

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**



**TESIS**

**NANOTERMÓMETROS POR ESPECTROSCOPIA RESUELTA EN  
EL TIEMPO CON LONGITUDES DE ONDA DE EMISIÓN EN 543,  
655 Y 1550 nm**

**PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN  
CIENCIAS EN FÍSICA**

**ELABORADO POR:**

**DAVID WILLIAN PUMA TTITO**

**ASESOR:**

**DR. HÉCTOR RAÚL LORO RAMÍREZ**

**LIMA – PERÚ**

**2019**

A todos los que me dieron la oportunidad y me apoyaron en todo momento.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi asesor, Dr. Héctor Loro Ramírez, por su apoyo incondicional en cada etapa de la investigación, al Dr. José Manuel Hernández profesor del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IF-UNAM) por darme la oportunidad de desarrollar parte de la investigación en sus instalaciones, así también a Rubén Puga y al grupo de compañeros del laboratorio de óptica fotónica, con los cuales compartí información. Todo eso contribuyo a la finalización de la tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC), que a través del Fondo Nacional de Desarrollo Científico de Innovación Tecnológica (FONDECYT) me brindo la beca para los estudios de Maestría.

# ÍNDICE

	Página
Lista de figuras.....	3
Lista de tablas .....	6
RESUMEN .....	7
INTRODUCCIÓN .....	8
<b>CAPITULO 1</b>	
<b>ASPECTOS GENERALES.</b> .....	10
<b>1.1 Antecedentes.</b> .....	10
<b>1.2 Planteamiento del problema.</b> .....	12
<b>1.2.1 Problema general</b> .....	13
<b>1.2.2 Problema específico</b> .....	13
<b>1.3 Formulación de los objetivos</b> .....	14
<b>1.3.1 Objetivo general</b> .....	14
<b>1.3.2 Objetivos específicos</b> .....	14
<b>CAPITULO 2</b>	
<b>LUMINISCENCIA DEL NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb</b> .....	15
<b>2.1 Espectroscopia.</b> .....	15
<b>2.2 Luminiscencia</b> .....	18
<b>2.3 Espectroscopia resuelta en el tiempo.</b> .....	19
<b>2.4 El NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb</b> .....	21
<b>2.5 Upconversion en el NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb</b> .....	24
<b>2.6 El NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb como nanotermómetro</b> .....	26
<b>CAPITULO 3</b>	
<b>TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b> .....	30
<b>3.1 Síntesis de nanopartículas.</b> .....	30
<b>3.2 Espectroscopia óptica (absorción, reflexión y emisión)</b> .....	32
<b>3.3 Difracción de rayos X</b> .....	42
<b>3.4 Microscopia electrónica de barrido</b> .....	43
<b>3.5 Espectroscopia de fluorescencia resuelta en el tiempo</b> .....	45
<b>CAPITULO 4</b>	
<b>RESULTADOS EXPERIMENTALES</b> .....	48
<b>4.1 Síntesis de nanopartículas NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb</b> .....	48
<b>4.2 Caracterización de nanopartículas NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb</b> .....	57
<b>4.2.1 Espectros de absorción a partir de espectros de reflectancia difusa en el NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb</b> .....	57
<b>4.2.2 Espectro de emisión por upconversion en el NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb</b> .....	61

4.2.3 Caracterización por difracción de rayos X .....	63
4.2.4 Caracterización por microscopia electrónica de barrido .....	65
4.3 Dependencia del tiempo de vida media de fluorescencia con la temperatura.....	67
4.3.1 Longitud de onda de emisión en 543 nm .....	70
4.3.2 Longitud de onda de emisión en 655nm .....	72
4.3.3 Longitud de onda de emisión en 1550nm .....	74
CONCLUSIONES.....	76
BIBLIOGRAFÍA .....	77

## Lista de figuras

<i>Figura 2. 1 Espectro electromagnético [14].</i>	15
<i>Figura 2. 2 Posibles rayos emergentes cuando un sólido es iluminado con un rayo de cierta intensidad <math>I_0</math> [14].</i>	17
<i>Figura 2. 3 Diagrama con los elementos principales de un espectrofluorimetro [15].</i>	19
<i>Figura 2. 4 Decaimiento de la fluorescencia en función del tiempo luego del pulso de excitación en el tiempo [14].</i>	20
<i>Figura 2. 5 NaYF<sub>4</sub> estructuras de celdas unitarias de nanopartículas. Tecla de color: los iones Na son amarillos; Los iones dopantes Y y RE son rosados; Los iones son más pequeños y azules. (A, B) Estructura de celda cúbica. Los sitios que están ocupados aleatoriamente por Na y RE se muestran como rosa y amarillo. (C, D) Estructura de celda hexagonal. Diagramas creados con el paquete de software de código abierto VESTA [16]</i>	22
<i>Figura 2. 6 (a) Principio esquemático de la fotoluminiscencia convencional y (b) los procesos de luminiscencia de conversión ascendente o upconversion [18].</i>	24
<i>Figura 2. 7 Diagrama de niveles de energía con los procesos de transferencia de energía y emisión por upconversion en un nanocrystal con dopantes Yb, Er, después de excitar los iones fotosensibilizadores Yb con radiación infrarroja de 980nm. [1].</i>	25
<i>Figura 2. 8 (a) Proceso de transición stokes y (b) Proceso de transición anti- stokes. [11]</i>	26
<i>Figura 2. 9 Termometría a escala nanométrica en una célula viva. [25].</i>	28
<i>Figura 2. 10 Dependencia de la temperatura y la intensidad luminiscencia de 2 bandas de emisión. [9].</i>	29
<i>Figura 3. 1 nanopartículas obtenidas por el método hidro(solvo)térmica. Imágenes TEM de nanorods de NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb (A), NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb esféricos (B) y con forma de grano de arroz (C). The Royal Society of Chemistry [20].</i>	31
<i>Figura 3. 2 Espectrofotómetro de haz simple [36].</i>	33
<i>Figura 3. 3 Espectrofotómetro de haz doble [36].</i>	33
<i>Figura 3. 4 Espectros de absorción de dos compuestos diferentes. [37].</i>	34
<i>Figura 3. 5 Parámetros de la Ley de Lambert [37].</i>	34
<i>Figura 3. 6 Parámetros de la ley de Beer [37].</i>	35
<i>Figura 3. 7 Representación de la reflectancia difusa.</i>	37
<i>Figura 3. 8 Esfera integradora.</i>	39
<i>Figura 3. 9 Diagrama de Jabloski. Ilustra el proceso involucrado en la creación de un estado singlete por absorción óptica y subsecuente emisión de fluorescencia. Los estados basales, primer excitado singlete y segundo excitado singlete se representan con <math>S_0</math>, <math>S_1</math> y <math>S_2</math>, respectivamente. Las transiciones entre los estados se dibujan como líneas verticales para ilustrar la naturaleza instantánea de la absorción de la luz. (a) Las líneas horizontales numeradas denotan los niveles vibracionales. (b). 1: Excitación; 2: Conversión interna; 3: Emisión por fluorescencia. [39].</i>	40

<i>Figura 3.10 Diagrama esquemático de un espectrofluorímetro. TFM, Tubo fotomultiplicador [39].</i>	41
<i>Figura 3. 11 Ley de Bragg, interferencia de ondas dispersadas por átomos dentro del cristal.</i>	42
<i>Figura 3. 12 Componentes de un microscopio electrónico de barrido [41]</i>	43
<i>Figura 3. 13 Todas las señales producidas por el haz de electrones[41]</i>	44
<i>Figura 3. 14 Fluorescencia de una muestra hipotética después de la excitación por un pulso gaussiano (área gris). La caída de la fluorescencia se muestra como una línea gruesa y sólida La línea discontinua muestra la población del estado excitado sin deterioro. La línea delgada con cuadrados representa la función exponencial que describe la caída de los estados excitados. [42].</i>	47
<i>Figura 4.1 IZQUIERDA: Horno del Laboratorio de Óptica Fotónica. DERECHA: Autoclave Utilizado para la síntesis del nanomaterial.</i>	48
<i>Figura 4. 2 IZQUIERDA: Agitador magnético. DERECHA: Centrifugadora</i>	49
<i>Figura 4. 3 Materiales para la síntesis (derecha a izquierda) (a) NaCl,(b) YCl36H2O, (c) NH4F,( d) ErCl36H2O ,( e) YbCl36H2O.</i>	50
<i>Figura 4. 4 Materiales para la síntesis (izquierda). (a) Ethylene glicol, (derecha) (b) Polyethylenimine.</i>	50
<i>Figura 4. 5 IZQUIERDA: Vaso número 1, conteniendo 10.8 mmol de NaCl, 4.32 mmol de YCl36H2O, 0.108 mmol de ErCl36H2O y 0.972 mmol YbCl36H2O.DERECHA: Vaso número 2, conteniendo Ethylene glicol y Polyethylenimine.</i>	51
<i>Figura 4. 6 IZQUIERDA: Vaso número 1, listo para la síntesis en la mufla. DERECHA: Teflon en la autoclave, listo para meterlo en la Mufla.</i>	52
<i>Figura 4. 7 IZQUIERDA: Resultado de la síntesis a 200°C en la Mufla, antes del lavado y centrifugado. DERECHA: tubos en la centrifugadora con agua, etanol y la síntesis.</i>	53
<i>Figura 4. 8 IZQUIERDA: Crisol en el horno microondas, proceso de secado. DERECHA: Presencia de nuestras partículas en la base de los tubos de centrifugado.</i>	53
<i>Figura 4. 9 Crisol con las partículas. Característico polvo blanco.</i>	54
<i>Figura 4. 10 Muestra de NaYF4: Er, Yb antes del tratamiento térmico excitada con un láser de 980 nm a 0.8 watt de potencia.</i>	55
<i>Figura 4. 11 IZQUIERDA: Muestra de NaYF4: Er, Yb con tratamiento termico de 500 °C por 5 horas excitada con un láser de 980 nm a 0.8 watt de potencia. DERECHA: Disposición del láser para excitar las muestras de NaYF4: Er, Yb</i>	56
<i>Figura 4. 12 IZQUIERDA: Mortero y Pastilla de NaYF4: Er, Yb. DERECHA: La prensa hidráulica Perkin Elmer de 15 toneladas</i>	57
<i>Figura 4. 13 Espectrofotómetro Cary 5000 UV-VIS-NIR.</i>	58
<i>Figura 4. 14 Espectro de absorción en rango 370 nm a 470 nm de las nanopartículas de NaYF4:Er, Yb sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico de 500 °C por 5 horas.</i>	58
<i>Figura 4. 15 Espectro de absorción entre 470 nm y 590 nm de nanopartículas de NaYF4:Er, Yb sin tratamiento térmico y con un tratamiento térmico de 500 °C por 5 horas.</i>	59

<i>Figura 4. 16 Espectro de absorción en rango 590 nm a 840 nm de las nanopartículas de NaYF<sub>4</sub>:Er,Yb sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico de 500 °C por 5 horas...</i>	60
<i>Figura 4. 17 Espectrofluorímetro FluoroMaxP horiba, CINVESTAV.....</i>	61
<i>Figura 4. 18 Espectro de emisión por upconversion de nanopartículas de NaYF<sub>4</sub>:Er,Yb excitando con un láser 980 nm a 0.3W.....</i>	62
<i>Figura 4. 19 DRX Marca Bruker D8 Discover .....</i>	63
<i>Figura 4. 20 Difractograma con la comparación entre la muestra NaYF<sub>4</sub>:Er,Yb sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico de 500 °C por 5 horas.....</i>	63
<i>Figura 4. 21 Difractograma de NaYF<sub>4</sub>:Er<sub>3</sub> +/Yb<sub>3</sub> +, mostrando los planos pertenecientes a las dos fases del nanocrystal.....</i>	64
<i>Figura 4. 22 Microscopio electrónico de Barrido SEM JSM-7800F.....</i>	65
<i>Figura 4. 23 Imagen SEM de Nanopartículas de NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb antes del tratamiento térmico. Se muestra también un análisis de distribución de tamaño de nanopartículas.....</i>	65
<i>Figura 4. 24 Imagen SEM de las nanopartículas de NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb con tratamiento térmico de 500 °C por 5 horas. Se muestra también un análisis de distribución de tamaño de nanopartículas. ....</i>	66
<i>Figura 4. 25 Arreglo experimental para estudiar la dependencia del tiempo de vida media de fluorescencia con longitudes de onda de emisión en 543 nm, 655 nm y 1550 nm en función de la temperatura. ....</i>	67
<i>Figura 4. 26 IZQUIERDA: Laser de 980nm para generar pulsos, DERECHA: Soporte de Pastilla con Sistema de Calentamiento.....</i>	68
<i>Figura 4. 27 DERECHA: Osciloscopio IZQUIERDA: Fotodetector DET10D y termómetro .....</i>	68
<i>Figura 4. 28 Arreglo experimental para estudiar de la Espectroscopia de Fluorescencia Resuelta en el Tiempo. ....</i>	69
<i>Figura 4. 29 Muestra el comportamiento de la señal de emisión en 543 nm al aumentar temperatura. ....</i>	70
<i>Figura 4. 30 Dependencia del tiempo de vida media de fluorescencia con la temperatura para la banda de emisión <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> centrada en 543 nm.....</i>	71
<i>Figura 4. 31 Muestra el comportamiento de la señal de emisión en 655nm al aumentar temperatura. ....</i>	72
<i>Figura 4. 32 Dependencia del tiempo de vida media de fluorescencia con la temperatura para la banda de emisión de <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> centrada en 655 nm. ....</i>	73
<i>Figura 4. 33 Muestra el comportamiento de la señal de emisión en 1550nm al aumentar temperatura. ....</i>	74
<i>Figura 4. 34 Dependencia del tiempo de vida media de fluorescencia con la temperatura para la banda de emisión <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> centradas en 1550nm. ....</i>	75



## Lista de tablas

<i>Tabla 2. 1 Tipos de luminiscencia. [14]</i> .....	18
<i>Tabla 2. 2 información sobre los parámetros de las celdas unitarias para la unidad NaYF<sub>4</sub> cúbica (fase <math>\alpha</math>) y hexagonal (fase <math>\beta</math>): RE [17]</i> .....	23
<i>Tabla 2. 3 Lantánidos utilizados como dopantes para upconversion.</i> .....	23
<i>Tabla 3. 1 Escalas de tiempo en las que tienen lugar los cambios. [42]</i> .....	45
<i>Tabla 4. 1 Valores molares y en gramos de los compuestos para la síntesis</i> .....	51
<i>Tabla 4. 2 Datos medidos de temperatura y tiempo de vida de fluorescencia para la longitud de onda 543 nm.</i> .....	71
<i>Tabla 4. 3 Datos medidos de temperatura y tiempo de vida de fluorescencia para la longitud de onda 655 nm.</i> .....	72
<i>Tabla 4. 4 Datos medidos de temperatura y tiempo de vida de fluorescencia para la longitud de onda 1550 nm.</i> .....	74

## RESUMEN

En este trabajo de tesis se presentan la metodología seguida para la síntesis de las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$  usando el método Solvotermal. A las muestras se les realizó un tratamiento térmico de  $500^\circ\text{C}$  por 5 horas, mejorando sus propiedades ópticas. Así mismo se han estudiado sus propiedades ópticas usando técnicas experimentales como la espectroscopia de absorción por reflectancia difusa y la espectrofluorimetría. También se caracterizaron las muestras usando difracción de rayos X y Microscopia electrónica de barrido. Los resultados de los espectros de Absorción por reflectancia difusa, mostraron un aumento en la intensidad de absorción del nanocrystal después del tratamiento térmico en las bandas de absorción de 378, 407, 445, 487, 521, 543, 655 y 798 nm. Todas estas bandas pertenecen a transiciones en el Er. Luego, con el fin de caracterizar las emisiones por upconversion en el rango visible de 500 nm a 700 nm se utilizó un espectrofluorímetro y se observó un notable aumento de las emisiones de las nanopartículas tratadas térmicamente por 5 horas a  $500^\circ\text{C}$ . Las emisiones se asocian a las transiciones  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  del ion Er, con longitudes de onda de 525 nm y 550 nm. Se distingue también un pico correspondiente a las transiciones de los multipletes  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , centrada en 655nm. Además, para confirmar la presencia de las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$  se analizaron las muestras usando difracción de rayos X (DRX), mostrando que antes del tratamiento térmico se tiene una fase  $\alpha$  y luego del tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$  se tiene una combinación de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  del nanocrystal, estructuras cristalinas cubica y hexagonal respectivamente, con mayor presencia de la fase  $\beta$ . También se observó con imágenes de Microscopia electrónica de barrido (SEM) la morfología de las muestras y se obtuvo un tamaño promedio de 40nm para el nanocrystal antes del tratamiento térmico. Después del tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$  por 5 horas el tamaño promedio fue de 90 nm. Los resultados de difracción de rayos X, Microscopia electrónica de barrido y la espectroscopia óptica, muestran que el tratamiento térmico a las nanopartículas influye en su tamaño, morfología e intensidad luminiscente. A partir de los espectros de emisión por upconversion en 543 nm y 655 nm y por down conversión a 1550 nm de estas nanopartículas se ha estimado el tiempo de vida media de fluorescencia de estas emisiones en función de la temperatura de la muestra. Los resultados obtenidos para la temperatura entre  $40^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$  muestran una dependencia lineal del tiempo de vida media de fluorescencia con la temperatura, lo cual permite usar este material como un nanotermómetro en este rango de temperatura.

## INTRODUCCIÓN

En estos días existe un creciente interés en los nanocompuestos inorgánicos dopados con iones de tierras raras (Lantánidos) por sus múltiples aplicaciones tecnológicas, por ejemplo, como marcador biológico para imágenes biológicas, sensores de temperatura entre otras aplicaciones. Como sensores de temperatura se han reportado trabajos que relacionan la temperatura de la muestra con la relación entre las intensidades de dos bandas de emisión. Dentro de los nanocompuestos que se usan como host para las tierras raras emisoras de luz, el  $\text{NaYF}_4$  presenta una mayor emisión de radiación luminiscente la cual se ha usado para medir de temperaturas en el rango de  $293^\circ\text{K}$  y  $318^\circ\text{K}$  [1][2]. Normalmente, el lantánido Er se usa comúnmente como unidad de detección de temperatura para realizar la termometría de luminiscencia en función de sus emisiones verdes dependientes de la temperatura, especialmente para las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$  co-dopadas con Er /Yb. Estos materiales presentan muchas ventajas, como una alta eficiencia de luminiscencia de upconversion, un rango de temperatura de detección adecuado y múltiples aplicaciones en el campo biológico [3]. Estos nanocompuestos tienen propiedades químicas y ópticas únicas, como la capacidad de absorber y convertir excitaciones de baja energía con longitud de onda en el infrarrojo cercano en emisiones de alta energía con longitudes más cortas, fenómeno conocido como upconversion [4] [5].

La temperatura es probablemente el parámetro fundamental para determinar la dinámica celular. El conocimiento exacto de la temperatura intracelular promueve la comprensión de los procesos celulares fundamentales y mejora los tratamientos basados en la temperatura, por ejemplo, hipertermia. Los nanotermómetros ópticos, que funcionan sin contacto y no son invasivos, son herramientas prometedoras para la detección directa de la temperatura. Se han desarrollado diversos materiales luminiscentes, como puntos cuánticos, moléculas orgánicas y nanofosforos dopados con lantánidos, como nanotermómetros ópticos que utilizan sus características ópticas dependientes de la temperatura. [6] [7]

Por otro lado, la importancia de medir la temperatura también radica en sus potenciales aplicaciones en la industria, como en la determinación de la temperatura de pequeñas regiones en tiempo real lo cual puede ayudar a prevenir daños en los componentes mecánicos

o electrónicos [8]. En estos días existe un fuerte interés en el estudio de la dependencia de la luminiscencia de nanopartículas basados en lantánidos con la temperatura. Esto tiene mucho atractivo porque estas nano partículas pueden actuar como biosensores para registrar imágenes o para medir temperatura en proceso de terapia térmica, con lo cual se disponen de materiales menos tóxicos que los puntos cuánticos y tintes orgánicos usados anteriormente. [9]

Los sensores basados en fluorescencia se usan ampliamente para medir diversos parámetros debido a su relativa independencia de las condiciones ambientales. [10] [11] La posibilidad de medir temperaturas a nivel manométrico de manera eficiente usando el tiempo de vida media de la radiación luminiscente emitida ya sea por upconversion o downconversion abre nuevos campos de aplicaciones, de ahí la importancia de conseguir materiales que respondan eficientemente en distintas longitudes de onda. En este trabajo se analiza la posibilidad de usar el  $\text{NaYF}_4:\text{Er, Yb}$  y el tiempo de vida de fluorescencia de la radiación emitida para medir temperatura en el rango de  $40^\circ\text{C}$  a  $80^\circ\text{C}$ , importante para tratamientos del ser humano, con longitudes de onda de emisión por upconversion de 543nm y 655nm y por downconversion de 1550nm excitando con una longitud de onda de 980nm.

# CAPITULO 1

## ASPECTOS GENERALES.

### 1.1 Antecedentes.

Para esta tesis se tomó en consideración los siguientes artículos, el de Zengliang Shi con la publicación “Dual Functional NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb @ NaYF<sub>4</sub>: Yb, Nd core Shell Nanoparticles for Cell Temperatures Sensing and Imaging”, que proporciona un sensor remoto de temperatura con el enfoque de monitorear el microambiente biológico en base a nanoparticulas NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb@ NaYF<sub>4</sub>: Yb, Nd, para mejorar la emisión bajo las excitaciones de 808nm y 980nm .[1] Completando la información sobre la estructura cristalina que adopta las nanopartículas se presentó el trabajo realizado por D.T. Klier and M. U. Kumke. con la publicación “Analysing the Effect of the Crystal Structure on Upconversion Luminescence in Yb, Er co doped NaYF<sub>4</sub> Nanomaterials”, donde realizó diferentes tratamientos térmicos para obtener las nanoparticulas en fase  $\alpha$  y  $\beta$  de NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb. [2] Para lograr una conversión eficiente y una excelente detección de la temperatura se trabajó con materiales nanoestructurados, Yanqiu Zhanga y Sai Xua. [3]

Por otro lado, para la síntesis de estas nanopartículas se contó amplia bibliografía con diferentes métodos de síntesis, dentro de ellos el trabajo realizado por Ruben Puga y colaboradores con la publicación “Síntesis de partículas NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb por el Método Solvotermal para Fluorescencia por upconversion”, presentó los procedimiento y detalles experimentales para la síntesis de partículas  $\alpha$ - NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb [4]. Para el estudio de nanotermómetros basado en la tecnología de radiometría de luminiscencia se usó el trabajo de Leipeng Li, Feng Qin, Yuan Zhou, Yangdong Zhen y Hua Zhao “Study on the thermal sensitivity of  $\beta$ - NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb nano-thermometers based on luminescence ratiometric technology”, donde Tras la excitación por un láser de 980 nm se investiga la luminiscencia de upconversion de las bandas de emisión 520 y 540 nm, que se atribuyen respectivamente a las transiciones  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  del Er, en función de la temperatura entre 303° y 483° K [5]. Recientemente Diana Vásquez Mazzotti y sus colaboradores, presentaron una investigación sobre radiometría luminiscente [9].

Un trabajo sobre el estudio de espectroscopia resuelta en el tiempo y temperatura es el de S. W. Harun, M. Yasin, con la publicación “Temperature sensor base on Lifetime Measurement of Erbium Fluorescence”. En este trabajo se muestra el procedimiento experimental para obtener la relación del Tiempo de vida media de la fluorescencia del Erblio en función de la temperatura al ser excitado por un láser pulsado [11]. Otro trabajo es el de Frank Anthony Huamán Pio y colaborador [12], desarrollado en el laboratorio de Óptica Fotonica de la UNI donde se estudia la fluorescencia de la muestra de  $\text{NaYF}_4$  dopado con Yb, Er y Nd, utilizando un láser pulsado controlado por Arduino visualizando la señal en un osciloscopio lo que permite observar la intensidad de luz emitida en función del tiempo. Con esta información se puede determinar la vida media de la fluorescencia. Luego de obtener el valor de la vida media a temperatura ambiente, se hicieron mediciones para observar el cambio del valor de la vida media con la temperatura en la longitud de 1550 nm. En el desarrollo de la investigación se encontró bastante información de sensores basados en nanopartículas, síntesis y caracterización, así como el estudio de la dependencia a la variación de temperatura. Con la información anterior se abordó el problema que se detalla a continuación.

## 1.2 Planteamiento del problema.

Los compuestos inorgánicos en base a lantánidos tienen aplicaciones en diferentes aspectos del desarrollo tecnológico, como en el desarrollo de bio-sensores ópticos de imagen y temperatura. Estos materiales dopados con iones de lantánidos son los materiales fluorescentes más importantes, por su capacidad de absorber y convertir excitaciones de baja energía con longitud de onda en el infrarrojo cercano en emisiones de alta energía con longitudes más cortas, fenómeno conocido como upconversion [1-4]. Para el caso de un sensor de temperatura basado en la fluorescencia observamos que las luminiscencias de los estados de energía están acopladas térmicamente y han sido usadas para medir temperatura porque son independiente de factores externos como presión y condiciones atmosféricas [5-11].

El estudio de la dependencia de temperatura y luminiscencia bajo varios tipos de nanopartículas basados en  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{X}$  ( $\text{X}=\text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm}$ ) mostraron una fuerte dependencia con los dopantes y el tipo de estructura cristalina, reportando también que las nanopartículas  $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$  son la mejor opción para mediciones de temperatura en el rango de 293°K y 318°K [12-26]. Otra alternativa, es relacionar el tiempo de vida media de fluorescencia con la temperatura. Es por ello que se plantea aprovechar el fenómeno de upconversion y downconversion de estas nanopartículas de  $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$  y utilizar la espectroscopia resuelta en el tiempo, más específicamente el tiempo de fluorescencia o tiempo de vida media de las bandas de emisión para determinar la temperatura de la muestra.

### **1.2.1 Problema general**

¿Es posible desarrollar nanotermómetros por espectroscopia resuelta en el tiempo con longitudes de onda de emisión en 543, 655 y 1550 nm?

### **1.2.2 Problema específico**

¿Se podrá sintetizar las nanopartículas fluorescentes por el método solvotermal?

¿Podremos mejorar la luminiscencia de las nanopartículas sintetizadas?

¿Qué propiedades ópticas tiene?

¿Podremos construir un experimento para relacionar el tiempo de vida de fluorescencia de las nanopartículas con la temperatura?

¿Encontraremos una relación entre la temperatura y el tiempo de vida de fluorescencia?



## **1.3 Formulación de los objetivos**

### **1.3.1 Objetivo general**

- Desarrollar nanotermómetros por espectroscopia resuelta en el tiempo con longitudes de onda de emisión en 543, 655 y 1550 nm.

### **1.3.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar nanopartículas de  $\text{NaYF}_4:\text{Er, Yb}$  por el método solvotermal.
- Encontrar el tratamiento térmico apropiado para lograr alta luminiscencia por upconversion.
- Caracterizar las muestras por difracción de rayos X (DRX).
- Analizar las nanopartículas por Microscopia electrónica de barrido (SEM).
- Estudiar sus propiedades ópticas.
- Estudiar la espectroscopia de fluorescencia resuelta en el tiempo en nanopartículas de  $\text{NaYF}_4:\text{Er, Yb}$ .
- Desarrollar el experimento y establecer la relación que existe entre tiempo de vida media de estados excitados de  $\text{NaYF}_4:\text{Er, Yb}$  con la temperatura.

# CAPITULO 2

## LUMINISCENCIA DEL NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb

### 2.1 Espectroscopia.

Estudia la interacción de la materia con la radiación electromagnética, es una herramienta exploratoria fundamental en los campos de la física, la química y la astronomía, que permite investigar la composición, la estructura física y la estructura electrónica de la materia a escala atómica, escala molecular, macro escala y más. Existen bastantes variedades de espectroscopia, por la radiación que usan o el estado de la materia con que interactúa con la radiación. [14]

Desde el punto de vista histórico la espectroscopia surgió en el siglo 17 después del famoso experimento de Isaac Newton publicado en 1672. En este experimento Newton observó que la luz del sol contiene a todos los colores del arcoíris, con longitudes de onda en el rango del espectro visible (de 390 nm a 780 nm). Al comienzo del siglo 19 el rango del espectro se extendió con el descubrimiento de un nuevo tipo de radiación electromagnética no visible, el infrarrojo, después apareció el ultravioleta. Es así que en la actualidad se cuenta con el siguiente espectro electromagnético.

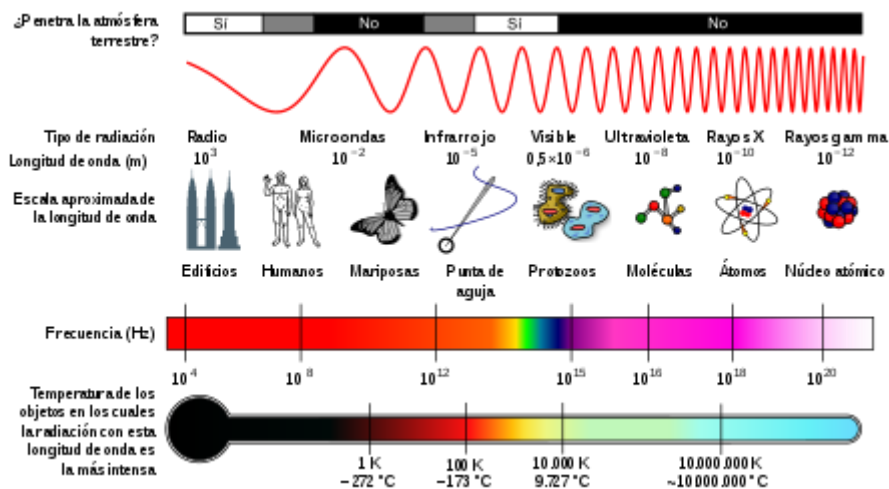


Figura 2. 1 Espectro electromagnético [14].

Los estudios espectroscópicos fueron fundamentales para el desarrollo de la mecánica cuántica e incluyeron la explicación de Max Planck de la radiación del cuerpo negro, la explicación de Albert Einstein del efecto fotoeléctrico y la explicación de Niels Bohr de la estructura y los espectros atómicos. La espectroscopia se usa en química y física, porque los átomos y las moléculas tienen espectros únicos. Como resultado, estos espectros se pueden usar para detectar, identificar y cuantificar información sobre los átomos y las moléculas. Los espectros medidos se utilizan para determinar la composición química y las propiedades físicas de los objetos. [9]

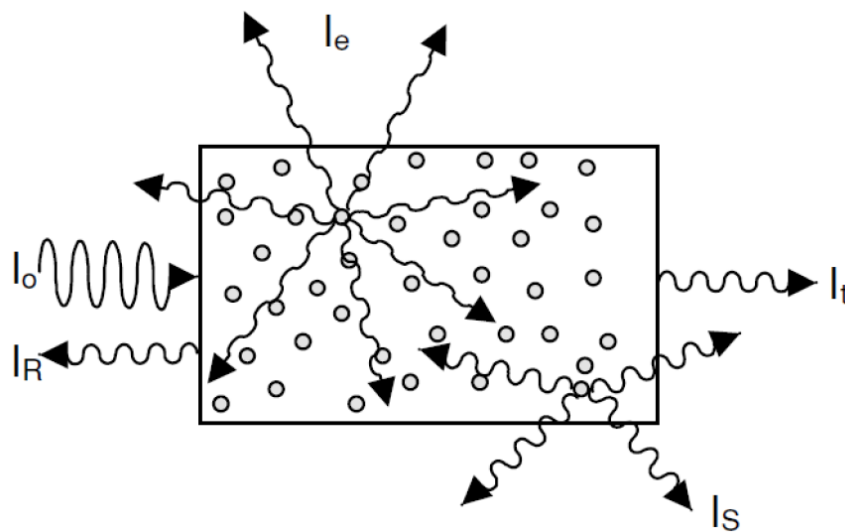
Uno de los conceptos centrales de la espectroscopia es la resonancia y su frecuencia de resonancia correspondiente. Las resonancias se caracterizaron por primera vez en sistemas mecánicos como los péndulos. Los sistemas mecánicos que vibran u oscilan experimentarán oscilaciones de gran amplitud cuando se accionan a su frecuencia de resonancia. En los sistemas mecánicos cuánticos, la resonancia análoga es un acoplamiento de dos estados estacionarios mecánicos cuánticos de un sistema, como un átomo, a través de una fuente de energía oscilatoria como un fotón. El acoplamiento de los dos estados es más fuerte cuando la energía de la fuente coincide con la diferencia de energía entre los dos estados. [15]

Los espectros de átomos y moléculas a menudo consisten en una serie de líneas espectrales, cada una representando una resonancia entre dos estados cuánticos diferentes. La explicación de estas series, y los patrones espectrales asociados con ellas, fueron uno de los enigmas experimentales que impulsaron el desarrollo y la aceptación de la mecánica cuántica. La serie espectral de hidrógeno, en particular, se explicó primero con éxito mediante el modelo cuántico de Rutherford-Bohr del átomo de hidrógeno. [14]

Las diversas implementaciones y técnicas en la espectroscopia se pueden clasificar de varias maneras, pero Nosotros prestaremos atención solo a la espectroscopia óptica de sólidos, Entre las cuales tenemos:

**La espectroscopia de absorción;** ocurre cuando la energía de la fuente de radiación es absorbida por el material. La absorción a menudo se determina midiendo la fracción de energía transmitida a través del material; la absorción disminuirá la porción transmitida. [14].

**La espectroscopia de emisión;** indica que el material libera energía radiactiva. Un Ejemplo es el espectro de cuerpo negro de un material, es un espectro de emisión espontáneo determinado por su temperatura; esta característica se puede medir en el infrarrojo con instrumentos como el Interferómetro de Radiación con Emisión Atmosférica. La emisión también puede ser inducida por otras fuentes de energía como llamas o chispas o radiación electromagnética en el caso de la fluorescencia. [14].



*Figura 2. 2 Posibles rayos emergentes cuando un sólido es iluminado con un rayo de cierta intensidad  $I_0$  [14].*

Vemos en la Figura 2.2 los diferentes rayos que se producen después de la interacción de la radiación  $I_0$  con la materia. El  $I_R$  representa la intensidad reflejada,  $I_t$  representa la intensidad de radiación transmitida,  $I_e$  representa la intensidad de emisión y  $I_s$  representa la intensidad dispersada.

## 2.2 Luminiscencia

Luminiscencia es todo proceso de emisión de luz cuyo origen no radica exclusivamente en las altas temperaturas, sino que, esta emisión de radiación puede darse en condiciones de temperatura ambiente o baja. Cuando un sistema pasa del estado excitado al estado fundamental (no excitado), emite radiación. Este proceso de desexcitación es llamado también Luminiscencia. Sin embargo, existen varios mecanismos para excitar un sistema. [8]. La Luminiscencia ocurre después del mecanismo de excitación por luz o por diferentes formas como se muestra en la tabla 2.1.

Nombre	Mecanismo de Excitación
Fotoluminiscencia	Luz
Catodoluminiscencia	Electrones
Radioluminiscencia	Rayos X
Termoluminiscencia	Calor
Electroluminiscencia	Campo eléctrico o corriente
Quimioluminiscencia	Reacciones químicas
Bioluminiscencia	reacciones químicas

*Tabla 2. 1 Tipos de luminiscencia. [14]*

El equipo utilizado para medir luminiscencia en materiales es un espectrofluorimetro. Donde la luz emitida por la lámpara atraviesa un monocromador denominado monocromador de excitación. Un monocromador es un dispositivo óptico que permite, por medio de un proceso de refracción o difracción, separar espacialmente los diferentes colores de la luz. La luz emitida por la muestra atraviesa una lente convergente hasta un segundo monocromador denominado monocromador de emisión seguido de un detector y una computadora donde se podrá observar y analizar el espectro obtenido. Se pueden obtener dos tipos de espectros:

1. Espectro de emisión: En este tipo de espectro la longitud de onda de excitación es fija, pero la luz emitida es medida a diferentes longitudes de onda.
2. Espectro de excitación: El monocromador de emisión está fijo a una cierta longitud de onda, mientras que la longitud de excitación se registra en un rango de longitudes de onda.

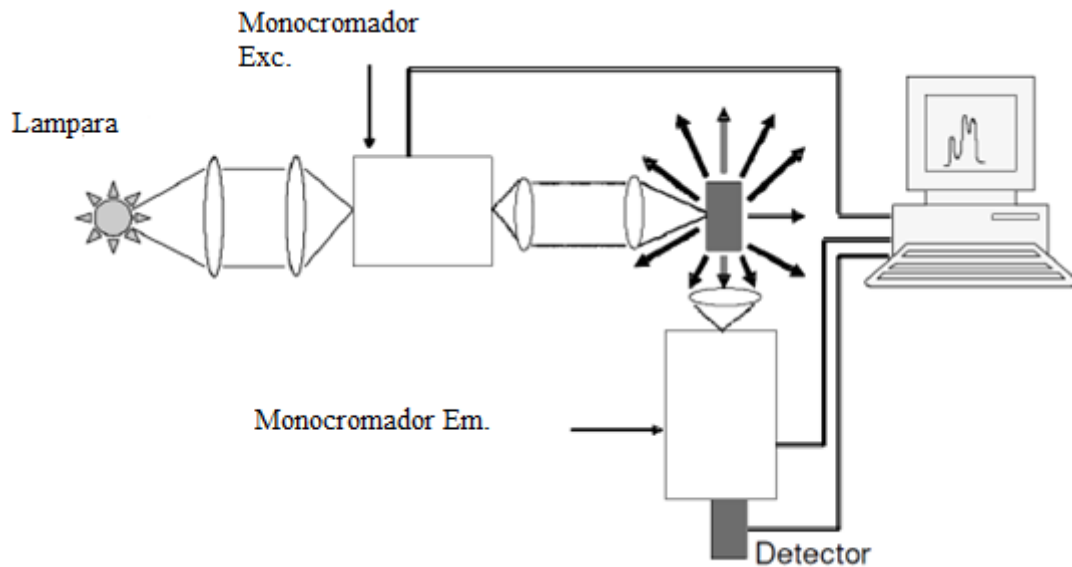


Figura 2. 3 Diagrama con los elementos principales de un espectrofluorímetro [15]

### 2.3 Espectroscopia resuelta en el tiempo.

En física y química, la espectroscopia resuelta en el tiempo es el estudio de procesos dinámicos que transcurren en tiempos generalmente muy cortos, en materiales o compuestos químicos mediante técnicas espectroscópicas. Muy a menudo, los procesos se estudian después de que se produce el fenómeno de luminiscencia de un material, pero en principio, la técnica se puede aplicar a cualquier proceso que conduzca a un cambio en las propiedades de un material. Con la ayuda de láseres pulsados, es posible estudiar procesos que ocurren en escalas de tiempo tan cortas. La radiación de excitación cubre una amplia gama espectral, de 250 nm hasta 1500 nm. [12].

La fluorescencia de una muestra que se observa como una función del tiempo después de la excitación por un láser pulsado, se conoce como espectroscopía de fluorescencia resuelta en el tiempo. La resolución del tiempo se puede obtener de diferentes maneras, dependiendo de la sensibilidad que se requiera y de la muestra. La fluorescencia resuelta en el tiempo es usada para obtener las vidas medias de diferentes muestras.

Cada muestra fluorescente está caracterizada por el valor de su vida media. La rapidez de decaimiento luego de la excitación puede variar desde los nanosegundos ( $10^{-9}$ s) hasta los milisegundos ( $10^{-3}$ s). Una de las maneras de medir vidas medias, es por la técnica del pulso.

La muestra de interés es iluminada con un intenso y breve pulso de luz y la intensidad de la fluorescencia resultante es observada en función del tiempo. [8].

La curva de decaimiento sigue la cinética de primer orden y puede ser descrita por la siguiente ecuación:

$$I(t) = I(0) \cdot e^{-kt} \quad (1)$$

donde  $I(0)$  y  $I(t)$  son las intensidades en el tiempo 0 y  $t$ , respectivamente y  $k$  es una constante de concentración. Si nosotros definimos la vida media de fluorescencia  $\tau$  como el tiempo necesario para que la población del estado excitado se reduzca a  $1/e$  de  $I(0)$ , entonces la Ecuación :

$$I(t) = I(0) \times e^{-t/\tau} \quad (2)$$

porque cuando  $I(\tau) = I(0)e^{-1}$ ,  $\tau = k^{-1}$ . Entonces la vida media se define como la inversa de la constante de concentración. Tomando logaritmos a la ecuación, se obtiene:

$$\ln I(t) = \ln I(0) - t/\tau \quad (3)$$

La gráfica de  $\ln I(t) = f(t)$  es una línea recta con una pendiente de  $\tau^{-1}$  [14].

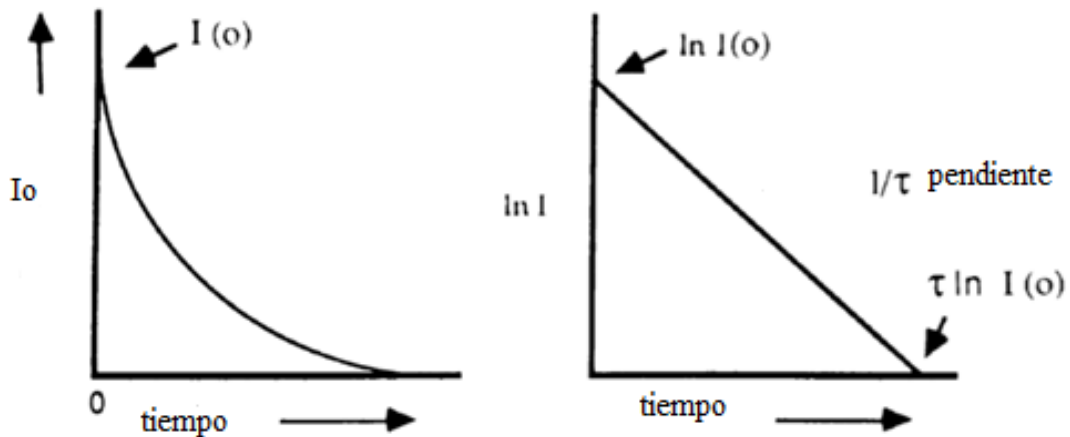


Figura 2. 4 Decaimiento de la fluorescencia en función del tiempo luego del pulso de excitación en el tiempo [14].

La Figura 2.4 no es lineal cuando el sistema analizado tiene más de un componente fluorescente emitiendo simultáneamente. Tales sistemas usualmente surgen de muestras con impurezas o una combinación de impurezas

Para poder medir los valores de vidas medias con la técnica de excitación pulsada, el pulso de excitación debe tener una duración sustancialmente menor que la vida media de la muestra, por lo que medir vidas medias de muy corta duración puede ser difícil mediante esta técnica. Además, los instrumentos de detección y procesamiento de señal deben tener una respuesta muy rápida [14]

## **2.4 El NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb**

El NaYF<sub>4</sub>, es una nanoestructura cristalina inorgánicas que pueden ser co-dopadas con iones de tierras raras (RE), (por ejemplo, Yb, Er, Gd, Ho, Tm, Nd); en lo sucesivo, en términos generales, como NaYF<sub>4</sub>: RE. [1-5] Los iones RE actúan como sensibilizadores y emisores para la conversión ascendente fotónica de múltiples fotones infrarrojos, lo que produce una emisión de luminiscencia visible.

Las emisiones son altamente estables y una vida útil de emisión de luminiscencia relativamente larga que va desde cientos de microsegundos hasta unos pocos milisegundos. La excitación en infrarrojo a través de la upconversión es altamente ventajosa para aplicaciones biomédicas, donde normalmente se requiere la excitación ultravioleta o visible de fluoróforos (por ejemplo, tintes, proteínas o puntos cuánticos), con los desafíos asociados a la foto-toxicidad [16]. Para comprender las propiedades ópticas de las nanopartículas, se estudia su estructura cristalina. Estos consisten en una red cristalina formada por celdas unitarias cristalinas repetitivas de NaYF<sub>4</sub> con una fracción de iones y reemplazados selectivamente por dopantes RE.



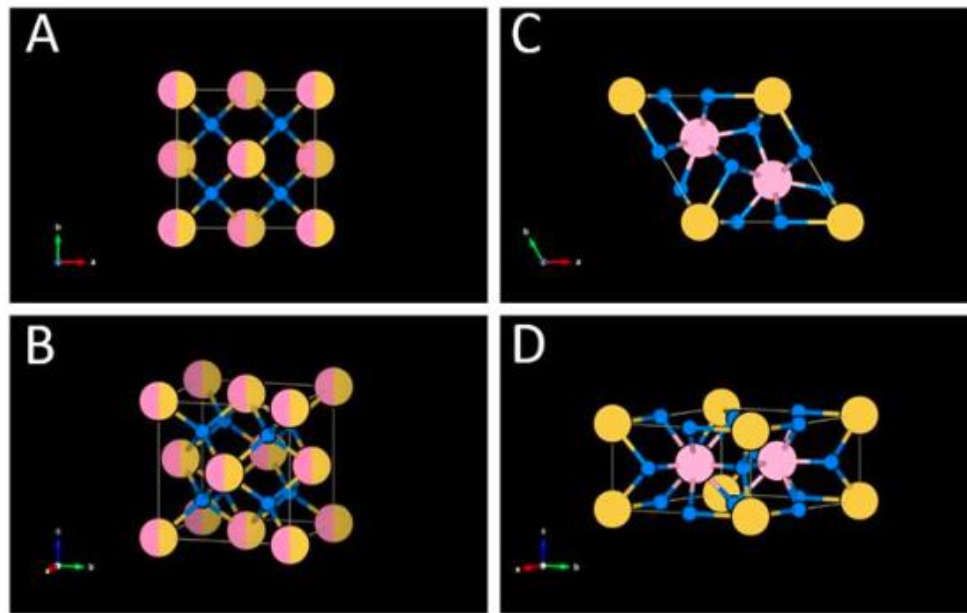


Figura 2. 5  $\text{NaYF}_4$  estructuras de celdas unitarias de nanopartículas. Tecla de color: los iones Na son amarillos; Los iones dopantes Y y RE son rosados; Los iones son más pequeños y azules. (A, B) Estructura de celda cúbica. Los sitios que están ocupados aleatoriamente por Na y RE se muestran como rosa y amarillo. (C, D) Estructura de celda hexagonal. Diagramas creados con el paquete de software de código abierto VESTA [16]

Las celdas unitarias de  $\text{NaYF}_4$ : RE son cúbicas o hexagonales (ver Fig. 2.5) En la disposición de celosía cúbica centrada en la cara ( $\text{Na}_2\text{Y}_2\text{F}_8$ ), se forman sitios de cationes de alta simetría y están ocupados al azar por iones Na o RE (ver Fig. 2.5 A), y los iones Y se sustituyen por otros iones RE, lo que permite la conversión ascendente o upconversion. En las celdas unitarias hexagonales ( $\text{Na}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{F}_6$ ), hay dos sitios de catión de simetría relativamente baja, que contienen iones Na o RE (ver Fig. 2.5 B). La caracterización de las celdas unitarias de las nanopartículas se realiza típicamente mediante mediciones de difracción de rayos X. Varios estudios han reportado los parámetros de la red cristalina asociados con las  $\text{NaYF}_4$ : RE cúbicos y hexagonales: estos se resumen en la Tabla 2.2 . informan los parámetros de las celdas unitarias para la unidad  $\text{NaYF}_4$  cúbica (fase  $\alpha$ ) y hexagonal (fase  $\beta$ ): RE Configuraciones de celdas unitarias. La disposición de los iones dentro de las celdas unitarias influye en los parámetros de la red cristalina, por lo que cambia las propiedades fotónicas, como la eficiencia cuántica de conversión ascendente [17]

Composición dopante NaYF <sub>4</sub> :RE (%)	Estructura de Red	a (Å)	c (Å)	Diametro medio (nm)	Rango de diametro (nm)
30% Yb <sup>3+</sup> , 2% Er <sup>3+</sup>	Cubico	5.51	—	~ 30	15–70
20% Yb <sup>3+</sup> , 2% Er <sup>3+</sup>	Hexagonal	5.960	3.510	33 ± 1	32–34
18% Yb <sup>3+</sup> , 2% Er <sup>3+</sup>	Hexagonal	5.96	3.53	no reportado	no reportado
18% Yb <sup>3+</sup> , 2% Er <sup>3+</sup> , 60% Gd <sup>3+</sup>	Hexagonal	6.02	3.60	no reportado	no reportado

Tabla 2. 2 Parámetros de las celdas unitarias para el NaYF<sub>4</sub> cúbica (fase  $\alpha$ ) y hexagonal (fase  $\beta$ ): RE [17]

El NaYF<sub>4</sub> está generalmente dopados con lantánidos o actínidos, estos elementos son químicamente bastante parecidos entre sí puesto que los electrones situados en orbitales *f* son poco importantes en los enlaces que forman, en comparación con los de *p* y *d*. También son bastante parecidos a los lantánidos los elementos itrio y escandio, debido a que tienen un radio similar y, al igual que los lantánidos, su estado de oxidación más importante es el +3. Son de particular interés para sus aplicaciones en bioimagen y biodetección a nivel de tejido profundo. También tienen aplicaciones potenciales en energía fotovoltaica y seguridad, como la detección infrarroja de materiales peligrosos. [17]

Numero Atómico	Nombre	Símbolo
57	Lantano	La
60	Neodimio	Nd
63	Europio	Eu
65	Terbio	Tb
67	Holmio	Ho
68	Erbio	Er
69	Tulio	Tm
70	Iterbio	Yb
71	Lutecio	Lu

Tabla 2. 3 Lantánidos utilizados como dopantes para upconversion.

## 2.5 Upconversion en el NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb

La luminiscencia por Upconversion es un proceso anti-Stokes. Este proceso se puede realizar mediante fuentes de excitación de baja potencia, como láseres, lámparas de xenón o halógenas estándar, o incluso luz solar enfocada. El principio general del proceso de luminiscencia del upconversion se ilustra en la figura 2.6 que demuestra la diferencia con el proceso de fotoluminiscencia convencional. Un centro luminiscente en el estado fundamental 1 puede absorber energía de un fotón de excitación o de un proceso de transferencia de energía (ET) correspondiente para alcanzar el estado excitado 2. Posteriormente, otro fotón de excitación o un proceso de ET correspondiente promoverá el centro luminiscente al estado excitado 3. Una transición radiativa de este estado excitado 3 de vuelta al estado fundamental o algún otro estado de menor energía, da como resultado una emisión de fotones de mayor energía. Para el proceso de luminiscencia por upconversion, lo que realmente se alcanza es el estado excitado intermedio metaestable. Se espera que este estado de excitación intermedia metaestable tenga una vida útil relativamente larga para mantener una alta población en el estado de excitación intermedia por delante de la segunda energía de excitación. [18] [20]

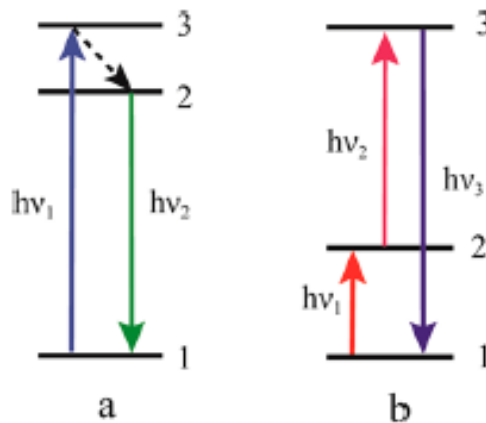


Figura 2. 6 (a) Principio esquemático de la fotoluminiscencia convencional y (b) los procesos de luminiscencia de conversión ascendente o upconversion [18]

El upconversion es un proceso de dos o más fotones incidentes de energía relativamente baja que son absorbidos y se convierten en un fotón emitido con mayor energía. Generalmente, la absorción ocurre en el infrarrojo, mientras que la emisión ocurre en las regiones visibles o ultravioleta del espectro electromagnético. [1-10]

Entre las nanopartículas emisoras de luz por upconversion con mayor eficiencia se encuentran las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$  donde los iones de Er e Yb ingresan como dopantes. El  $\text{NaYF}_4$  actúa como host, los iones Er e Yb actúan como activador y sensibilizador respectivamente en el proceso de upconversion.

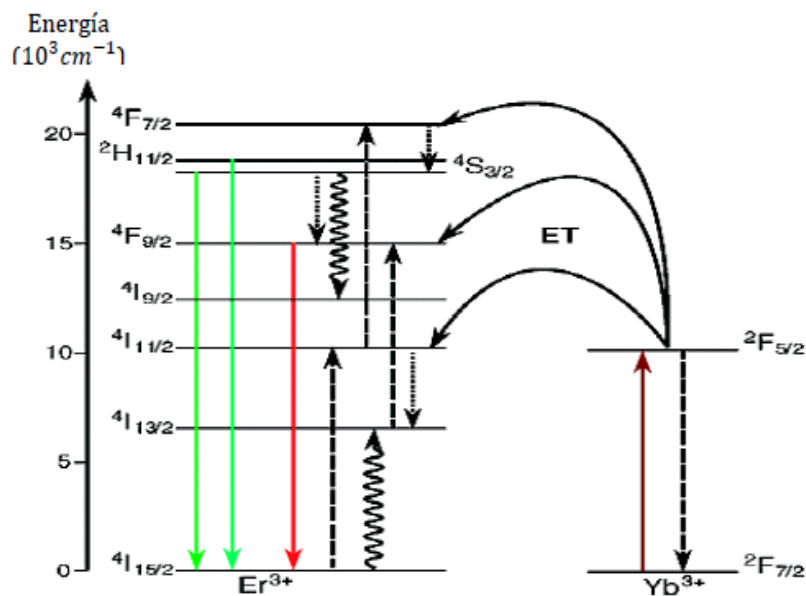


Figura 2. 7 Diagrama de niveles de energía con los procesos de transferencia de energía y emisión por upconversion en un nanocrystal con dopantes Yb, Er, después de excitar los iones fotosensibilizadores Yb con radiación infrarroja de 980nm. [1]

El fenómeno de upconversion que se estudia se produce bajo radiación de 980 nm sobre los nanocristales lo que produce una emisión característica de relativa buena intensidad en el rojo y en el verde. En la figura 2.7 se muestra esquemáticamente la excitación del ion Yb el cual luego de ser excitado emite radiación que es transferida al ion Er. Esta radiación sirve para que los electrones excitados en el Er alcancen estados que pueden emitir en el rojo o en el verde.

## Transición Stokes y Anti-Stokes

Se tienen 2 niveles asociados a una red cristalina que absorbe un fotón. El proceso de transición Stokes consiste en liberar un electrón con energía suficiente para pasar a estados excitados, una vez que se encuentre el electrón en estados excitados decae a la posición de equilibrio, no radiativo.

El proceso de transición Anti-stokes consiste en que el fotón emitido tiene más energía que la foto absorbido. Luminiscencia antistokes o upconversion, en este proceso se una absorción o más fotones que llevan a una emisión de un fotón más energético. [8].

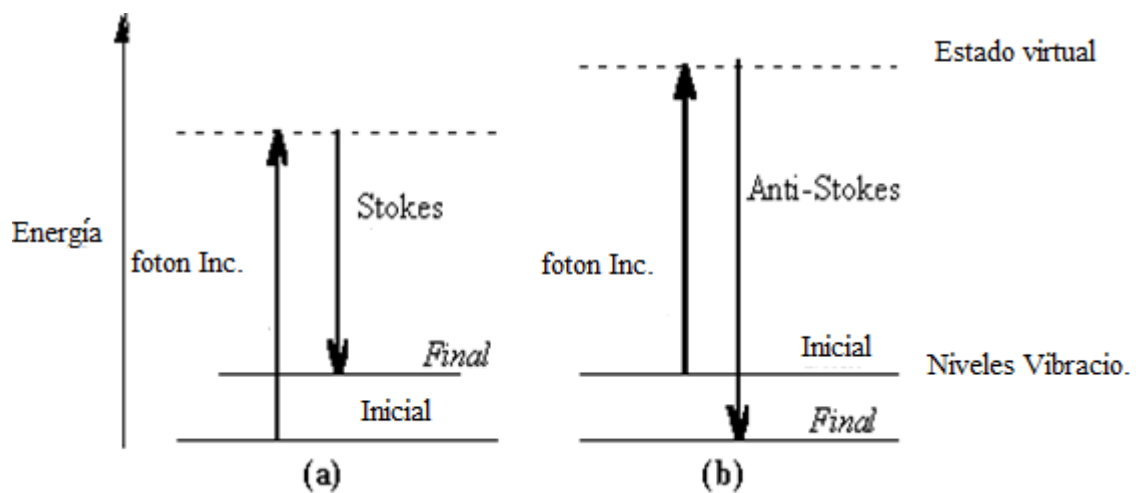


Figura 2. 8 (a) Proceso de transición stokes y (b) Proceso de transición anti- stokes. [11]

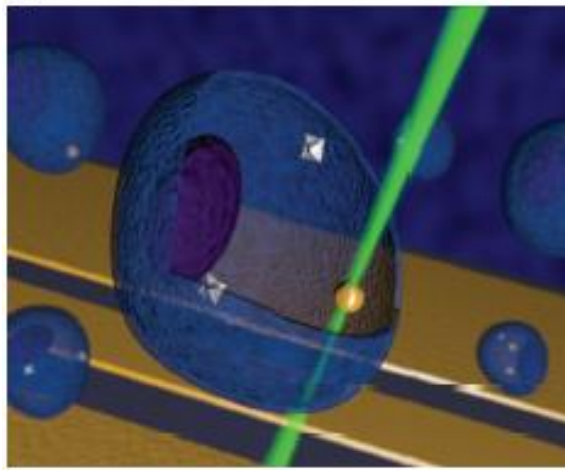
## 2.6 El NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb como nanotermómetro

La temperatura, uno de los parámetros físicos más fundamentales, desempeña un papel cada vez más importante en diversos campos. Es porque esa temperatura está, en general, fuertemente vinculada con el estado de operación del objeto de interés. Además, la temperatura puede proporcionarnos información útil, Por ejemplo, cuando ocurre un evento en una célula viva, la temperatura interna de esta célula puede verse influida en cierto grado. [1-5] En este caso, la temperatura puede ser considerada como el indicador de normalidad y anomalía. Al monitorear la temperatura de las células y los tejidos, es probable que identifique con precisión varias enfermedades en el futuro. Por lo tanto, la medición de la temperatura se convierte en un problema bastante importante. En consecuencia, no es

sorprendente ver que los sensores de temperatura son la mayor parte del mercado global de sensores [15]. Con el objetivo de detectar la temperatura de forma precisa y rápida, hasta ahora se han establecido muchos métodos, que se pueden encontrar en varias revisiones recientes [8] [9].

En general, estos métodos para medir la temperatura se pueden agrupar en dos tipos principales: métodos de contacto y métodos de no contacto. Tanto el termopar como la resistencia térmica son dos dispositivos típicos de detección de temperatura de contacto. Sin lugar a dudas, estos dispositivos convencionales, debido al costo de fabricación relativamente bajo y al alto rendimiento y confiabilidad, se han utilizado ampliamente en muchos campos en la actualidad. No obstante, debido a la creciente demanda de termometría a escala nanométrica, los métodos y dispositivos de contacto tradicionales ya no son aplicables. La existencia de sensores térmicos sin contacto satisface las demandas en gran medida [22-23].

Entre estas formas sin contacto, la tecnología de radiometría de luminiscencia basada en las nanopartículas de conversión ascendente o upconversion es muy prometedora, ya que presenta una alta resolución espacial y una fuerte resistencia a la interferencia. Como beneficio adicional, la excitación NIR son utilizadas para excitar a las nanopartículas contribuirán a una mayor profundidad de penetración, en comparación con las luces de excitación de onda corta [1-5]. Aunque los principios para los sensores de temperatura pueden ser diferentes, los parámetros de evaluación para el rendimiento de los termómetros son idénticos [17].

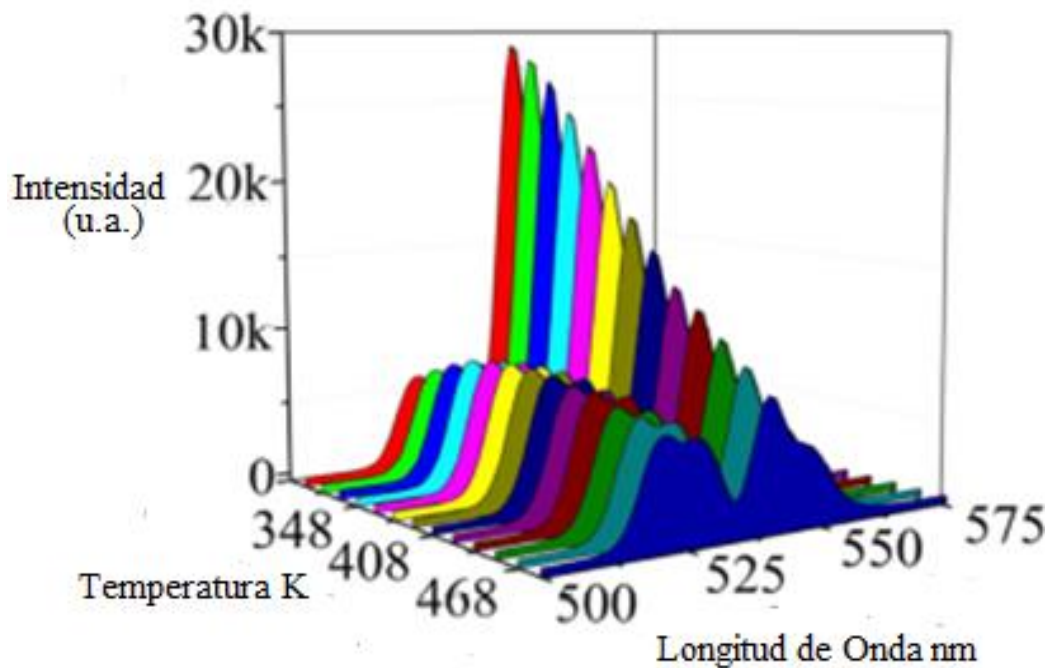


*Figura 2. 9 Termometría a escala nanométrica en una célula viva. [25].*

En los últimos años, se trabajó con Yb, codopado con Er, debido a la eficiencia relativamente alta de las emisiones de Er, ha ganado mucha atención en el campo de la termometría radiométrica de luminiscencia y se ha desarrollado con éxito en nanotermómetros de luminiscencia [11]. Como se puede concluir, el par Yb, Er se ha estudiado en numerosos hospedadores, como óxidos, fosfatos, etc. Hasta ahora, se supone que  $\text{NaYF}_4:\text{Er, Yb}$  es uno de los materiales de upconversion más prometedores.

Por un lado, se ha confirmado que  $\text{NaYF}_4$  es un host eficiente para varios iones de tierras raras, incluido el ion Er. Por otro lado, el tamaño y la forma de las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4:\text{Er, Yb}$  son uniformes y se puede cambiar fácilmente a nanoescala.

Estas características únicas, junto con otras propiedades atractivas, los convierten en nanotermómetros prometedores para la detección de la temperatura en el área de biomedicina. [4]



*Figura 2. 10 Dependencia de la temperatura y la intensidad luminiscente de 2 bandas de emisión. [9]*

En la figura 2.10 se puede observar el comportamiento de las emisiones en las bandas 525 y 545 nm, pertenecientes al nanomaterial NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb, en función de la temperatura. Al aumentar la temperatura vemos que la banda en 545 nm desciende considerablemente en intensidad, por otro lado, la banda de 525 nm no varía considerablemente en intensidad frente al cambio de temperatura [9]. Estos estudios demuestran la dependencia de las intensidades luminiscentes del nanomaterial frente al cambio de temperatura.



## CAPITULO 3

### TÉCNICAS EXPERIMENTALES

#### 3.1 Síntesis de nanopartículas.

En la síntesis se controla el tamaño, forma, composición y fase cristalina de las nanopartículas, por eso es crucial en la modificación de sus propiedades ópticas y químicas para su explotación en diferentes áreas. Por ello, es importante el desarrollo de métodos para la obtención de nanopartículas cristalinas con alta eficiencia de emisión upconversion. [24][25][26] [27] De forma global, existen dos aproximaciones diferentes para la síntesis de nanopartículas. La primera utiliza métodos físicos para la obtención de nanopartículas, lo cual permite la producción de nanocristales a gran escala, pero carece de control sobre las características. Con estos métodos se obtienen upconversion nanopartículas grandes y con una distribución grande de tamaños (polidispersas). [28] [29]

Diferentes estrategias han sido desarrolladas posteriormente para obtener nanopartículas con una distribución pequeña de tamaños (monodispersas) y uniformes. Estas estrategias utilizan disoluciones coloidales para la síntesis, lo que permite el control del tamaño y forma de las nanopartículas, pero dan lugar a cantidades menores de producto en cada síntesis. Existe una gran variedad de métodos establecidos para la síntesis de upconversion nanopartículas: coprecipitación, descomposición térmica, hidro(solvo)térmica, Ostwald-Ripening, sol-gel, [33] combustión, líquidos iónicos, microondas o ablación láser, siendo las cuatro primeras las más utilizadas. La elección de la temperatura y tiempo de reacción, la composición de la mezcla de reacción, así como la cantidad y el tipo de ligando determinará la morfología, tamaño y fase de las nanopartículas. [30] [31] [32] Debido al gran número de métodos existentes, solo nos vamos a centrar en los procedimientos de síntesis de aquellas compuestas por la matriz  $\text{NaYF}_4$  con el método solvotermal. [34]

## Método Solvotermal

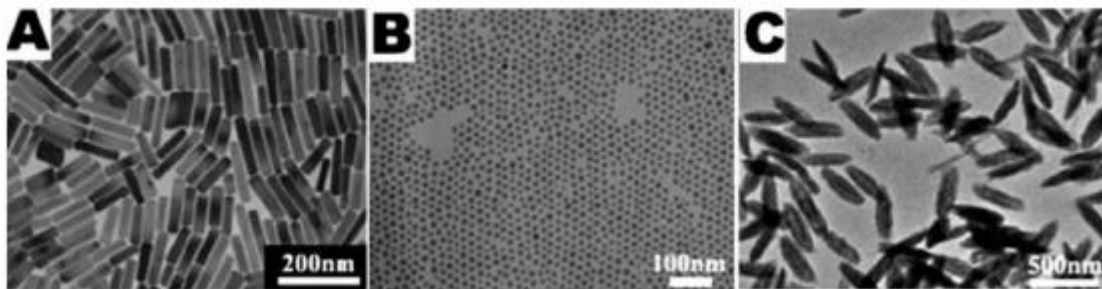
Es un método para preparar materiales semiconductores, cerámicos, metales y polímeros. Si el solvente es agua se le llamara síntesis hidrotérmica, en nuestro trabajo el solvente es el Etilenglicol. Nuestros materiales o el precursor se calientan en un sistema cerrado a temperaturas por encima del punto de ebullición del solvente y la presión aumenta de 1 atm a 10000 atm. Esto facilita la interacción entre el solvente y el precursor de la síntesis.

La estrategia se basa en la separación temporal de la nucleación del crecimiento del cristal por la lenta adición de la disolución de precursores y la posterior manipulación de la temperatura. Se obtienen nanopartículas cristalinas y monodispersas con diferentes formas y tamaños a través del control de la temperatura y el tiempo de reacción,

Este método se considera fácil, ya que utiliza condiciones más suaves, no produce subproductos tóxicos y requiere un menor tiempo de reacción. Además, el método está considerado como el mejor procedimiento para obtener UCNP monodispersas, uniformes en tamaño y una sola fase cristalina.

### Factores de para la síntesis

La naturaleza del solvente es clave para la síntesis debido a sus características fisicoquímicas. En nuestro caso el solvente es el etilenglicol, este es un disolvente orgánico, que se utiliza como anticongelante en los circuitos de refrigeración en motores de combustión, su punto de ebullición es 197°C.



*Figura 3. 1 nanopartículas obtenidas por el método hidro(solvo)térmica. Imágenes TEM de nanorods de  $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$  (A),  $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$  esféricos (B) y con forma de grano de arroz (C). The Royal Society of Chemistry [20].*

### **3.2 Espectroscopia óptica (absorción, reflexión y emisión)**

La espectroscopia de luz (UV-Vis-NIR) es útil para caracterizar la absorción, transmisión y reflectividad de una variedad de materiales y nanomateriales tecnológicamente importantes, como pigmentos, revestimientos, ventanas y filtros. Esta aplicación más cualitativa generalmente requiere registrar al menos una parte del espectro para la caracterización de las propiedades ópticas o electrónicas de los materiales. La espectroscopia de absorbancia, comúnmente conocida como espectrofotometría, es la técnica analítica basada en la medición de la cantidad de luz absorbida por una muestra en una longitud de onda determinada. La espectrofotometría, particularmente en las partes visible y UV del espectro electromagnético, es una de las técnicas más versátiles y ampliamente utilizadas en química y ciencias de la vida. [35]

#### **Espectrofotometría**

En química, la espectrofotometría es la medida cuantitativa de las propiedades de reflexión o transmisión de un material en función de la longitud de onda. La espectrofotometría implica el uso de un espectrofotómetro, que es un fotómetro que puede medir la intensidad en función de la longitud de onda de la fuente de luz.

Un espectrofotómetro se usa comúnmente para medir la transmitancia o la reflectancia de soluciones, sólidos transparentes u opacos, como vidrio pulido o gases. Históricamente, los espectrofotómetros usan un monocromador que contiene una rejilla de difracción para producir el espectro analítico, pero la mayoría de los espectrofotómetros modernos de infrarrojo medio usan una técnica de transformada de Fourier para adquirir la información espectral (espectroscopia infrarroja). [36]

El uso de espectrofotómetros abarca varios campos científicos, como la física, la ciencia de los materiales, la química, la bioquímica y la biología molecular. Hay dos clases principales de dispositivos: haz simple y haz doble. Un espectrofotómetro de doble haz compara la intensidad de la luz entre dos trayectorias de luz, una con una muestra de referencia y la otra con la muestra de prueba. Un espectrofotómetro de haz único mide la intensidad de luz relativa del haz antes y después de insertar una muestra de prueba.

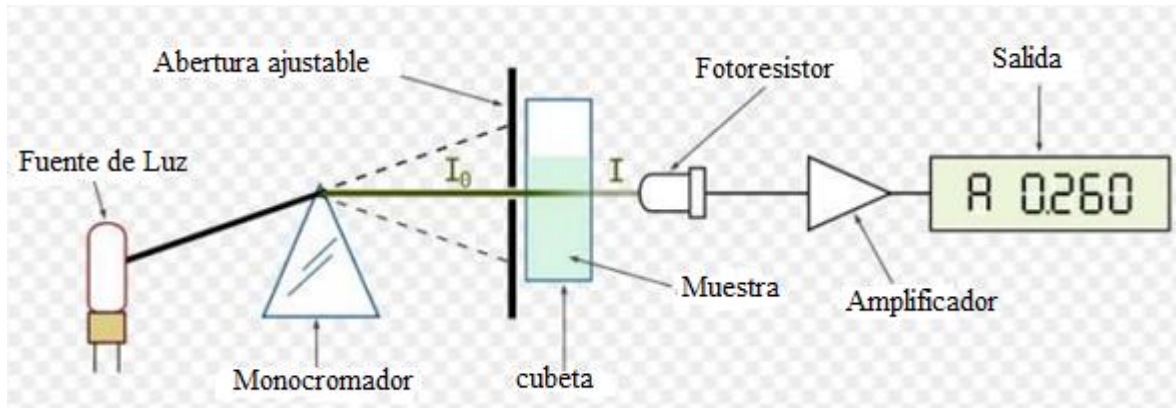


Figura 3. 2 Espectrofotómetro de haz simple [36].

Aunque las mediciones de comparación de los instrumentos de doble haz son más fáciles y más estables, los instrumentos de un solo haz pueden tener un rango dinámico más grande y son ópticamente más simples y más compactos. Además, algunos instrumentos especializados, como los espectrofotómetros construidos en microscopios o telescopios, son instrumentos de un solo haz debido a la practicidad

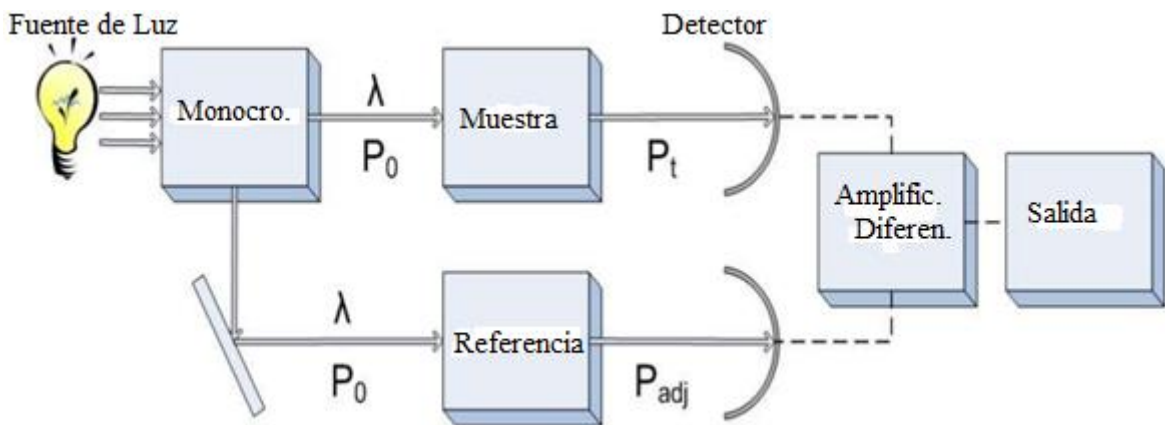


Figura 3. 3 Espectrofotómetro de haz doble [36].

Cada sustancia tiene su propio espectro de absorción, el cual es una curva que muestra la cantidad de energía radiante absorbida, Absorbancia, por la sustancia en cada longitud de onda del espectro electromagnético, es decir, a una determinada longitud de onda de la energía radiante, cada sustancia absorbe una cantidad de radiación que es distinta a la que absorbe otro compuesto

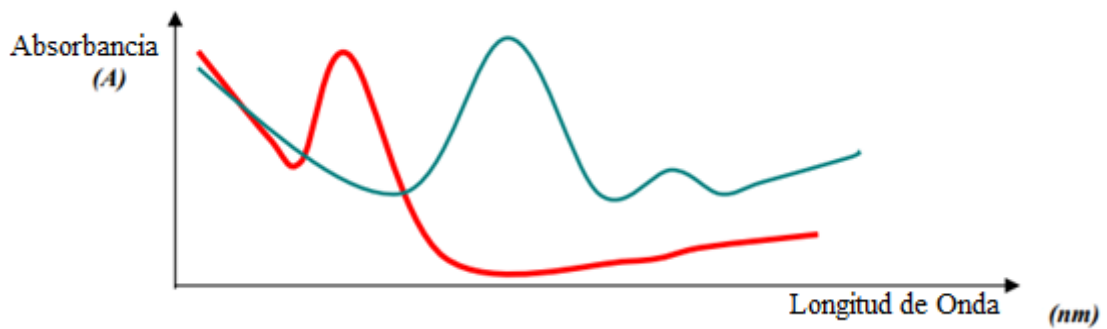


Figura 3. 4 Espectros de absorción de dos compuestos diferentes. [37]

El método espectrofotométrico se rige por dos leyes fundamentales: Ley de Lambert y Ley de Beer.

Ley de Lambert.

Esta ley establece que cuando pasa luz monocromática por un medio homogéneo, la disminución de la intensidad del haz de luz incidente es proporcional al espesor del medio, lo que equivale a decir que la intensidad de la luz transmitida disminuye exponencialmente al aumentar aritméticamente el espesor del medio absorbente.

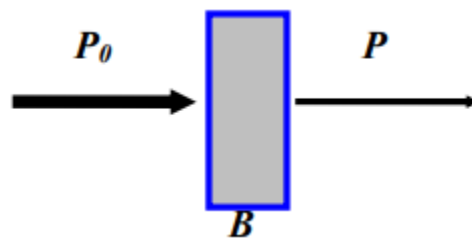


Figura 3. 5 Parámetros de la Ley de Lambert [37]

La siguiente relación matemática da cuenta de esta ley:

$$P / P_0 = e^{-kb} \quad (4)$$

$P_0$ : Intensidad de la luz incidente y  $P$ : Intensidad de la luz transmitida.

$b$ : Espesor del medio absorbente y  $k$ : Constante, cuyo valor depende de la naturaleza del soluto, de la longitud de onda de la luz incidente, del espesor del medio absorbente y de la naturaleza del medio.

## Ley de Beer

La intensidad de un haz de luz monocromática disminuye exponencialmente al aumentar aritméticamente la concentración de la sustancia absorbente, cuando este haz pasa a través de un medio homogéneo.

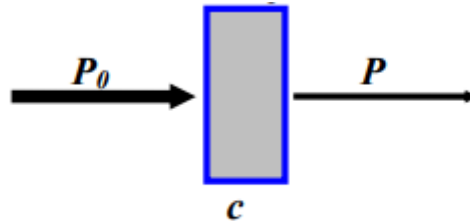


Figura 3. 6 Parámetros de la ley de Beer [37]

La relación matemática que da cuenta de esta ley se muestra a continuación:

$$P / P_0 = e^{-k'c} \quad (5)$$

donde:

$P_0$ : Intensidad de la luz incidente y  $P$ : Intensidad de la luz transmitida.

$c$ : Concentración de la solución y  $k$ : Constante, cuyo valor depende de la naturaleza del soluto, de la longitud de onda de la luz incidente, de la concentración de la solución, y frecuentemente, de la naturaleza del medio. Ambas leyes se combinan en una sola, generando la Ley de Lambert-Beer

$$\log P_0/P = abc \quad \text{ó} \quad A = abc \quad (6)$$

$A = \log P_0 / P = -\log T$  (7) donde:

$a$ : Absortividad y  $b$ : Longitud o espesor del medio (longitud de la cubeta)

$c$ : Concentración de la solución y  $P/P_0 = T$ : Transmitancia

Transmitancia (T): Es la razón entre la luz monocromática transmitida (P) por una muestra y la energía o luz incidente ( $P_0$ ) sobre ella. Tanto la energía radiante incidente como la transmitida deben ser medidas a la misma longitud de onda.

$$T = P / P_0 = 10^{-abc} \quad (8)$$

Absorbancia(A): Se define como la cantidad de energía radiante absorbida por una sustancia pura o en solución. Matemáticamente, corresponde al logaritmo negativo de la transmitancia T, transmitancia expresada como fracción decimal %T, transmitancia expresada como porcentaje.

$$A = -\log T = 2 - \log \% \quad (9) \text{ Pero}$$

$$T = P / P_0 = 10^{-abc} \quad (10) \text{ Luego}$$

$$A = -\log (P / P_0) = -\log 10^{-abc} \quad \text{y} \quad A = a b c \quad (11)$$

Esta ecuación indica que la absorbancia es una función lineal de la concentración, donde a es una constante de proporcionalidad llamada absorptividad. La magnitud depende de las unidades de b y c.

Si la concentración c está expresada en moles por litro y la longitud de la cubeta b en centímetros, la constante a recibe el nombre de absorptividad molar ( $\xi$ ). Luego  $A = \xi b c$   
Mediciones de transmitancia y absorbancia.

Las mediciones de absorbancia o transmitancia se hacen por comparación entre la muestra problema y un estándar arbitrario o referencia. Como la referencia debe poseer un porcentaje de transmitancia de 100%, esta es llamada referencia de 100%., o una absorbancia de cero.  
[37]

## Espectroscopia de Reflectancia Difusa

En la espectroscopia de reflectancia difusa, se recoge y analiza la radiación electromagnética reflejada por las superficies rugosas. También se conoce la reflexión "Kubelka-Munk", porque desarrollaron una teoría sobre el transporte de radiación en medios dispersos. La luz que incide sobre una muestra sólida puede reflejarse en parte regularmente (reflexión especular) por la superficie de la muestra, en parte dispersa de manera difusa y en parte penetra en la muestra. La última parte puede absorberse dentro de las partículas o difractarse en los límites de los granos, dando lugar a una luz difusa dispersada en todas las direcciones. Espectroscopia de reflectancia difusa asociada con las luces reflejadas que se producen por dispersión difusa. [38]

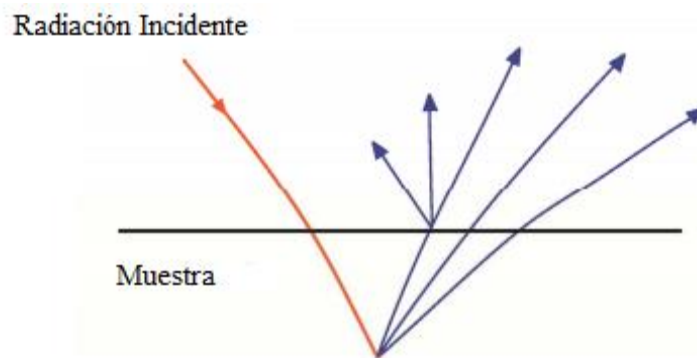


Figura 3. 7 Representación de la reflectancia difusa.

En la espectroscopia de reflectancia difusa, no existe una relación lineal entre la intensidad de la luz reflejada (intensidad de la banda) y la concentración, en contraste con la espectroscopia de transmisión tradicional en la que la intensidad de la banda es directamente proporcional a la concentración. La ecuación empírica de Kubelka - Munk relaciona la intensidad de la radiación reflejada con la concentración que se puede usar para la evaluación cuantitativa. La ecuación de Kubelka-Munk se define como:

$$f(R_f) = (1 - R_f)^2 / 2R_f = \frac{c}{k} = \frac{K}{s} \quad (12)$$

donde  $f(R_f)$  es la función Kubelka-Munk,  $R_f$  es la reflectancia absoluta de la capa (la relación del espectro de reflectancia difusa de la muestra y una referencia no absorbente), ambas medidas a una profundidad indefinida.  $K$  es el coeficiente de absorción,  $s$  es el coeficiente de difusión (dispersión) que es proporcional a la fracción de luz difusa,  $k$  es el coeficiente de absorción molar (proporcional a la fracción de luz transmitida) y  $c$  es la



concentración de la muestra. La reflectancia  $R_f$ , indica que la muestra es lo suficientemente gruesa como para que ninguna radiación llegue a la superficie posterior (espesor indefinido). [38]

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

$$R = I_R/I_0 \quad (13)$$

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

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

En la espectroscopia de reflectancia difusa, la luz dispersada difusamente se puede recoger directamente del material en una copa de muestreo o, alternativamente, se puede recolectar utilizando una almohadilla de muestreo abrasiva.

En el IR medio, la luz reflejada difusamente de la muestra generalmente es recogida por grandes espejos elipsoidales, que cubren la mayor cantidad de área posible sobre la muestra. En el IR cercano, los espectros de reflectancia difusa generalmente se miden mediante una esfera integradora, descrita por Ulbrich. La superficie interna de la "esfera de Ulbrich" está cubierta por un polvo altamente absorbente y no absorbente. Después de la reflexión repetida, todas las radiaciones llegan al detector. Así, con la esfera de Ulbrich se integra toda la radiación reflejada por la muestra. [38]

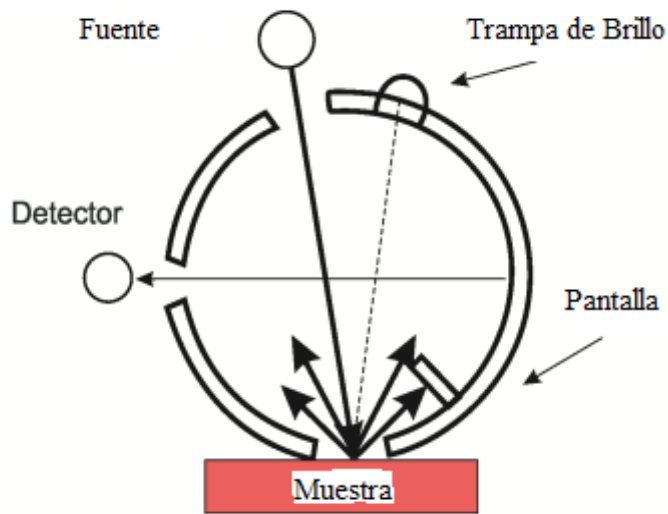


Figura 3. 8 Esfera integradora.

### Espectrofluorimetría

La espectrometría de fluorescencia o espectrofluorimetría es el método espectroscópico óptico más extensivamente usado en mediciones analíticas y en investigación científica. El gran número de aplicaciones va desde la determinación analítica de trazas de metales en el ambiente a mediciones de pH en células completas bajo condiciones fisiológicas. En la investigación en laboratorio, la espectrofluorimetría se está aplicando para estudiar procesos físicos fundamentales en materiales, nanomateriales, moléculas; relaciones estructura-función e interacciones de biomoléculas como proteínas. [39]

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

## Población de los Estados Excitados

La forma más directa para la promoción de un electrón es que la muestra absorba un fotón de la energía apropiada. La diferencia de energía entre los dos estados corresponderá a la energía del fotón absorbido,  $E = hc/\lambda$ , donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío y  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz. A temperatura ambiente, la energía termal no es adecuada para poblar significativamente los estados excitados. La diferencia de energía entre los estados  $S_0$  y  $S_1$  es demasiado grande para poblar termalmente  $S_1$ , y por esta razón se usa luz y no calor para inducir fluorescencia. Cada uno de los estados electrónicos, excitado o basal, tiene un número de niveles vibracionales 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, etc. Los niveles vibracionales surgen porque una molécula en un estado electrónico puede absorber pequeños incrementos de energía, aunque mantiene la misma configuración electrónica. Los procesos que ocurren entre la absorción y emisión de luz se ilustran usualmente por el diagrama de Jabloski. Existe en una variedad de formas para ilustrar varios procesos moleculares que pueden ocurrir en los estados excitados.

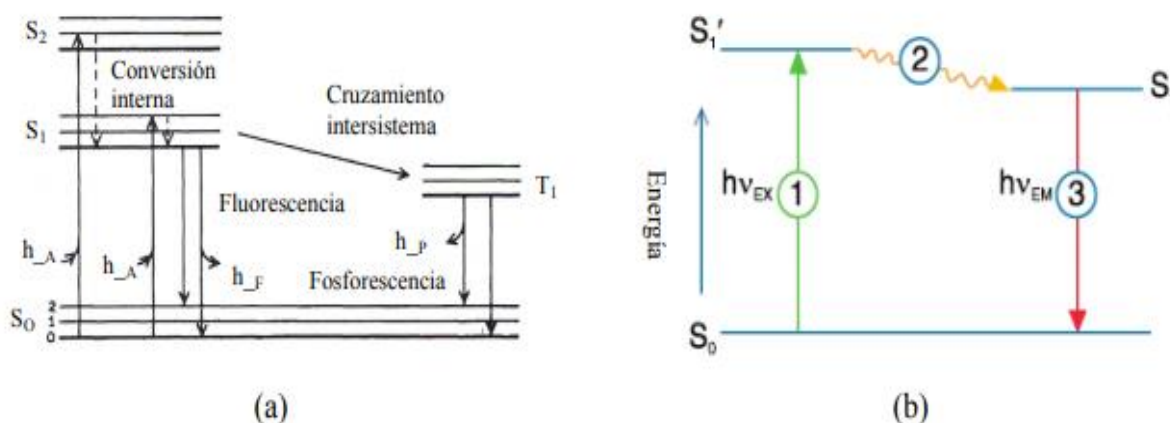


Figura 3. 9 Diagrama de Jabloski. Ilustra el proceso involucrado en la creación de un estado singlete por absorción óptica y subsecuente emisión de fluorescencia. Los estados basales, primer excitado singlete y segundo excitado singlete se representan con  $S_0$ ,  $S_1$  y  $S_2$ , respectivamente. Las transiciones entre los estados se dibujan como líneas verticales para ilustrar la naturaleza instantánea de la absorción de la luz. (a) Las líneas horizontales numeradas denotan los niveles vibracionales. (b). 1: Excitación; 2: Conversión interna; 3: Emisión por fluorescencia. [39]

Los componentes principales de cualquier espectrofluorímetro son: la fuente de luz, el selector de onda, la celda para la muestra, un segundo selector de onda para aislar la fluorescencia emitida y el detector. En la figura se muestra un esquema general de un espectrofluorímetro.

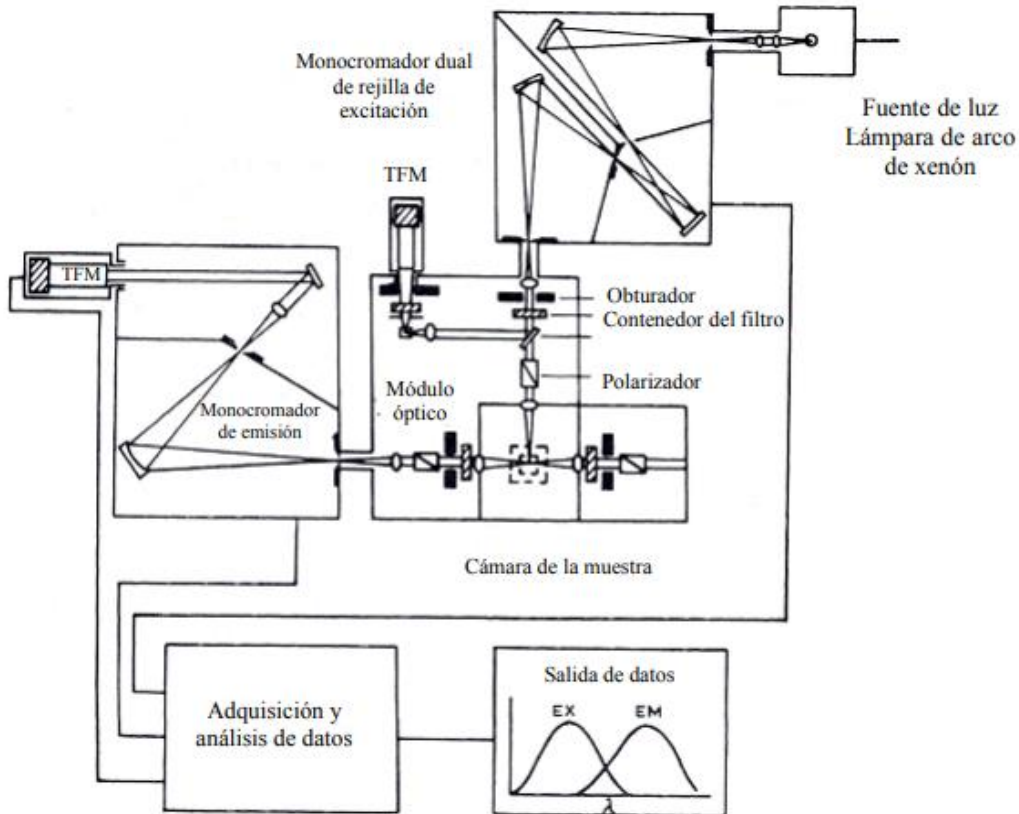


Figura 3.10 Diagrama esquemático de un espectrofluorímetro. TFM, Tubo fotomultiplicador [39]

Un espectrofluorímetro ideal debería de cumplir con las siguientes características:

La fuente de la luz debe de producir una salida de fotones constantes a todas las longitudes de onda. El monocromador debe de pasar fotones de todas las longitudes de onda con la misma eficiencia. La eficiencia del monocromador debe de ser independiente de la polarización. El detector (tubo fotomultiplicador) debe de detectar los fotones de todas las longitudes de onda con la misma eficiencia. Desafortunadamente estos elementos ideales no existen, por lo cual se debe de realizar una selección adecuada y hacer las correcciones pertinentes de la respuesta no ideal.

### 3.3 Difracción de rayos X

Este fenómeno tiene lugar al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con los electrones de una sustancia sólida cristalina, que producen un cambio en la dirección del haz incidente. El haz difractado contiene información sobre la posición y tipo de los átomos encontrados en su camino. Un cristal está compuesto por varias celdas unidad y la interferencia constructiva del haz difractado en una determinada dirección de todas las celdas será suficientemente intenso como para ser detectado. Por ello, los picos de difracción siguen la ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal.

Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (14)$$

Cada material cristalino, tiene un difractograma característico, donde cada pico corresponde a la difracción en una de las caras y en una dirección determinada, lo que permite identificar la fase o fases cristalinas presentes.

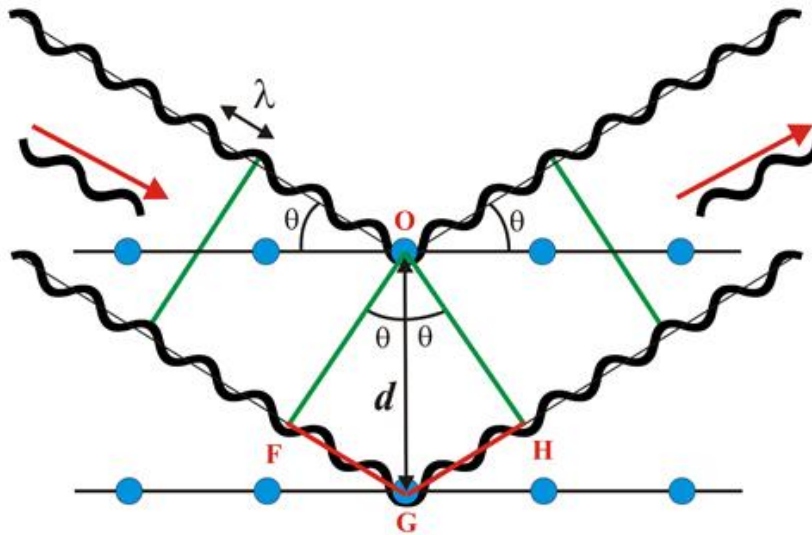


Figura 3. 11 Ley de Bragg, interferencia de ondas dispersadas por átomos dentro del cristal.

### 3.4 Microscopia electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM), utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico. Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento. Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra. Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica. Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente. [40]

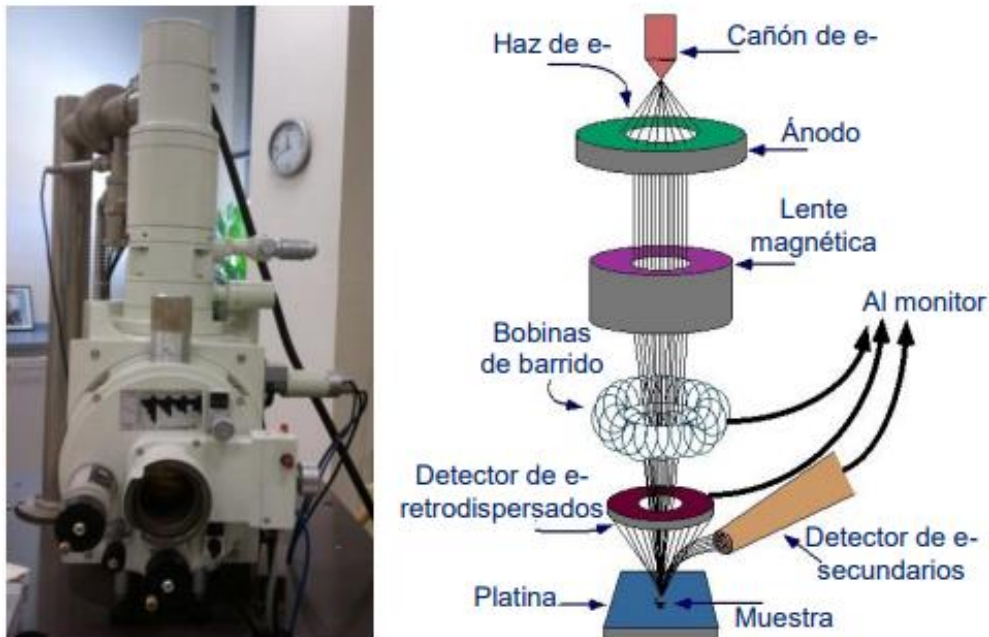


Figura 3. 12 Componentes de un microscopio electrónico de barrido [41]

Además, el microscopio posee diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes en un monitor de TV, fotografía, espectro de elementos, etc. Por último, en el gráfico se han dibujado dos detectores. Uno, el de electrones secundarios, que son los electrones arrancados a la propia muestra por la acción del haz incidente. Con esta señal obtenemos en un monitor una imagen de la muestra, muy parecida a la visión del ojo humano debido a la gran profundidad de foco de esta señal. El otro detector, de rayos X, captura este tipo de señal, con la que obtenemos un espectro de elementos, es decir un análisis químico elemental de la muestra.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de retrodispersados una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, y la señal de rayos X espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra. [40]

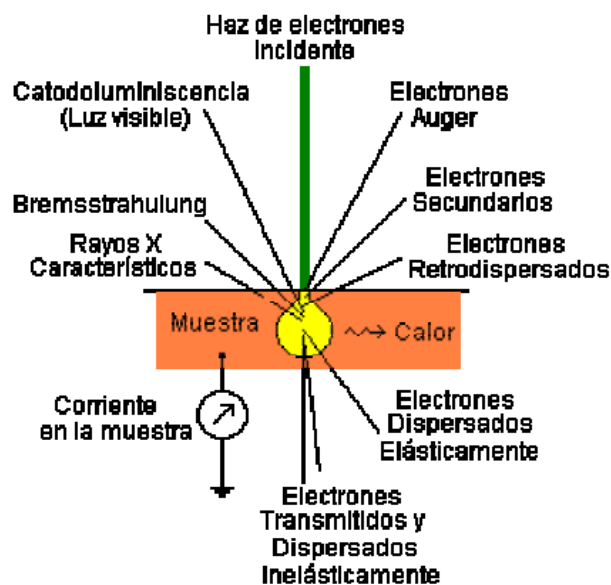


Figura 3. 13 Todas las señales producidas por el haz de electrones[41]

### 3.5 Espectroscopia de fluorescencia resuelta en el tiempo

En física, química y biología, una gran cantidad de esfuerzo e investigación se dirige a comprender la dinámica de varios procesos. En pocas palabras, a las personas les gusta ver cómo los parámetros del sistema cambian con el tiempo. Dependiendo del tamaño del objeto que se está observando, las escalas de tiempo en las que tienen lugar los cambios pueden variar de muy lentas a extremadamente rápidas (desde la perspectiva humana). Podemos intentar enumerar varios de estos procesos y organizarlos en una tabla.

Procesos	Duración	Ejemplos
Evolución de Especies	1 millón de años	Homo Sapiens
Formación de Población	100 años	Crecimiento
Tiempo de vida animal	40 días	mosca doméstica
Movimiento animal	1 segundo	Gesto con la Mano
Reacción bioquímica	20 segundos	síntesis de Proteínas
Reacción bioquímica	0.01	síntesis de ATP
Procesos Biofísicos	0.000000001 Segundos	Fotosíntesis

*Tabla 3. 1 Escalas de tiempo en las que tienen lugar los cambios. [42]*

Los procesos biológicos cubren las escalas de tiempo distribuidas en al menos 26 órdenes de magnitud. Este rango dinámico es enorme, ningún instrumento puede cubrirlo. Por lo tanto, se requieren diferentes herramientas para seguir diferentes procesos. La herramienta más lenta que tenemos es probablemente un calendario; Más orientados científicamente de nosotros preferiremos métodos de datación radiactivos Siguen los procesos que se extienden a lo largo de siglos y milenios. Más abajo, en las escalas de tiempo de las vidas humanas, uno probablemente usaría un periódico o una crónica para describirlos. Incluso los eventos más rápidos se graban usando cámaras de película rápida o cámaras fotográficas con tiempos de exposición cortos (útil, por ejemplo, para eventos deportivos o para controlar cómo un león está persiguiendo a una gacela, escalas de tiempo hasta 0.001 s). Los dispositivos electrónicos proporcionan acceso al reino de microsegundos, nanosegundos, hasta cientos de picosegundos. Los procesos aún más rápidos, con una duración de decenas de picosegundos y menos, requieren la herramienta más rápida disponible en la naturaleza: la luz misma. [42]



La espectroscopia de resolución temporal o espectroscopia resuelta en el tiempo integra la señal en el tiempo y, por lo tanto, transporta la información sobre los procesos moleculares en el estado excitado.

Estos procesos pueden implicar: Relajación radiativa (la molécula emite un fotón y regresa al estado fundamental); Conversión interna o relajación no radiativa (la molécula usa la "escala" de los subniveles vibracionales para regresar al estado electrónico inferior; Cruce entre sistemas (la molécula entra en un estado de triplete).

Hay varios procesos más que influyen en la dinámica del estado excitado: Transferencia de energía de excitación a una molécula vecina; Eliminación (reagrupación de las moléculas de solvente para acomodar la configuración electrónica de la molécula en estado excitado); Reacción intermolecular inducida por foto, como la transferencia de protones o electrones de la molécula excitada al disolvente o una molécula vecina.

Todos estos procesos (y más) influyen en el estado de la molécula y, por lo tanto, en su espectro de fluorescencia. Estas influencias pueden, por lo tanto, estudiarse usando fluorescencia de resolución temporal. En la espectroscopia de fluorescencia con resolución temporal, las moléculas se excitan normalmente utilizando un pulso láser y su espectro de fluorescencia se registra como una función del tiempo, es decir, la señal medida se puede escribir de la siguiente manera:

$$F = F(\lambda, t) \quad (15)$$

Aquí tenemos la variable espectral se elige para que sea de longitud de onda, pero la frecuencia o el número de onda se pueden usar igualmente. Examinemos un caso simplificado: el conjunto de moléculas excitadas utilizando un láser gaussiano.

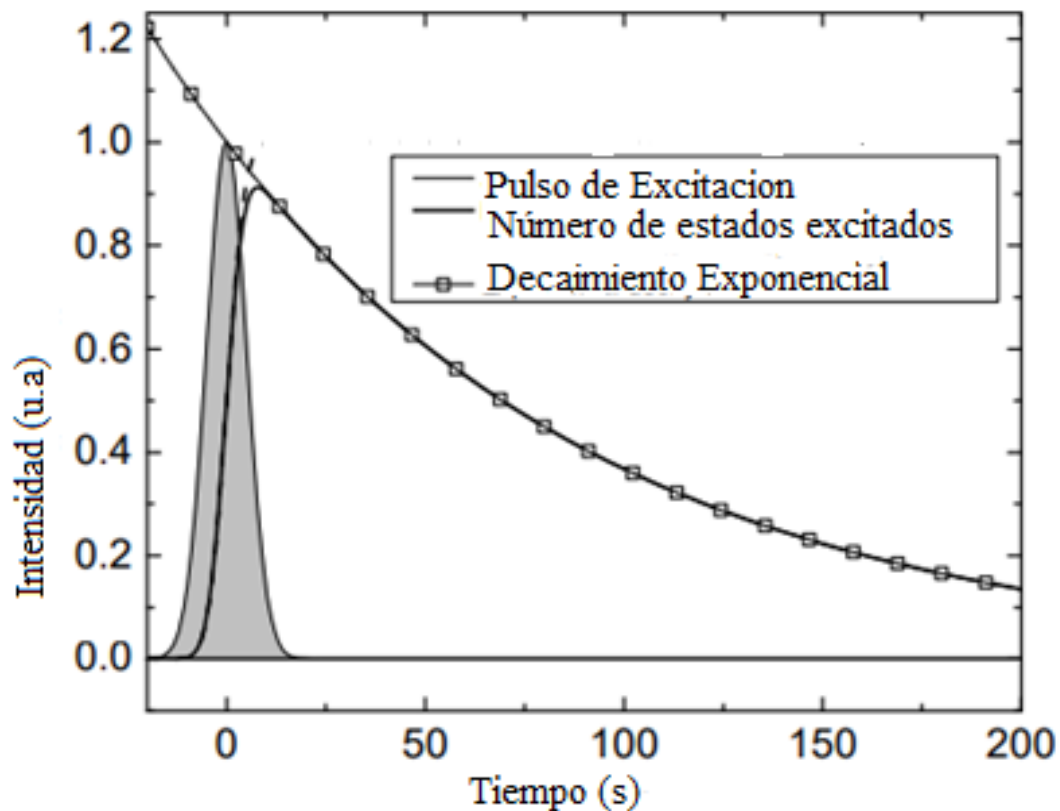


Figura 3. 14 Fluorescencia de una muestra hipotética después de la excitación por un pulso (área gris). La caída de la fluorescencia se muestra como una línea gruesa y sólida La línea discontinua muestra la población del estado excitado sin deterioro. La línea delgada con cuadrados representa la función exponencial que describe la caída de los estados excitados. [42]

En la figura 3.14 observamos el comportamiento de la caída de fluorescencia de una muestra después de ser excitada por un pulso.

## CAPITULO 4

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados obtenidos se dividen en tres partes; la síntesis, caracterización y el estudio de la dependencia del tiempo de vida media de fluorescencia con la temperatura en nanopartículas  $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$ . En esta primera parte explicaremos el procedimiento utilizado en la síntesis del  $\text{NaYF}_4$  dopado con elementos de tierras raras Er, Yb mediante el método Solvotermal.

#### 4.1 Síntesis de nanopartículas $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$

Para la preparación de nanopartículas  $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$  utilizamos los siguientes instrumentos: Una mufla o horno, destinado normalmente para la cocción de materiales cerámicos y para la fundición de metales a través de la energía térmica. Dentro del laboratorio se tiene un horno mufla que se utiliza para calcinación de sustancias, secado de sustancias, fundición y procesos de control. Este horno es utilizado cuando se requiere alcanzar temperaturas mayores a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Es necesario mencionar que dentro del horno de mufla solamente puede utilizarse materiales de laboratorio refractarios (se refiere a la propiedad de ciertos materiales de resistir altas temperaturas sin descomponerse, Por ejemplo: Un crisol de porcelana). Existen dos tipos de hornos muflas, eléctricas y a combustible basadas en diferentes principios, pero ambas compuestas por un gabinete interno, gabinete externo, panel de control, contrapuerta y controladores de temperatura. [6]



*Figura 4.1 IZQUIERDA: Horno del Laboratorio de Óptica Fotónica. DERECHA: Autoclave Utilizado para la síntesis del nanomaterial.*

El autoclave, es un recipiente metálico de paredes gruesas con cierre hermético que permite trabajar con alta presión y alta temperatura, nosotros lo utilizamos para síntesis Solvothermal.

Se utiliza también un Agitador Magnético, que utiliza un campo magnético para mezclar de manera automatizada un solvente y uno o más solutos. Este dispositivo se compone de una pequeña barra magnética o barra de agitación y una placa debajo de la cual se tiene un magneto rotatorio o una serie de electromagnetos dispuestos en forma circular a fin de crear un campo magnético rotatorio. La barra de agitación se deja deslizar dentro de un contenedor, ya sea un matraz o un vaso de precipitado conteniendo algún líquido para agitarlo.

El contenedor es puesto encima de la placa donde el campo magnético rotatorio ejerce su influencia sobre la barra de agitación y propicia su rotación. los Agitadores Magnéticos también suelen estar equipados con calefacción. Las temperaturas que se pueden alcanzar variarán en unos pocos grados hasta 300°C. [6]



*Figura 4. 2 IZQUIERDA: Agitador magnético. DERECHA: Centrifugadora*

La centrifugadora, tiene el objetivo de separar los componentes que constituyen una sustancia. Hoy en día existe una diversidad de centrifugas que tiene diferentes objetivos, independientemente del tipo de investigación o industria. Por lo general, la centrifuga es utilizada en los laboratorios como proceso de la separación de la sedimentación de los componentes líquidos y sólidos.

Paso siguiente, para la preparación de nanopartículas  $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$  utilizamos los siguientes productos químicos.  $\text{NaCl}$  (Sigma Aldrich) Sodium Chloride 99.9% pureza,  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich) Yttrium(III) chloride hexahydrate 99.9% pureza,  $\text{NH}_4\text{F}$  (Sigma Aldrich) Ammonium fluoride 99.9% pureza,  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich) Erbium(III) chloride hexahydrate 99.9% pureza y  $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich) Ytterbium(III) chloride hexahydrate 99.9% pureza.



Figura 4. 3 Materiales para la síntesis (derecha a izquierda) (a)  $\text{NaCl}$ , (b)  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (c)  $\text{NH}_4\text{F}$ , (d)  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (e)  $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Por otro lado, también se utilizó el fijador y solvente para la síntesis:  $\text{H}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  (Sigma Aldrich) Polyethylenimine, branched y  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  Ethylene glicol.

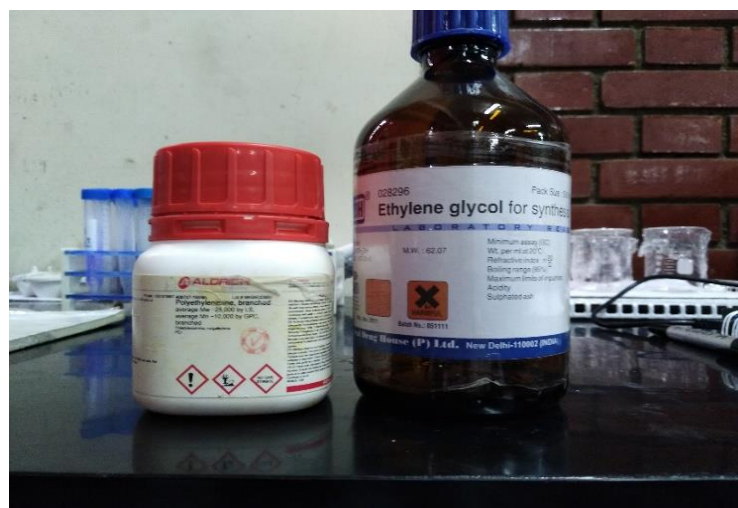


Figura 4. 4 Materiales para la síntesis (izquierda). (a) Ethylene glicol, (derecha) (b) Polyethylenimine

Seguidamente se realizó la estequiometria para la síntesis, se decidió una estequiometria normal, triplicando la cantidad dicha en el artículo [3]. Se realizó la siguiente tabla.

Compuesto	Peso molecular (gr/mol)	mmol x 1	Teórico x1 (gr)	Error	Estequiometria	Peso final (gr)	Peso real (gr)
NaCl	58,442	3,6	0,2103912	0,001	x3	0,6311736	0,632
YCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	303,354	1,44	0,43682976	0,001	x3	1,3104892	1,312
ErCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	381,699	0,036	0,01374116	0,001	x3	0,0412234	0,043
YbCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	387,489	0,324	0,12554643	0,001	x3	0,3766393	0,379
NH <sub>4</sub> F	37,036	7,2	0,2666592	0,001	x3	0,7999776	0,81

Tabla 4. 1 Valores molares y en gramos de los compuestos para la síntesis.

Luego el procedimiento a seguir fue: En el vaso 1. Se procedió a pesar los compuestos químicos, colocando dentro del primer vaso 10.8 mmol de NaCl, 4.32 mmol de YCl<sub>3</sub>6H<sub>2</sub>O, 0.108 mmol de ErCl<sub>3</sub>6H<sub>2</sub>O y 0.972 mmol YbCl<sub>3</sub>6H<sub>2</sub>O. Lo que al convertir a gramos obtenemos el peso real escrito en la tabla 4.1. Para el Vaso 2, se procedió a pesar el fijador o promotor de la adhesión 1,378 gr de Polyethylenimine, Se le añadió el solvente, 27ml de Ethylene glicol. Luego se colocó el Vaso 2 en el agitador magnético el tiempo de 60 minutos, esperando que se disuelva completamente.

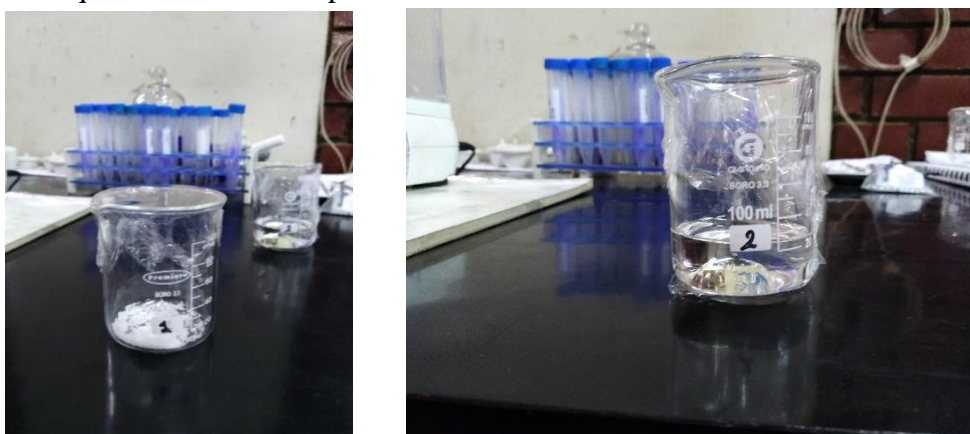


Figura 4. 5 IZQUIERDA: Vaso número 1, conteniendo 10.8 mmol de NaCl, 4.32 mmol de YCl<sub>3</sub>6H<sub>2</sub>O, 0.108 mmol de ErCl<sub>3</sub>6H<sub>2</sub>O y 0.972 mmol YbCl<sub>3</sub>6H<sub>2</sub>O. DERECHA: Vaso número 2, conteniendo Ethylene glicol y Polyethylenimine.



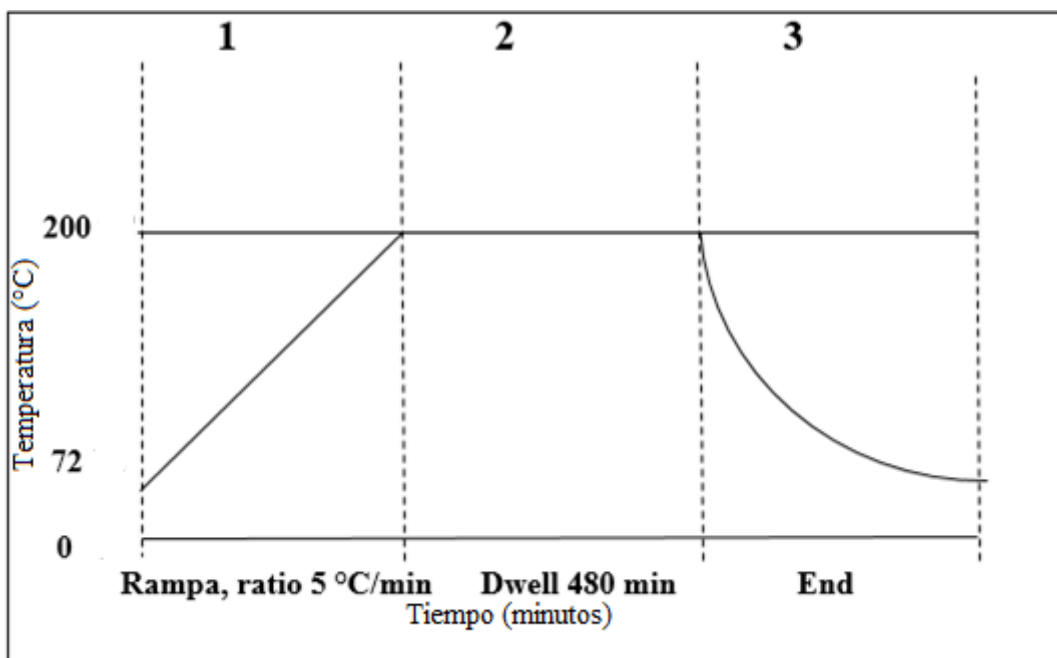
Vaso 3, Se le añadió el solvente, 30ml de Ethylene glicol y se puso 0,81 gramos de  $\text{NH}_4\text{F}$  Fluoruro de Amonio. Terminada la agitación del vaso 2 se vierte el contenido en el vaso 3 y la mezcla se agita por 30 minutos. Luego se vació el contenido del vaso 3 al vaso 1, para ser agitado por 2 horas, hasta que los compuestos del recipiente estén disueltos. Finalmente se coloca el contenido en la capsula de teflón que ira dentro del Autoclave. Se asegura la tapa con los pernos para colocarlo en la Mufla.



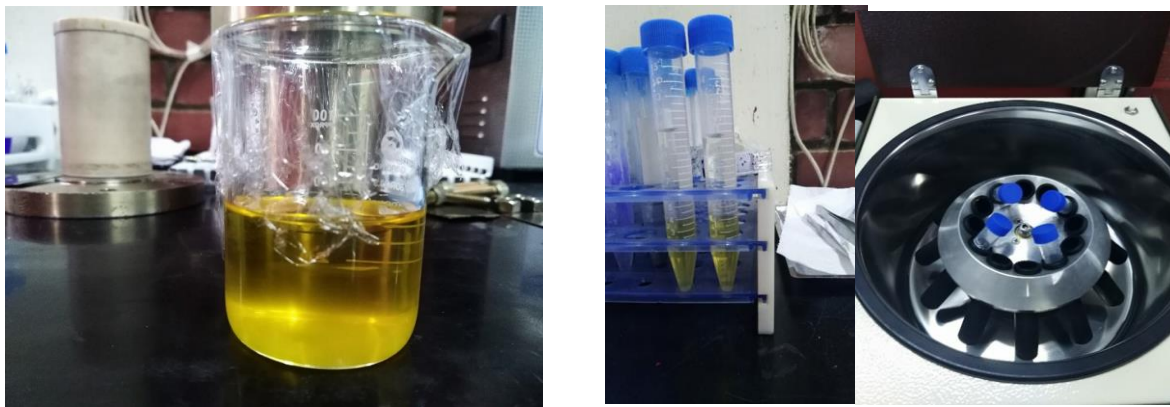
Figura 4. 6 IZQUIERDA: Vaso número 1, listo para la síntesis en la mufla. DERECHA: Teflon en la autoclave, listo para meterlo en la Mufla.

#### Rampa de Calentamiento

Se decidió una síntesis de 8 horas a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (grados Celsius) por qué el punto de ebullición del solvente es en  $197\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se realizó el siguiente esquema de la rampa de calentamiento para la síntesis.



Una vez sacado la autoclave de la mufla se procedió a vaciar el líquido del teflón a un vaso precipitado para poder luego hacer el lavado y centrifugado. El lavado se realiza para quitar desechos del calentamiento de la síntesis en la mufla. Se centrifugo los tubos por 16 minutos a 5400 rpm, se centrifuga para poder precipitar las partículas. Después del centrifugado se saca los tubos, de estos se extraen 8ml del líquido quedando 2 ml. Quedando nuestras partículas. Se vuelve a repetir el proceso del lavado. Se extrae nuevamente 8ml, para luego obtener en la base de los tubos nuestras partículas.



*Figura 4. 7 IZQUIERDA: Resultado de la síntesis a 200°C en la Mufla, antes del lavado y centrifugado. DERECHA: tubos en la centrifugadora con agua, etanol y la síntesis.*

Se repite el procedimiento hasta lograr que las partículas se precipiten y se quedan en la parte inferior del tubo. Se prepara un crisol de cerámico para poder colocar nuestras partículas previamente obtenidas de los tubos. Se coloca el crisol en el horno microondas a 50 °C por 10 horas.



*Figura 4. 8 IZQUIERDA: Crisol en el horno microondas, proceso de secado. DERECHA: Presencia de nuestras partículas en la base de los tubos de centrifugado.*



Se procedió a retirar del horno el crisol, obteniendo un polvo blanco, el cual se pesará para colocarlo en el ephendorf para hacer el tratamiento térmico. Se obtuvo la cantidad de 0.791 gramos.



*Figura 4. 9 Crisol con las partículas. Característico polvo blanco.*

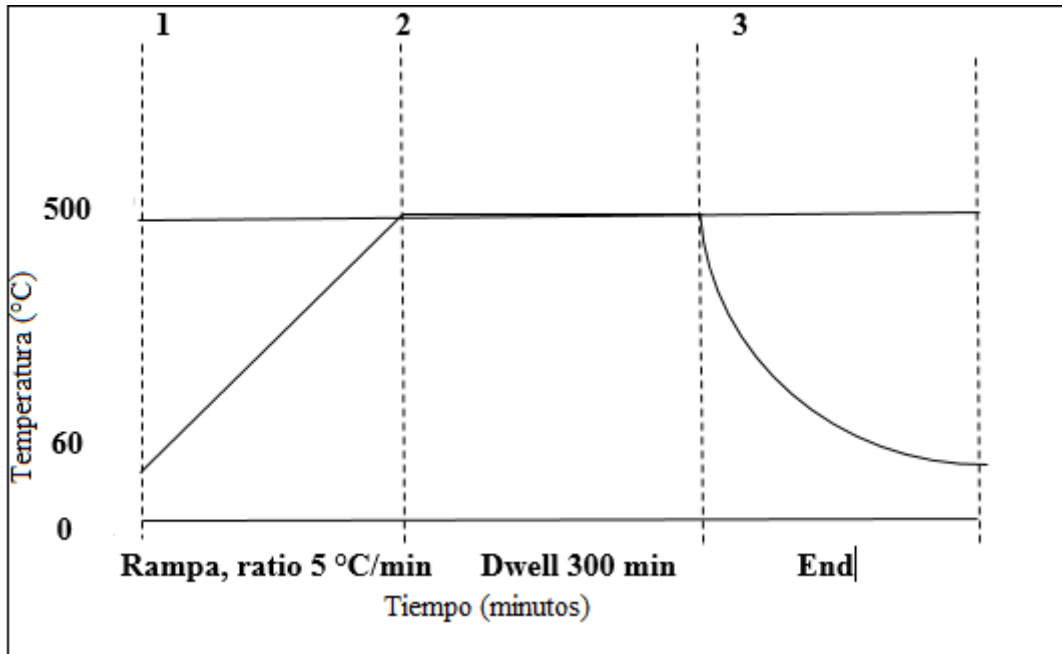
El tratamiento térmico consiste en someter a nuestras muestras a altas temperaturas para fomentar el reordenamiento atómico dentro del nanocrystal. Este tratamiento se realizará dentro del horno o mufla obteniendo la mejora de las propiedades ópticas también este tratamiento térmico contribuirá al cambio de su morfología y estructuras cristalinas internas del nanomaterial, que se estudiarán más adelante en la caracterización de las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4: \text{Er}, \text{Yb}$ .

La temperatura a la cual se sometieron las muestras variaban desde  $200^\circ\text{C}$  a  $700^\circ\text{C}$ . También se varió el tiempo de 1 hora a 5 horas, mostrando una mejor luminiscencia al tratamiento térmico de  $500^\circ\text{C}$  por 5 horas. Se muestra el esquema o rampa de calentamiento del tratamiento térmico más eficiente en la figura siguiente.

## Tratamiento térmico

Se procedió al tratamiento térmico para poder encontrar nuestras partículas en fase beta.

Peso de las partículas a Tratar: 0.206 gr



Nuestras partículas de  $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$  sin tratamiento térmico son un polvo blanco, estas al ser excitadas con un láser de 980 nm a 0.8 watt de potencia emite intensamente en rojo y amarillo (dentro del ephendorf). Se presume fase alfa (estructura cristalina cubica).

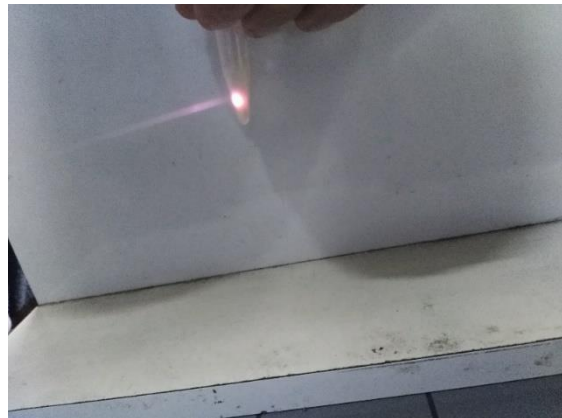
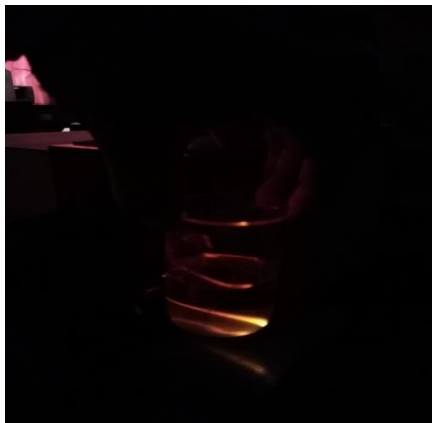


Figura 4. 10 Muestra de  $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$  antes del tratamiento térmico excitada con un láser de 980 nm a 0.8 watt de potencia.

Terminado nuestro tratamiento térmico de 500 °C por 5 horas se procedió a excitar las partículas de  $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$  con un láser de 980nm a 0.8 watt de potencia, se observó que emitió intensamente en verde. Se presume que este en fase beta según el artículo. (estructura cristalina hexagonal)



*Figura 4. 11 IZQUIERDA: Muestra de  $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$  con tratamiento termico de 500 °C por 5 horas excitada con un láser de 980 nm a 0.8 watt de potencia. DERECHA: Disposición del láser para excitar las muestras de  $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$*

Observamos en la figura 4.10 las muestras sin tratamiento térmico al ser excitadas con el láser de 980 nm muestra un color amarillo, y que en la figura 4.11 las nanopartículas después del tratamiento térmico de 500 °C por 5 horas muestran un color verde intenso. Podemos afirmar que el tratamiento térmico mejoro la luminiscencia, como veremos más adelante en la caracterización óptica.

## 4.2 Caracterización de nanopartículas $\text{NaYF}_4$ : Er, Yb

Para la realización de la caracterización primero se empastillo las nanopartículas  $\text{NaYF}_4$ : Yb, Er. Se pastillo la cantidad de 50 mg a una presión de 1 tonelada por 3, minutos el procedimiento a seguir fue: se molió la muestra en un mortero de ágata luego se pesó 50 mg. Se metió el material al pastillador para luego pasar a la prensa hidráulica. Se realizaron envolturas para cada muestra.



*Figura 4. 12 IZQUIERDA: Mortero y Pastilla de  $\text{NaYF}_4$ : Er, Yb. DERECHA: La prensa hidráulica Perkin Elmer de 15 toneladas*

Se utilizara la prensa hidráulica del instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México para poder empastillar las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$ : Er, Yb .

### 4.2.1 Espectros de absorción a partir de espectros de reflectancia difusa en el $\text{NaYF}_4$ : Er, Yb

Con el fin de caracterizar los nanocristales se determinó los espectros de absorción a partir de las mediciones por reflectancia difusa. Para ello fue necesario introducir los nanocristales en forma de pastilla sobre una esfera integradora con el fin de concentrar la luz reflejada de la muestra en todas las direcciones incluyendo la dirección del detector. De esta forma se calculó la reflectancia de los nanocristales  $\text{NaYF}_4$ : Er, Yb así al medir la reflectancia. El software convierte automáticamente la reflectancia a absorbancia

El equipo utilizado fue el Espectrofotómetro Cary 5000 UV-VIS-NIR en el laboratorio del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México a cargo del Doctor Jose Manuel Hernández.



Figura 4. 13 Espectrofotómetro Cary 5000 UV-VIS-NIR.

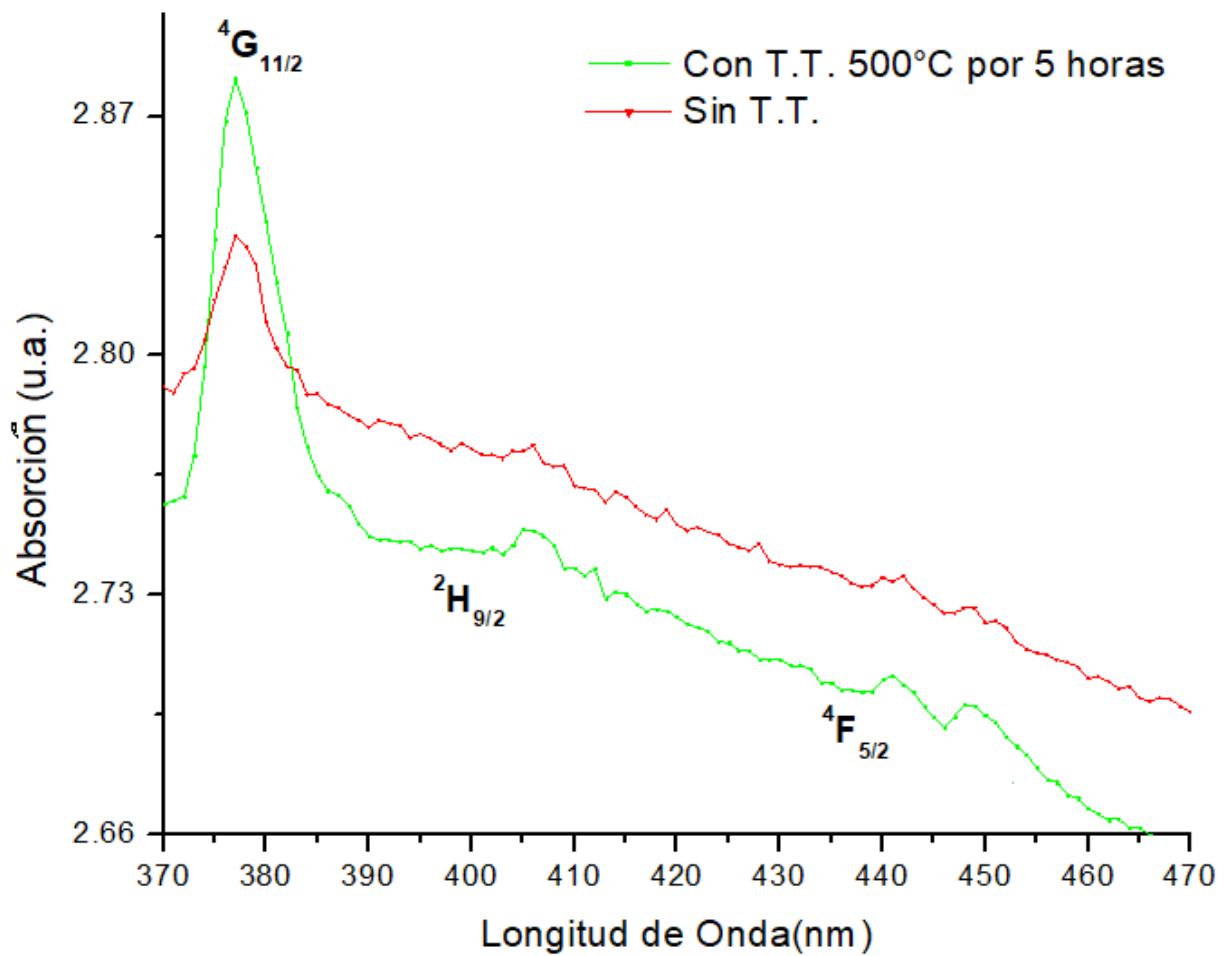


Figura 4. 14 Espectro de absorción en rango 370 nm a 470 nm de las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$  sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico de 500 °C por 5 horas.

La figura 4.14 muestra el espectro de Absorción de  $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$  en el rango de 370 nm a 470 nm para una muestra sin tratamiento térmico y la otra con tratamiento térmico de  $500^\circ\text{C}$  por 5 horas. En ambos espectros se observa la formación de tres bandas correspondientes a las transiciones en Er,  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ ;  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$  y  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$ , con longitudes de onda centradas en 378, 407 y 445 nm. Las bandas de la muestra con tratamiento térmico presentan una mejor definición en comparación con las bandas de la muestra sin tratamiento térmico.

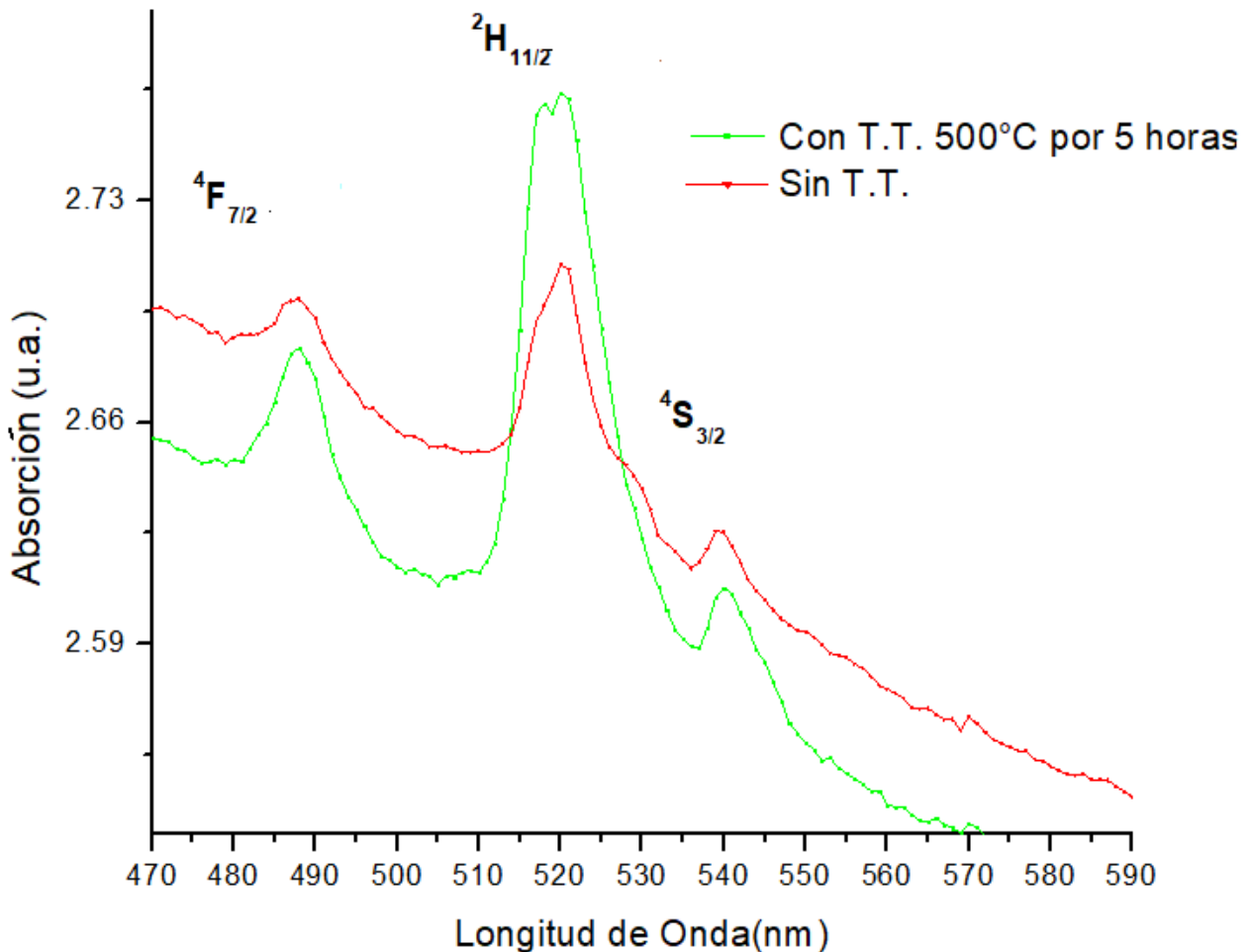


Figura 4. 15 Espectro de absorción entre 470 nm y 590 nm de nanopartículas de  $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$  sin tratamiento térmico y con un tratamiento térmico de  $500^\circ\text{C}$  por 5 horas.

La figura 4.15 muestra el espectro de absorción de nanopartículas de  $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$  en el rango de 470 a 590 nm. En este espectro se observa tres bandas asociadas a las transiciones  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ ;  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$  y  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$  con longitudes de onda centradas en 487, 521 y 543 nm respectivamente. Nuevamente se tiene que las bandas de absorción de la muestra con

tratamiento térmico presentan una mejor definición en comparación con las bandas de la muestra sin tratamiento térmico. Las transiciones desde el estado fundamental  $^4I_{15/2}$  al nivel  $^2H_{11/2}$  del Er, presenta una alta intensidad de absorción con respecto a las otras dos bandas.

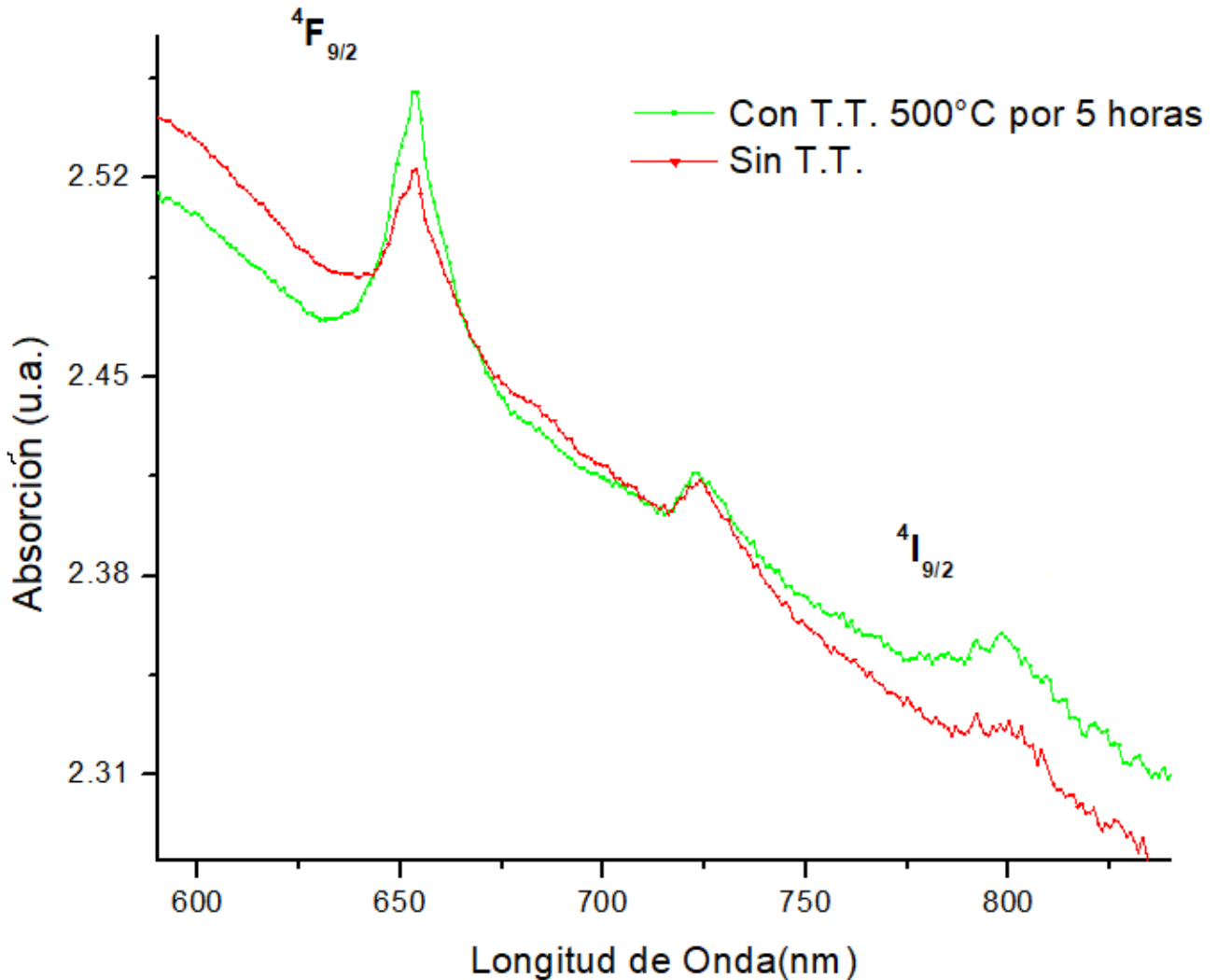


Figura 4. 16 Espectro de absorción en rango 590 nm a 840 nm de las nanopartículas de  $NaYF_4:Er,Yb$  sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 horas.

También se registró el espectro de absorción de las nanopartículas de  $NaYF_4:Er,Yb$  en un rango 590 nm a 840 nm. El espectro obtenido se muestra en la figura 4.18 donde se observa las bandas asociadas a las transiciones  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$  y  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ , las cuales se encuentran centradas en 655 nm y 798 nm respectivamente. Se observa que el pico con absorción en el rojo visible del nivel  $^4F_{9/2}$  ofrece una intensidad mayor (más del doble) que el pico formado en la región infrarroja en el nivel  $^4I_{9/2}$  del Er, indicando así una mayor probabilidad de absorción al poblar el nivel  $^4F_{9/2}$ . Alrededor de 725 se observa un pico de absorción no identificado.



En general al comparar los espectros se ve que existe mayor absorción después del tratamiento térmico.

#### 4.2.2 Espectro de emisión por upconversion en el $\text{NaYF}_4:\text{Er, Yb}$

Con el fin de caracterizar las emisiones, aquí realizamos la comparación entre los espectros de emisión obtenidos por upconversion en muestras sintetizadas, pero con una diferencia en la temperatura de tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$  por 5 horas. Para ello excitamos las diferentes muestras con láser infrarrojo 980nm a 0.3 watt. El espectro obtenido está en el rango de 500nm a 700nm. Se excita al estado base del  $\text{Yb}^{3+}$  que es el  $^2\text{F}_{7/2}$ .

El equipo utilizado fue el FluoroMaxP horiba. Este equipo se encuentra fuera Instituto de Física UNAM, en el CINVESTAV (Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional).



*Figura 4. 17 Espectrofluorímetro FluoroMaxP horiba, CINVESTAV.*



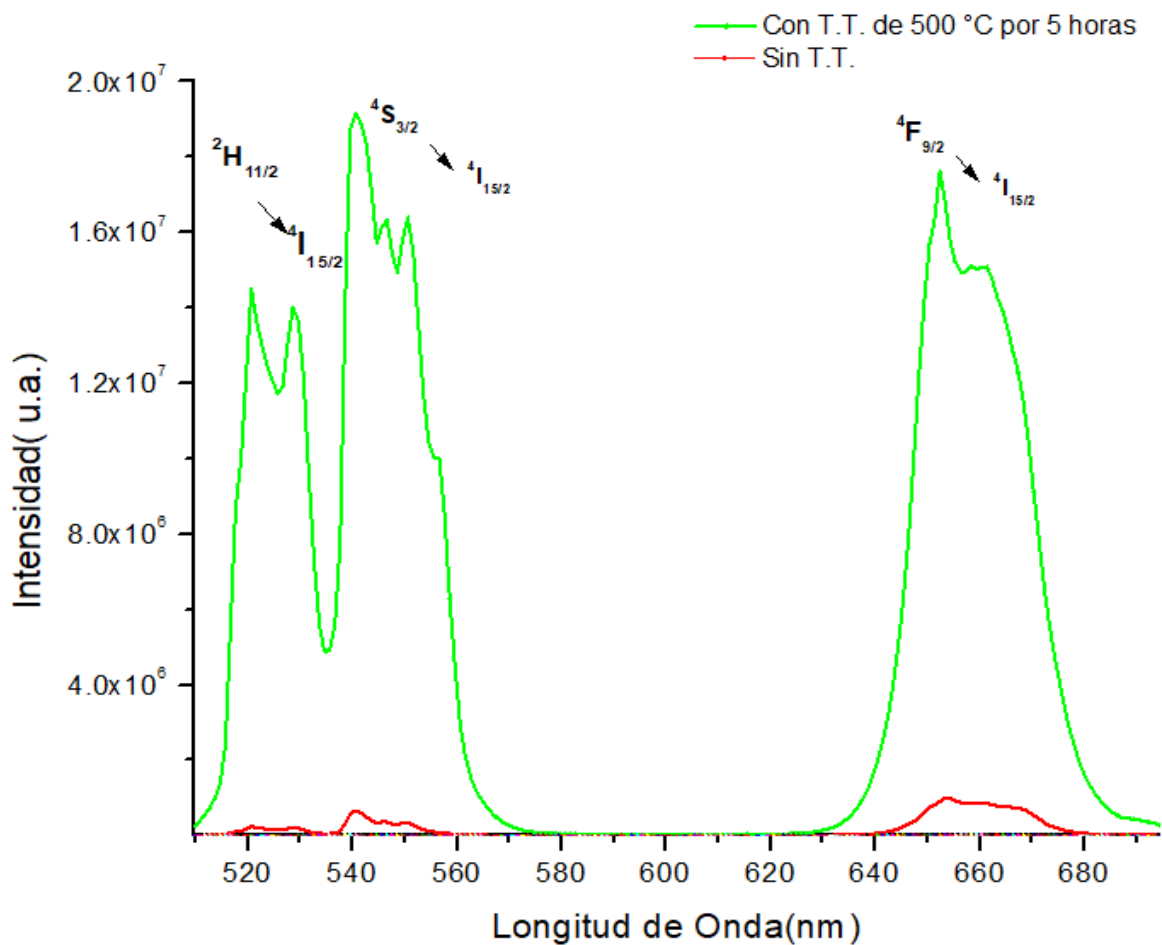


Figura 4. 18 Espectro de emisión por upconversion de nanopartículas de  $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$  excitando con un láser 980 nm a 0.3W.

La figura 4.18 muestra el espectro de emisión por upconversion de las muestras sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico. Se observa un notable aumento de las emisiones de las muestras tratadas térmicamente por 5 horas a 500° C.

Las emisiones se asocian a las transiciones  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ;  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  con longitudes de onda en 521nm y 543nm respectivamente, se distinguen también la formación de un pico correspondiente a las transiciones de los multipletes  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , centrada en las longitudes de onda 655nm. vemos en la figura 4.20 existe mayor emisión en las tres bandas después del tratamiento térmico de 500°C por 5 horas.

### 4.2.3 Caracterización por difracción de rayos X

Después de realizar la síntesis se procedió a determinar la estructura cristalina y las fases de nuestro material. El equipo utilizado fue el Difractómetro de Rayos X Marca Bruker D8 Discover, usando como fuente de radiación Cu-K $\alpha$  de 0,154 nm de longitud de onda. El barrido fue desde 5 a 110 grados ( $2\theta$ ). Se analizó con el software del equipo de DRX” Diffra Plus”.



Figura 4. 19 DRX Marca Bruker D8 Discover

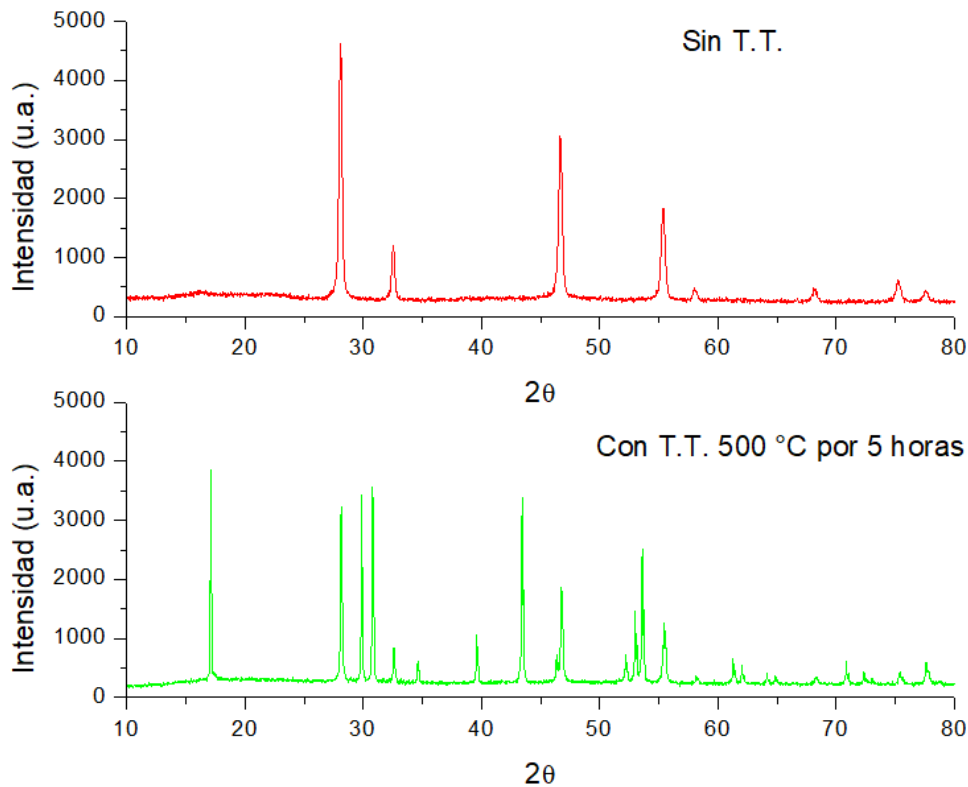


Figura 4. 20 Difractograma con la comparación entre la muestra NaYF<sub>4</sub>:Er,Yb sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico de 500 °C por 5 horas.

En la figura 4.20 se observa el cambio de estructura cristalina de la muestra, también se observa que antes del tratamiento térmico se tiene una fase  $\alpha$  y luego del tratamiento térmico a 500 °C se tiene una combinación de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , con una mayor presencia de la fase  $\beta$ , tomando como referencia los espectros de DRX reportados en la literatura. [2] [12] [21]

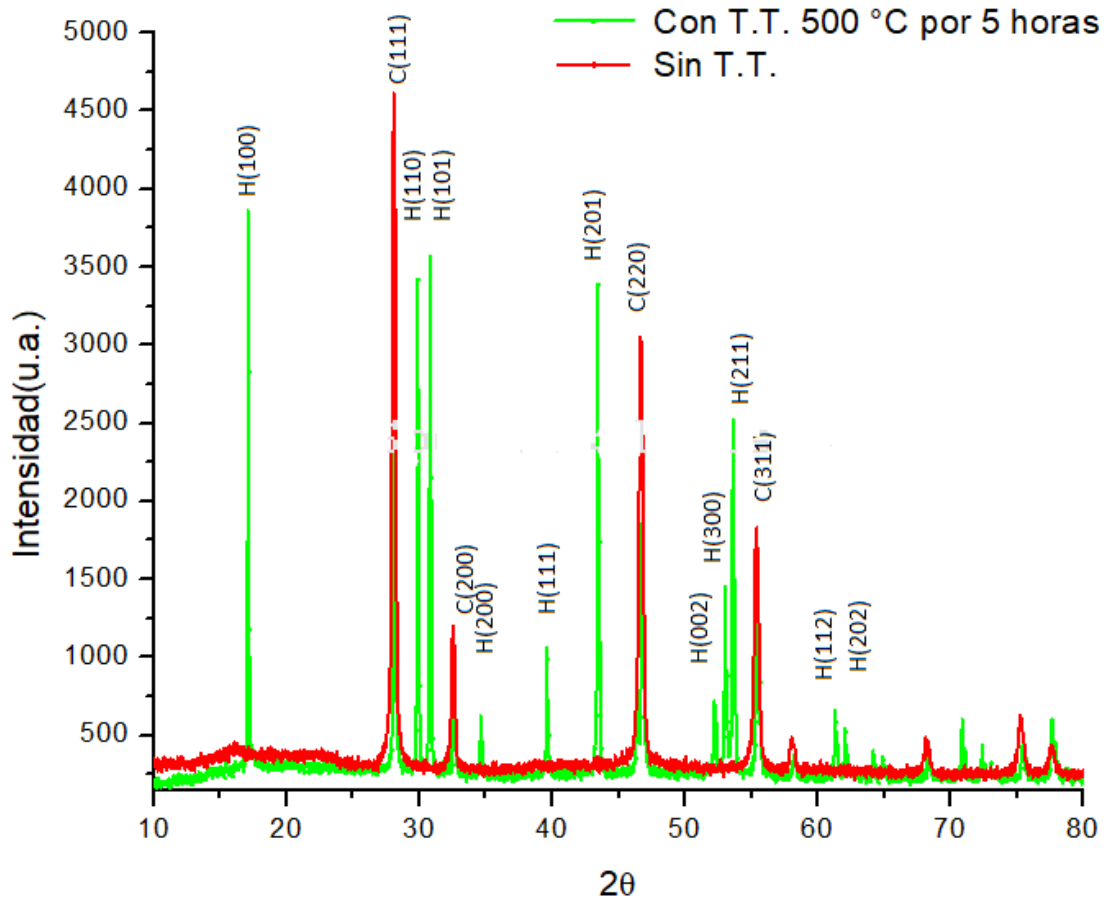


Figura 4. 21 Difractograma de  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , mostrando los planos pertenecientes a las dos fases del nanocristal.

La fase alfa,  $\alpha - \text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$  que pertenece a una estructura cristalina cubica (líneas rojas) en la muestra sin tratamiento térmico. Los planos característicos de esta fase son los de mayor intensidad en el espectro de difracción C(111), C(200), C(220), C(311) [2] [25].

Posteriormente después del tratamiento térmico de 500°C por 5 horas se obtuvo la fase  $\beta - \text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$  con estructura cristalina hexagonal (líneas verdes). Los planos característicos de esta fase son los H(100), H(110), H(101), H(200), H(111), H(201), H(002), H(300) y H(211) [2] [25].

#### 4.2.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido

La segunda técnica usada para caracterizar la muestra obtenida fue la Microscopía electrónica de barrido SEM. El equipo utilizado fue un SEM JSM-7800F y Se analizó las imágenes con el software” ImageJ”. Se verá la morfología y el tamaño de las muestras.

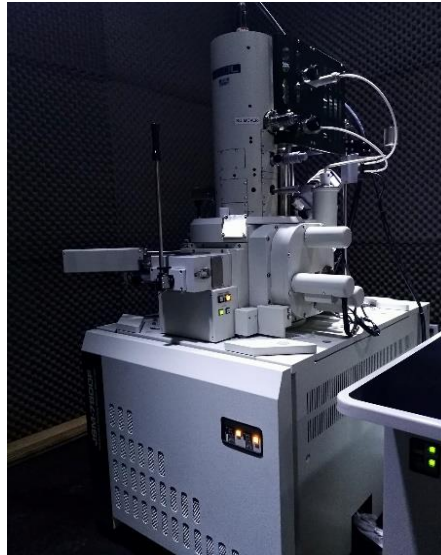


Figura 4. 22 Microscopio electrónico de Barrido SEM JSM-7800F

#### Muestras sin tratamiento térmico

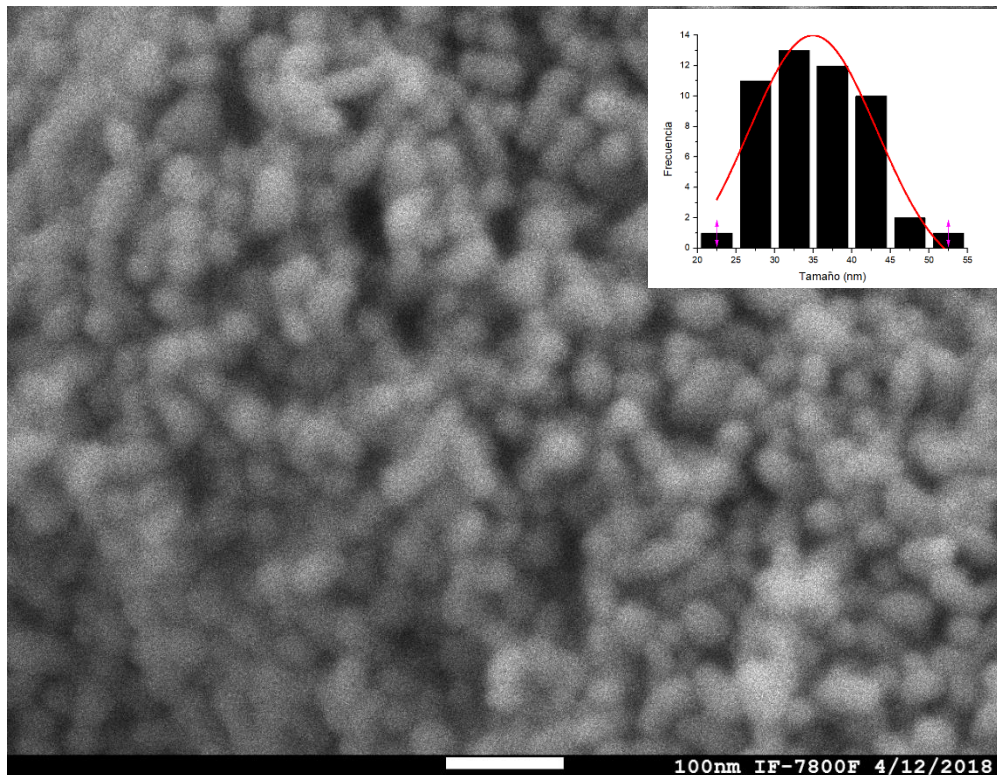


Figura 4. 23 Imagen SEM de Nanopartículas de NaYF<sub>4</sub>:Er,Yb antes del tratamiento térmico. Se muestra también un análisis de distribución de tamaño de nanopartículas.



En la figura 4.23 se observa las nanopartículas  $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$  tienen un tamaño de 35 nm en promedio según el análisis de distribución de tamaño de las nanopartículas. También se observa que están aglomeradas y tienden a tener formas esféricas y otras formas no simétricas.

#### Muestras con tratamiento térmico de 500°C por 5 horas

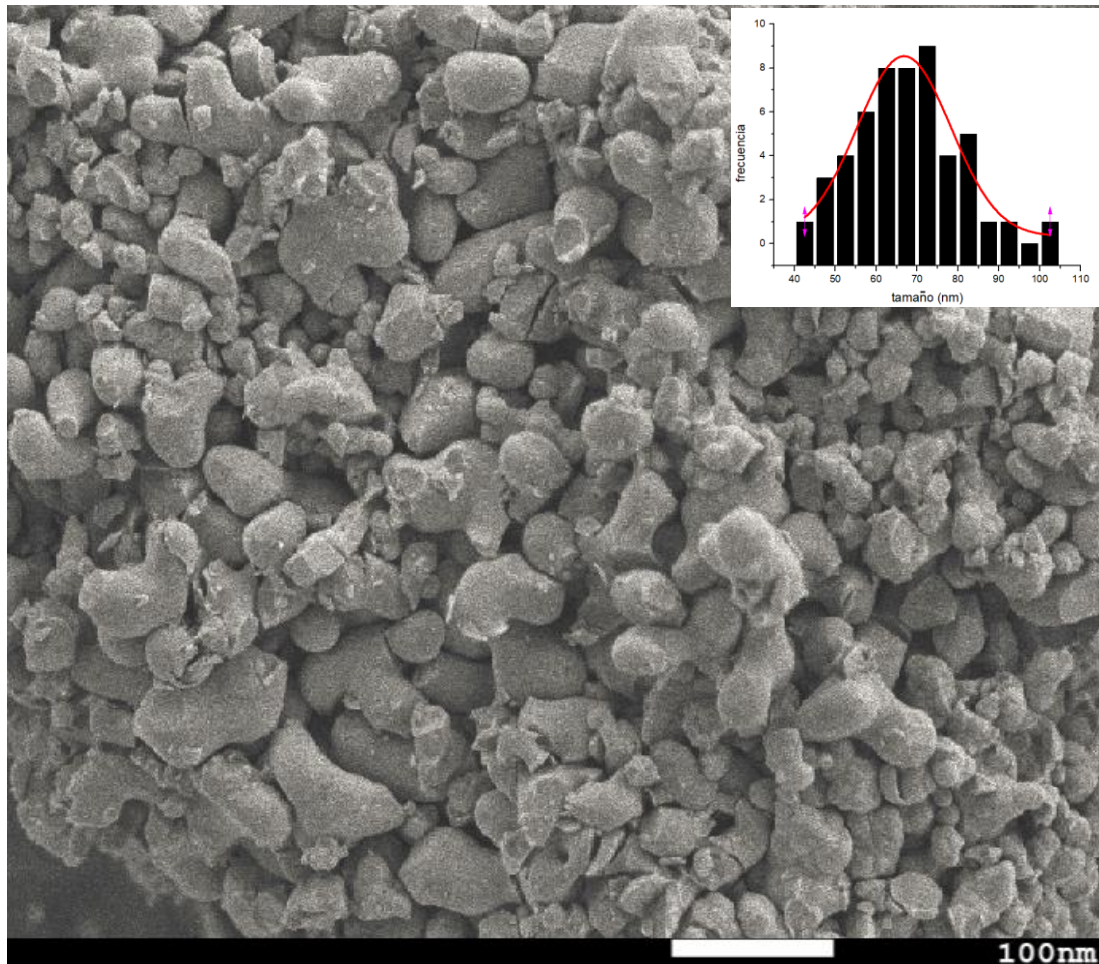


Figura 4. 24 Imagen SEM de las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$  con tratamiento térmico de 500 °C por 5 horas. Se muestra también un análisis de distribución de tamaño de nanopartículas.

En la figura 4.24 se muestra una imagen de microscopía electrónica SEM de nanopartículas de  $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$  con un tratamiento térmico de 500 C por 5 horas. Se observa que estas nanopartículas se presentan aglomeradas y muestran algunas aristas asociadas a una estructura hexagonal de la fase  $\beta$  del  $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ . El tamaño promedio según el análisis de distribución de tamaño de las nanopartículas es de 70 nm.

Comparando las dos imágenes SEM, observamos que el nanocrystal crece en tamaño (el doble) después del tratamiento térmico, esto hace que mejore sus propiedades ópticas.

### 4.3 Dependencia del tiempo de vida media de fluorescencia con la temperatura.

Para el estudio de la espectroscopia de fluorescencia resuelta en el tiempo y la temperatura se partirá de la descripción de los materiales a utilizar y del arreglo experimental, después se tomará los espectros de emisión resueltos en el tiempo a diferentes temperaturas. El Esquema se encuentra en la referencia [11] [12].

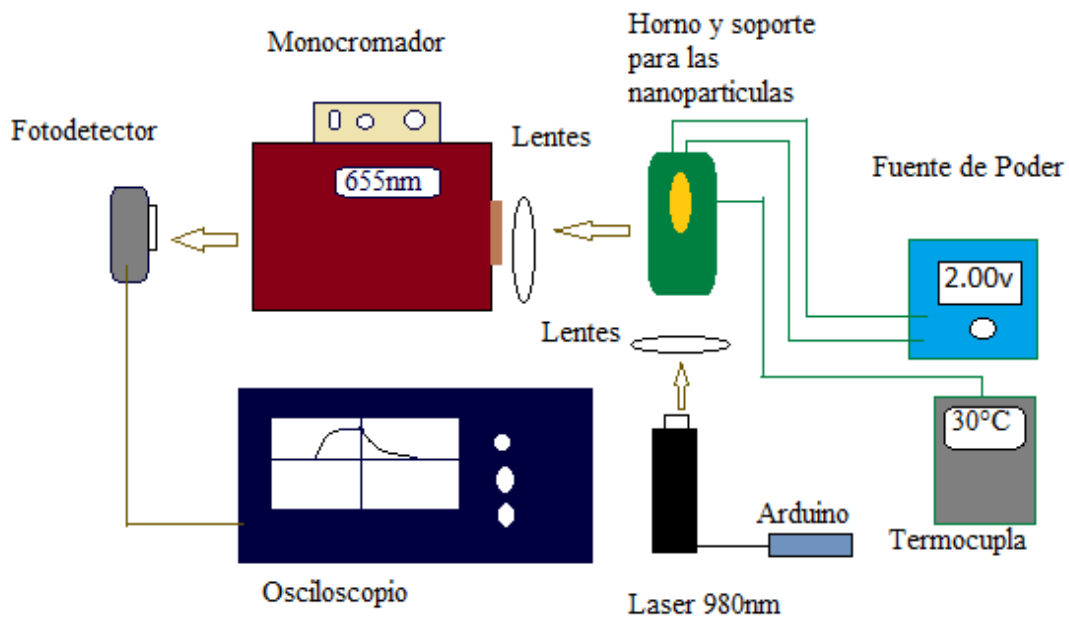


Figura 4. 25 Arreglo experimental para estudiar la dependencia del tiempo de vida media de fluorescencia con longitudes de onda de emisión en 543 nm, 655 nm y 1550 nm en función de la temperatura.

El material más importante será nuestra muestra sintetizada  $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ . Para poder excitar las muestras y obtener sus espectros de emisión, usamos luz proveniente de un láser. Dependiendo de la muestra, la longitud de onda para poder excitarla variaba. Los láseres son muy usados en la espectroscopia, debido a una propiedad de coherencia, monocromaticidad y direccionalidad. Estas propiedades son de especial utilidad ya que proporcionan espectros bien definidos [14].



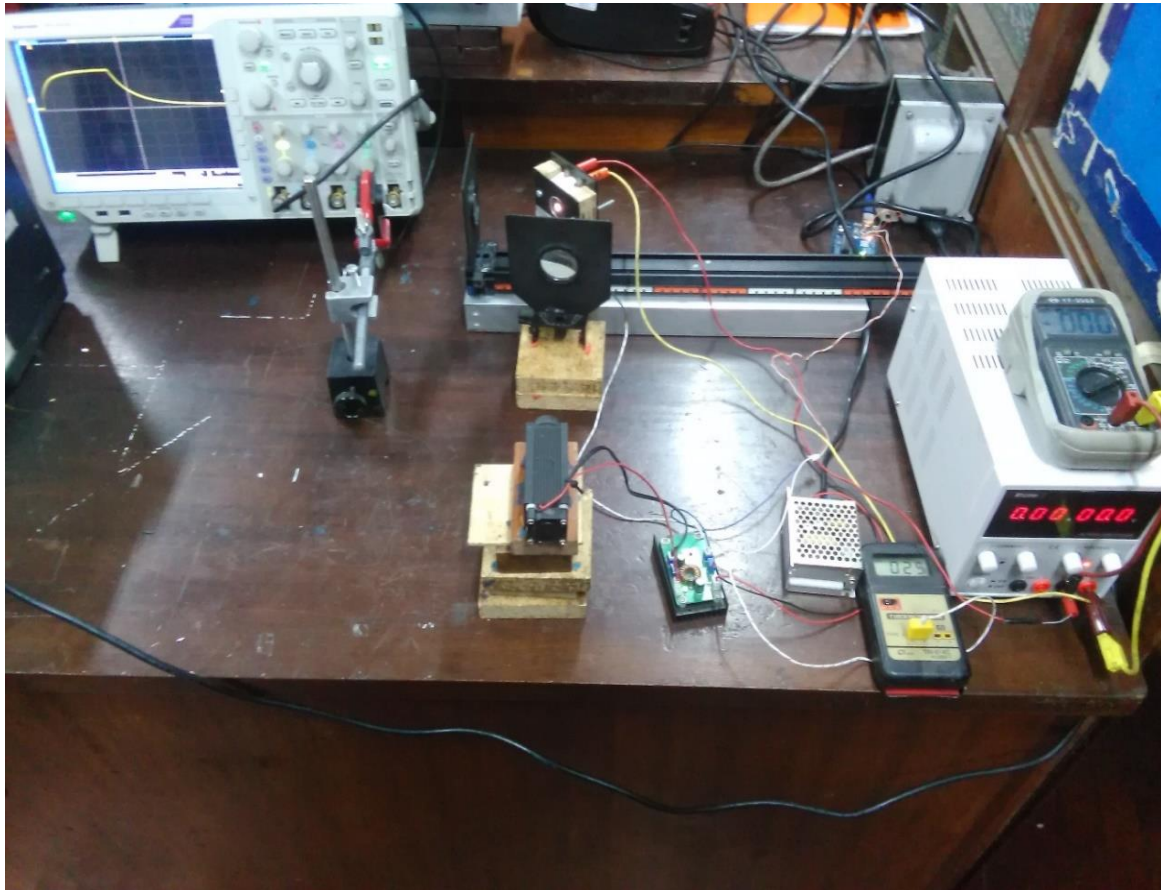
*Figura 4. 26 IZQUIERDA: Laser de 980nm para generar pulsos, DERECHA: Soporte de Pastilla con Sistema de Calentamiento*

Otro equipo muy útil fue el osciloscopio, es un instrumento de visualización electrónico para la representación gráfica de señales eléctricas que pueden variar en el tiempo. Es muy usado en electrónica de señal, frecuentemente junto a un analizador de espectro.



*Figura 4. 27 DERECHA: Osciloscopio IZQUIERDA: Fotodetector DET10D y termómetro*





*Figura 4. 28 Arreglo experimental para estudiar de la Espectroscopia de Fluorescencia Resuelta en el Tiempo.*

Para realizar este experimento la muestra en polvo de  $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$  fue empastillada con el fin de tener una muestra compacta. El procedimiento a realizar se detalla en el trabajo de referencia [11] [12], pero se plantea mejorar algunos procesos y cambiar algunos instrumentos. Utilizando el arreglo experimental echo en la figura 4.28 se procederá a Colocar la pastilla de en el soporte con Sistema de Calentamiento, que es un cilindro de cobre el cual fue conectado a la fuente de Voltaje variable para así calentar la pastilla. Este soporte con sistema de calentamiento también se conectará a una termocupla que registrará la temperatura.

Se usará el láser de 980 nm y 0.4 W, cuya radiación fue modulada usando arduino UNO, el cual puede generar pulsos de ancho controlado, así producir la fluorescencia en nuestro material. El fotodetector DET10D recolectará la emisión de luz que se produce y lo convertirá en voltaje. El fotodetector está conectado al osciloscopio, es ahí en donde tenemos los datos de tiempo de vida media de la fluorescencia de nuestro material.



Las emisiones de la muestra se detectarán justo después de apagado el láser, usando un detector marca Thorlabs modelo DET10D, el cual envía la señal detectada a un osciloscopio que permite registrar los datos obtenidos. Las curvas que muestran la disminución de la intensidad de decaimiento en función del tiempo se muestran en la figura 4.31.

Para encontrar el tiempo de vida de estados excitados se usarán las curvas de decaimiento que se observan en la figura 10. La zona de decaimiento se ajustó a una función exponencial de la forma:

$$I = Ae^{-\frac{t}{\tau}} + B \quad (15)$$

Donde I es proporcional a la intensidad de radiación registrada, t e el tiempo,  $\tau$  es el tiempo de vida media y A, B son constantes. Se trabajó con tres emisiones, las dos primeras se producen debido al fenómeno de upconversion y la última debido al downconversion. Las cuales se detallarán a continuación.

#### 4.3.1 Longitud de onda de emisión en 543 nm

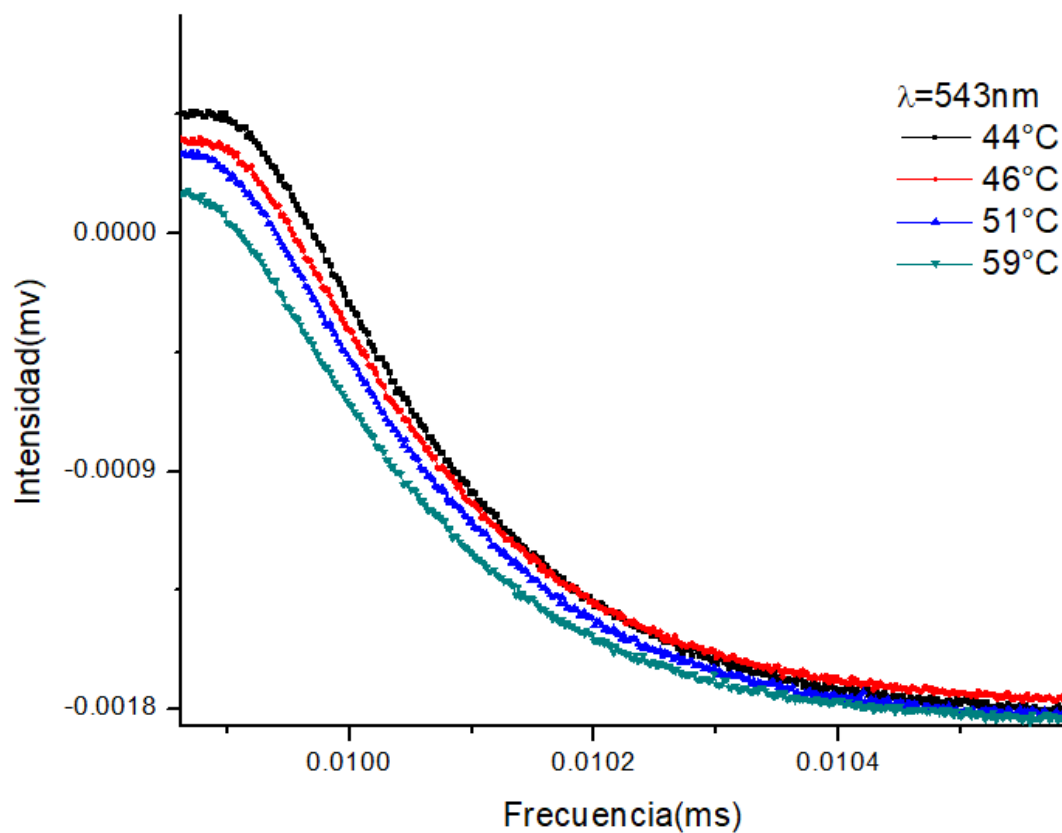


Figura 4. 29 Muestra el comportamiento de la señal de emisión en 543 nm al aumentar temperatura.

Para establecer la dependencia que existe entre tiempo de vida media de estados excitados y la temperatura se utilizaron las curvas de decaimiento que se observan en la figura 4.29 y se ajustaron a la ecuación 15.

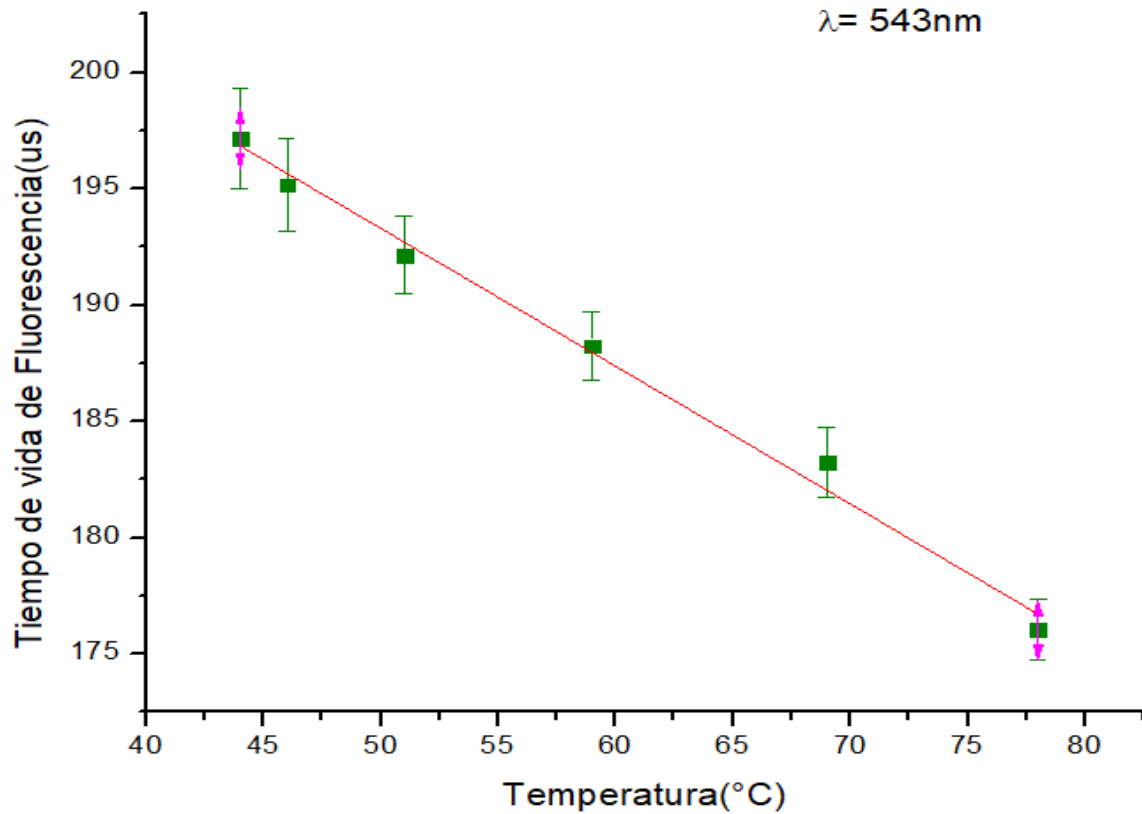


Figura 4. 30 Dependencia del tiempo de vida media de fluorescencia con la temperatura para la banda de emisión  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  centrada en 543 nm.

Temperatura (°C)	Tiempo de vida (us)
78	176.014
69	183.231
59	188.231
51	192.124
46	195.157
44	197.149

Tabla 4. 2 Datos medidos de temperatura y tiempo de vida de fluorescencia para la longitud de onda 543 nm.

### 4.3.2 Longitud de onda de emisión en 655nm

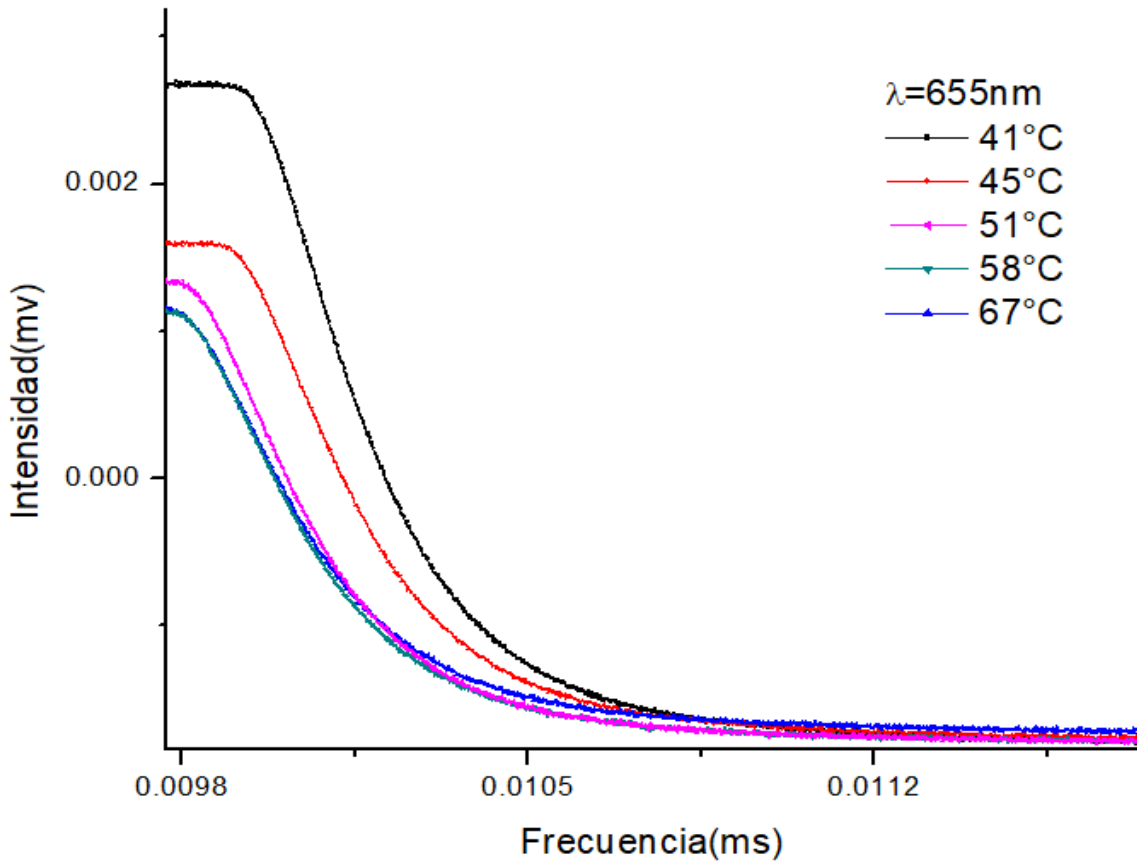


Figura 4. 31 Muestra el comportamiento de la señal de emisión en 655nm al aumentar temperatura.

De igual manera para establecer la dependencia que existe entre tiempo de vida media de estados excitados y la temperatura se utilizara las curvas de decaimiento que se observan en la figura 4.31 y se ajustaron a una exponencial de la forma de la ecuación 15.

Temperatura (°C)	Tiempo de vida (us)
72	259.99
67	272.35
58	285.008
51	290.907
45	295.453
41	302.239

Tabla 4. 3 Datos medidos de temperatura y tiempo de vida de fluorescencia para la longitud de onda 655 nm.

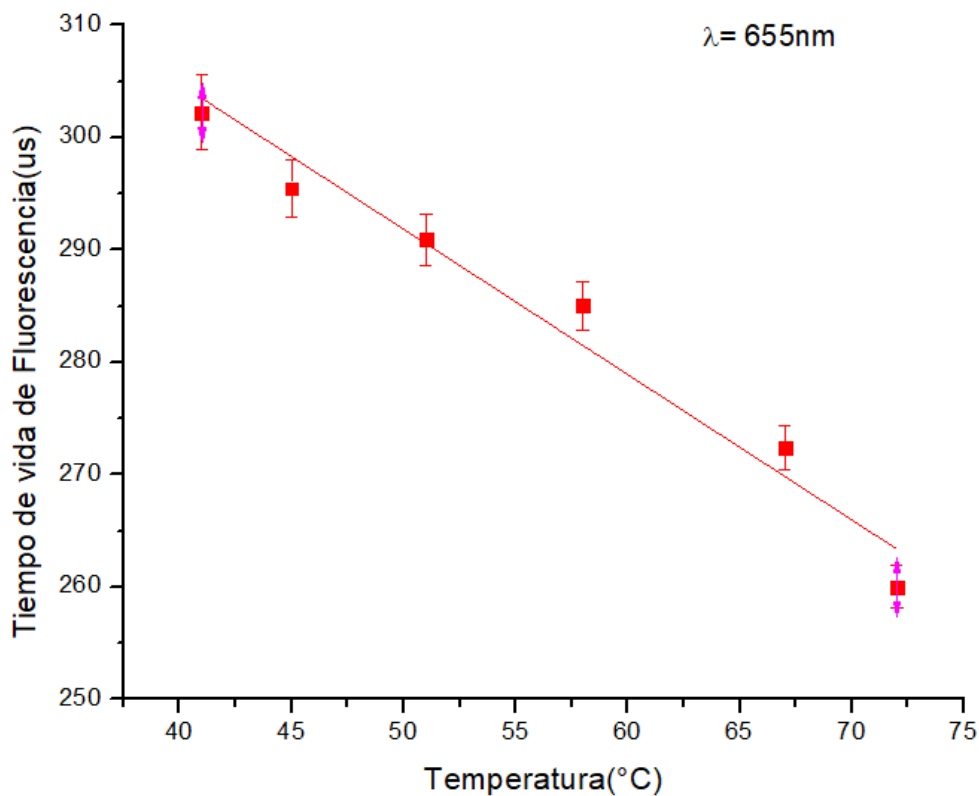


Figura 4. 32 Dependencia del tiempo de vida media de fluorescencia con la temperatura para la banda de emisión de  ${}^4F_{92} \rightarrow {}^4I_{152}$  centrada en 655 nm.

Observamos en las dos graficas (4.30 y 4.32) de dependencia del tiempo de vida de fluorescencia con la temperatura que para las longitudes de onda de 543nm (verde) y 655 nm (rojo) están en el orden de los  $\mu\text{s}$ . Así mismo se registraron los tiempos de vida media de las emisiones observadas, variando la temperatura de la muestra en el rango de 40 C y 80 C. Las medidas registradas en este rango de temperatura cambian manteniéndose el orden de magnitud.

### 4.3.3 Longitud de onda de emisión en 1550nm

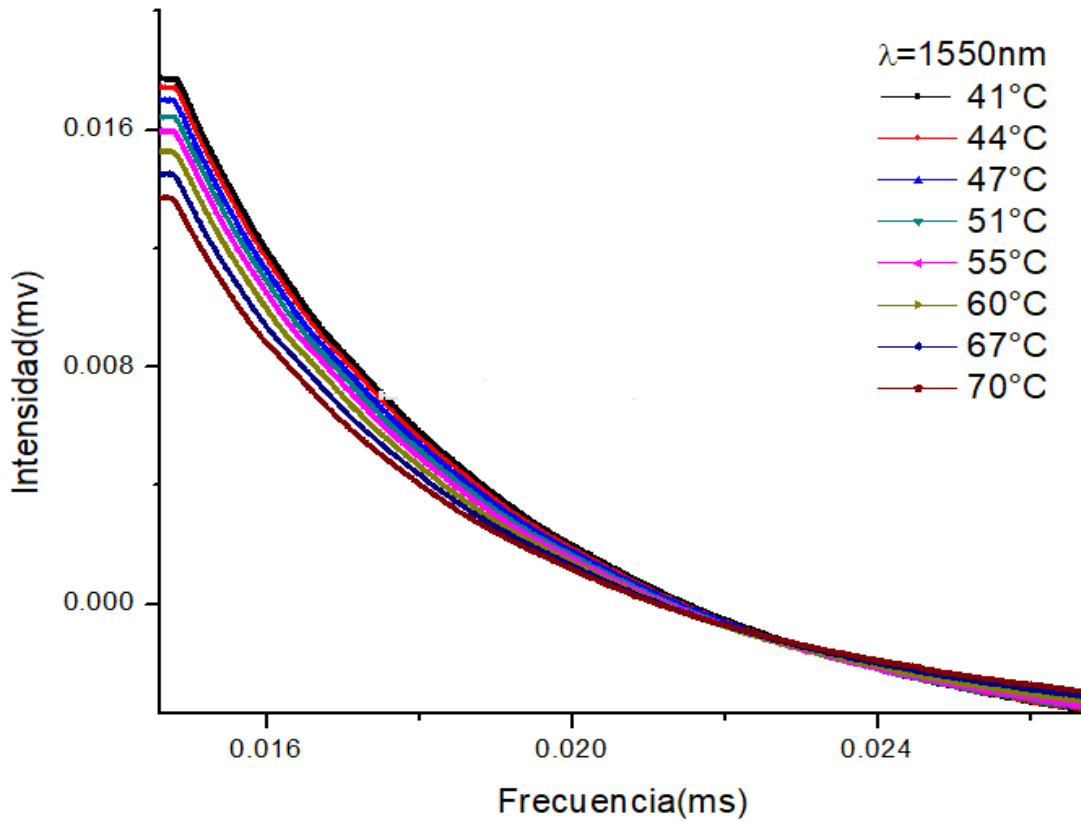


Figura 4. 33 Muestra el comportamiento de la señal de emisión en 1550nm al aumentar temperatura.

Para establecer la dependencia que existe entre tiempo de vida media de estados excitados y la temperatura se usaron las curvas de decaimiento que se observan en la figura 4.33 y se ajustaron a una exponencial de la forma de la ecuación 15.

Temperatura (°C)	Tiempo de vida (ms)
70	4.082
67	4.122
60	4.164
55	4.204
51	4.24
47	4.267
44	4.294
41	4.308

Tabla 4. 4 Datos medidos de temperatura y tiempo de vida de fluorescencia para la longitud de onda 1550 nm.

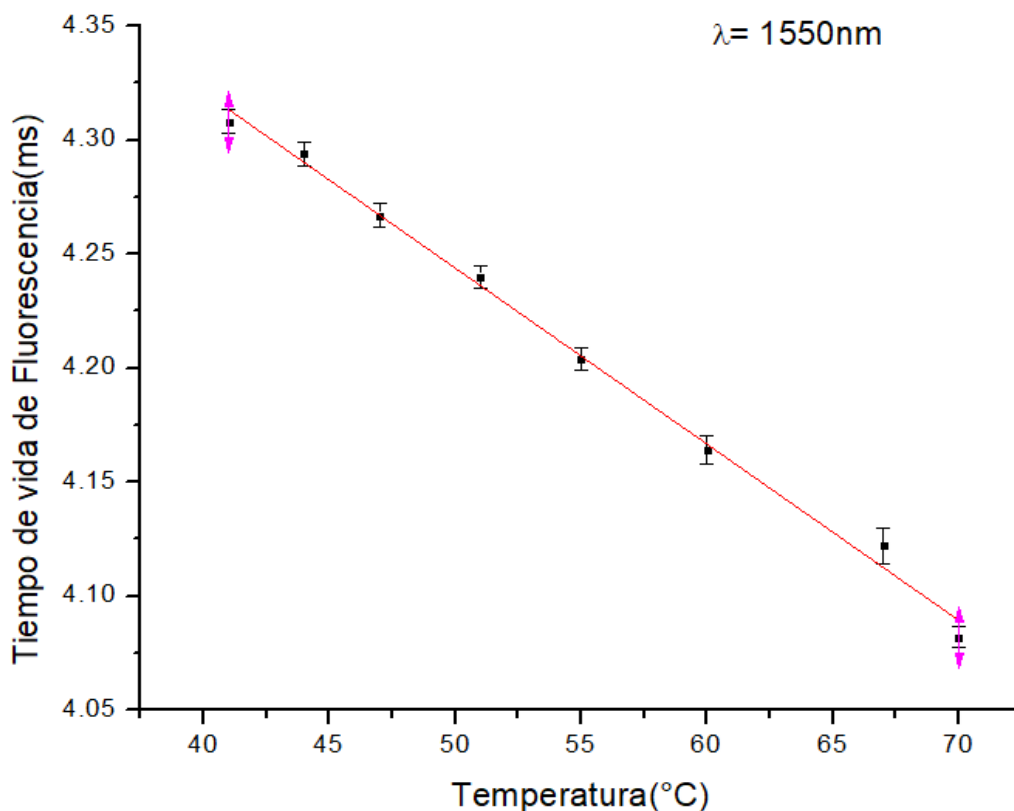


Figura 4. 34 Dependencia del tiempo de vida media de fluorescencia con la temperatura para la banda de emisión  ${}^4I_{132} \rightarrow {}^4I_{152}$  centradas en 1550nm.

Las vidas medias registradas para la longitud de onda de 1550 nm (infrarrojo) están en el orden de los ms. También como las anteriores mediciones se hizo entre el rango de 40°C y 80°C. Las medidas registradas están en el mismo orden de magnitud. Los valores del tiempo de vida media medidos en función de la temperatura para estas tres longitudes de onda de 543nm, 655nm y 1550nm muestran en las figuras 4.30, 4.32 y 4.34 respectivamente un comportamiento lineal en todos los casos. Para la emisión a 543 nm se observa que cuando la temperatura aumenta en un 80 %, el tiempo de vida media decae en un 12%. Para la emisión a 655 nm se observa que cuando la temperatura aumenta en un 70%, el tiempo de vida media decae en un 13% mientras que para la emisión a 1550 nm, cuando la temperatura aumenta en un 75%, el tiempo de vida media decae en un 5%. Es importante hacer notar que aun para variaciones de temperatura relativamente pequeñas se observan cambios significativos en los tiempos de vida media de las emisiones registradas por lo que estas curvas sirven como curvas de calibración si se desea conocer la temperatura a partir del tiempo de vida media de emisión. Los coeficientes de determinación lineal de los ajustes para las emisiones de 543, 655 y 1550 nm fueron de 0.9884, 0.9532 y 0.9947 respectivamente.

## CONCLUSIONES.

- Se logró sintetizar con éxito nanopartículas de  $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$  por el método solvotermal.
- Se obtuvo la máxima luminiscencia por upconversion excitando con un láser de 980nm a 0.3Watt, para las muestras sometidas a un tratamiento térmico de 500 °C por 5 horas.
- Se identificó las bandas de absorción del ion Er, las más intensas centradas en 377nm, 490nm, 520nm,540nm,655nm y 800nm.
- Se caracterizó las muestras sin tratamiento térmico de  $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$  por DRX donde se encontró la fase alfa con una estructura cristalina cubica.
- Se caracterizó las muestras con tratamiento térmico de 500°C por 5 horas de  $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$  por DRX donde se encontró la fase alfa y fase beta, pero con mayor abundancia de la fase beta, estructura cristalina Hexagonal.
- Mediante las imágenes SEM se determinó que el tamaño para las nanopartículas sin tratamiento térmico, es en promedio de 35 nm y para las nanopartículas con tratamiento térmico de 500°C por 5 horas se obtuvo un tamaño promedio de 70 nm, el tamaño no es uniforme y están aglomeradas. Dentro de las aglomeraciones se observa nanocristales de forma cubica con un tamaño promedio de 90nm.
- A partir de los espectros de emisión a 543nm, 655nm y 1550nm de estas nanopartículas se ha medido el tiempo de vida de fluorescencia para estas emisiones. Los resultados obtenidos para temperaturas entre 40°C y 80° C muestran una dependencia lineal entre el tiempo de vida de fluorescencia y la temperatura.
- Los resultados obtenidos son prometedores y se concluye que estas nano partículas se pueden en el futuro usar como sensor de temperatura.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Zengliang Shil, Yue Duan, Xingjun Zhu, Qiwei Wang, DongDong Li, Ke Hu, Wei Feng, Fuyou Li and Chunxiang Xu, *Nanotechnology*, Vol. 29, 9, **2018**.
2. D.T. Klier and M.U. Kunke, *Journal of Materials Chemistry C*, 3(42), **2015**.
3. Yanqiu Zhanga, Sai Xua, Xiangping Li, Jinsu Zhang, Jiashi Sun, Haiping Xia, Ruinian Hua, Baojiu Chen, *Materials Research Bulletin*, 114, 148-155, **2019**.
4. Rubén Puga, Elius Palacios, Marielena Velasco, José Manuel Hernández, Héctor Loro, *REVCUNI-17(1)*, **2014**.
5. Leipeng Li, Feng Qin, Yuan Zhou, Yangdong Zheng, Hua Zhao and Zhiguo Zhang, *Current Applied Physics*, vol (49) 18, **2019**.
6. L. Wortman, S. Suyari, T. Ube, M. Kamimura, K. Soga, *Journal of Luminescence*, vol. 198, 236-242, **2018**.
7. Stefan Schietinger, Thomas Aichele, Hai- Qiao Wang, Thomas Nann, Oliver Benson, *Nano Letters*, 10(1), **2010**.
8. P. Haro Gonzales, B. del Rosal, L. Maestro, J. A. Copobianco, K. Dholakia, J. Garcia Sole and D. Jaque, *Nanoscale*, 5(24), **2013**.
9. Diana Vasquez Mazzotti, Walter Acosta Quiroz, Ruben Puga, Luis Alvarado, Carmen Eyzaguirre, Jose Manuel Hernandez, Hector Loro, *REVCUNI*, 19(1), **2016**.
10. Mikhail Y. Berezin and Samuel Achilefu, *Chem. Rev.*, 110(5), **2010**.
11. S.W. Harun, M. Yasin, A Hamzah, H. Arof, H. Ahmad, *Journal Of Optoelectronics and Adavanced Materials*. **2011**.
12. Frank Antony Huaman, Hector Loro, *Espectroscopia Resuelta en el tiempo para el estudio de tierras raras en función de la temperatura*, Universidad Nacional de Ingeniería, **2017**.



13. Fan Zhang, Photon Upconversion Nanomaterials, University Shanghai China, Editorial Springer, **2015**.
14. J. Garcia Sole, L.E. Bausa and D. Jaque. An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid-España, Editorial Wiley and Sons Ltd. **2005**.
15. Crouch, Stanley; Skoog, Douglas A. *Principles of instrumental analysis*. Australia: Thomson Brooks/Cole. ISBN 978-0-495-01201-6. **2007**.
16. Mackenzie, L. E., Goode, J. A., Vakurov, A., Nampi, P. P., Saha, S., Jose, G., & Millner, P. A. *Scientific Reports*, 8(1). **2018**.
17. Wang, F. *Nature* **463**, 1061–1065. **2010**
18. Jing Zhou, Qian Liu, Wei Feng, Yun Sun, and Fuyou Li, *Chem. Rev.*, 115, 395 – 465, **2015**.
19. Diamandis, E. P. Immunoassays with time-resolved fluorescence spectroscopy: Principles and applications. *Clinical Biochemistry*, 21(3), **1988**.
20. Min Wook Pin, Eun Jin Park, Suji Choi, Young Kim, Chang Hoon Jean, Toi Hwan Hi, Young Hean Kim, *Scientific Reports* Vol. 219, **2018**.
21. W. Demtroder, *Laser spectroscopy*, 3rd Ed. Springer, **2003**.
22. B. Whualkuer Lozano, D. Araujo Cid B., Ledemi Yannick, Messeddiq Jounes, *Journal of Applied Physics*, 113(8), **2013**.
23. Ruisen Zhou and Xia Li, *Optical Materials Express*, vol. 6, pp. 1313-1320, **2016**.
24. Bloembergen, N. *Phys. Rev. Lett.*, 2(3), **1959**.
25. Parthiban Ramasamy, Palanisamy Manivasakan, Jinkwon Kim, *RSC Advances*, 4(66), **2014**.
26. Crouch, Stanley; Skoog, Douglas A, *Principles of instrumental analysis*. Australia, Thomson Brooks Cole, **2007**.

27. Yajuan Sun, Yue Chen, Lijin Tian, Yi Yu, Xianggui Kong, Junwei Zhao and Hong Zhang, *Nanotechnology*, vol (18) 275609, **2007**.
28. Heng Qin, Danyang Wu, Juna Sathian, Xiangyu Xie, Mary Ryan y Fang Xie, *Scientific Reports*, vol. 8(1), **2018**.
29. Hao Xin Mai, Ya Wen Zhang, Ling Dong Sun y Chun-Hua Yan, *J. Phys. Chem. C*, 111, 13721-13729, **2007**.
30. Jiao Chen y Julia Xiaojun Zhao, *Sensors*, vol. (12), 2414-2435, **2012**.
31. Guangshun Yi, Huachang Lu, Shuying Zhao, Yue Ge, Wenjun Yang, Depu Chen y Liang-Hong Guo, *Nano Letters*, vol.4(11) 2191-2196, **2004**.
32. Luis Jarol Acosta, Héctor Loro, Karla Santacruz, *Nanopartículas Fluorescentes de LaF3: Er, Yb sintetizadas por el método wet chemistry y su caracterización usando espectroscopia óptica, drx y microscopía electrónica*, Tesis de maestría, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima **2018**.
33. Willy Cruz Borda, Maria Esther Quintana, *Celdas Solares sensibilizadas con colorante utilizando fotoelectrodos de TiO2/ZrO2*, Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima **2016**.
34. Qiang Wang, Mei Chee Tan, Rui Zhuo, G. A. Kumar, y Richard E. Riman, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* Vol. 10, 1685–1692, **2010**.
35. *Absorption / Transmission / Reflection Spectroscopy*, ANDOR an Oxford instruments Company, **2018**
36. Adrian Eugen Cioabla, *Spectrophotometry principle and applications*, recuperado de [www.envirobanat.ro](http://www.envirobanat.ro), **2013**
37. *Química II, Fundamentos de espectrofotometría*, recuperado de [www.u-cursos.cl](http://www.u-cursos.cl), **2010**.
38. Theophanides Theophile y Zahra Monsef, *Reflectance IR spectroscopy- Materials science*, Croatia, editorial INTECH, **2012**.

- 39.** María Teresa Martínez, Claudia Moctezuma y Pablo Stock, Métodos físico químicos en biotecnología en Espectrofluorimetría, Universidad Autónoma de México, Mexico D.F. **2006.**
- 40.** Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), ICP-SEM, recuperado de [www.icp-sem.org](http://www.icp-sem.org) **2015.**
- 41.** Servicios técnicos de Investigación, Microscopia electrónica de barrido y transmisión, recuperado de [www.sem-sesion-12noviembre.sp](http://www.sem-sesion-12noviembre.sp) **2012.**
- 42.** Introduction to time-resolved spectroscopy With applications in biophysics and physical chemistry, recuperado de [web.vu.lt/ff/m.vengris/images/TR\\_spectroscopy02.pdf](http://web.vu.lt/ff/m.vengris/images/TR_spectroscopy02.pdf) **2017.**