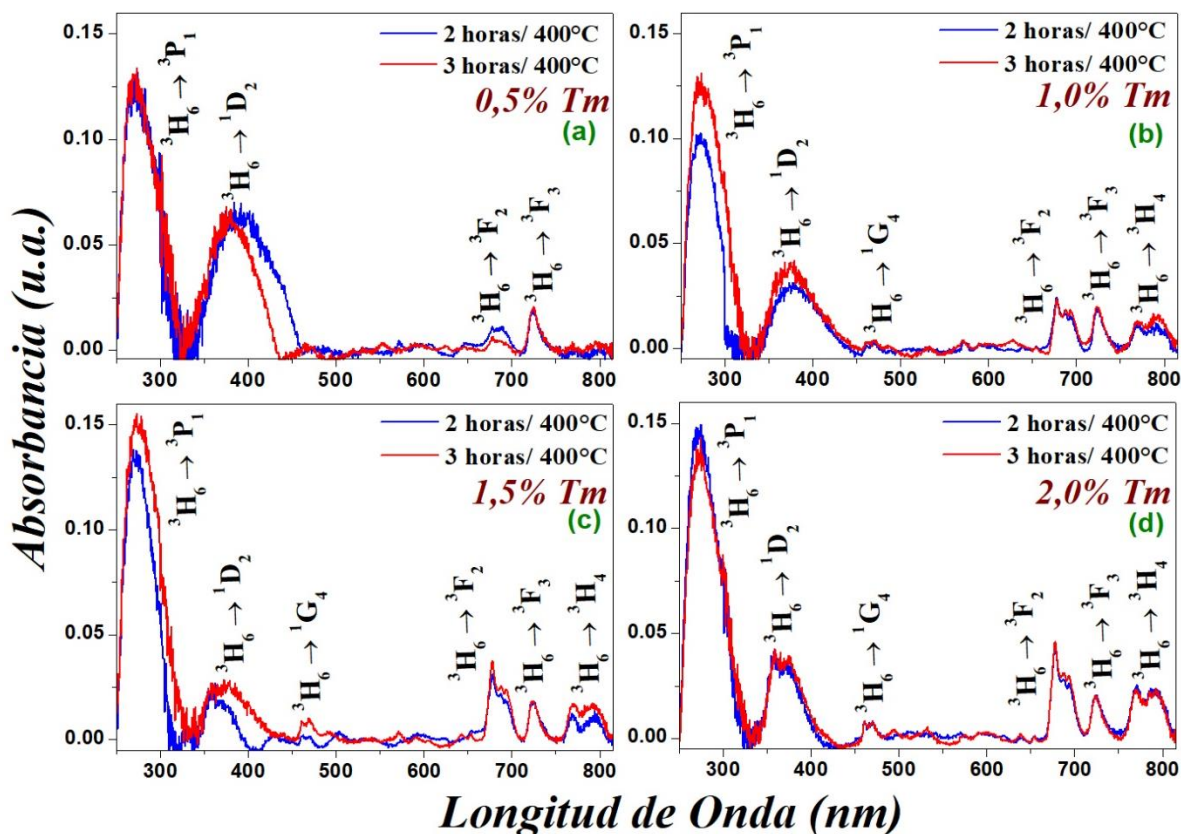


Figura 3.27: Comparación de los espectros de absorción para el rango entre 250 nm y 850 nm de las muestras de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ con tratamiento térmico a 400°C por dos y tres horas pero igual concentración molar en Tm de (a) 0,5%; b) 1%; c) 1,5% y d) 2% .

En general, como se esperaba, se tiene una mejor definición de las bandas de absorción a medida que se aumenta la concentración del Tm en las muestras estudiadas. Para la muestra de 0,5% en Tm se observa que la banda entre $\lambda = 335 \text{ nm}$ y $\lambda = 460 \text{ nm}$ presenta una disminución en su ancho al incrementar el número de horas del tratamiento térmico, mientras que sucede lo contrario para la muestra con una concentración de 1,5%. Para concentraciones de 0,5% en Tm no se observan las transiciones $\lambda = 468 \text{ nm}$ (${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4$) y $\lambda = 768 \text{ nm}$ (${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$). Asimismo para la muestra con concentración de 1% en Tm, aparece la transición correspondiente a $\lambda = 468 \text{ nm}$ (${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4$) y aparece bien definida la transición para $\lambda = 768 \text{ nm}$ (${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$).

Los espectros de absorción para las concentraciones de 1,5% y 2% en Tm son muy similares. También se observa que con respecto al tratamiento térmico, los espectros son muy similares aunque se tiene que la muestra con 1,5% en Tm presenta la banda ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{G}_4$ cuando el tratamiento térmico es a la temperatura de 400°C por tres horas.

➤ **Espectros de absorción entre 850 nm y 1 350 nm para la muestra de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ con tratamiento Térmico de dos y tres horas a la temperatura de 400°C**

Usando el espectrofotómetro Varían Cary 5 000 se registró el espectro de absorción (en u.a.) para el rango entre 850 nm y 1 350 nm para las muestras de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ con concentraciones molares de 0,5%; 1%; 1,5%; 2% en Tm, sometidas a un tratamiento térmico a 400°C por dos horas. En la figura 3.28 se muestran los espectros de absorción entre 850 nm y 1 350 nm para todas las muestras mencionadas, los cuales presentan dos bandas de absorción, la primera entre $\lambda=900$ nm y $\lambda=1020$ nm (con un máximo de absorción aproximadamente a $\lambda=944$ nm) y la segunda entre $\lambda=1210$ nm y $\lambda=1300$ nm (con un máximo de absorbancia para $\lambda=1246$ nm aproximadamente). La primera de estas bandas corresponde a la transición $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ del Yb, mientras que la segunda corresponde a la transición $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ del Tm. Con respecto a la segunda banda, la del Tm, se observa una mayor absorción al incrementarse la concentración del Tm como era esperado. En general la absorción correspondiente al Tm no muestra una estructura para todas las concentraciones usadas.

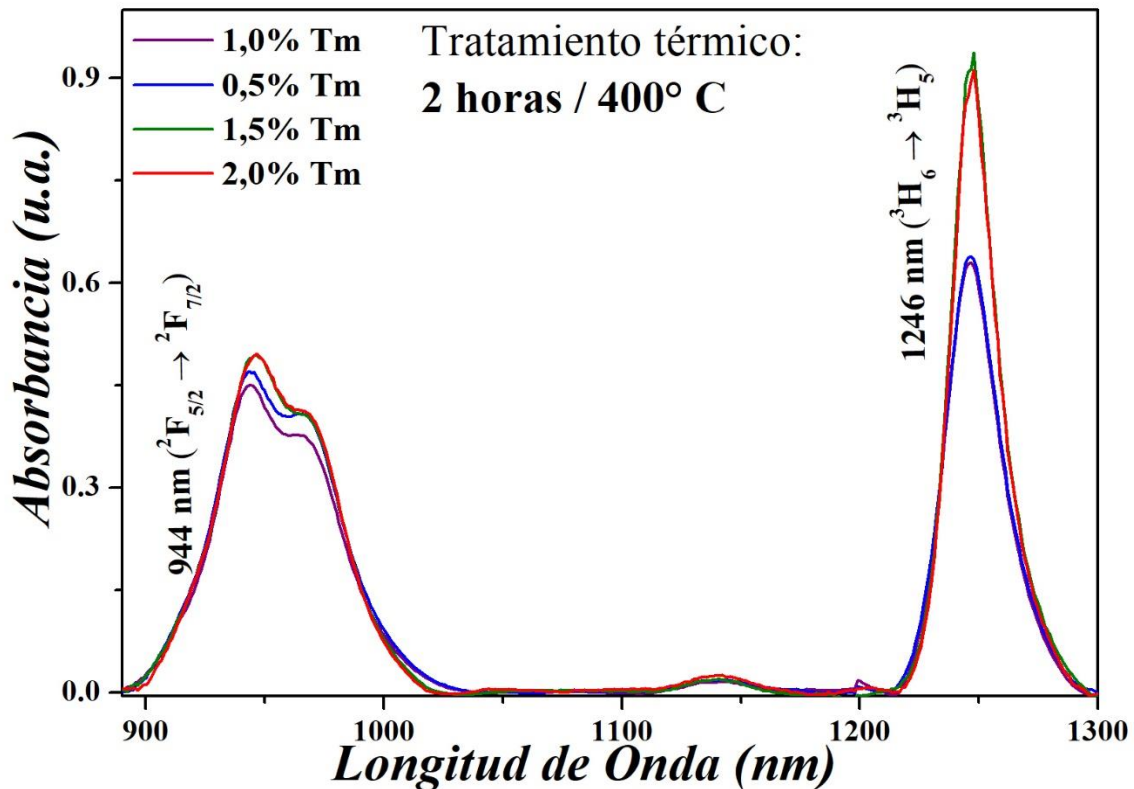


Figura 3.28: Comparación de los espectros de absorción de muestras de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ con concentración molar de 0,5%; 1%; 1,5%; 2% en Tm en el rango de 850 nm a 1350nm. Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 400°C por dos horas.

En la figura 3.29 se muestran los espectros de absorción entre 850 nm y 1 350 nm para todas las muestras estudiadas, sometidas a un tratamiento térmico a 400°C por tres horas. Nuevamente se observa la banda de absorción entre $\lambda= 900$ nm y $\lambda= 1 020$ nm (con un máximo de absorción aproximadamente a $\lambda= 944$ nm) correspondiente a la transición $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ del Yb y una segunda banda de absorción entre $\lambda= 1 210$ nm y $\lambda= 1 300$ nm (con un máximo de absorbancia para $\lambda= 1 246$ nm aproximadamente) correspondiente a la transición $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ del Tm. Se observa que en general las absorciones son muy similares con una ligera mayor absorción para la muestra con 2% en Tm. Al igual que en el caso del tratamiento térmico por dos horas, las muestras con concentraciones del 0,5% y 1% en Tm presentan espectros de absorción similares. Nuevamente se tiene que la banda de absorción del Tm no muestra una estructura para todas las concentraciones usadas.

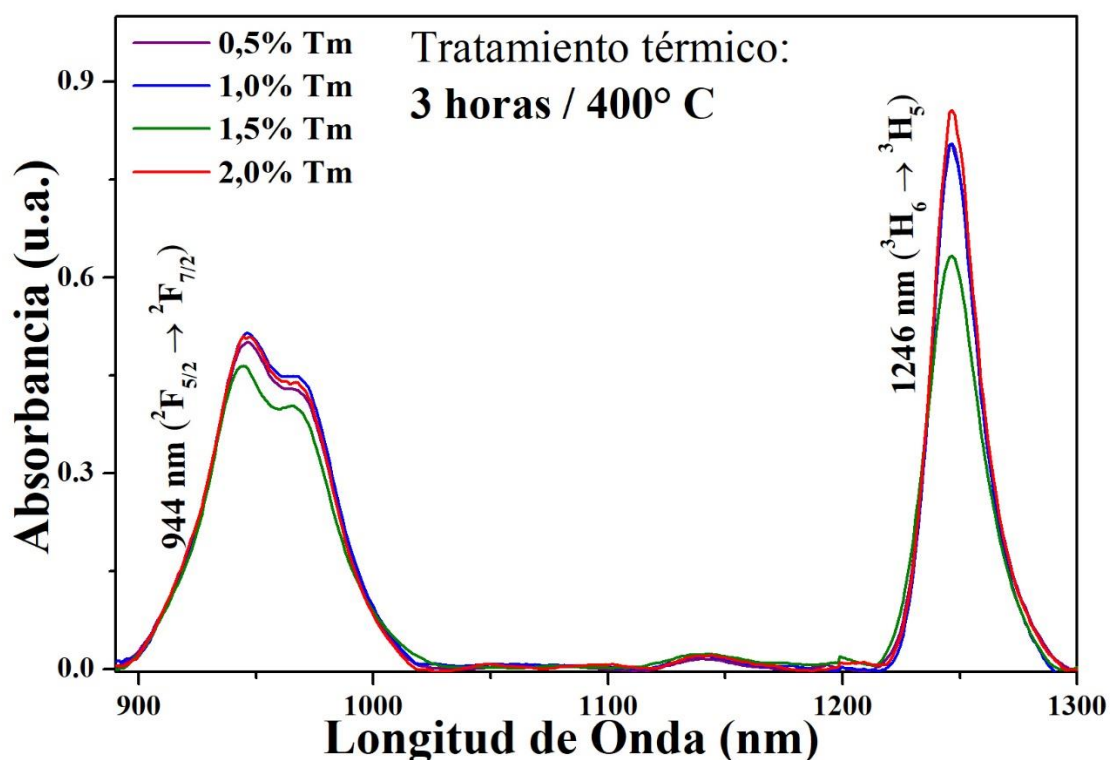


Figura 3.29: Comparación de los espectros de absorción de muestras de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ con concentración molar de 0.5%; 1%; 1.5%; 2% en Tm en el rango de 850 nm a 1350 nm. Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 400°C por tres horas.

Con el fin de identificar algunas diferencias entre los espectros de absorción con muestras de iguales concentraciones molares en Tm pero diferentes tratamientos térmicos, se presentan estos espectros en la misma figura. Esto se muestra en la figura 3.30.

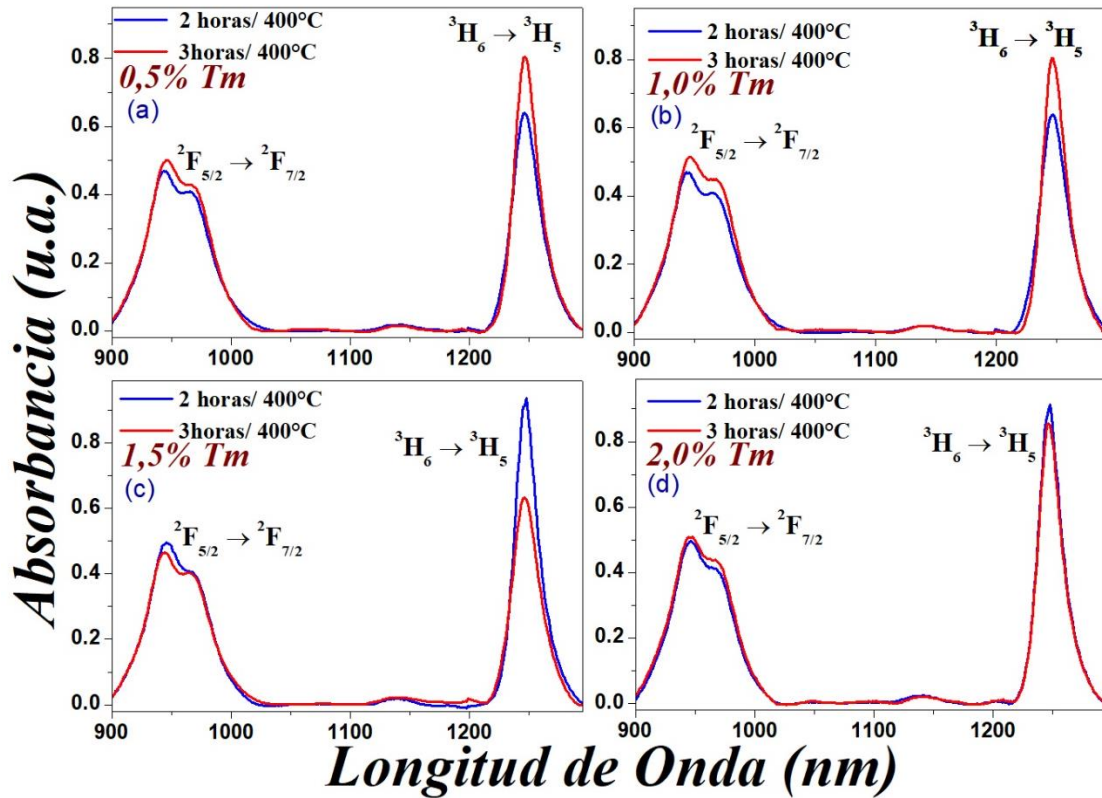


Figura 3.30: Comparación de los espectros de absorción para el rango entre 900 nm y 1300 nm de las muestras de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ con tratamiento térmico a 400°C por dos y tres horas pero con igual concentración molar en Tm de (a) 0,5%; b) 1%; c) 1,5%; d) 2%.

En general, se observa que las muestras presentan una ligera mayor absorción para el tratamiento térmico de tres horas, únicamente la muestra con el 1,5% absorción del Tm marcadamente superior para un tratamiento térmico de dos horas.

1.8.2.4 Conclusiones

- Los espectros de absorción permiten identificar hasta siete transiciones ópticas desde el estado fundamental.
- Como se esperaba al incrementar la concentración del Tm, aparecen más bandas en los espectros de absorción.
- El incremento en el tiempo del tratamiento térmico permite incrementar la absorbancia en las muestras con concentraciones en Tm de 0,5% y 1%.

1.8.3 Espectroscopia de fluorescencia

1.8.3.1 Equipo Experimental

El equipo utilizado, ubicado en el Departamento de Física del Estado Sólido, del IFUNAM de la Universidad Nacional Autónoma de México, fue:

- 1.- Fluorímetro Marca Perkin Elmer modelo LS 50B equipado con una lámpara de Xe pulsada, potencia de 20kW con duración 8 μ s, capaz de realizar escaneos de excitación (200 nm – 800 nm) y de emisión (200 nm – 900 nm).
- 2.- Software FL WinLab versión 4.0.
- 3.- Accesorio de soporte para colocar la muestra empastillada.



Figura 3.31: Equipo Perkin Elmer LS50B: (a) Vista frontal del equipo; (b) Vista de una parte del equipo donde se posicionan las muestras.

1.8.3.2 Procedimiento

El fluorímetro usado es un instrumento automático controlado por una PC con el software WinLab 4.0 que muestra en pantalla los resultados de las emisiones producidas por las muestras estudiadas, para diferentes longitudes de onda de excitación. Es decir que para caracterizar nuestras muestras debemos preparar nuestras adecuadamente por lo que las muestras fueron previamente empastilladas. La figura 3.31 (a) y figura 3.31 (b) muestran el equipo usado y la ubicación de las muestras. Para obtener los espectros de emisión y excitación de las muestras, se optimizaron los parámetros del equipo relacionados con el experimento lo cual se realiza a través del Software. Los pasos seguidos para obtener los espectros de emisión y excitación se muestran en la figura 3.32.

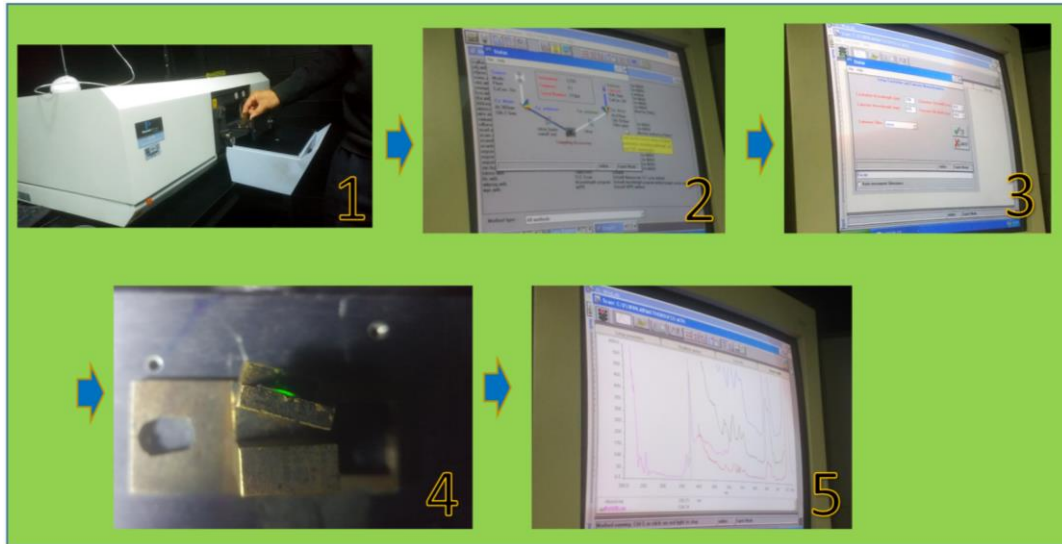


Figura 3.32: Proceso seguido para la obtención del espectro de fluorescencia: (1) Vista del equipo; (2) y (3) Control de los parámetros del equipo; (4) Muestra emitiendo radiación; (5) Espectro obtenido.

1.8.3.3 Resultados Obtenidos

Usando la información obtenida de los espectros de absorción, se localizaron las longitudes de onda de excitación que sirvieron para realizar la espectroscopía de emisión y excitación de las muestras obtenidas luego del primer y segundo tratamiento térmico.

Comenzamos analizando la excitación y emisión de todas las concentraciones molares de Tm obtenidas luego del primer tratamiento térmico.

- **Espectros de fluorescencia de excitación y emisión para la muestra de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ obtenida bajo tratamiento Térmico de dos horas con temperatura de 400°C**

Se tomaron espectros de emisión para las muestras con concentraciones en Tm de 0,5%, 1%, 1,5% y 2%, para los muestras con un tratamiento térmico a 400°C por dos horas, usando como longitud de onda de excitación $\lambda = 356$ nm. La emisión se buscó alrededor de los 453 nm. Los niveles de energía involucrados en estos espectros se muestran en la figura 3.33.

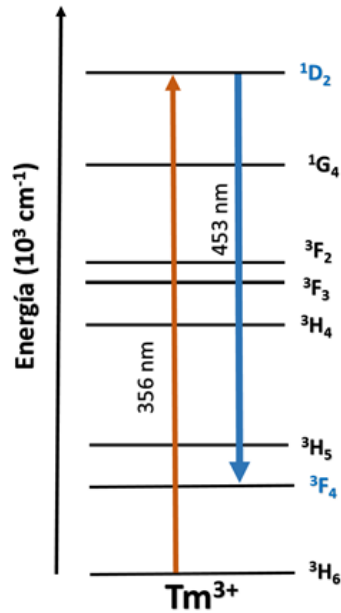


Figura 3.33: Niveles de energía del $NaYF_4: Yb^{3+}/Tm^{3+}$ usados en el espectro de emisión mostrado en la figura 3.34.

Los espectros obtenidos entre 400 nm y 500 nm se muestran en la figura 3.34. En estos espectros se observa la transición $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ centrada en $\lambda = 453 \text{ nm}$ para todos los casos. Los espectros de emisión son muy similares, pero debe mencionarse que el espectro de emisión de la muestra con $0,5\%$ en Tm es la que registra la menor intensidad de emisión.

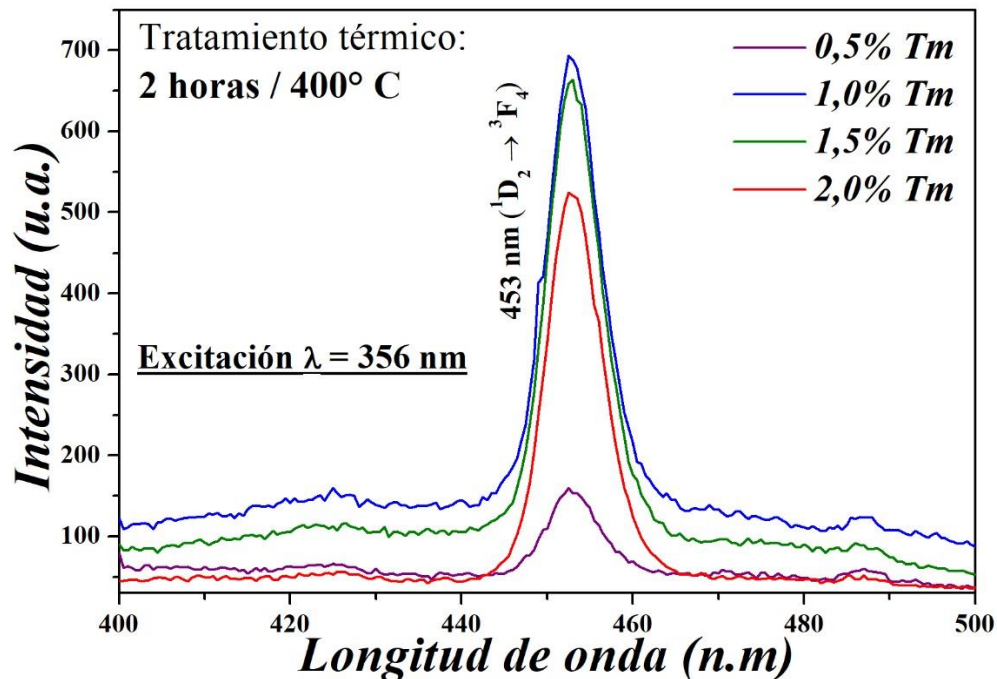


Figura 3.34: Espectro de emisión de fluorescencia a excitación $\lambda = 356 \text{ nm}$ constante a las cuatro concentraciones de Tulio para tratamiento térmico de 400°C con dos horas.

Adicionalmente a los espectros de emisión, también se registraron espectros de excitación para las muestras con concentraciones en Tm de 0,5%, 1%, 1,5% y 2%, con un tratamiento térmico a 400°C por dos horas. La figura 3.35 muestra los espectros de excitación entre 250 nm y 267 nm, obtenidos con una longitud de onda de emisión de $\lambda = 453$ nm.

En estos espectros se pueden identificar dos bandas correspondientes a las transiciones $^3H_6 \rightarrow ^3P_1$ centrada en $\lambda = 258$ nm y $3H_6 \rightarrow ^1D_2$ centrada en $\lambda = 356$ nm. Nuevamente se observa que las emisiones son muy similares con excepción de la muestra con concentración 0,5% en Tm que es la que registra la menor intensidad de emisión.

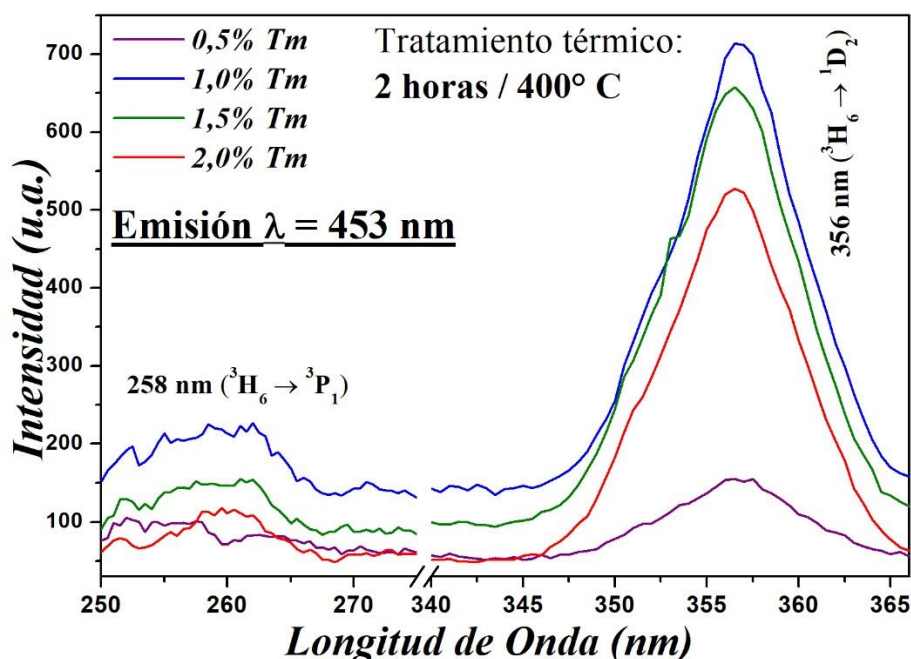


Figura 3.35: Espectro de excitación del NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ con longitud de onda de emisión $\lambda = 453$ nm para las 4 concentraciones de Tm para el primer tratamiento térmico.

- **Espectros de fluorescencia de excitación y emisión para la muestra de NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ obtenida bajo tratamiento Térmico de 3 horas con temperatura de 400°C**

También se registraron los espectros de emisión y excitación de las muestras con concentraciones en Tm de 0,5%, 1%, 1,5% y 2% y un tratamiento térmico a 400°C por 3 horas. Los espectros obtenidos son muy similares a los registrados para las muestras con un tratamiento térmico de dos horas a 400°C. La figura 3.36 y figura 3.37 muestran los espectros obtenidos. De lo mostrado en estas figuras se observa que las muestras con 1% y 1,5% son las que registran la mejor luminiscencia. Debe mencionarse que al igual que en las muestras con dos horas de tratamiento térmico, no se observa una estructura en las bandas obtenidas.

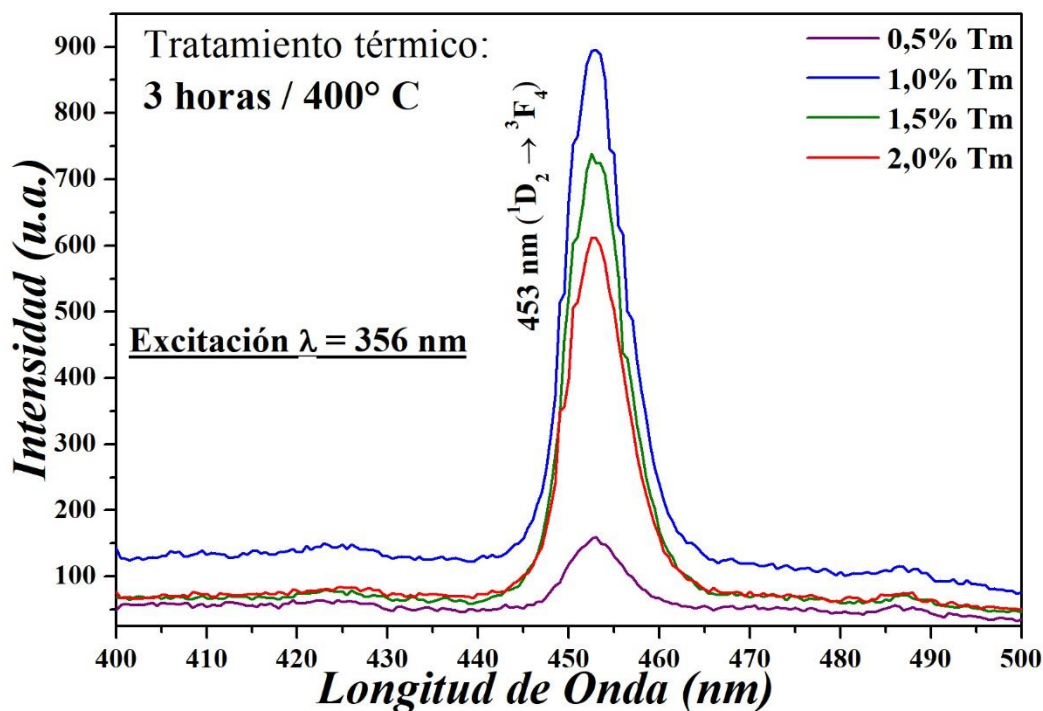


Figura 3.36: Espectro de emisión del NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ con longitud de onda de excitación $\lambda = 356$ nm para las 4 concentraciones de Tm con un tratamiento térmico de tres horas a 400°C.

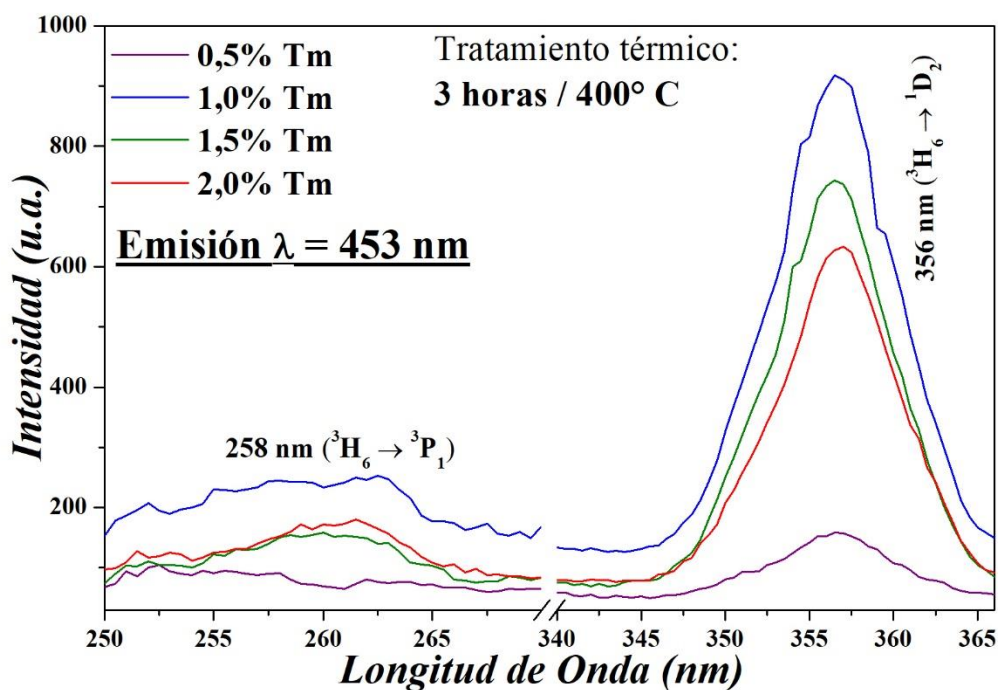


Figura 3.37: Espectro de excitación del NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ con longitud de onda de emisión $\lambda = 453$ nm para las 4 concentraciones de Tm con un tratamiento térmico de tres horas a 400°C.

1.8.3.4 Conclusiones

- Las intensidades de emisión por downconversion, longitud de onda de emisión mayor que la longitud de onda de excitación, muestran ser muy similares a diferencia de los espectros de emisión obtenidos por upconversion, longitud de onda de emisión menor que la longitud de onda de excitación, donde se tiene una mayor eficiencia de emisión para la muestra con una concentración del 1% en Tm.

1.8.4 Difracción de Rayos X (DRX)

1.8.4.1 Equipo Experimental

El equipo utilizado pertenece a la Universidad Nacional Autónoma de México y fue:

1.- Difractómetro de Rayos X marca Bruker modelo 8D Advance, con geometría Bragg-Brentano, tiene una fuente de rayos X de 1k W. Cuenta con una haz incidente de cobre (Cu) con longitud de onda $\lambda = 1,5046 \text{ \AA}$ correspondiente al $K\alpha$ de 35 kV, una corriente de 28 mA y un paso con $0,02^\circ\text{C}$. Tiene configuraciones de medición en reflexión y transmisión con haz monocromático de molibdeno. En ambas configuraciones la muestra puede estar a temperaturas entre la ambiente y los $1\ 000^\circ\text{C}$.

2.- Software DIFFRAC.EVA versión 4.1.1

El equipo utilizado para obtener los espectros de difracción de rayos X (DRX) de las muestras con distintas concentraciones en Tm, y diferente tratamiento térmico, se muestra en la figura 3.18.



Figura 3.38: Difractómetro de rayos X marca Bruker modelo 8D Advance: (a) Vista frontal del equipo; (b) Sistema del equipo donde se coloca e irradia las muestras.

1.8.4.2 Procedimiento

Para tomar los espectros de DRX, se requiere que la muestra se coloque en polvo. El proceso seguido se muestra en la figura 3.37. Para ello, mediante un mortero y pilón, figura 3.37 (1), se muele la muestra uniformemente para evitar tener granos, lo cual no permitiría obtener los espectros por DRX. Posteriormente, la muestra fue esparcida sobre la superficie del portamuestras de DRX de diámetro 2 mm, figura 3.37 (2), y fue acomodada en la parte central con la finalidad de obtener una mejor detección. Luego se colocó el portamuestras en su posición dentro del equipo, figura 3.37 (3) y la figura 3.37 (4). Por último, luego de la calibración mediante la programación del DRX se procedió a obtener el espectro de la muestra (figura 3.37 (5)).

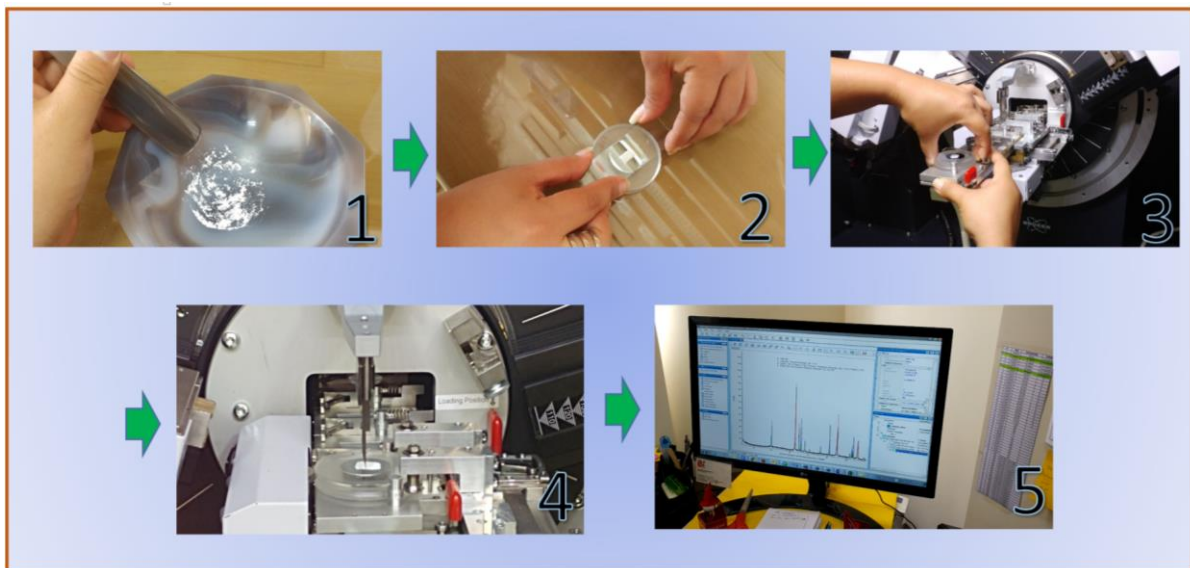


Figura 3.39: Proceso para la obtención de los espectros de difracción de rayos X del $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$: (1) Muestra molida; (2) Muestra siendo colocada en portamuestra (3) y (4) Colocación y ajuste en el equipo; (5) Resultado del DRX.

1.8.4.3 Resultados Obtenidos

Se registraron los espectros de DRX de las muestras con concentraciones de 0,5%; 1%; 1,5%; 2% en Tm con un tratamiento térmico de dos horas por 400°C. Adicionalmente se tomó el espectro de DRX de la muestra con 1% en Tm con un tratamiento térmico de tres horas a 400°C.

Los resultados obtenidos fueron comparados con patrones de difracción extraídos del Crystallography Open Database [34, 35], los cuales se muestran en la figura 3.40, la figura 3.41 (a) y la figura 3.41 (f). Estos patrones de difracción están nombrados como JCPDS: 77-2042 que se relaciona con la matriz NaYF_4 de fase α , estructura cristalina cubica y JCPDS: 28-1192 de la matriz NaYF_4 con fase β , estructura cristalina hexagonal.

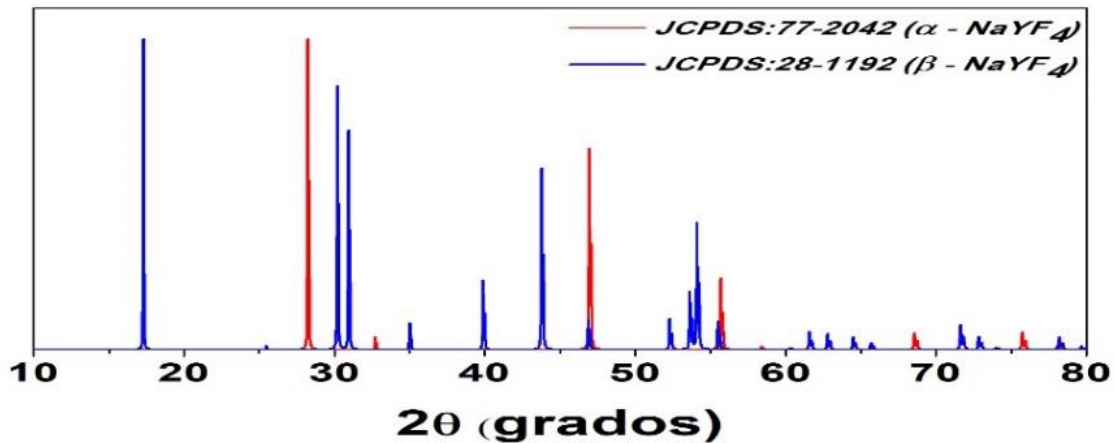


Figura 3.40: Patrones de DRX, JCPDS: 77-2042 y JCPDS: 28-1192 de la matriz NaYF_4 de la fase α y β [34, 35].

Los espectros DRX de las muestras con un tratamiento térmico de dos horas a 400°C para las concentraciones de 0,5%; 1%; 1,5%; 2% en Tm se muestran en la figura 3.41 (b), figura 3.41 (c), figura 3.41 (d) y figura 3.41 (e) respectivamente. En estas figuras al comparar los espectros obtenidos con los patrones de difracción de referencia se observa la presencia de todos los picos de difracción de las fases α - NaYF_4 y β - NaYF_4 . Se observa que la muestra con el 0,5% en Tm presenta la menor relación fase α - NaYF_4 / fase β - NaYF_4 mientras que la muestra con concentración en Tm del 2% presenta la mayor relación fase α - NaYF_4 / fase β - NaYF_4 .

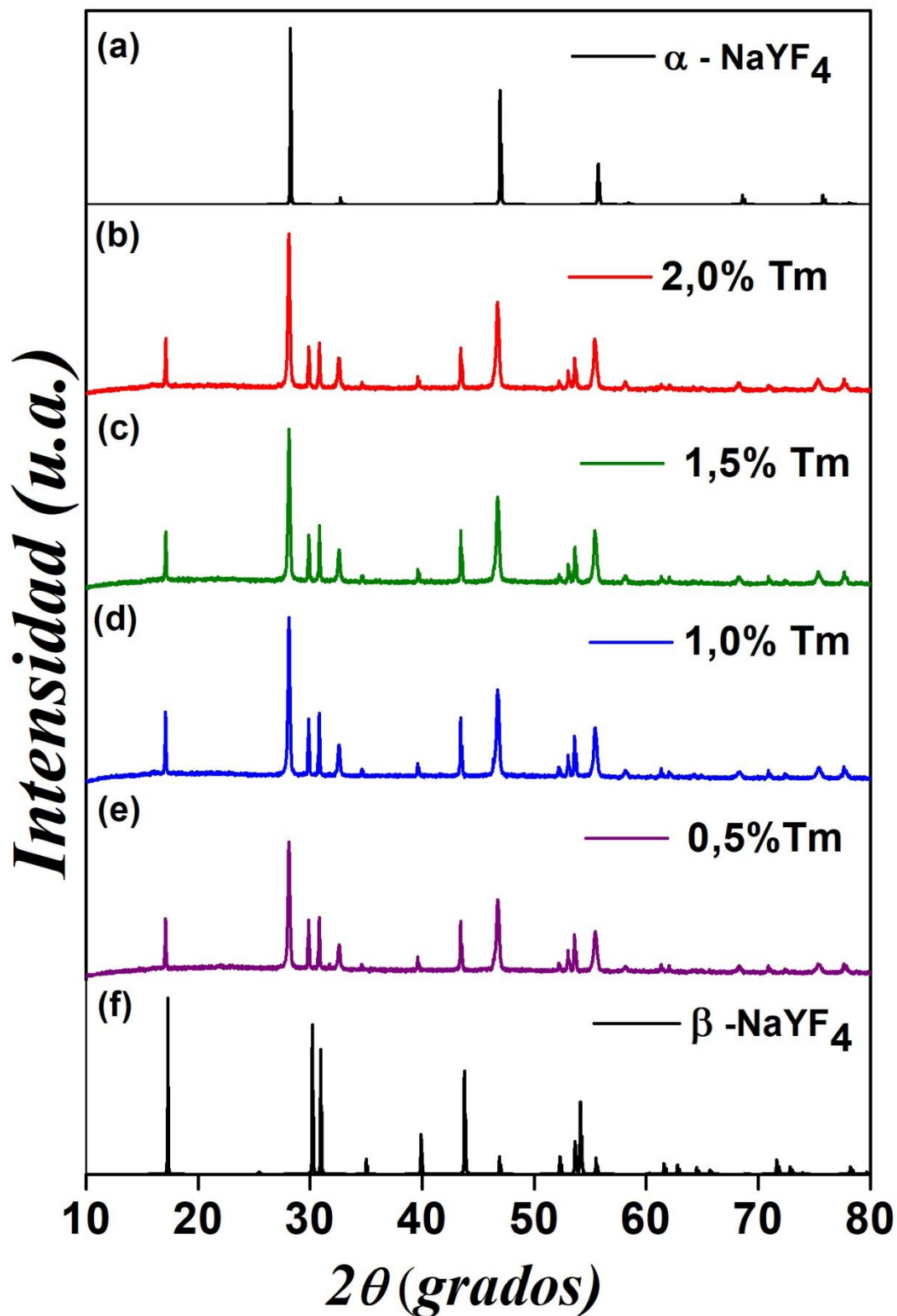


Figura 3.41: Espectros de difracción de rayos X de la nanopartícula NaYF₄: Yb/Tm y patrones de difracción. (a) Patrón difracción α -NaYF₄ [34]; (b) 2 % Tm; (c) 1,5% Tm; (d) 1% Tm; (e) 0,5% Tm; (f) Patrón difracción β -NaYF₄ [35].

También se registró el espectro de DRX de la muestra con 1% en Tm pero con tratamientos térmicos de dos horas y tres horas. Los espectros obtenidos se muestran en la figura 3.42 donde se observa una mayor intensidad en los picos de difracción para la muestra con un tratamiento térmico a 400°C por dos horas.

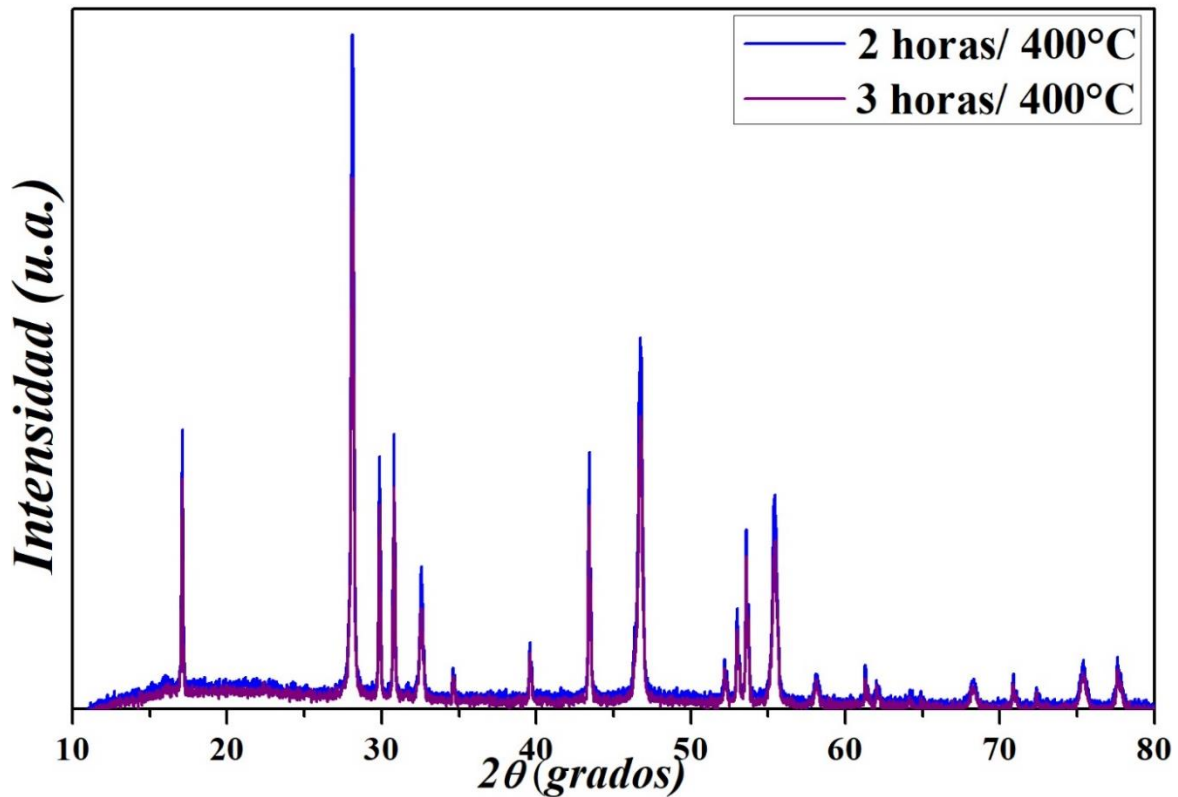


Figura 3.42: Comparación de espectros de difracción de rayos X de la nanopartícula NaYF₄: Yb/Tm (20/1 %mol) con tratamientos térmicos de dos horas (azul) y tres horas (morado).

En la figura 3.43 se muestra nuevamente el espectro de difracción de rayos X para la muestra con el 1% en Tm con un tratamiento térmico de dos horas a 400°C, donde se les relaciona ahora con los planos cristalinos de los patrones de difracción. Para la matriz β - NaYF₄ con estructura hexagonal nos muestra picos bien definidos a $2\theta = 17^\circ, 30^\circ, 31^\circ, 34^\circ, 39^\circ, 43^\circ, 47^\circ, 52^\circ, 53^\circ, 54^\circ, 58^\circ, 62^\circ, 63^\circ, 71^\circ, 72^\circ$ y 78° los cuales están asociados a planos cristalinos (hkl): (100), (110), (101), (200), (111), (201), (210), (002), (300), (211), (102), (112), (220), (311), (312) y (302) respectivamente. Para la matriz α - NaYF₄ con estructura cubica los picos definidos se encuentran en $2\theta = 28^\circ, 33^\circ, 56^\circ, 68^\circ$ y 76° correspondiente a los planos cristalinos (hkl): (111), (200), (311), (400) y (313) respectivamente.

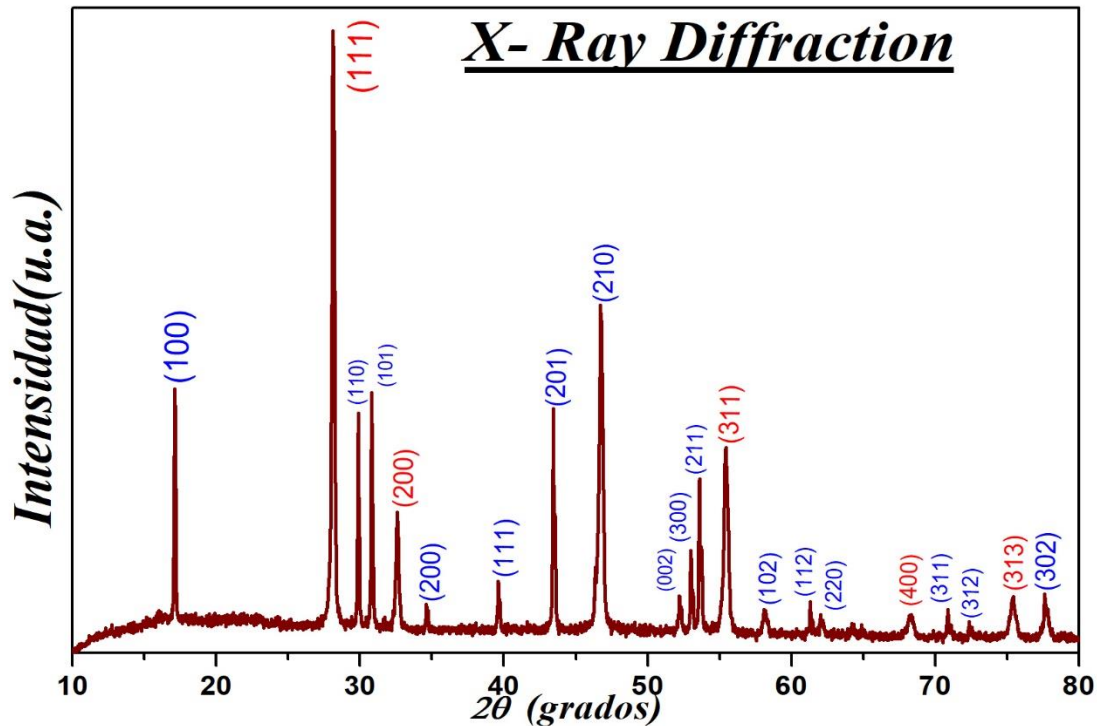


Figura 3.43: Espectro de difracción de rayos X y sus planos cristalinos para sus patrones de difracción.

1.8.4.4 Conclusiones

- De los espectros de DRX obtenidos se concluye que las muestras con un tratamiento térmico de dos horas presentan tanto la fase α -NaYF₄ como la fase β -NaYF₄ observándose que la muestra con 0,5% en Tm presenta la menor relación fase α -NaYF₄ / fase β -NaYF₄.
- Al comparar los espectros de DRX de la muestra con 1% en Tm se observa una mayor intensidad en los picos de difracción para para muestra con dos horas de tratamiento térmico en comparación con la muestra con tres horas de tratamiento térmico.

1.8.5 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

1.8.5.1 Equipo Experimental

El equipo utilizado usado para la caracterización por microscopía electrónica pertenece al IFUNAM de la Universidad Nacional Autónoma de México. El equipo usado es un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) marca JEOL modelo 2010 FE, el cual utiliza

un haz de electrones generado por un cañón termoiónico, provisto de un filamento de Wolframio. Tiene una resolución de hasta 0,25 nm. La pieza de lentes objetivas analíticas en este microscopio para muestras inclinadas arriba de 30 grados. Permite un rango de magnificación desde 5000k x hasta 1000k. El rango de voltaje de aceleración va desde 40Kv a 100 Kv, en pasos de 0,1Kv y consta de un inyector portamuestras para 2 muestras (Figura 3.44).



Figura 3.44: Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 2010 FE-TEM: (a) y (b) Vista a distintas posiciones del equipo.

1.8.5.2 Procedimiento

Para este proceso se enciende el equipo, luego se extraemos el inyector de muestra, posterior quitamos la tapa del inyector y colocamos una rejilla donde se encuentra añadida la muestra cerramos la tapa del inyector y con cuidado lo regresamos a su posición. Para culminar el proceso de caracterización, realizamos algunas variaciones en su posición, enfocamos, elegimos el campo, aumentamos el contraste y finalmente realizamos la captura de las imágenes.

1.8.5.3 Resultados Obtenidos

Se registraron imágenes por microscopía electrónica para la muestra al 1% en Tm y con un tratamiento térmico de dos horas a 400°C.

La figura 3.45 se representa una imagen uno de los granos de la muestra donde se pueden identificar las partículas que la conforman. Estas partículas presentan un tamaño promedio de 20nm de acuerdo a la escala de la figura. En cada una de estas partículas se pueden identificar los planos cristalinos de la muestra.

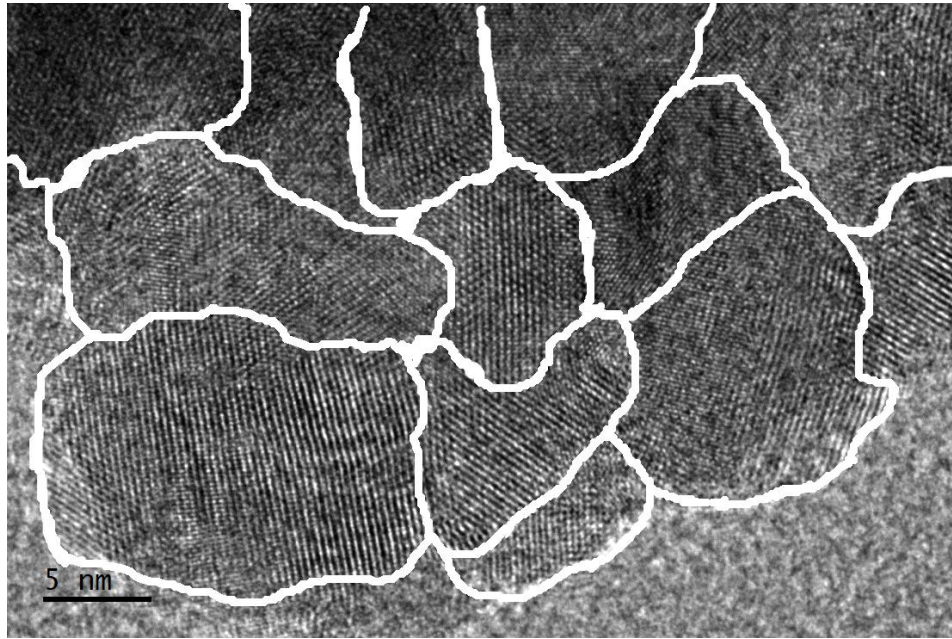


Figura 3.45: Imágenes TEM a una 1% concentración del Tm.

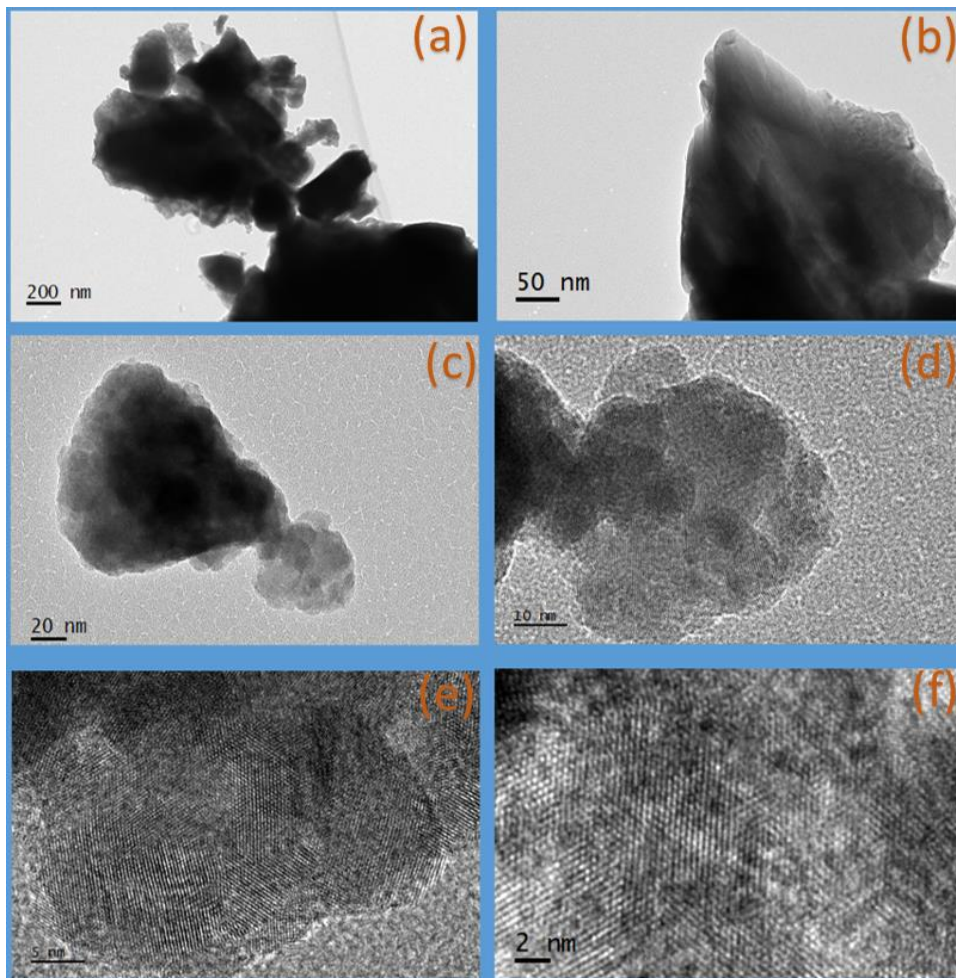


Figura 3.46: Imágenes TEM de la muestra con una concentración del 1% en Tm a distintas escalas.

La Figura 3.46 nos muestra detalles de las nanopartículas sintetizadas. En la figura 3.47 (d) se pueden observar algunas simetrías hexagonales. En la figura 3.47 (c), figura 3.47 (d) y figura 3.47 (f) se puede observar el carácter cristalino de las nanopartículas pues se observan claramente los planos de red.

En la figura 3.47 se muestra un detalle de algunos planos cristalino para identificar el orden de magnitud de la separación de algunos planos. Como se indica en la figura esta separación es del orden de decimas de nanómetros.

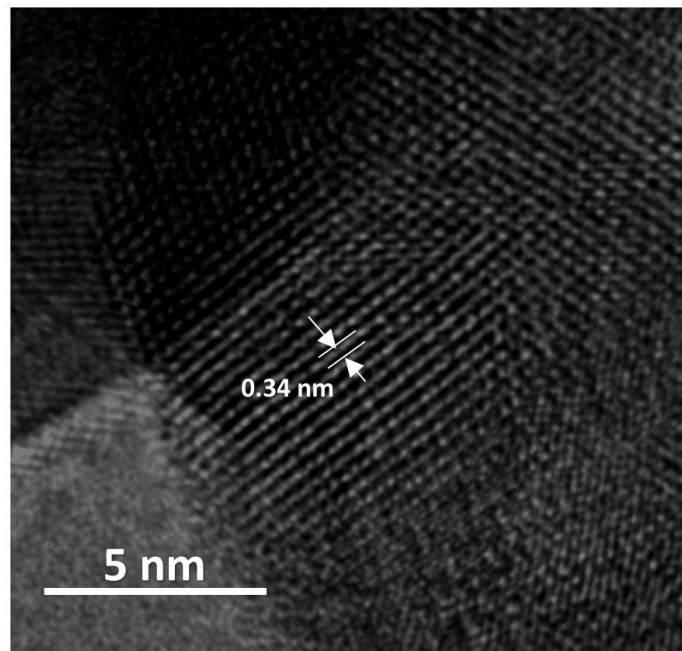


Figura 3.47: Imagen TEM con escala de 5 nm, medida de su patrón de difracción y su índice de Miller.

1.8.5.4 Conclusiones

- Las imágenes de microscopía electrónica presentan el carácter cristalino de las muestras estudiadas.
- A partir de las imágenes obtenidas se concluye que el tamaño promedio de las nanopartículas es del orden de los 20 nm.
- Las nanopartículas halladas se encuentran aglomeradas formando granos de alrededor de 100 nm.

CONCLUSIONES

- Usando el método solvotermal se ha sintetizado nanopartículas de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ capaces de emitir radiación en el azul y el rojo bajo la excitación de un diodo láser de 980 nm. La emisión luminiscente observada es principalmente azul.
- Las nanopartículas que presentaron la mejor luminiscencia al analizar los espectros de emisión por upconversion, fueron aquellas que se sintetizaron con la concentración molar: NaYF_4 : 79% Y; 20% Yb; 1% Tm tanto para un tratamiento térmico de dos horas como de tres horas a una temperatura de 400°C y entre estas se observa que la luminiscencia más intensa corresponde a la muestra con la concentración molar al 1% con un tratamiento térmico de dos horas a 400°C.
- A partir de los espectros de absorción se identificaron hasta siete transiciones ópticas desde el estado fundamental ($^3\text{H}_6$) en el rango de observación de 250 nm a 1350 nm. Además, como se esperaba al incrementar la concentración del Tm, aparecieron más bandas definidas en los espectros de absorción. En tanto se observó una mejor definición en el espectro de absorción al incrementar el tiempo de tratamiento térmico en las muestras con concentraciones en Tm de 0,5% y 1%.
- Las intensidades de emisión por downconversión muestran ser muy similares a diferencia de los espectros de emisión obtenidos por upconversion donde se tiene una mayor eficiencia de emisión para la muestra con una concentración del 1% en Tm.
- De los espectros de DRX obtenidos se concluye que las muestras con un tratamiento térmico de dos horas presentan tanto la fase $\alpha\text{-NaYF}_4$ como la fase $\beta\text{-NaYF}_4$ observándose que la muestra con 0,5% en Tm presenta la menor relación fase $\alpha\text{-NaYF}_4$ / fase $\beta\text{-NaYF}_4$. Además, al comparar los espectros de DRX de la muestra con 1% en Tm se observa una mayor intensidad en los picos de difracción para la muestra con dos horas de tratamiento térmico en comparación con la muestra con tres horas de tratamiento térmico.
- Las imágenes de microscopía electrónica presentan el carácter cristalino de las muestras estudiadas y presentan un tamaño promedio del orden del orden de los 20 nm. Por último, Las nanopartículas halladas se encuentran aglomeradas formando granos de alrededor de 100 nm.
- Como conclusión general se puede resaltar la buena eficiencia que tienen las nanopartículas $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}; \text{Tm}^{3+}$ con concentración molar al 1% en Tm por lo que estas nanopartículas presentan un prometedor futura en aplicaciones biomédicas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Hardman, «A Toxicologic review of quantum dots: toxicity depends on physicochemical and environmental factors», *Environmental Health Perspectives*, **114** (2), 165-172, **2006**.
- [2] A. M. Derfus, W. C. W. Chan y S. N. Bhatia, «Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots», *Nano Letters*, **4** (1), 11 - 18, **2004**.
- [3] I. Pujalté , I. Passagne, B. Brouillaud, M. Tréguer, E. Durand, C. Ohayon - Courtés y B. L'Azou, «Cytotoxicity and oxidative stress induced by different metallic nanoparticles on human kidney cells», *Particle and Fibre Toxicology*, **8** (10), 1-16, **2011**.
- [4] J. Shan, J. Chen, J. Meng, J. Collins, W. Soboyejo, J. S. Friedberg y Y. Ju, «Biofunctionalization, cytotoxicity, and cell uptake of lanthanide doped hydrophobically ligated NaYF₄ upconversion nanophosphors», *Journal of Applied Physics*, **104**, 1 - 7, **2008**.
- [5] L. Xiong, T. Yang, Y. Yang, c. Xu y F. Li, «Long-term in vivo biodistribution imaging and toxicity of polyacrylic acid-coated upconversion nanophosphors», *Biomaterials*, **31**, 7078 - 7085, **2010**.
- [6] M. Ding, C. Lu, L. Cao, J. Song, Y. Ni y Z. Xu, «Facile Synthesis of β -NaYF₄: Ln³⁺ (Ln = Eu,Tb, Yb/Er, Yb/Tm) microcrystals with down- and up- conversion luminescence», *J Mater Sci*, **48**, 4989 - 4998, **2013**.
- [7] Q. Xiao, «Near/Mid-Infrared emission and energy transfer or Er/Tm-Yb co-doped b-NaYF₄ Microcrystals», *Journal of the American Ceramic Society*, 1-9, **2016**.
- [8] P. Villanueva Delgado, «Caracterización del NaYF₄ impurificado con Yb³⁺ y Tm³⁺ y sus potenciales aplicaciones en biomedicina», (Tesis de Maestría). Universidad de Cantabria, Santander, **2012**.
- [9] S. Chen, S. Wang, J. Zhang y L. An, «Solvothermal Route to Colloidal Upconverting NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺ and Yb³⁺/Tm³⁺ nanocrystals», *Nanoscience and Nanotechnology*, **9** (3), 1942 - 1946, **2009**.
- [10] L. Francés Soriano, «Nanopartículas de upconversion síntesis y aplicaciones», (Tesis de doctorado). Universidad de Valencia, Valencia, **2017**.

- [11] A. Kar, S. Kundu y A. Patra, «Lanthanide-Doped Nanocrystals: Strategies for Improving the Efficiency of Upconversion Emission and Their Physical Understanding», *Chemphyschem*, 1 - 18, **2014**.
- [12] D. Allan Simpson, «Spectroscopy of Thulium Doped Silica Glass», (Doctoral thesis). Victoria University, Victoria, **2013**.
- [13] A. de Bettencourt - Dias, «The electronic Structure of the Lanthanides», *The Rare Earth Elements: Fundamentals and applications*, Lexington, John Wiley & Sons, 27 – 34, **2012**.
- [14] H. Wen y F. Wang, «Lanthanide-Doped Nanoparticles: Synthesis, Property, and Application», de *Nanocrystalline Materials*, Hong Kong, 121-160, **2014**.
- [15] L. Miermans, «Luminescent lanthanide-doped nanomaterials», (Doctoral thesis). Universidad Gante, Gante, **2012**.
- [16] A. Aguilar Castillo, «Codopaje de Tb³⁺ y Eu³⁺ trivalente para emisión verde y roja en HfO₂», (Tesis de doctorado). Universidad Nacional Autonoma de México, Ciudad de Mexico. **2012**.
- [17] G. Sharma, P. Sehgal y A. Kumar Narula, «Luminescent Lanthanide Sensors and Lanthanide Doped Upconversion Nanoparticles: Current Status and Future Expectations», *Reviews in Fluorescence 2015*, Baltimore, springer, 269 – 299, **2015**.
- [18] J. García Solé, L. Bausá y D. Jaque, «An introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids», Madrid: Wiley, **2005**.
- [19] R. Calderón Villajos, «Nanocristales hidrotermales de vanadatos tetragonales. Morfología y optimización de su upconversion», (Tesis Doctoral). Universidad Complutense de Madrid, Madrid, **2014**.
- [20] M. Wang, J. Ling, Y. Xin, W. Hou, X. Long y S. Kun, «Two-phase solvothermal synthesis of rare-earth doped NaYF₄ upconversion fluorescent nanocrystals», *Materials Letters*, **63**, 325-327, **2009**.
- [21] M. Haase y H. Schäfer, «Upconverting Nanoparticles», *Angewandte Chemie*, **50**, 5808-5829, **2011**.
- [22] F. Zhang, «General Introduction to Upconversion Luminescence Materials», *Photon Upconversion Nanomaterials*, London, Springer, 1-20, **2015**.

- [23] R. Naccache, Q. Yu y J. Capobianco, «The Fluoride Host: Nucleation, Growth, and Upconversion of Lanthanide-Doped Nanoparticles», *Advanced Optical Materials*, 1-28, **2015**.
- [24] G. Dumlupinar, «Crystal Structure and Luminescence Studies of Upconverting Nanoparticles», (Master's Thesis). Lund University, Lund, **2015**.
- [25] V. Kale, Artist, «Blue and UV-emitting Upconversion nanoparticles: Synthesis and (Bio) Analytical Applications», University of Turku, Turku, **2015**.
- [26] F. Auzel, «Materials and Devices Using Double-Pumped Phosphors with Energy Transfer», *Proceeding of The IEE*, **61** (6), 758-787, **1973**.
- [27] J. Jin y W. Tak Wong, «Upconversion Nanoparticles for Bioimaging Applications», *The Rare Earth Elements*, Lexington, John Wiley & Sons, 3989-4043, **2012**.
- [28] J. S. Chivian, W. E. Case y D. D. Eden, «The photon avalanche: A new phenomenon in Pr³⁺-based infrared quantum counters», *Applied Physics Letters*, **35** (2), 124-125, **1979**.
- [29] C. Chen, C. Li y Z. Shi, «Current Advances in Lanthanide-Doped Upconversion Nanostructures for Detection and Bioapplication», *Advanced Science*, 1-26, **2016**.
- [30] R. Wang y F. Zhang, «NIR luminescent nanomaterials for biomedical imaging», *Journal of Materials Chemistry B*, 1-70, **2014**.
- [31] I. M. Campos Gonçalves, «Fluorescência por upconversion de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos», (Tese de Mestrado). Univesidade de Coimbra, Coimbra, **2016**.
- [32] S. Wang y H. Zhang, «Foundations of Up-conversion Nanoparticles», *Phosphors, Up conversion Nano Particles, Quantm Dots and their Applications*, Taiwan, Springer, **2016**.
- [33] G. Yao, M. T. Berry, P. Stanley May y D. S. Kilin, «Optical Properties of Host Material for Phosphor Computational Modeling», *Quantum Chemistry*, 1-7, **2012**.
- [34] E. Zhurova, B. Maksivo, S. Hull, S. Wilson, B. P. Sobolev y V. I. Simonov, «Defect structure of Na_{0,39} Y_{0,61} F_{2,22} crystals», *Kristallografiya*, **42**, 277-282, **1997**.
- [35] A. Grzechnik, P. Bouvier, M. Mezouar, M. Mathews, A. Tyagi y J. Koehler, «Hexagonal Na(1,5) Y(1,5) F₆ at high pressures», *Journal of Solid State Chemistry*, **165**, 159-164, **2002**.

- [36] R. Puga, E. Palacios, M. Velasco, J. Hernandez y H. Loro, «Síntesis de partículas - NaYF₄: Er, Yb por el método solvotermal para fluorescencia por upconversion», *REVCUNI*, **17** (1), 39-41, **2014**.
- [37] W. J. Yao, Q. Y. Tian, J. Liu, Z. H. Wu, S. Y. Cui, J. Ding, Z. G. Dai y W. Wu, «Large-scale synthesis and screen printing of upconversion Hexagonal-phase NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺/Er³⁺/Eu³⁺ plates for security applicaion», *Journal of Materials Chemistry C*, 1-29, **2016**.
- [38] H. Sun, L. Zhanga, J. Zhang, L. Wen, C. Yu, Z. Duan, S. Dai, L. Lu y Z. Jiang, «Intense upconversion luminescence in ytterbium-sensitized thulium-doped oxychloride germanate glass», *Physica B*, **358**, 50-55, **2005**.
- [39] R. Arppe, I. Hyppänen, N. Perälä, N. Peltomaa, M. Kaiser, C. Würth, S. Christ, U. Resch-Genger, M. Schäferling y T. Soukka, «Quenching of the upconversion luminescence of NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ and NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ nanophosphors by water: the role of sensitizer Yb³⁺ in non-radiative relaxation», *Nanoscale*, **00**, 1-14, **2012**.
- [40] F. Wang y X. Liu, «Upconversion multicolor fine-tuning: visible to near-infrared emission from Lanthanide-doped NaF₄ nanoparticles», *Science Drive 3*, S1-S7, **S.A.**.
- [41] A. Miteb Alazemi, «Effect of metal coating on NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ Upconversion Nanoparticles», (master's thesis). Unisity of Cincinnati, Cincinnati, **2014**.
- [42] L. Min, X. Chen, C. Kit, F. Wang y S. Fun, Enhancing Multiphoton Upconversion from NaYF₄:Yb/Tm@NaYF₄ Core-Shell Nanoparticles via the Use of Láser Cavity», *ACS Nano*, **11**, 843-849, **2017**.
- [43] P. A. Aquino Granados, «Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de zinc obtenidas por el método de precipitación para su aplicación en pintura esmalte comercial», (Tesis de titulación). Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, **2016**.
- [44] E. Duijnste, «Lanthanide-doped Upconversion Nanoparticles for Emerging Applications in Drug Delivery and Therapeutics», 1-18, **2017**.
- [45] V. H. Romero Arellano, «Estudio de las propiedades luminiscentes de oxidos nanocristalinos dopados con Europio (Eu³⁺), Terbio (Tb³⁺) y Tulio (Tm³⁺)», (Tesis de Doctorado). Centro de Investigacion en Optica A.C., León, **2012**.

- [46] U. Ibrahim Gaya, «Origin of the Activity of Semiconductor Photocatalysts», *Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids*, Kano, Springer, 90-135, **2014**.
- [47] S.N., «Spectral Engineering of Dye Sensitized Solar Cells Through Integracion of NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ Upconversion Nanomaterials», (Master's Thesis). McGill University, Montreal, **2013**.
- [48] G. Chen, H. Qiu, P. Prasad y X. Chen, «Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry and Applications in Theranostics», *Chemical Reviews*, 5161-5214, **2014**.
- [49] Web, https://www.espectrometria.com/espectrometra_de_absorcin, [visitado: noviembre **2017**].
- [50] Web, https://www.ecured.cu/Espectro_de_la_luz, [visitado: Noviembre **2017**].
- [51] H. Bruce, «Reflectance Spectroscopy», de *Theory of Reflectance and Emittance Spectroscopy*, Cambridge, Cambridge Univesity Press, 284-324, **2005**.
- [52] V. C. Martinez Rojas, «Síntesis y caracterizacion físico química de nanopartículas de TiO₂ modificado con paladio para aplicaciones fotocatalíticas», (Tesis de Maestría). Univesidad Nacional de Ingeniería, Lima, **2014**.
- [53] Web, https://www.espectrometria.com/espectrometra_de_fluorescencia, [visitado: Noviembre **2017**].
- [54] Web, <https://es.wikipedia.org/wiki/Fluorímetro>, [Visitado: noviembre **2017**].
- [55] M. Monteleone, «Fluorescencia», (diapositiva), **2017**.
- [56] B. D. Cullity, «Elements of X-ray Diffraction», Indiana: Addison-Wesley, **1956**.
- [57] L. Reimer y H. Kohl, «Transmission Electron Microscopy», fifth edition, Springer, Münster, **2007**.
- [58] Web, <https://es.slideshare.net/merchealari/microscopios-28106125>, [Visitado: noviembre **2017**].
- [59] D. B. Williams y B. Carter, «Transmission Electron Microscopy Basics I», Sydney, **1996**.