

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

“SÍNTESIS POR EL MÉTODO SOLVOTERMAL Y CARACTERIZACIÓN POR  
DRX DE NANOPARTÍCULAS DE  $\text{NaYF}_4: \text{Er}, \text{Yb}, \text{Nd}$  PARA IMÁGENES POR  
UPCONVERSION ACTIVADAS CON 980 nm Y 808 nm”

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN FÍSICA

ELABORADA POR:

WALTER PATRICK ACOSTA QUIROZ

ASESOR:

DR. HÉCTOR RAÚL LORO RAMÍREZ

LIMA – PERÚ

2019

## DEDICATORIA

Se dedica el presente trabajo a las personas que han contribuido con el desarrollo de este, tanto familiares, amigos y colegas.

- ✓ A mi asesor Dr. Héctor Loro por la oportunidad brindada.
- ✓ A Rubén Puga por su valioso apoyo y orientación en el tema de tesis.
- ✓ A Lituania por su valioso apoyo en mi visita a la UNAM.
- ✓ Al profesor Hernández por su apoyo para la realización de las mediciones en la UNAM y CINVESTAV.
- ✓ A mis padres Esperanza y Walter por su esfuerzo y cariño en mi educación universitaria.
- ✓ A mi hijo Leonell, por ser mi motivación constante para mi desarrollo personal y profesional.
- ✓ A mi hermano Daniel, por su cariño y apoyo clave para mi ingreso a la universidad.
- ✓ A mis hermanas: Mirella, Liliana y Lisset por su cariño, cuidados y paciencia.
- ✓ A mis amigos: William Hipólito, por su franca y duradera amistad, por su padrino de vida, y Alí García por su inmejorable amistad.
- ✓ A Melissa S. por su valiosa orientación, soporte y perseverancia.
- ✓ A Raíza, por su enorme paciencia, comprensión y dedicación.
- ✓ A Dios por todo lo otorgado.

# ÍNDICE

---

INTRODUCCIÓN	Pág.10
CAPÍTULO 1	
1. ASPECTOS TEÓRICOS	
1.1. Antecedentes relacionados con el tema	Pág.12
1.1.1. Los biomarcadores para fluorescencia por <i>upconversion</i>	Pág.12
1.1.2. Los lantanoides	Pág.13
1.1.3. Transiciones ópticas en iones trivalentes.	Pág.18
1.1.4. Las tierras raras: Erblio (Er), Iterbio (Yb), Itrio (Y) y Neodimio (Nd)	
1.1.4.1. El Erblio (Er).	Pág.22
1.1.4.2. El Iterbio (Yb).	Pág.24
1.1.4.3. El Itrio (Y).	Pág.27
1.1.4.4. El Neodimio (Nd).	Pág.27
1.1.5. Configuración electrónica de los lantanoides.	Pág.28
1.1.6. La contracción de los lantanoides.	Pág.29
1.1.7. Transiciones entre estados electrónicos.	Pág.30
1.1.7.1. Transición dipolar eléctrica.	Pág.30
1.1.8. Fluorescencia de emisión por <i>upconversion</i>	Pág.32
1.1.8.1. <i>Upconversion</i>	Pág.32
1.1.8.2. <i>Upconversion</i> inducido en nanocristales	Pág.34
1.1.8.2.1. <i>Upconversion</i> en nanomateriales dopados con lantanoides.	
1.1.8.2.2. Efecto de excitación en el proceso de <i>upconversion</i>	
1.2. La matriz NaYF <sub>4</sub>	Pág.39
1.2.1. Transiciones en Erblio en la matriz NaYF <sub>4</sub>	Pág.41
1.2.2. Sensibilización cooperativa	Pág.42
	Pág.3

1.2.3. <i>Upconversion</i> en el NaYF <sub>4</sub>	Pág.43
1.3. Síntesis del NaYF <sub>4</sub> por el método solvotermal	Pág.46
1.4. Eficiencia absoluta del <i>upconversion</i>	Pág.48
1.5. Espectros de emisión	Pág.49
1.6. Espectros de absorción.	Pág.50
1.7. Difracción de Rayos X.	Pág.51
1.7.1. Determinación del tamaño de partícula mediante la ecuación de Scherrer.	
1.8. Alcance de la investigación	Pág.52
1.9. Objetivos	Pág.52
1.9.1. Objetivo general.	Pág.52
1.9.2. Objetivos específicos.	Pág.52
1.10. Formulación del problema y limitaciones del estudio.	Pág.53
1.10.1. El problema.	Pág.53
1.10.2. Limitaciones de estudio.	Pág.53

## CAPÍTULO 2

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	Pág.54
2.1. Síntesis del NaYF <sub>4</sub> por el método solvotermal	Pág.54
2.1.1. Instrumentación complementaria para la síntesis del NaYF <sub>4</sub>	Pág.55
2.1.2. Compuestos químicos utilizados para la síntesis	Pág.57
2.1.3. Procedimiento para la síntesis del NaYF <sub>4</sub>	Pág.61
2.1.4. Muestras de las síntesis	Pág.70
2.2. Instrumentación óptica para fluorescencia por <i>upconversion</i>	Pág.73
2.2.1. Instrumentación óptica	Pág.75
2.2.2. Equipos usados para la espectroscopia de absorción.	Pág.80
2.2.3. Equipos usados para la espectroscopia de emisión (980/808 nm)	Pág.81

## CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS	Pág.87
---------------	--------

3.1. Difractograma de Rayos X	Pág.87
3.2. <i>Upconversion</i>	Pág.91
3.2.1. Estimulación con 808 nm/ 980 nm	Pág.92
3.3. Espectros de emisión	Pág.94
3.3.1. Espectro de emisión en el Lab. de la Facultad de Ciencias – UNI	Pág.93
3.3.2. Identificación de Nd en el espectro de emisión	Pág.95
3.3.3. Espectro de emisión en el CINVESTAV – México	Pág.96
3.3.4. Espectros de absorción UNAM – México	Pág.98
3.3.5. Espectros de emisión. Resultados	Pág.100
CAPÍTULO 4	
4. CONCLUSIONES	Pág.103
4.1. Conclusiones	
REFERENCIAS	Pág.104

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura 1. Marcador biológico.	Pág.12
Figura 2. Rango de la 1° y 2° ventana biológica.	Pág.13
Figura 3. Separación de los lantanos.	Pág.15
Figura 4. Tabla periódica de los elementos químicos.	Pág.17
Figura 5 Diagrama de Dieke.	Pág.19
Figura 6. Función de onda radial de los electrones $4f^3$ del $Nd^{III}$ .	Pág.20
Figura 7. Diagrama de energía de iones lantanoides $4f^n$ .	Pág.22
Figura 8. Procesos radiativos.	Pág.31
Figura 9. Espectro del UV hasta IR.	Pág.32
Figura 10. <i>Upconversion</i> .	Pág.33
Figura 11. Diagrama de diversos procesos de <i>upconversion</i> .	Pág.34
Figura 12. Espectro de luminiscencia por <i>upconversion</i> del $NaYF_4:Yb/Er$	Pág.35
Figura 13 Trayectoria de transferencia de energía desde el $Nd^{3+}$ al $Yb^{3+}$	Pág.37
Figura 14. Espectro de emisión de <i>upconversion</i> de la matriz $NaGdF_4: Yb^{3+}, Er^{3+}$	Pág.39
Figura 15. Estructura de $NaYF_4$ y celda unitaria.	Pág.40
Figura 16. Transiciones de <i>upconversion</i> de $NaYF_4: Er, Yb$ .	Pág.41
Figura 17. Espectro típico de emisión de <i>upconversion</i> $NaYF_4:Yb:Er$ .	Pág.42
Figura 18 Proceso de <i>upconversion</i> del sistema tri dopado $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ excitado con 800 nm.	Pág.45
Figura 19 Emisión con 800 nm y 980 nm.	Pág.45
Figura 20 Niveles de energía en el proceso de <i>upconversion</i> entre $Er^{3+}$ y el $Yb^{3+}$	Pág.46
Figura 21. Espectro de emisión típico.	Pág.50
Figura 22. Espectro de absorción típico.	Pág.50
Figura 23. Difracción de rayos X típica del $NaYbF_4:Er$ .	Pág.51

Figura 24. Autoclave de 85 cm <sup>3</sup> .	Pág.54
Figura 25. Horno.	Pág.55
Figura 26. Balanza de laboratorio.	Pág.55
Figura 27. Mezclador.	Pág.56
Figura 28. Secador.	Pág.56
Figura 29. Centrifugadora.	Pág.57
Figura 30. Utensilios.	Pág.57
Figura 31. Flujo del proceso de síntesis.	Pág.62
Figura 32. Vaciado de mezcla a recipiente de teflón.	Pág.64
Figura 33. Colocación de la autoclave en el horno para el tratamiento térmico.	Pág.64
Figura 34. Horno a la temperatura de ensayo.	Pág.65
Figura 35. Centrifugado.	Pág.66
Figura 36. Precipitado.	Pág.67
Figura 37. Precipitado.	Pág.67
Figura 38. Producto final.	Pág.68
Figura 39. Pesado.	Pág.69
Figura 40. Preparación del producto en pastilla.	Pág.69
Figura 41. Muestra en pastilla.	Pág.70
Figura 42. Arreglo óptico.	Pág.74
Figura 43. Láser de 980 nm.	Pág.75
Figura 44. Fuente de voltaje DC variable.	Pág.75
Figura 45. Espectrómetro.	Pág.76
Figura 46. Colocación de la muestra en el arreglo óptico.	Pág.77
Figura 47. Curva característica del filtro de 800 nm pasa bajo.	Pág.78
Figura 48. Hoja técnica del filtro basa bajo 800 nm.	Pág.78
Figura 49. Curva característica del filtro de 410 nm.	Pág.79
Figura 50. Especificaciones técnicas del filtro de 410 nm.	Pág.79

Figura 51. Espectrómetro Cary y su esquema de funcionamiento.	Pág.80
Figura 52. Colocación de la pastilla en el sensor del espectrómetro Cary 5000.	Pág.81
Figura 53 Espectrofluorímetro del CINVESTAV.	Pág.82
Figura 54. Colocación de la pastilla en la portamuestra del FluoroMax-P.	Pág.83
Figura 55. Portamuestra instalado al interior del Fluoromax-P.	Pág.83
Figura 56. Láser de excitación del Fluoromax-P.	Pág.84
Figura 57. Interfaz del software del Fluorímetro.	Pág.84
Figura 58. Monocromador.	Pág.85
Figura 59. Controlador de longitud de onda.	Pág.85
Figura 60. Arreglo óptico para el espectro de emisión estimulado con 808 nm.	Pág.86
Figura 61. Resultado de DRX antes del tratamiento térmico.	Pág.88
Figura 62. Resultado de DRX después del tratamiento térmico.	Pág.89
Figura 63. Ancho de pico principal, síntesis sin tratamiento.	Pág.90
Figura 64. Ancho de pico principal, con tratamiento térmico.	Pág.90
Figura 65. Fluorescencia por <i>upconversion</i> .	Pág.92
Figura 66. Arreglo experimental (980 nm).	Pág.94
Figura 67. Emisión versus Potencia incidente.	Pág.95
Figura 68. Resultado de espectro de emisión (con tratamiento térmico).	Pág.97
Figura 69. Resultado de espectro de emisión (con tratamiento, réplica).	Pág.97
Figura 70. Resultado de espectro de emisión (antes del tratamiento, réplica).	Pág.98
Figura 71. Espectro de absorbancia.	Pág.99
Figura 72. Espectro de absorbancia logrado.	Pág.99
Figura 73. Espectro de emisión logrado.	Pág.101

## ÍNDICE DE TABLAS

---

Tabla 1. Abundancia de los lantanoides en la corteza terrestre.	Pág.16
Tabla 2. Propiedades de la estructura electrónica de $\text{Ln}^{3+}$ .	Pág.21
Tabla 3. Niveles de energía, la energía de ionización, en el estado de valencia $\text{Er}^{3+}$	Pág.24
Tabla 4. Niveles de energía, la energía de ionización, en el estado de valencia $\text{Yb}^{3+}$ .	Pág.26
Tabla 5. Niveles de energía, la energía de ionización, en el estado de valencia $\text{Nd}^{3+}$ .	Pág.28
Tabla 6. Configuración de los electrones de valencia de los lantánidos.	Pág.29
Tabla 7. Mejores emisiones con los dopantes $\text{Nd}^{3+}$ y $\text{Er}^{3+}$ .	Pág.43
Tabla 8. Matrices típicas de hospedadores dopados .	Pág.44
Tabla 9. Métodos de síntesis	Pág.48
Tabla 10. La eficiencia del <i>upconversion</i>	Pág.49
Tabla 11. Composición del Cloruro de Neodimio	Pág.58
Tabla 12. Composición del Cloruro de Erblio hexahidratado	Pág.58
Tabla 13. Composición del Cloruro de Yterbio hexahidratado	Pág.59
Tabla 14. Composición del $\text{NaYF}_4$	Pág.59
Tabla 15. Composición del Cloruro de Sodio	Pág.60
Tabla 16. Composición del Cloruro de Itrio hidratado	Pág.60
Tabla 17. Panel fotográfico de los insumos químicos utilizados	Pág.61
Tabla 18. Pesos de los productos utilizados	Pág.71
Tabla 19. Especificación técnica del FluorMax-P	Pág.82

## INTRODUCCIÓN

---

En la actualidad se necesitan emisiones de radiación para uso en imágenes biológicas que no sean contaminantes y suficientemente intensas para obtener información de tejidos biológicos. Dentro de lo reportado en la literatura actual para este fin, un mecanismo común que produce dichas imágenes es la fluorescencia, y en particular una alternativa en desarrollo es la fluorescencia mediante el proceso de *upconversion*, siendo la matriz o red cristalina  $\text{NaYF}_4$  dopada con iones de tierras raras, una de las más eficaces para la fluorescencia en el espectro visible debido a su casi nula pérdida de energía por fonones en este rango de energías.

La red cristalina  $\text{NaYF}_4$  o comúnmente llamada fluorita, dopada con tierras raras, se estudia ampliamente para numerosas aplicaciones ópticas, tales como en celdas solares, amplificación óptica, biomarcadores, y recientemente para la terapia fotodinámica del cáncer. [1]

Existen una variedad de dopantes utilizados para generar emisiones de radiación por *upconversion*. En particular, para el presente trabajo se utiliza como dopantes el Erblio (Er), Iterbio (Yb) y Neodimio (Nd); donde las emisiones en el rango visible provienen del dopante Er como resultado de las transiciones atómicas por *upconversion* entre niveles que inicialmente han sido excitados con radiación incidente en el infrarrojo con una longitud de onda de 980 nm en el dopante Yb, siendo dicha radiación incidente poco penetrante en los tejidos biológicos y por lo tanto poco eficiente en la generación de fluorescencia. Asimismo, en la actualidad se buscan materiales multifuncionales con los cuales no solo se puedan obtener imágenes, sino que entre otras cosas, sirvan a la vez como sensores de temperatura o como elementos que generen calor, como es el caso del Nd en otras matrices, para aplicaciones en fototerapia.

Se ha reportado en la literatura que la eficiencia de fluorescencia por *upconversion* como biomarcador se puede mejorar con un tercer dopante como la tierra rara Neodimio (Nd); reemplazando por lo tanto, la radiación incidente en el infrarrojo de 980 nm por la radiación incidente en el infrarrojo de 808 nm, radiación que resulta penetrante en los tejidos biológicos.

En el capítulo 1, se aborda los antecedentes del tema a tratar, desde las aplicaciones actuales, como los biomarcadores y la ciencia del arte de los procesos de fluorescencia por *upconversion*, en particular en el cristal NaYF<sub>4</sub>. También se abordará los objetivos, alcance y limitaciones del presente estudio.

En el capítulo 2, se describe las técnicas experimentales para realizar la síntesis del NaYF<sub>4</sub> tridopada con tierras raras, el equipamiento utilizado y los arreglos experimentales realizados para la obtención de los resultados necesarios para la contrastación con las hipótesis planteadas.

En el capítulo 3, se presentan los resultados logrados, tanto en las instalaciones de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, como en los laboratorios de la Universidad Autónoma de México y en el Instituto Politécnico Nacional de la Ciudad de México CINVESTAV. Finalmente en el capítulo 4 se describen las conclusiones.

## CAPÍTULO 1

---

### 1. ASPECTOS TEÓRICOS

#### 1.1. Antecedentes relacionados con el tema

##### 1.1.1. Los biomarcadores para fluorescencia por *upconversion*

Son compuestos que emiten luz de una determinada longitud de onda bajo excitación óptica, usualmente radiación infrarroja, para visualizar distintos procesos y estructuras a nivel celular (*in vitro*) o en organismos vivos (*in vivo*). En la figura 1 se muestra la emisión de un biomarcador en un ratón de laboratorio.

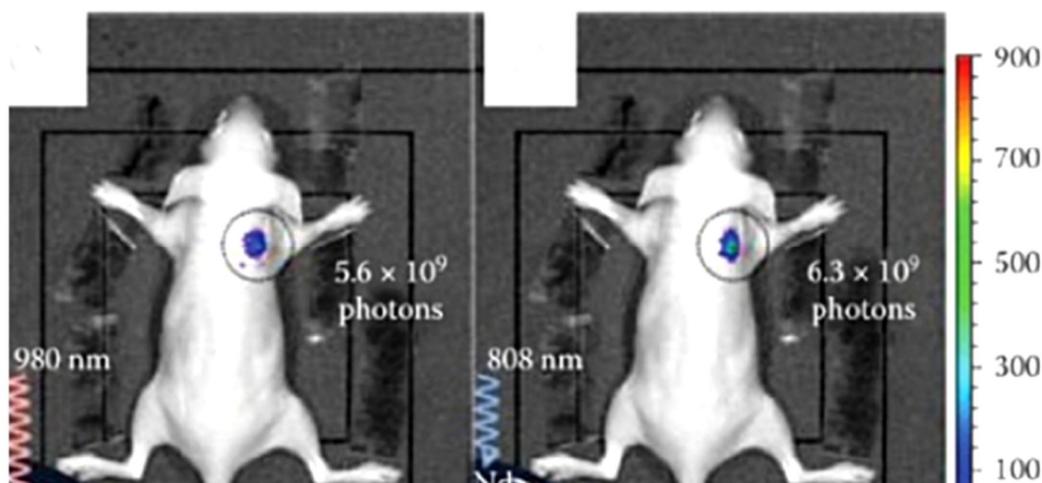


Figura 1. Marcador biológico, [2], [4], [23].

Según [3], los nanomateriales son capaces de convertir los fotones incidentes del espectro infrarrojo a fotones de energía desde el ultravioleta al infrarrojo, permitiendo que la excitación se encuentre en la llamada “ventana biológica”, es decir el rango espectral óptimo donde la absorción de la radiación incidente o emitida es mínima, y despreciable la auto fluorescencia del fondo biológico (fig. 2).

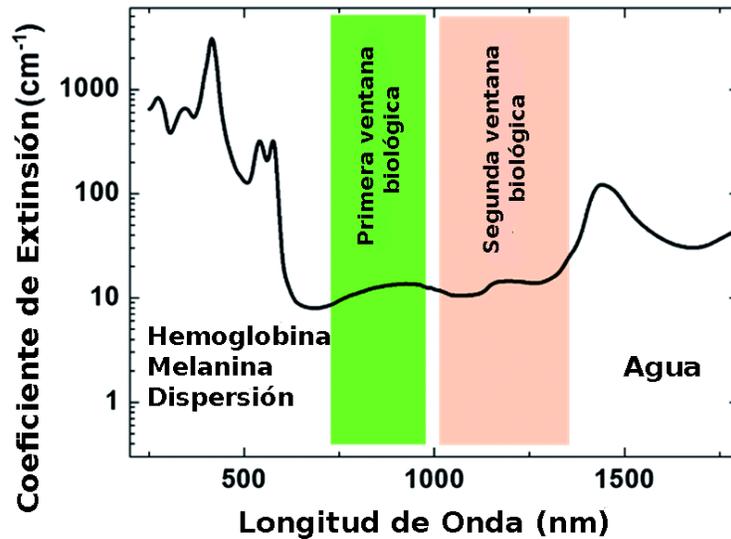


Figura 2. Rango de la 1° y 2° ventana biológica. Los coeficientes de absorción del agua y hemoglobina son mostrados como función de la longitud de onda. [5]

En el artículo de Lijao Tian y colaboradores [6], se reporta el efecto en la eficiencia del proceso de *upconversion* tri dopado con lantanoides para varias concentraciones de dopantes. Lijao Tian concluye que la mayor eficiencia bajo excitación de 808 nm en la fluorita NaYF<sub>4</sub> tri dopada, se obtiene en la proporción molar de 20% Yb, 2% Er, 0,5% Nd.

#### 1.1.2. Los lantanoides.

Los lantanoides [7], [8], que significa 'como el lantano', es un nombre colectivo recomendado por la International *Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC). Los lantanoides, es un grupo de elementos químicos pertenecientes al periodo 6 de la tabla periódica, conocidos también como *tierras raras*<sup>1</sup>, por encontrarse en la naturaleza en forma de óxidos (*tierras*) y, en su momento por ser considerado de escasa abundancia absoluta en la corteza terrestre y de difícil

<sup>1</sup>El término tierras raras es utilizado refiriéndose a los lantanoides incluyendo el Iterbio Y y Estroncio Sc.

separación de los minerales que los contienen (*raras*) [9]. Actualmente, las tierras raras están presentes en láseres, computadoras, semiconductores, televisores a color, y en los últimos años se utilizan como se ha mencionado en el diagnóstico de imágenes en el campo de la medicina nuclear.

Los 15 elementos que lo forman los lantánoides son: el Lantano, el Cerio, el Praseodimio, el Neodimio, el Promecio, el Samario, el Europio, el Gadolinio, el Terbio, el Disprobio, el Holmio, el Erblio, el Tulio, el Iterbio, y el Lutecio. A la fecha de la redacción de la presente tesis, existe un proyecto acerca de la revisión de los elementos que conforman el grupo 3 de la tabla periódica<sup>2</sup>.

Aunque la historia de los lantánoides data desde 1787 con el descubrimiento del primer mineral de tierra rara, se puede resumir su descubrimiento en la separación de otros elementos a partir de los minerales Ytterbite y Cerite, tal como se muestra en la figura 3.

---

<sup>2</sup> [www.iupac.org/project/2015-039-2-200](http://www.iupac.org/project/2015-039-2-200)

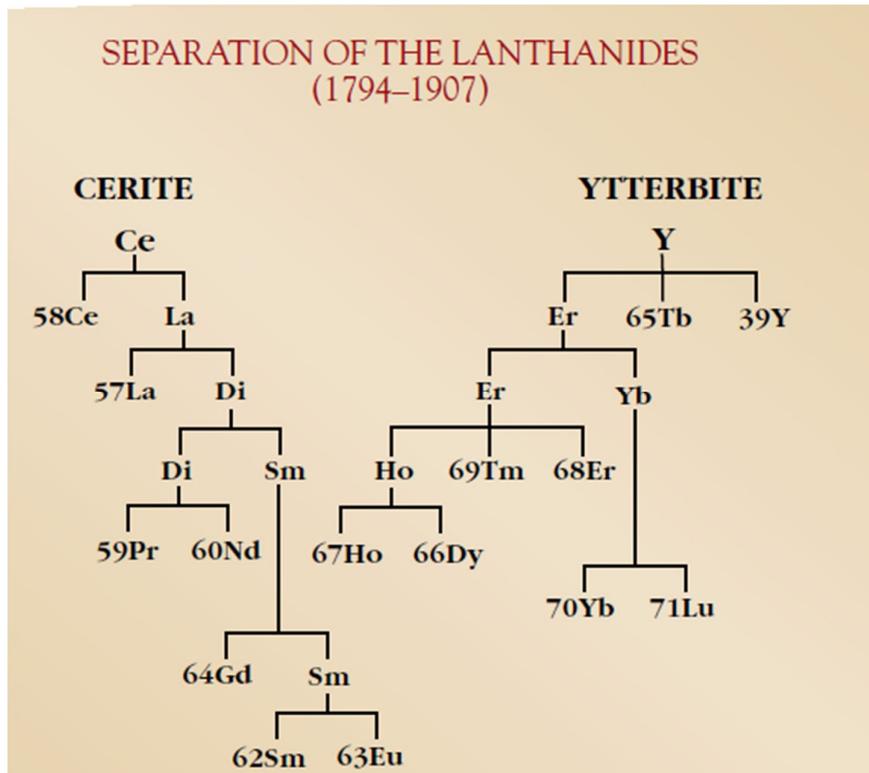


Figura 3. Separación de los lantanos. Desde 1794 a 1907, a partir de los minerales Yterbite y Cerite, en siete y ocho elementos estables respectivamente, [9].

En la tabla 1, se muestra la escasa presencia de los lantanoides en la corteza terrestre, en particular, concentración de 28 ppm para el Neodimio, concentración de 3 ppm para el Iterbio y 2,8 ppm para el Erblio.

Elemento	Abundancia en la corteza	Abundancia relativa de la corteza	Mineral bastanita	Mineral xenotime
Lantano	30 ppm	16,3%	33,20%	1,24%
Cerio	60 ppm	32,7%	49,10%	3,13%
Praseodimio	8,2 ppm	4,5%	4,34%	0,49%
Neodimio	28 ppm	15,2%	12,00%	1,59%
Prometio	0 ppm	0%	0%	0%
Samario	6,0 ppm	3,3%	0,79%	1,14%
Europio	1,2 ppm	0,7%	0,12%	0,01%
Gadolinio	5,4 ppm	2,9%	0,17%	3,47%
Terbio	0,9 ppm	0,5%	0,016%	0,91%
Disprobio	3,0 ppm	1,6%	0,031%	8,32%
Holmio	1,2 ppm	0,7%	0,005%	1,98%
Erbio	2,8 ppm	1,5%	0,0035%	6,43%
Tulio	0,48 ppm	0,3%	0,0008%	1,12%
Iterbio	3,0 ppm	1,6%	0,0006%	6,77%
Lutecio	0,50 ppm	0,3%	0,0001%	0,99%
Itrio	33 ppm	18,0%	0,09%	61,00%
Escandio	22 ppm			

Tabla 1. Abundancia de los lantanoides en la corteza terrestre [15].

Un problema para la tabla de los elementos químicos propuesta por el químico ruso Dmitry Ivanovich Mendeleev<sup>3</sup>, fue el posicionamiento de los elementos de las tierras raras. Estos elementos tienen propiedades y valores de peso atómico similares entre sí, pero no seguían las regularidades de la tabla [7]. El físico danés Niels Henrik David Bohr propuso su estructura orbital electrónica del átomo en 1921, que explicaba el problema de los elementos de tierras raras. Los electrones en las órbitas más externa y penúltima se llaman *electrones de*

<sup>3</sup> Mendeleev encontró que, cuando todos los elementos químicos conocidos a la fecha estaban dispuestos en orden creciente a su peso atómico, la tabla resultante mostraba un patrón recurrente, o periódico de propiedades dentro de grupos de elementos.

*valencia*, ya que generalmente sus acciones explican la valencia del elemento; es decir, electrones capaces de tomar parte en los enlaces entre átomos; pues, el comportamiento químico de un elemento depende de sus electrones de valencia, de modo que, cuando sólo los electrones de la órbita interna están cambiando de un elemento a otro, no hay mucha diferencia en las propiedades químicas entre los elementos. Finalmente, los lantanoides fueron colocados en un área separada debajo de la tabla periódica principal, tal como se muestra en la figura 4.

**IUPAC Periodic Table of the Elements**

Key:  
 atomic number  
 Symbol  
 name  
 conventional atomic weight  
 standard atomic weight

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

For notes and updates to this table, see [www.iupac.org](http://www.iupac.org). This version is dated 28 November 2016. Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

Figura 4. Tabla periódica de los elementos químicos, [7].

La configuración electrónica de los lantanoides usualmente es trivalente. Es decir, toman el estado iónico +3. Su configuración se representa como:  $[Xe]5s^25p^64f^n$ , donde para  $n$  igual a 0, corresponde al Lantano, y para  $n$  igual a 14, corresponde al Lutecio.

El nivel electrónico 4f determina las propiedades ópticas de los lantanoides, debido a que resulta apantallado por los campos de los niveles electrónicos

externos  $5s^2$  y  $5p^6$ , por lo cual los niveles de energía del estado iónico +3 resulta preferentemente independiente de su alrededor, es decir del átomo de la impureza, esto es, una débil interacción entre el centro óptico y la red cristalina.

### 1.1.3. Transiciones ópticas en iones trivalentes.

El físico alemán Gerhard Heinrich Dieke (20 agosto 1901-1965), investigó las características de los niveles de energía 4f, y lo reportó en lo que se conoce como el Diagrama de Dieke. Estos diagramas son útiles porque las energías de los multipletes<sup>4J</sup> varían sólo una pequeña cantidad en diferentes cristales. El diagrama permite la identificación rápida de los niveles de energía en nuevas redes (*host*), y ha sido una herramienta crucial en el diseño de materiales adecuados para fósforos o láseres. [13]

Este diagrama se muestra en la figura 5, [12].

---

<sup>4</sup>En espectroscopia un multiplete es un conjunto de rayas emitidas o absorbidas por un átomo determinado, y que presentan características comunes, por ejemplo la raya amarilla del Na se revela como el doblete 5,890A y 5,896A. Según la mecánica cuántica, la existencia de multipletes de rayas es una consecuencia de la multiplicidad de los niveles energéticos de un átomo cuando se encuentra en un estado caracterizado por valores determinados por los números cuántico principal  $n$  y secundario  $L$ . [22]

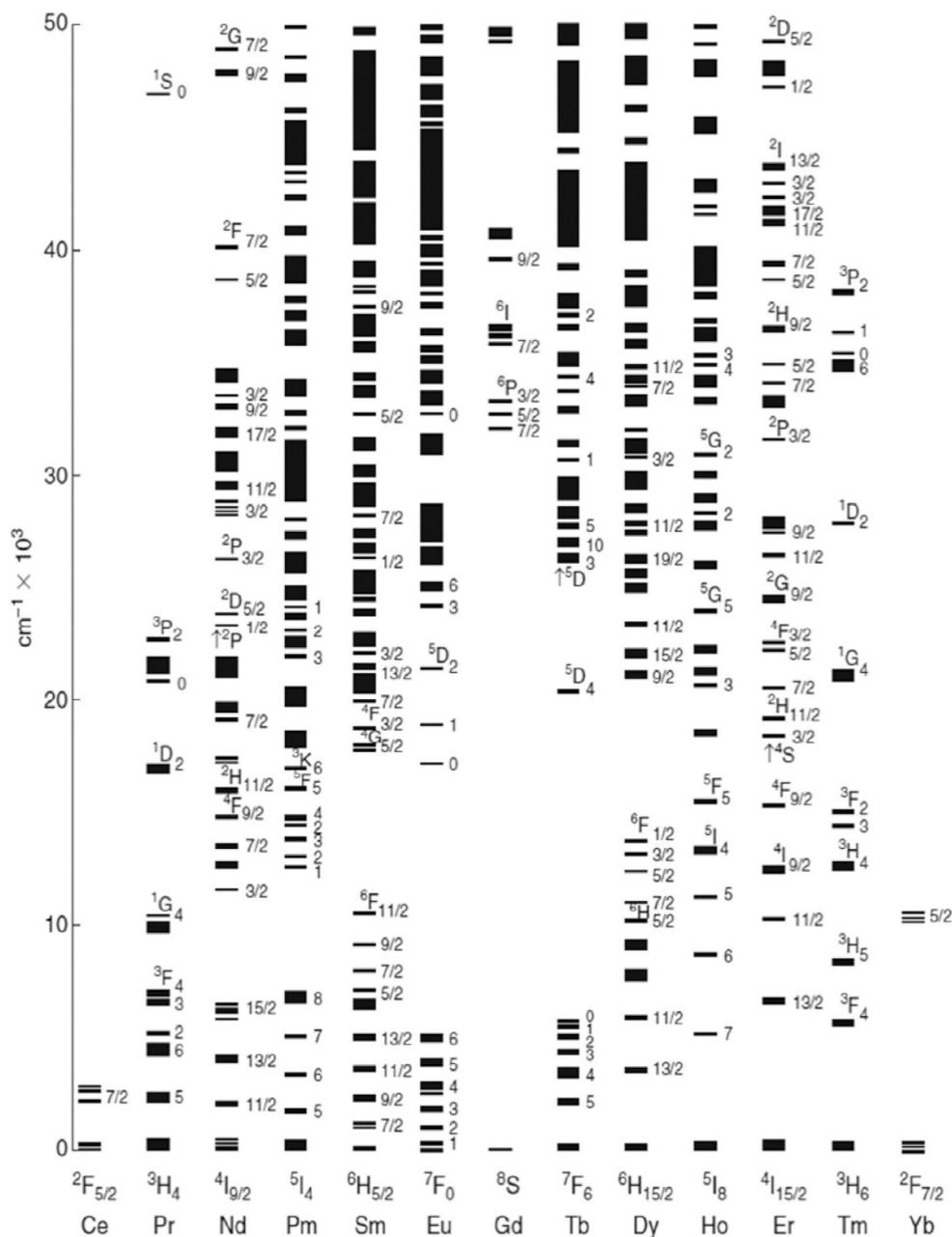


Figura 5. Diagrama de Dieke, [11], [13].

Como se ha indicado anteriormente, la configuración electrónica del estado fundamental del ión lantanoide trivalente es<sup>5</sup> [Xe]4f<sup>m</sup>. Éste estado es energéticamente bien separado de la configuración [Xe]4f<sup>m-1</sup>5d<sup>1</sup> ( $E > 32000 \text{ cm}^{-1}$ ).

<sup>5</sup> [Xe] Kernel del Xenón. En todas las capas de un átomo excepto la última se encuentran los electrones de core (kernel) o electrones inertes [21].

La mayor expansión radial de los subniveles  $5s^25p^6$ , lleva a que los orbitales  $4f$  resulten ser “orbitales internos”. [27]

Cada uno de los  $n$  electrones de la configuración  $4f^n$  está asociado con una de las siete funciones de onda asociadas al orbital  $f$ , y puede tener un spin de  $\pm 1/2$ . Existen un número de posibilidades asociados a los  $n$  electrones dentro de los orbitales  $4f$ , tomando en cuenta el spin; este número corresponde a la multiplicidad<sup>6</sup> o degeneración de la configuración y está dado por la siguiente fórmula combinatoria:

$$\frac{(4l + 2)!}{n!(4l + 2 - n)!} = \frac{14!}{n!(14 - n)!} \text{ para } l = 3$$

En la figura 6, se muestra la función de onda radial de los electrones  $4f^3$  del  $Nd^{3+}$ , [27].

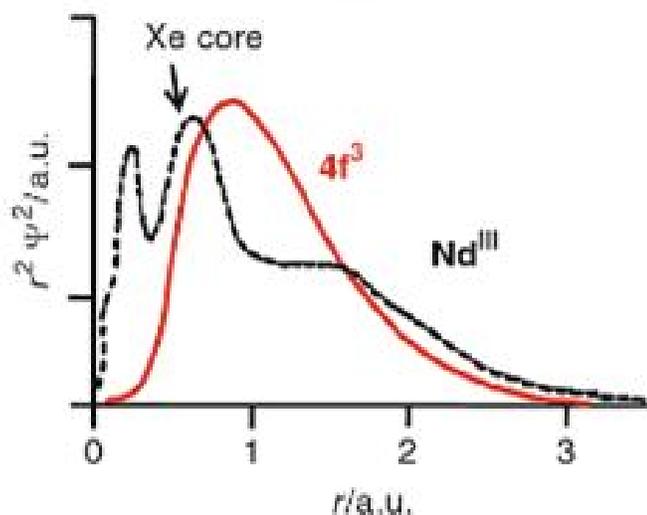


Figura 6. Función de onda radial de los electrones  $4f^3$  del  $Nd^{III}$ . Se compara con la función de onda del core Xe, [27].

<sup>6</sup> La multiplicidad es consecuencia de los diferentes valores que puede adquirir su número cuántico interno  $J$  ( $J = L + S$ ) que traduce el acoplamiento entre sus momentos magnéticos orbitales  $L$  y del spin  $S$ . [22]

En la tabla 2 se muestra las propiedades de la estructura electrónica de los lantanoides en un estado de valencia +3, [10].

Ion	Configuración estado base	Términos LS en $4f^N$	Multipletes J en $4f^N$	Niveles en $4f^N$	Rango de estados $4f^N$	Niveles en $4f^{N-1}5d$
Ce $^{3+}$	[Xe] $4f^1$	1	2	14	$2000 \text{ cm}^{-1}$	10
Pr $^{3+}$	[Xe] $4f^2$	7	13	91	$47000 \text{ cm}^{-1}$	140
Nd $^{3+}$	[Xe] $4f^3$	17	41	364	$68000 \text{ cm}^{-1}$	910
Pm $^{3+}$	[Xe] $4f^4$	47	107	1001	$126000 \text{ cm}^{-1}$	3640
Sm $^{3+}$	[Xe] $4f^5$	73	198	2002	$126000 \text{ cm}^{-1}$	10010
Eu $^{3+}$	[Xe] $4f^6$	119	295	3003	$178000 \text{ cm}^{-1}$	20020
Gd $^{3+}$	[Xe] $4f^7$	119	327	3432	$183000 \text{ cm}^{-1}$	30030
Tb $^{3+}$	[Xe] $4f^8$	119	295	3003	$193000 \text{ cm}^{-1}$	34320
Dy $^{3+}$	[Xe] $4f^9$	73	198	2002	$150000 \text{ cm}^{-1}$	30030
Ho $^{3+}$	[Xe] $4f^{10}$	47	107	1001	$164000 \text{ cm}^{-1}$	20020
Er $^{3+}$	[Xe] $4f^{11}$	17	41	364	$97000 \text{ cm}^{-1}$	10010
Tm $^{3+}$	[Xe] $4f^{12}$	7	13	91	$74000 \text{ cm}^{-1}$	3640
Yb $^{3+}$	[Xe] $4f^{13}$	1	2	14	$10000 \text{ cm}^{-1}$	910
Lu $^{3+}$	[Xe] $4f^{14}$	1	1	1	$0 \text{ cm}^{-1}$	140

Tabla 2. Propiedades de la estructura electrónica de  $\text{Ln}^{3+}$ , [10].

En la figura 7 se muestra el diagrama de energía de Dieke para los iones lantanoides  $4f^n$  donde los principales niveles luminiscentes<sup>7</sup> se muestran en rojo y los estados fundamentales en azul. Las transiciones más luminiscentes para el Er son  $^4S_{3/2}$  y  $^4I_{15/2}$ , [13].

<sup>7</sup> La luminiscencia, es la emisión de luz por una sustancia por cualquier razón que no sea por aumento en su temperatura. En general, los átomos de cualquier sustancia emiten fotones cuando vuelven al estado fundamental después de encontrarse en un estado excitación. Las causas de la excitación son diversas. Si la excitación es un fotón, el proceso se llama fotoluminiscencia. Si la luminiscencia persiste durante un tiempo ( $10^{-8}$ s), después de que elimine la causa excitante, se llama fosforescencia. Si no, se llama fluorescencia Diccionario de Física, Oxford University Press, 1998. Editorial Complutense

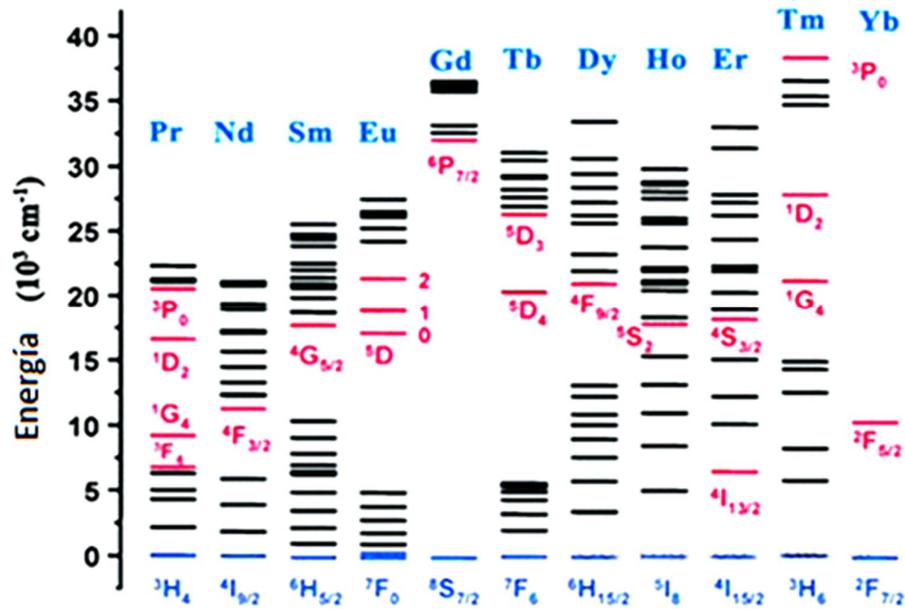


Figura 7. Diagrama de energía de iones lantanoides  $4f^n$ , [13].

#### 1.1.4. Las tierras raras: Erblio (Er), Iterbio (Yb), Itrio (Y) y Neodimio (Nd)

##### 1.1.4.1. El Erblio (Er).

Descubierto por el químico sueco Carl Gustaf Mosander en 1843, y de número atómico 68, posee la siguiente configuración electrónica:

- Estado fundamental:  $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6) 4f^{12} 6s^2$
- $[Xe] 4f^{12} 6s^2$
- Energía de ionización:  $49\,262\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$  o  $6,1078\text{ eV} \pm 0,0006\text{ eV}$

Tiene un radio atómico de 176 pm. Los iones Erblio fluorescen en un color rosa brillante, haciéndolos muy útiles para imágenes y aplicaciones ópticas, [14].

##### Er<sup>3+</sup>

- Estado fundamental:  $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6) 4f^{11}$
- Energía de ionización:  $183\,400\text{ cm}^{-1} \pm 800\text{ cm}^{-1}$  o  $22,74\text{ eV} \pm 0,10\text{ eV}$

En la tabla 3 se muestra los niveles de energía, la energía de ionización, en el estado de valencia  $Er^{3+}$ .

Er III

Configuration	Term	J	Level (cm <sup>-1</sup> )	Leading percentages	
4f <sup>12</sup>	<sup>3</sup> H	6	0.00		
		5	6969.78		
		4	10785.48		
4f <sup>12</sup>	<sup>3</sup> F	4	5081.79		
		3			
		2			
4f <sup>11</sup> ( <sup>4</sup> I <sub>3/2</sub> )5d <sub>3/2</sub>	(1 <sup>3</sup> / <sub>2</sub> , 3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ) <sup>o</sup>	6	16976.09	or	76 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>5</sup> G <sup>o</sup>
		7	17647.76	or	79 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>5</sup> H <sup>o</sup>
		9	18976.74	or	47 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> L <sup>o</sup>
		8	19918.17	or	40 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> I <sup>o</sup>
Configuration	Term	J	Level (cm <sup>-1</sup> )	Leading percentages	
4f <sup>11</sup> ( <sup>4</sup> I <sub>3/2</sub> )6s <sub>1/2</sub>	(1 <sup>5</sup> / <sub>2</sub> , 1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ) <sup>o</sup>	8	19315.90	or	97 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> I <sup>o</sup>
		7	20226.20	or	70 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> I <sup>o</sup>
4f <sup>11</sup> ( <sup>4</sup> I <sub>3/2</sub> )5d <sub>5/2</sub>	(1 <sup>5</sup> / <sub>2</sub> , 5 <sup>5</sup> / <sub>2</sub> ) <sup>o</sup>	10	20470.13	or	96 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>5</sup> L <sup>o</sup>
		9	21688.17	or	74 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>5</sup> K <sup>o</sup>
		5	22016.77	or	62 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>5</sup> G <sup>o</sup>
		6	22606.07	or	51 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>5</sup> H <sup>o</sup>
		8	22951.42	or	48 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>5</sup> I <sup>o</sup>
		7	23302.78	or	34 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> I <sup>o</sup>
4f <sup>11</sup> ( <sup>4</sup> I <sub>3/2</sub> )5d <sub>3/2</sub>	(1 <sup>3</sup> / <sub>2</sub> , 3 <sup>3</sup> / <sub>2</sub> ) <sup>o</sup>	8	25482.12	or	51 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>5</sup> L <sup>o</sup>
		5	26192.66	or	50 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> G <sup>o</sup>
		7	26379.91	or	38 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>5</sup> K <sup>o</sup>
		6		or	24 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>5</sup> K <sup>o</sup>
4f <sup>11</sup> ( <sup>4</sup> I <sub>3/2</sub> )6s <sub>1/2</sub>	(1 <sup>3</sup> / <sub>2</sub> , 1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ) <sup>o</sup>	7	26102.80	or	71 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>5</sup> I <sup>o</sup>
		6	26411.80	or	55
4f <sup>11</sup> 5d		6	27472.42		35 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> H <sup>o</sup>
4f <sup>11</sup> 5d		5	27870.82		31 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>5</sup> G <sup>o</sup>
4f <sup>11</sup> 5d		8	28555.42		57 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>5</sup> K <sup>o</sup>
4f <sup>11</sup> 5d		6	28777.67		24 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>3</sup> H <sup>o</sup>
4f <sup>11</sup> 5d		7	28818.34		41 ( <sup>4</sup> I <sup>o</sup> ) <sup>5</sup> L <sup>o</sup>
		6	29610.92		
		5	29806.49		

Tabla 3. Niveles de energía, la energía de ionización, en el estado de valencia Er<sup>3+</sup>, [16].

(Continuación de la tabla anterior)

$4f^{11}5d$		5	30014.26		24 $(^4I^{\circ})^{\circ}I^{\circ}$
		4	32198.86		
$4f^{11}5d$		6	33875.16		21 $(^4I^{\circ})^{\circ}I^{\circ}$
$4f^{11}(^4I_{5/2}^{\circ})6p_{1/2}$	$(^{15/2}, 1/2)$	7	55547.26	95	
		8	56025.35	97	
$4f^{11}(^4I_{5/2}^{\circ})6p_{3/2}$	$(^{15/2}, 3/2)$	9	61032.47	97	
		6	61493.77	70	
		8	61539.16	97	
		7	61699.32	82	
$4f^{11}(^4I_{3/2}^{\circ})6p_{1/2}$	$(^{13/2}, 1/2)$	6	62598.12	71	
		7	62607.86	84	
$4f^{11}(^4I_{1/2}^{\circ})6p_{1/2}$	$(^{11/2}, 1/2)$	5	65934.66	78	
		6	66077.65	80	
$4f^{11}(^4I_{3/2}^{\circ})6p_{3/2}$	$(^{13/2}, 3/2)$	8	67699.17	99	
		5	67986.43	89	
		7	68084.75	98	
		6	68186.17	94	
$4f^{11}(^4I_{1/2}^{\circ})6p_{3/2}$	$(^{11/2}, 3/2)$	4	71348.40	71	
		7		82	
		5	71779.46	76	
		6	71785.85	80	

Tabla 3 (continuación). Niveles de energía, la energía de ionización, en el estado de valencia  $Er^{3+}$ , [16].

#### 1.1.4.2. El Iterbio (Yb).

Descubierto por el químico suizo Jean Charles Galissard de Marignac en 1878, de número atómico 70 y peso atómico 173, tiene la siguiente configuración electrónica:

- Estado fundamental:  $(1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^6)4f^{14}6s^2$
- $[Xe]4f^{14}6s^2$ .
- Energía de ionización:

$$50\,441,0\text{ cm}^{-1} \pm 0,2\text{ cm}^{-1} \Leftrightarrow 6,25394\text{ eV} \pm 0,00003\text{ eV}$$

Su radio atómico es 176 pm. El Iterbio puede utilizarse como fuente de rayos gamma para el dopaje de acero inoxidable u otros metales activos. [14]



- Estado fundamental:  $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6) 4f^{14}$
- $[\text{Xe}] 4f^{13}$
- Energía de ionización:  $202\,070\text{ cm}^{-1} \pm 200\text{ cm}^{-1} < 25,05\text{ eV} \pm 0,03\text{ eV}$
- En la tabla 4 se muestra los niveles de energía, la energía de ionización, en el estado de valencia  $\text{Yb}^{3+}$ . [16]

Yb III						
Configuration	Term	J	Level (cm <sup>-1</sup> )	Leading percentages		
$4f^{14}$	$^1S$	0	0.00			
$4f^{13}(2F_{7/2}^{\circ})5d_{3/2}$	$(7/2, 3/2)^{\circ}$	2	33385.80	79	or	91 $^3P^{\circ}$
		5	37020.25	96	or	54 $^3H^{\circ}$
		3	39141.18	94	or	56 $^3D^{\circ}$
		4	40160.03	93	or	47 $^3F^{\circ}$
$4f^{13}(2F_{7/2}^{\circ})6s_{1/2}$	$(7/2, 1/2)^{\circ}$	4	34656.13	100	or	100 $^3F^{\circ}$
		3	34990.66	100	or	54 $^1F^{\circ}$
$4f^{13}(2F_{7/2}^{\circ})5d_{5/2}$	$(7/2, 5/2)^{\circ}$	6	39085.39	100	or	100 $^3H^{\circ}$
		1	39720.79	67	or	81 $^3P^{\circ}$
		2	40288.07	81	or	57 $^1D^{\circ}$
		4	42425.08	92	or	46 $^3F^{\circ}$
		3	43019.16	93	or	40 $^1F^{\circ}$
		5	43622.75	95	or	83 $^3G^{\circ}$
$4f^{13}(2F_{5/2}^{\circ})6s_{1/2}$	$(5/2, 1/2)^{\circ}$	2	44853.59	100	or	100 $^3F^{\circ}$
		3	45207.64	100	or	54
$4f^{13}(2F_{5/2}^{\circ})5d_{3/2}$	$(5/2, 3/2)^{\circ}$	0	45276.85?	100	or	100 $^3P^{\circ}$
		1	50029.42	84	or	83 $^3D^{\circ}$
		5	50357.46	98	or	43 $^3H^{\circ}$
		2	51463.38	95	or	48 $^3F^{\circ}$
		3	53122.79	96	or	39 $^3F^{\circ}$
		4	53735.86	96	or	57 $^3G^{\circ}$
$4f^{13}(2F_{5/2}^{\circ})5d_{5/2}$	$(5/2, 5/2)^{\circ}$	4	47056.92	93	or	80 $^3H^{\circ}$
		2	48414.67	95	or	40 $^3F^{\circ}$
		3	51581.78	97	or	52 $^3G^{\circ}$
		1	53365.19	72	or	89 $^1P^{\circ}$

Tabla 4. Niveles de energía, la energía de ionización, en el estado de valencia  $\text{Yb}^{3+}$ , [16].

(Continuación de la tabla anterior)

$4f^{13}(^2F_{7/2}^{\circ})6p_{1/2}$	$(^7/2, ^1/2)$	3	72140.35	98	or	69	$^3D$
		4	72486.97	99	or	46	$^3G$
$4f^{13}(^2F_{7/2}^{\circ})6p_{3/2}$	$(^7/2, ^3/2)$	5	78020.45	100	or	100	$^3G$
		2	78183.44	99	or	49	$^1D$
		3	78779.29	97	or	44	$^1F$
		4	79282.90	99	or	77	$^3F$
$4f^{13}(^2F_{5/2}^{\circ})6p_{1/2}$	$(^5/2, ^1/2)$	3	82546.33	98	or	77	$^3G$
		2	82907.42	98	or	44	$^1D$
$4f^{13}(^2F_{5/2}^{\circ})6p_{3/2}$	$(^5/2, ^3/2)$	1	87612.61	100	or	100	$^3D$
		4	88497.90	100	or	52	$^3G$
		2	88977.09	98	or	65	$^3F$
		3	89397.41	99	or	53	$^3F$
$4f^{13}(^2F_{7/2}^{\circ})7s_{1/2}$	$(^7/2, ^1/2)^{\circ}$	4	120247.02	100	or	100	$^3F^{\circ}$
		3	120364.81	100	or	56	$^1F^{\circ}$
$4f^{13}(^2F_{7/2}^{\circ})6d_{3/2}?$	$(^7/2, ^3/2)^{\circ}?$	4	125810.04				
$4f^{13}(^2F_{7/2}^{\circ})6d_{5/2}?$	$(^7/2, ^5/2)^{\circ}?$	6					
		1					
		2	125986.98				
		4	126456.07				
		3	126559.11				
$4f^{13}(^2F_{5/2}^{\circ})7s_{1/2}$	$(^5/2, ^1/2)^{\circ}$	2	130457.45	100	or	100	$^3F^{\circ}$
		3	130551.08	100	or	56	
$4f^{13}(^2F_{5/2}^{\circ})6d_{3/2}?$	$(^5/2, ^3/2)^{\circ}?$	4,3	132864.02				
$4f^{13}(^2F_{5/2}^{\circ})6d_{3/2}?$	$(^5/2, ^3/2)^{\circ}?$	1,2	133997.33				
$4f^{13}(^2F_{5/2}^{\circ})6d_{3/2}?$	$(^5/2, ^3/2)^{\circ}?$	3,2	135355.31				

Configuration	Term	$J$	Level (cm <sup>-1</sup> )	Leading percentages
$4f^{13}(^2F_{5/2}^{\circ})6d_{5/2}?$	$(^5/2, ^5/2)^{\circ}?$	2	136350.98	
$4f^{13}(^2F_{5/2}^{\circ})6d_{5/2}?$	$(^5/2, ^5/2)^{\circ}?$	3	136699.69	
$4f^{13}(^2F_{5/2}^{\circ})6d_{5/2}?$	$(^5/2, ^5/2)^{\circ}?$	4,3	136849.44	

Tabla 5 (continuación). Niveles de energía, la energía de ionización, en el estado de valencia  $Yb^{3+}$ , [16].

#### 1.1.4.3. El Itrio (Y).

Cuyo número atómico es 39, no es parte de la serie de tierras raras, pero se asemeja a éstas dado que el Itrio no se encuentra en la naturaleza como un elemento libre y se encuentra casi siempre combinado con los lantánidos en minerales de tierras raras [14].

#### 1.1.4.4. El Neodimio (Nd).

Descubierto por C.A. von Welsbach. Su número atómico es 60. Se encuentra presente en magnetos permanentes, láseres, entre otros. Tiene la siguiente configuración electrónica:

- Estado fundamental:  $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6) 4f^4 6s^2$
- $[Xe] 6s^2 4f^4$
- Energía de ionización:  $44\,562\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1} \simeq 5,5250\text{ eV} \pm 0,0006\text{ eV}$

Nd<sup>3+</sup>

Estado fundamental:  $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6) 4f^4$

Energía de ionización:  $178\,600\text{ cm}^{-1} \pm 2\,400\text{ cm}^{-1} \simeq 22,1\text{ eV} \pm 0,3\text{ eV}$

En la tabla 5 se muestra los niveles de energía, la energía de ionización, en el estado de valencia Nd<sup>3+</sup> [16].

Nd III						
Configuration	Term	J	Level (cm <sup>-1</sup> )	Leading percentages		
4f <sup>4</sup>	5I	4	0.0	98		
		5	1137.8	99		
		6	2387.6	99		
		7	3714.9	99		
		8	5093.3	97		
4f <sup>3</sup> (4I°)5d	5K°	5	15262.2	88		8 (4I°) 3I°
		6	16938.1	94		4 (4I°) 3I°
		7	18656.3	98		1 (4I°) 3I°
		8	20410.9	98		1 (4I°) 3L°
		9	22197.0	96		3 (4I°) 3L°
4f <sup>3</sup> (4I°)5d	5I°	4	18883.7	83		13 (4I°) 3H°
		5	20388.9	79		12 (4I°) 3H°
		6	22047.8	71		8 (4I°) 3H°
		7	22702.9	52		24 (4I°) 3I°
		8	24686.4	83		13 (4I°) 3K°
4f <sup>3</sup> (4I°)5d	5H°	3	19211.0	69		18 (4I°) 3G°
		4	20144.3	55		22 (4I°) 3H°
		5	21886.8	62		18 (4I°) 3I°
		6	23819.3	45		30 (4I°) 3I°
		7				
4f <sup>3</sup> (4I°)5d		7	24003.2	35	5I°	27 (4I°) 3I°
4f <sup>3</sup> (4I°)5d		6	26503.2	38	5G°	32 (4I°) 3H°
4f <sup>3</sup> (4I°)5d	3K°	8	27391.4	67		13 (4I°) 5I°
4f <sup>3</sup> (4F°)5d		3	27569.8	36	5H°	15 (4F°) 5D°
4f <sup>3</sup> (4F°)5d	5H°	3	27788.2	49		15 (4F°) 5D°
		4	28745.3	83		7 (4I°) 5H°
		5	30232.3	58		11 (4F°) 5G°
		6	31394.6	46		18 (4F°) 5G°
		7	32832.6	44		32 (2H°2) 3K°

Tabla 6. Niveles de energía, la energía de ionización, en el estado de valencia Nd<sup>3+</sup>, [16].

### 1.1.5. Configuración electrónica de los lantanoides.

La tabla 6 resume la configuración electrónica de los lantanoides.

Número atómico	Símbolo del elemento y nombre	Configuración de valencia del elemento	Símbolo de término del elemento	Configuración de valencia del elemento de Ln <sup>III</sup>	Símbolo de término del Ln <sup>III</sup>	Configuración de valencia del Ln <sup>II</sup>	Configuración de valencia del Ln <sup>IV</sup>
57	La - Lantano	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	2 D <sub>3/2</sub>	[Xe]	1 S <sub>0</sub>	[Xe] 5 d <sup>1</sup>	[Kr] 4 d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>
58	Ce - Cerio	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	3 H <sub>4</sub>	[Xe] 4 f <sup>1</sup>	2 F <sub>5/2</sub>	[Xe] 4 f <sup>2</sup>	[Xe]
59	Pr - Praseodimio	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	4 I <sub>9/2</sub>	[Xe] 4 f <sup>2</sup>	3 H <sub>4</sub>	[Xe] 4 f <sup>3</sup>	[Xe] 4 f <sup>1</sup>
60	Nd - Neodimio	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	5 I <sub>4</sub>	[Xe] 4 f <sup>3</sup>	4 I <sub>9/2</sub>	[Xe] 4 f <sup>4</sup>	[Xe] 4 f <sup>2</sup>
61	Pm - Prometio	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	6 H <sub>5/2</sub>	[Xe] 4 f <sup>4</sup>	5 I <sub>4</sub>	[Xe] 4 f <sup>5</sup>	[Xe] 4 f <sup>3</sup>
62	Sm - Samario	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	7 F <sub>0</sub>	[Xe] 4 f <sup>5</sup>	6 H <sub>5/2</sub>	[Xe] 4 f <sup>6</sup>	[Xe] 4 f <sup>4</sup>
63	Eu - Europio	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	8 S <sub>7/2</sub>	[Xe] 4 f <sup>6</sup>	7 F <sub>0</sub>	[Xe] 4 f <sup>7</sup>	[Xe] 4 f <sup>5</sup>
64	Gd - Gadolinio	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	9 D <sub>2</sub>	[Xe] 4 f <sup>7</sup>	8 S <sub>7/2</sub>	[Xe] 4 f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe] 4 f <sup>6</sup>
65	Tb - Terbio	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	6 H <sub>15/2</sub>	[Xe] 4 f <sup>8</sup>	7 F <sub>6</sub>	[Xe] 4 f <sup>9</sup>	[Xe] 4 f <sup>7</sup>
66	Dy - Disprobio	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	5 I <sub>8</sub>	[Xe] 4 f <sup>9</sup>	6 H <sub>15/2</sub>	[Xe] 4 f <sup>10</sup>	[Xe] 4 f <sup>8</sup>
67	Ho - Holmio	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	4 I <sub>15/2</sub>	[Xe] 4 f <sup>10</sup>	5 I <sub>8</sub>	[Xe] 4 f <sup>11</sup>	[Xe] 4 f <sup>9</sup>
68	Er - Erblio	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	3 H <sub>6</sub>	[Xe] 4 f <sup>11</sup>	4 I <sub>15/2</sub>	[Xe] 4 f <sup>12</sup>	[Xe] 4 f <sup>10</sup>
69	Tm - Tulio	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	2 F <sub>7/2</sub>	[Xe] 4 f <sup>12</sup>	3 H <sub>6</sub>	[Xe] 4 f <sup>13</sup>	[Xe] 4 f <sup>11</sup>
70	Yb - Iterbio	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	1 S <sub>0</sub>	[Xe] 4 f <sup>13</sup>	2 F <sub>7/2</sub>	[Xe] 4 f <sup>14</sup>	[Xe] 4 f <sup>12</sup>
71	Lu - Lutecio	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	2 D <sub>5/2</sub>	[Xe] 4 f <sup>14</sup>	1 S <sub>0</sub>	[Xe] 4 f <sup>14</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe] 4 f <sup>13</sup>

Tabla 7. Configuración de los electrones de valencia de los lantánidos en los estados de oxidación 0, +1, +2, +3, +4; [12].

### 1.1.6. La contracción de los lantanoides.

Un resultado del imperfecto blindaje mutuo de los orbitales f de valencia es una reducción en los radios atómicos e iónicos<sup>8</sup> de los lantanoides a través de la serie, y como hay 14 elementos en la serie, este efecto acumulativo es más pronunciado que para otras filas de la tabla periódica. Esto se denomina con frecuencia la contracción de los lantanoides, y esto conduce a una reducción global de aproximadamente 10% en los radios iónicos de La a Lu. [12]

La extensión espacial limitada de los orbitales 4f significa que el límite exterior de iones lantánidos, y por lo tanto su tamaño, está definido por sus orbitales 5s y 5p del núcleo. [12]

<sup>8</sup> Radio iónico es el radio de un catión o anión. Radio atómico es la mitad de la distancia entre dos núcleos de dos átomos adyacentes. [21, pág. 315 y 318]

### 1.1.7. Transiciones entre estados electrónicos.

Para que se produzca emisión de luz debe producirse una absorción desde el estado fundamental a un estado excitado y posteriormente una emisión desde ese estado a otro estado excitado o al fundamental. Los mecanismos posibles para que ocurra dicha transición son:

- dipolar eléctrico,
- dipolar magnético,
- y cuadrupolar eléctrico,

Siendo las transiciones: dipolar magnético y cuadrupolar eléctrico, de menor intensidad que la dipolar eléctrica [17].

Las reglas de selección<sup>9</sup> para una transición dipolar eléctrica son:

- $\Delta J = 0, \pm 1$
- La paridad  $\pi = (-1)^L$  debe ser la misma
- Es spin no puede cambiar:  $\Delta S = 0$

#### 1.1.7.1. Transición dipolar eléctrica.

Las transiciones para las cuales la probabilidad dipolar eléctrica es diferente de cero se denominan *permitidas de primer orden*, a pesar de que tal transición puede ocurrir como una transición dipolar magnética o cuadrupolar eléctrica (o de orden superior) [17].

En la figura 8 muestra los procesos de absorción, y emisión espontánea y estimulada, bajo estímulo de una un fotón  $h\nu$  incidente.

---

<sup>9</sup> Estas reglas establecen cuáles son las transiciones más probables o permitidas. [17]

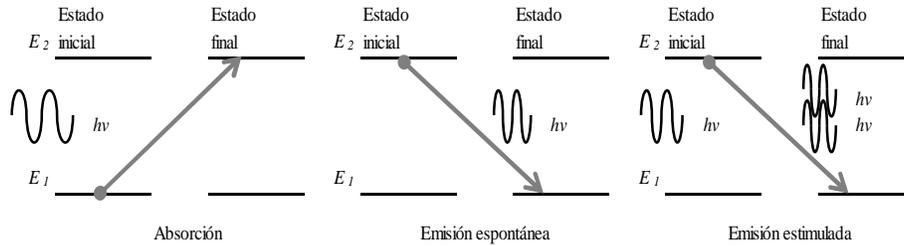


Figura 8. Procesos radiativos, [17, pág. 98].

Cuando un sistema está en estado excitado permanecerá en dicho estado sólo un cierto intervalo de tiempo debido a la probabilidad de que salte a un nivel de energía inferior. El promedio de vida en un estado excitado es inversamente proporcional a la probabilidad total de transición de cada estado, esto es a la suma de las probabilidades de transición de todos los niveles inferiores de energía hasta los cuales puede saltar. Los tiempos de duración para las transiciones atómicas y moleculares permitidas están en el orden de  $10^{-8}$ s. [17, pág. 98-99].

Para muchos materiales luminiscentes, la energía del fotón de excitación es más alta que el fotón de emisión o equivalentemente una longitud de onda más larga. Esta regla es conocida como la ley de Stokes. [18]<sup>10</sup>

Cuando el fotón emitido tiene una energía mayor que el fotón absorbido, o equivalentemente una longitud de onda más corta-, esto se conoce como emisión anti-Stokes. [20].

El proceso anti-Stokes frecuentemente ocurre en 3 pasos: absorción simultánea de dos fotones (STPA), generación de segundo armónico (SHG) y *upconversion*.

---

<sup>10</sup> Ley de Stokes: La longitud de onda de luz emitida por fotoluminiscencia es superior a la radiación que causa la excitación. [22]

### 1.1.8. Fluorescencia de emisión por *upconversion*

#### 1.1.8.1. *Upconversion*.

Este fenómeno descubierto por el ingeniero y físico francés Francois Auzel en 1960, es un único tipo de fotoluminiscencia<sup>11</sup> en el cual la excitación de baja energía (radiación infrarroja) es convertida en emisión de alta energía, vía el proceso de absorción de multi fotones. Generalmente el proceso de *upconversion* es observado en lantanoides o iones de metales de transición dopantes en una red inorgánica [37].

Formalmente, el *upconversion* es el proceso en el cual dos fotones (o más) con frecuencias  $\nu_2$  y  $\nu_3$  se combinan en un medio no lineal para producir un fotón de energía mayor, con frecuencia  $\nu_1 = \nu_2 + \nu_3$ . La eficiencia del proceso de *upconversion* depende de la ganancia paramétrica en el material no lineal. Esto a su vez depende de la potencia de la radiación incidente, la frecuencia de los fotones, del índice de refracción del material y de la no lineal “hiper-susceptibilidad” del material [24].

En el proceso de *upconversion* de nanopartículas como se ha mencionado, pueden emitir radiación ultravioleta, visible o infrarrojo cercano, bajo excitación de radiación infrarrojo cercano (emisión anti-Stokes) [18].

La figura 9 muestra el espectro de radiación en el rango visible, IR y UV.

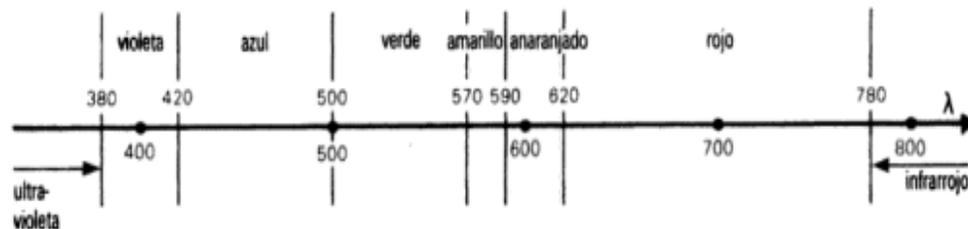


Figura 9. Espectro del UV hasta IR, [22].

<sup>11</sup> Fotoluminiscencia: Emisión de luz como consecuencia de la absorción previa de una radiación.

Similar al STPA y SHG, el *upconversion* es un proceso anti-Stokes, pero más eficiente el cual no requiere radiación coherente y de alta intensidad. Aquí hay diversos estados metaestables de energía participando en un típico proceso de *upconversion* tal como se muestra en la figura 10.

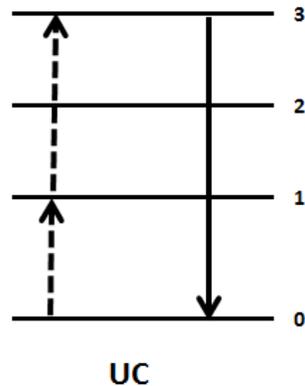


Figura 9. *Upconversion*, [18].

Tras la absorción de un fotón de baja energía, el estado fundamental es poblado al estado metaestable 1, el cual es promovido a un estado de mayor energía, estado metaestable 3, absorbiendo posteriormente otro fotón de baja energía. Siguiendo algunos procesos internos de relajación, el estado metaestable 3 se relaja hasta un estado energético excitado ligeramente inferior, estado metaestable 2, y luego salta al estado fundamental liberando una radiación fotónica [18].

En la configuración más eficiente, un medio dopado con  $\text{Er}^{3+}$  puede emitir un fotón en el rango espectral visible por cada dos fotones infrarrojos absorbidos consecutivamente de la misma longitud de onda [25].

La emisión por *upconversion* es más eficiente que el TPF y puede lograrse con un láser CW de baja potencia [38],[23].

Mientras que el proceso TPFE requiere la absorción simultánea de dos fotones utilizando un estado virtual con un tiempo de vida en el orden de los femtosegundos<sup>12</sup>, el proceso *upconversion* requiere la absorción secuencial utilizando un estado real con un tiempo vida en el orden de microsegundos. Por lo tanto, la eficiencia del proceso de *upconversion* es varios órdenes de magnitud superior a la del TPFE [38], [23].

La figura 11 esquematiza varios procesos de *upconversion*.

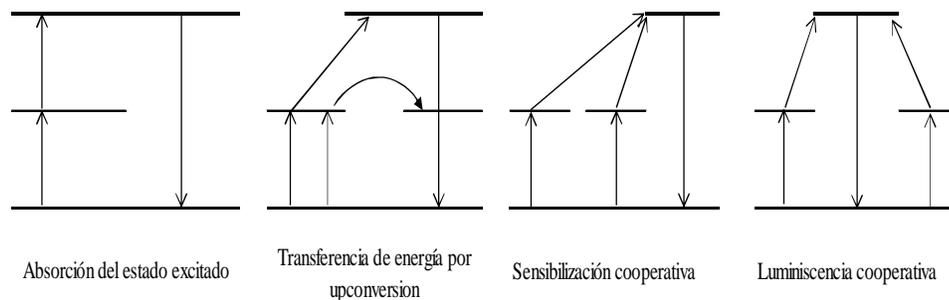


Figura 10. Diagrama de diversos procesos de *upconversion*, [38],[23], [26].

#### 1.1.8.2. *Upconversion* inducido en nanocristales

##### 1.1.8.2.1. *Upconversion* en nanomateriales dopados con lantanoides.

El espectro de emisión típico de NaYF<sub>4</sub>:Yb/Er con excitación de 980 nm se muestra en la figura 12.

<sup>12</sup> Un femtosegundo (fs) equivale a 10<sup>-15</sup> s

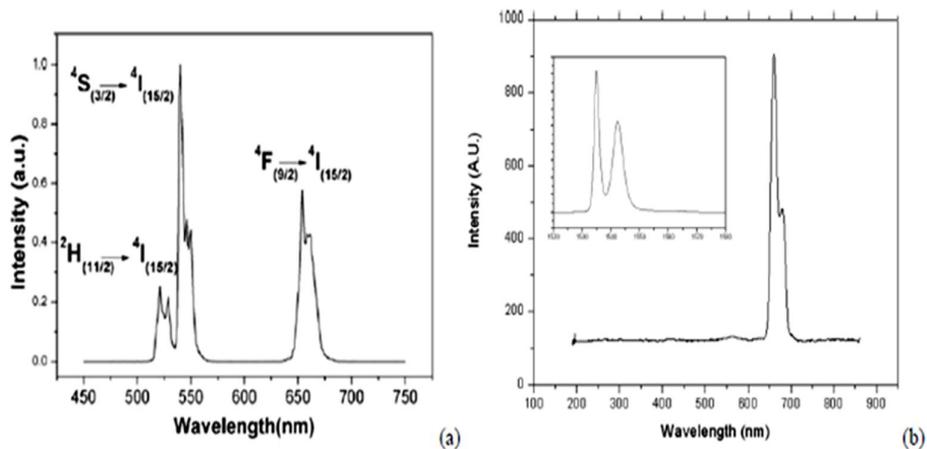


Figura 11. Espectro de luminiscencia por *upconversion* del NaYF<sub>4</sub>:Yb/Er con excitación de 980 nm y 1550 nm, [26].

Los picos observados por [26] se encuentran en: 520 nm, 540 nm y 654 nm. Según la ref. [1]: “Cuando un cristal macroscópico es dopado con un elemento de tierra rara como un activador a bajas concentraciones, es decir sin iones sensibilizadores, las interacciones entre el activador pueden ser despreciables. En este caso ESA es responsable del *upconversion*. Cuando la concentración del dopante se incrementa, las interacciones entre los centros empieza a ser significativo y los centros ya no pueden ser simplemente tratados como activadores, en su lugar, también son sensibilizadores, es decir transferirán energía excitada a otros activadores para ayudar a la luminiscencia del *upconversion* de estos últimos a través de un mecanismo ETU. También es usual utilizar diferentes dopantes como sensibilizador y activador. Hasta ahora, la mayoría de los esquemas de *upconversion* comúnmente utilizados, tales como las combinaciones co-dopadas Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> y Yb<sup>3+</sup> / Ho<sup>3+</sup>, son todos reconocidos que siguen el mecanismo ETU”.

#### 1.1.8.2.2. Efecto de excitación en el proceso de *upconversion*

Como se ha mencionado la emisión en el *upconversion* empieza con la absorción de radiación. Diferentes enfoques de excitación conducirán a la variación de la dinámica del *upconversion*, dando lugar a diferentes espectros y eficiencias del *upconversion*. Ref. [1].

La tasa de excitación del estado  $i$  puede escribirse:

$$R_i \propto I_{exc} \sigma_i N_i$$

Donde  $\sigma_i$  sección transversal de absorción del estado  $i$  a la longitud de onda de excitación,  $N_i$  es la densidad de población y  $I_{exc}$  es la densidad de excitación [1].

En la figura 13 se describe el proceso de transferencia de energía.

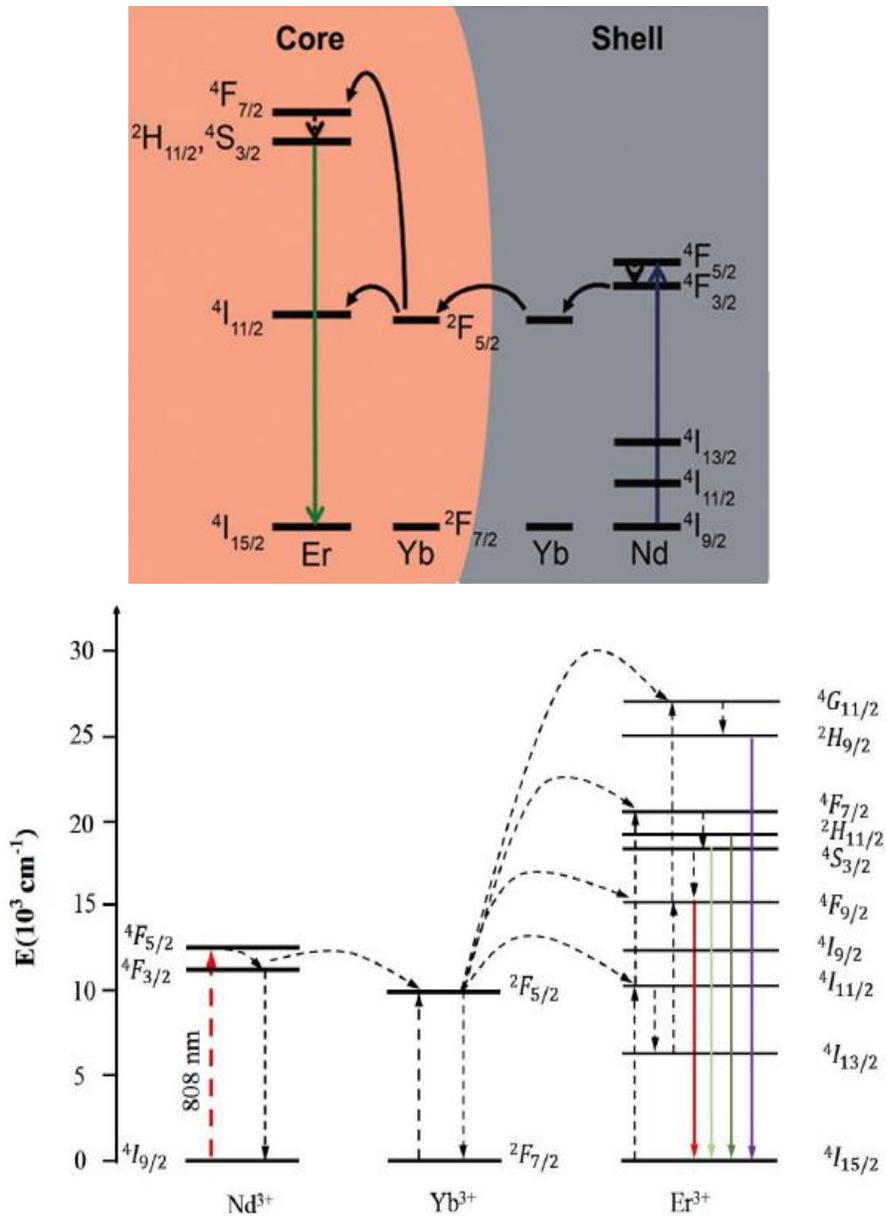


Figura 12. Trayectoria de transferencia de energía desde el  $\text{Nd}^{3+}$  al  $\text{Yb}^{3+}$ , activado con  $\text{Er}^{3+}$  bajo excitación de 808 nm, [1].

Los iones  $\text{Nd}^{3+}$  sensibilizantes en primer lugar son excitados del estado  $4I_{9/2}$  al estado  $4F_{5/2}$  después de absorber la energía de excitación de 808 nm, y luego por relajación al nivel  $4F_{3/2}$  a través de procesos multi fotónico. Los iones  $\text{Nd}^{3+}$  transfieren su energía absorbida a los iones vecinos  $\text{Yb}^{3+}$  y los excita del estado  $2F_{7/2}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ) al estado  $2F_{5/2}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ). Posteriormente, el ión

$\text{Yb}^{3+}$  en el estado  $^2\text{F}_{5/2}$  transfiere la energía recibida a su ión vecino  $\text{Er}^{3+}$ , excitándolo del estado  $^4\text{I}_{15/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) al estado  $^4\text{I}_{11/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ). La recepción de energía transferida desde el ion  $\text{Yb}^{3+}$  puede excitar aún más al ión  $\text{Er}^{3+}$  al nivel  $^4\text{F}_{7/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ). Las relajaciones multifotónicas del estado  $^4\text{F}_{7/2}$  pueden llenar los estados  $^2\text{H}_{11/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) y  $^4\text{S}_{3/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ), que generan las emisiones de 520 nm y 540 nm por decaimiento radiativo al estado fundamental, además, la emisión roja alrededor de 655 nm se puede adquirir a través de la transición desde el estado  $^4\text{F}_{9/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) al estado  $^4\text{I}_{15/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ). Al mismo tiempo, una porción de los iones  $\text{Er}^{3+}$  en el estado  $^4\text{F}_{9/2}$  puede recibir energía, transferida de iones  $\text{Yb}^{3+}$  y se promueven al estado  $^4\text{G}_{11/2}$ , desde el cual el estado  $^2\text{H}_{9/2}$  puede ser poblado a través del proceso de relajación no radiante. El decaimiento de los iones  $\text{Er}^{3+}$  excitados en el estado  $^2\text{H}_{9/2}$  al estado  $^4\text{I}_{15/2}$  resulta en la emisión púrpura se centran a 410 nm [28]. Para la identificación de esta emisión se pretende utilizar un filtro que aisle dicha longitud de onda (figura 49).

En la figura 14 se muestra el un espectro típico de emisión de *upconversion* en la matriz  $\text{NaGdF}_4$ , dopada con  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$ , excitado con una radiación incidente de 980 nm y 808 nm. [1]

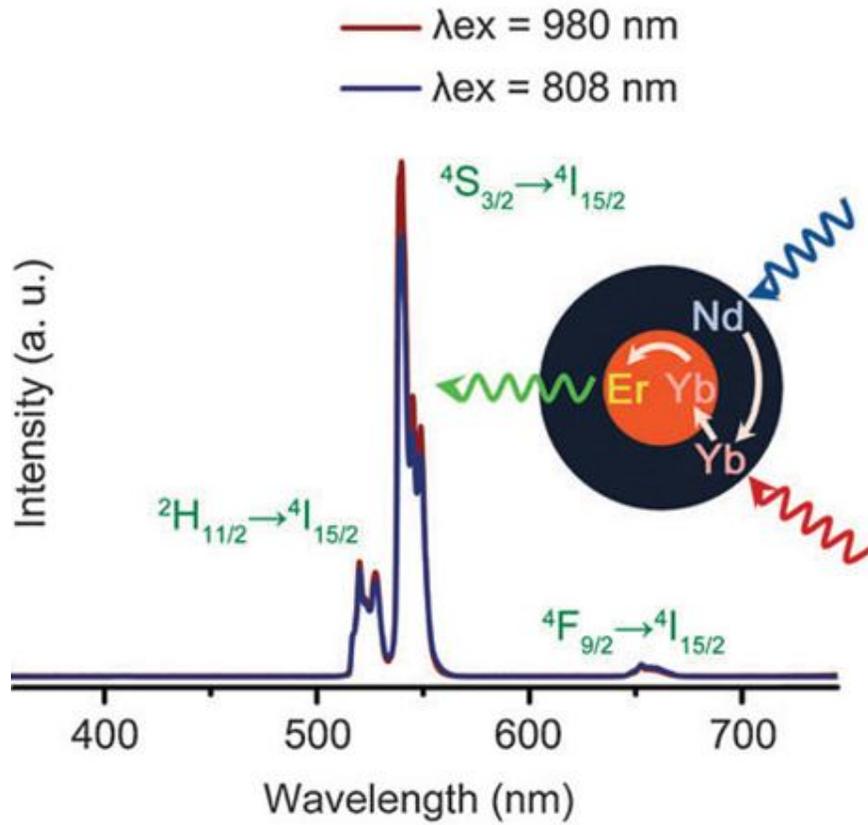


Figura 13. Espectro de emisión de *upconversion* de la matriz NaGdF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, bajo excitación de 980 nm y 808 nm, [1]

### 1.2. La matriz cristalina NaYF<sub>4</sub>

La fluorita NaYF<sub>4</sub> posee un peso molecular de 187,889 g/mol y una estructura en 2D y 3D, mostrada en la figura 15.

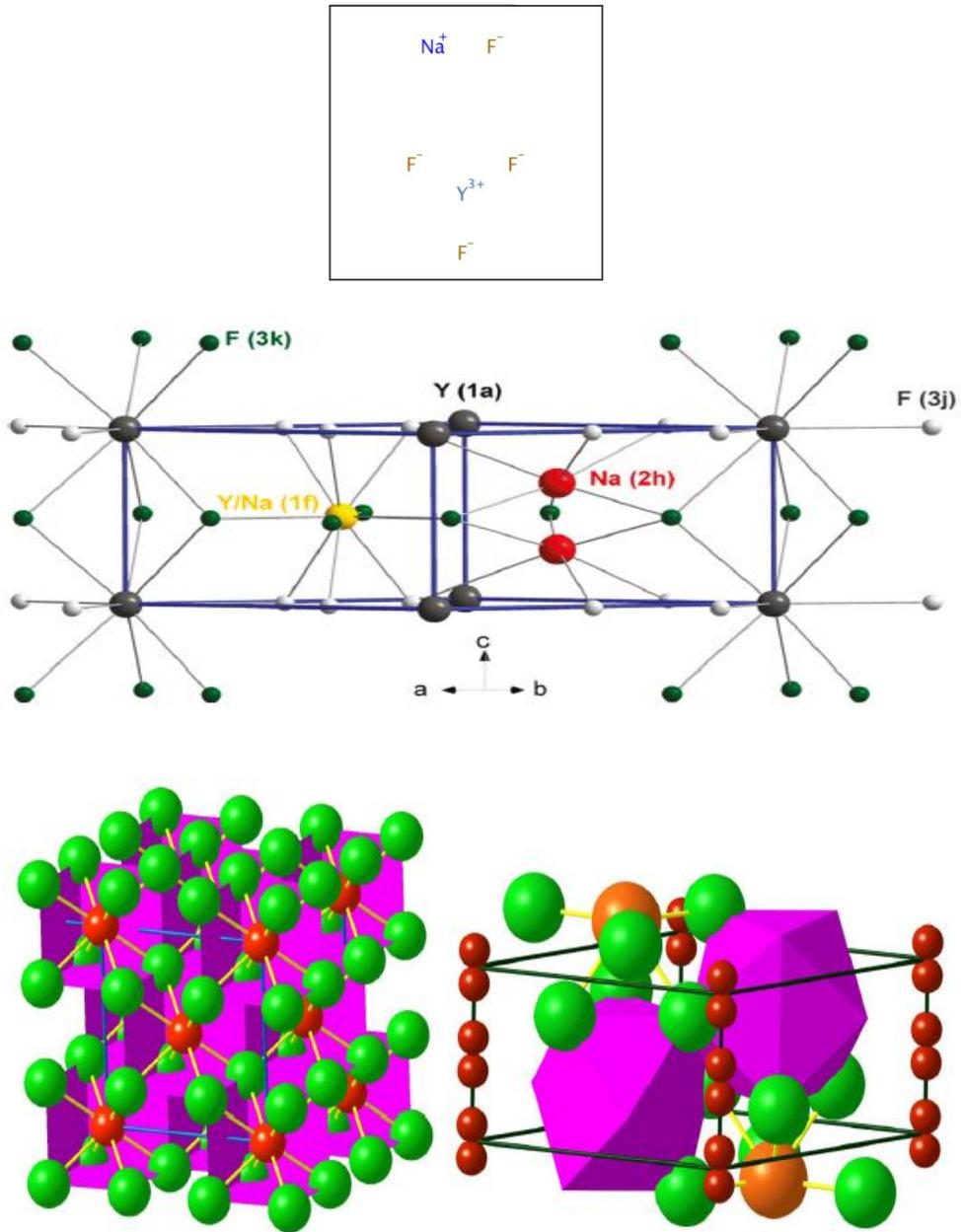


Figura 15. Estructura de NaYF<sub>4</sub> y celda unitaria. Fases de NaYF<sub>4</sub>. Izquierda: Fase cúbica. Derecha: fase hexagonal. Verde: F<sup>-</sup>; rojo: Y<sup>3+</sup>/ Yb<sup>3+</sup>/ Er<sup>3+</sup>/ Nd<sup>3+</sup>; naranja: Na<sup>+</sup>; [24], [29], [30].

Los nanocristales de NaYF<sub>4</sub> se pueden formar en dos geometrías diferentes llamadas fase alfa (cúbica) y fase beta (hexagonal). Los nanocristales de fase beta son más eficientes en el proceso de *upconversion* y por lo tanto mejor para las bioimágenes, pero también son más difíciles de crecer.

### 1.2.1. Transiciones en Erblio en la matriz NaYF<sub>4</sub>

Tomando la referencia [29] se reproduce las transiciones permitidas o diagrama de niveles de energía para NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb, y el espectro de emisión bajo excitación con radiación vía láser de 972 nm.

En la figura 16 muestra las transiciones de *upconversion* en la matriz NaYF<sub>4</sub> dopada con Er e Yb. Las flechas de color indican una emisión de *upconversion*, las flechas onduladas son procesos de relajación vibratoria (emisión de fonon<sup>13</sup>), y las líneas punteadas indican la transferencia de energía.

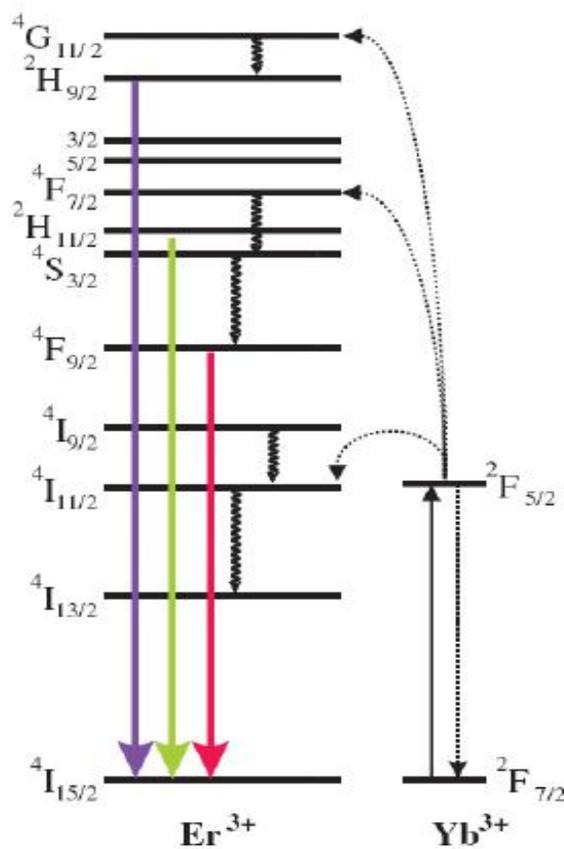


Figura 16. Transiciones de *upconversion* de NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb bajo excitación láser de 972 nm, [29].

En la figura 17 un espectro típico de emisión por *upconversion* en la matriz NaYF<sub>4</sub>.

<sup>13</sup> Unidad cuántica de una vibración de la red cristalina.

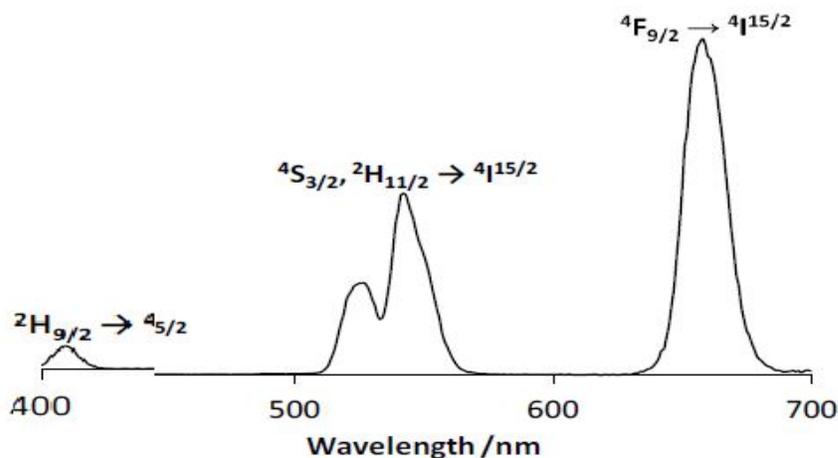


Figura 17. Espectro típico de emisión de *upconversion* de NaYF<sub>4</sub>: Yb,Er bajo excitación láser de 972 nm, [29].

### 1.2.2. Sensibilización cooperativa

Según la ref. [1]: Los iones Nd<sup>3+</sup> toman el papel de absorbentes de fotones alrededor de 800 nm, mientras que los iones Yb<sup>3+</sup> actúan como iones puente para la transferencia de energía del ion Nd<sup>3+</sup> al activador Er<sup>3+</sup>. Sin embargo, este diseño cooperativo de sensibilización tiene varios inconvenientes. En primer lugar, el ion Nd<sup>3+</sup> sólo puede ser dopado a un muy baja concentración típicamente  $\leq 1\%$  (en el presente trabajo de tesis se utiliza concentraciones molares de 0,7%), Y la débil absorción resultante alrededor de 800 nm no contribuye a una fuerte emisión por *upconversion*. En segundo lugar, la introducción de Nd<sup>3+</sup> como sensibilizador puede apagar directamente la emisión del *upconversion*, debido a la transferencia de energía de los activadores a Nd<sup>3+</sup>. La mejora se realiza separando espacialmente los dos sensibilizadores. Bajo una excitación de 808 nm, esta estructura aumenta la emisión del *upconversion* siete veces en comparación con las UCNPs triple dopadas sin separación espacial.

### 1.2.3. *Upconversion* en el NaYF<sub>4</sub>

Según [1]: el Iterbio Yb<sup>3+</sup> es codopante dentro de la red cristalina, con una concentración en el rango de 20% a 40%. Altas concentraciones dopantes de Iterbio Yb<sup>3+</sup> puede mejorar la absorción, y conducen a un proceso de trasferencia de energía en cascada.

En la tabla 7 se muestra las mejores emisiones y correspondiente energía de transición para realizar multicolores con UCNP utilizando diferentes iones dopantes (Nd, Er).

Activador	Mejor emisión (nm)	Transición de energía
<b>Nd<sup>3+</sup></b>	430; 482; 525; 535; 580; 600; 664; 766	<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> - <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> , <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> - <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> , <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> - <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> , <sup>4</sup> G <sub>7/2</sub> - <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> , <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> - <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> ,  <sup>4</sup> G <sub>7/2</sub> - <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub> , <sup>2</sup> G <sub>7/2</sub> - <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> , <sup>4</sup> G <sub>7/2</sub> - <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub> ,  <sup>4</sup> G <sub>7/2</sub> - <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>
<b>Er<sup>3+</sup></b>	411; 523; 542; 656	<sup>2</sup> H <sub>9/2</sub> - <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> , <sup>2</sup> H <sub>11/2</sub> - <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> , <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> - <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> ,  <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> - <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>

Tabla 7. Mejores emisiones con los dopantes Nd<sup>3+</sup> y Er<sup>3+</sup>, [J.2] [J.18].

En la tabla 8 se muestran las matrices típicas de hospedadores (matriz) dopados (con tierra Yb e Er) de diferentes tamaños, estructuras cristalinas y morfologías.

<b>Matriz: dopante</b>	<b>Tamaño (nm)</b>	<b>Estructura cristalina</b>	<b>Morfología</b>
<b>NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er</b>	13,6	Cúbico	Poliedro
<b>NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er</b>	187 x 71	Hexagonal	Placas hexagonales
<b>NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er</b>	21 ± 0,5	Hexagonal	Esférico
<b>NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er</b>	10,5± 0,7	Hexagonal	Esférico
<b>NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er</b>	4,5 - 15	Hexagonal	Esférico

Tabla 8. Matrices típicas de hospedadores dopados, [2].

Según [6], el cristal  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> dopado con Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> excitados con radiación de 808 nm prueba que el ión Nd<sup>3+</sup> absorbe los fotones efectivamente, y el ión Yb<sup>3+</sup> juega el rol de puente transmisor de energía entre el ión Nd<sup>3+</sup> y el Yb<sup>3+</sup> cuando la concentración es cercana a 0,5% mol, presentando la más alta intensidad de emisión. Es decir, la presencia del ión Nd<sup>3+</sup> tiene una contribución positiva para la emisión del *upconversion* de iones de Er<sup>3+</sup>.

En la figura 18 y 19 se muestra el proceso de *upconversion* del sistema tridopado: Nd (sensibilizador), Yb (puente), y Er (activador), bajo radiación incidente de 800 nm. Es decir, ya no requiere una radiación incidente de 980 nm para estimular la emisión del Er en el rango visible, -que como se ha indicado es poco penetrante en tejidos biológicos-, sino que nos servimos del Nd para

estimular al Yb en la transición  ${}^2F_{5/2}$  a  ${}^2F_{7/2}$  que emite un fotón de 980 nm para estimular al Er.

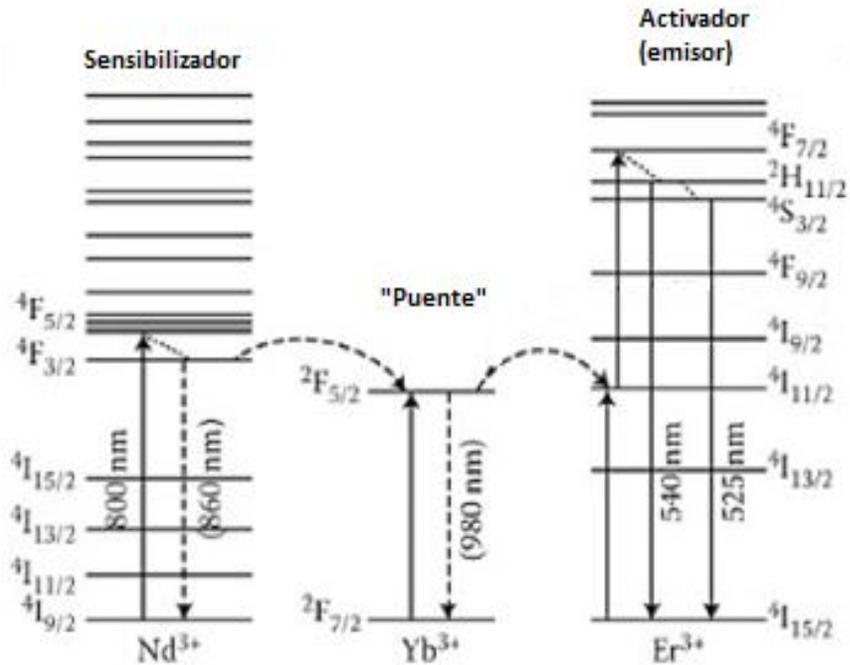


Figura 18. Proceso de *upconversion* del sistema tri dopado  $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  excitado con 800 nm, [6].

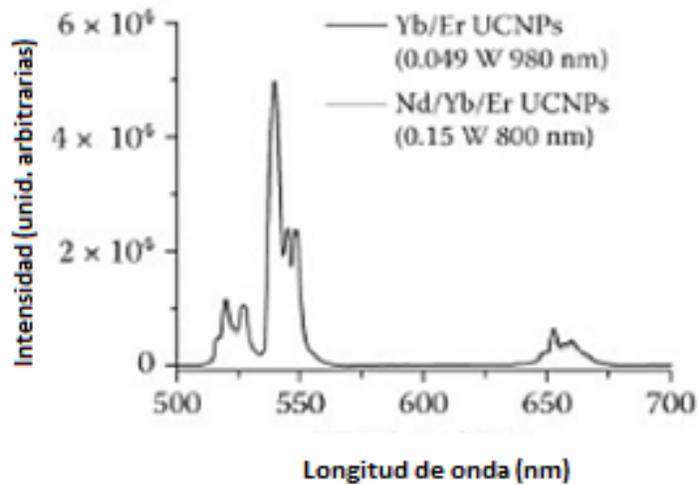


Figura 19. Emisión con 800 nm y 980 nm, [6]

En la figura 20 se detalla la transferencia de energía entre el Yb y Er y las transiciones involucradas.

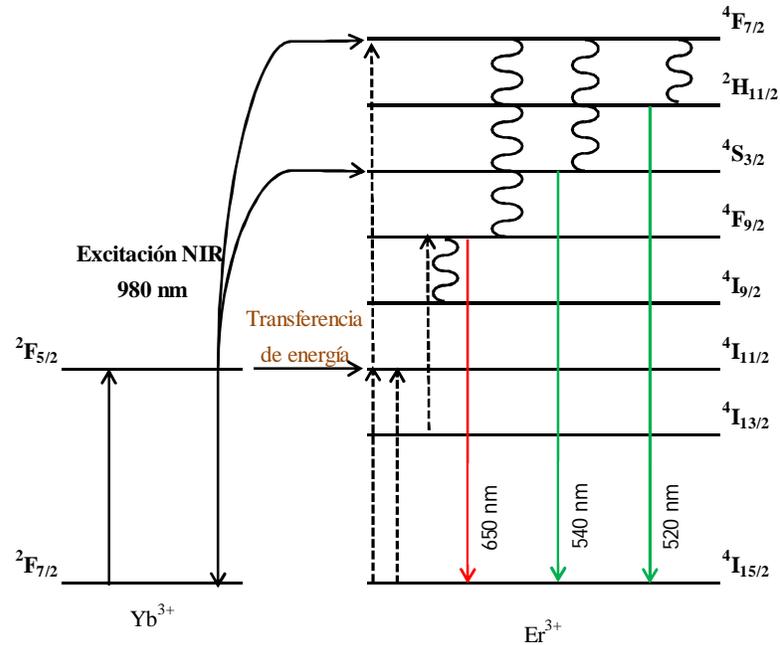


Figura 20. Niveles de energía en el proceso de *upconversion* entre Er<sup>3+</sup> y el Yb<sup>3+</sup>, [6].

### 1.3. Síntesis del NaYF<sub>4</sub> por el método solvotermal

La síntesis<sup>14</sup> de nano cristales (desde 1 nm a 100 nm) es de interés científico teórico por sus variadas aplicaciones tecnológicas. Los nano cristales exhiben interesantes propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas, químicas y biológicas dependientes del tamaño, que no puede lograrse por sus contrapartes a granel. El desarrollo de estrategias fáciles de síntesis para la alta calidad de nanopartículas lantanoideas dopante de *upconversion* con composición controlada, fase cristalina, forma, y tamaño es crucial en el ajuste de sus propiedades químicas y ópticas y la exploración de sus potenciales aplicaciones en diversos campos. Con el desarrollo de la nanotecnología, existe en la literatura una variedad de métodos para sintetizar

<sup>14</sup> Proceso de obtención de un compuesto a partir de sustancias más sencillas.

diferentes tipos de nanopartículas por *upconversion* (tabla 9) con fases cristalinas controladas, tamaños y formas, incluyendo la coprecipitación<sup>15</sup>, la descomposición térmica, la hidro<sup>16</sup> (Solvo) termal, sol-gel proceso, y la síntesis de combustión. [34], [35].

La síntesis por el método solvotermal utiliza un solvente a baja presión y temperatura por encima de su punto crítico para incrementar la solubilidad del sólido. Las ventajas de este método sobre otros métodos es la capacidad de crear fases altamente cristalinas a temperaturas mucho más bajas [34]. En contra parte, se necesita de recipientes de reacción conocidos como autoclaves y no es posible de monitorear el crecimiento de las partículas, como se indicado en las limitaciones del presente trabajo de tesis [34]. Las autoclaves son cilindros metálicos con un sello hermético para que se realice la reacción química bajo presión y altas temperaturas. Los métodos de síntesis utilizados para el *upconversion* de nanopartículas de resumen en la siguiente tabla. La elección del método depende en gran medida del material de las nanopartículas a sintetizar [18].

---

<sup>15</sup> Precipitación simultánea de un componente normalmente soluble con un macro componente de la misma solución mediante la formación de cristales mixtos, por adsorción, oclusión o atrapamiento mecánico [19].

<sup>16</sup> Nombre general que agrupa una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición. Lo que genera una presión superior a la atmosférica. El líquido habitual es el agua, (“síntesis hidrotermal”); sin embargo, cada vez se van utilizando otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., (“síntesis solvotermal”). Referencia: Mundo Nano | Artículos | Vol. 5, No. 1, enero-junio, 2012.

Material	Synthesis method	Ligands/state
CaS:Sm <sup>3+</sup>	Sol-gel	-/Nanocrystalline
Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Yb,Er (or Ho, Tm)	Solid-gas reaction	2-Methyl-2-ethylheptanoic acid /nanocrystalline
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup>	Combustion	-/Nanocrystalline
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Nd <sup>3+</sup>	Combustion	-/Nanocrystalline
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup>	Vapour phase	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Yb <sup>3+</sup> ,Er <sup>3+</sup> (or Ho <sup>3+</sup> , Tm <sup>3+</sup> )	Arrested precipitation	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Li <sup>+</sup> ,Er <sup>3+</sup>		
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Yb <sup>3+</sup> ,Er <sup>3+</sup> ,Li <sup>+</sup>		
ZrO <sub>2</sub> :Er <sup>3+</sup>	Sol-gel	-/Nanocrystalline
ZrO <sub>2</sub> :Yb <sup>3+</sup> ,Er <sup>3+</sup>	Combustion and sol-gel	-/Nanocrystalline
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> (or Er <sup>3+</sup> or Yb <sup>3+</sup> )	Sol-gel	-/Nanocrystalline
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Er <sup>3+</sup>	Combustion	-/Nanocrystalline
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Pr <sup>3+</sup>		
LuPO <sub>4</sub> :Tm <sup>3+</sup>	Arrested precipitation	Dodecylamine/colloidal
LuPO <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> ,Tm <sup>3+</sup>		
YbPO <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>		
LaPO <sub>4</sub> :Yb,Er	Arrested precipitation	CTAB/nanocrystalline
LaPO <sub>4</sub> :Yb@Er (core-shell)	Solvothermal	
NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> ,Er <sup>3+</sup> or Yb <sup>3+</sup> ,Tm <sup>3+</sup>	Arrested precipitation	EDTA/colloidal
NaREF <sub>4</sub> (RE: Pr to Lu, Y)	Thermal decomposition	Oleic acid/colloidal
NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> or Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup>	Thermal decomposition Microwave synthesis	Oleic acid/colloidal
NaGdF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup>	Arrested precipitation	-/Nanocrystalline

Tabla 9. Métodos de síntesis, ligantes y materiales utilizados para el proceso de *upconversion*. [18]

La descripción química del procedimiento solvotermal no forma parte de la presente tesis, pero se encuentra descrito por Fan Zhang en Photon Upconversion Nanomaterials, pág., 40 [34].

#### 1.4. Eficiencia absoluta del *upconversion*

La determinación de la eficiencia absoluta del *upconversion* de las nanopartículas QY es mediante la siguiente formula:

$$QY = \text{Fotones emitidos} / \text{Fotones absorbidos}$$

Fuente: [34]

En la tabla 10 se indica estimaciones de QY en el orden de décimas porcentuales, utilizando un sistema de medición más complejo basado en una esfera integradora recubierta de sulfato de bario.

Upconversion nanoparticles	Crystal structure	Average size (nm)	Power density (W/cm <sup>2</sup> )	Efficiency (%)
NaYF <sub>4</sub> :20%Yb <sup>3+</sup> , 2%Er <sup>3+</sup>	Hexagonal	Bulk	20	3.0 ± 0.3
NaYF <sub>4</sub> :20%Yb <sup>3+</sup> , 2%Er <sup>3+</sup>	Hexagonal	100	150	0.30 ± 0.10
NaYF <sub>4</sub> :20%Yb <sup>3+</sup> , 2%Er <sup>3+</sup>	Hexagonal	30	150	0.10 ± 0.05
NaYF <sub>4</sub> :20% Yb <sup>3+</sup> , 2%Er <sup>3+</sup>	Hexagonal	8–10	150	0.005 ± 0.005
NaYF <sub>4</sub> :20%Yb <sup>3+</sup> , 2%Er <sup>3+</sup> @NaYF <sub>4</sub>	Hexagonal	30	150	0.30 ± 0.10
NaLuF <sub>4</sub> :24%Gd <sup>3+</sup> , 20%Yb <sup>3+</sup> , 1% Tm <sup>3+</sup>	Hexagonal	7.8	17.5	0.47 ± 0.06
NaYF <sub>4</sub> :20%Yb, 2%Er	Hexagonal	5.4	1,000	0.0022 ± 0.0001
NaYF <sub>4</sub> :20%Yb, 2%Er@NaYF <sub>4</sub>	Hexagonal	9	1,000	0.18 ± 0.01
NaYF <sub>4</sub> :20%Yb, 2%Er	Hexagonal	37	1,000	0.14 ± 0.01
NaGdF <sub>4</sub> :20%Yb, 2%Er	Hexagonal	5	100	0.016 ± 0.008
NaGdF <sub>4</sub> :20%Yb, 2%Er @NaYF <sub>4</sub>	Hexagonal	17	100	0.51 ± 0.01
LiYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>	Tetragonal	85	–	1.2 ± 0.1
NaYF <sub>4</sub> :Yb, Tm@NaYF <sub>4</sub>	Hexagonal	42	78	3.5

Tabla 10. La eficiencia del *upconversion* de nano partículas con diferentes estructuras cristalinas, tamaño, y potencia de excitación, [34].

### 1.5. Espectros de emisión

Es una técnica espectroscópica que analiza la energía de los fotones emitidos por los átomos o moléculas durante su transición desde un estado excitado a un estado de inferior energía. Si la excitación se da por absorción de energía térmica o eléctrica, a través de la colisión con otras partículas, al menos algunos de los átomos liberarán este exceso de energía como radiación electromagnética, observándose un espectro de emisión. Cada elemento emite un conjunto característico de fotones en función de su estructura electrónica. Mediante la observación de estos fotones puede determinarse la composición elemental de la muestra.

La intensidad de la radiación emitida a cierta  $\lambda$  será proporcional a la cantidad de elemento presente en muestra.

Espectro de emisión típico:

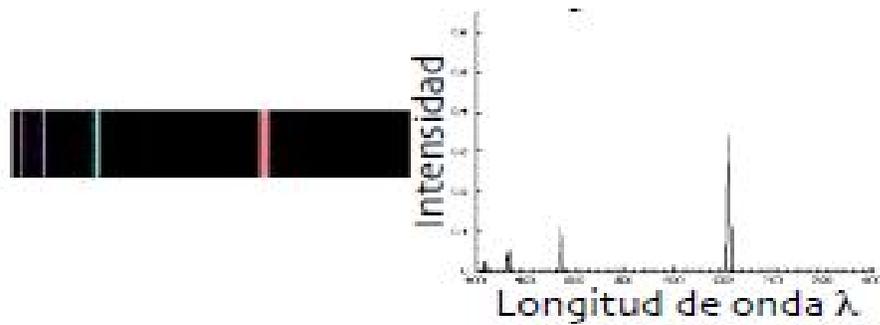


Figura 21. Espectro de emisión típico, [31].

### 1.6. Espectros de absorción.

Consiste en la absorción de fotones incidentes por una o más sustancias presentes en la muestra, que en el presente trabajo de tesis se trata del cristal  $\text{NaYF}_4$  tri dopado, y la excitación de un electrón o varios desde un nivel de energía a otro dando lugar a espectros de absorción. La energía del fotón incidente que se absorbe está determinada por la diferencia de energía en los niveles disponibles de las diferentes sustancias presentes en la muestra.

Al ser un estado excitado y por lo tanto menos estable que el estado basal o fundamental, el exceso de energía será liberado generalmente a través de procesos no radiantes, como calor o energía cinética perdida por colisiones con otras partículas.

Un espectro típico de absorción de muestra en figura 22.

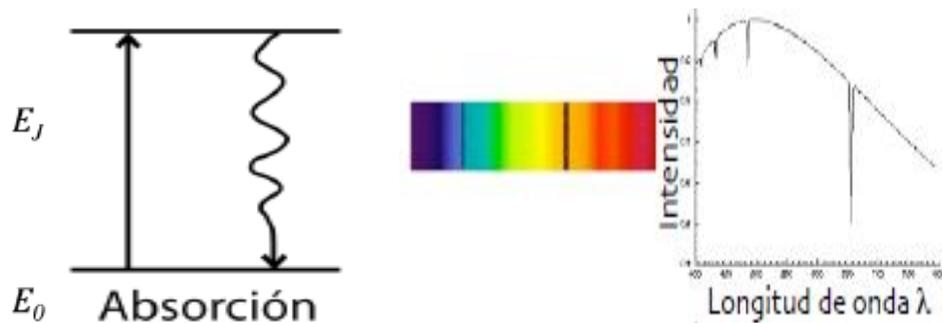


Figura 22. Espectro de absorción típico.

La intensidad de la radiación emitida a cierta  $\lambda$  será proporcional a la cantidad de elemento presente en muestra [31].

### 1.7. Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X (DRX) es una herramienta utilizada para identificar la estructura atómica y molecular de un cristal, en la que los átomos cristalinos hacen que los rayos X incidentes se difracte en muchas direcciones específicas. Al medir los ángulos e intensidades de estos rayos difractados, un cristalógrafo puede producir una imagen tridimensional de la densidad de electrones dentro del cristal. A partir de esta densidad de electrones, se pueden determinar las posiciones medias de los átomos en el cristal, así como sus enlaces químicos, su desorden y varias otras informaciones [34].

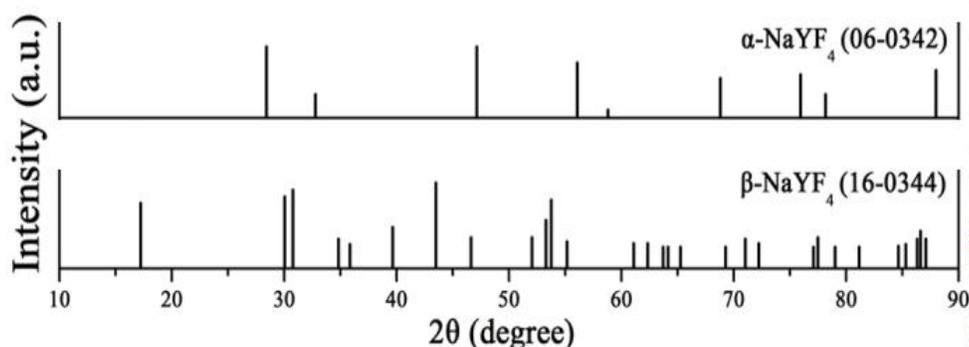


Figura 23. Difracción de rayos X típica del NaYbF<sub>4</sub>:Er, fase alfa y beta, [34], [30].

#### 1.7.1. Determinación del tamaño de partícula mediante la ecuación de Scherrer.

Si la red cristalina está libre de deformación y los cristales predominan de manera general en la muestra entonces se puede estimar el tamaño promedio de cristal empleando la fórmula de Scherrer<sup>17</sup> :

---

<sup>17</sup> Se toma como referencia la tesis de licenciatura en curso de sustentación del Rubén Puga alumno de la facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

$$\epsilon = \frac{k \times \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Dónde:

$\epsilon$  es el tamaño promedio de cristal

$k$  es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0

$\lambda$  es la Longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda$  Cu)

$\theta$  es la posición del pico de difracción.

$\beta$  es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

## 1.8. Alcance de la investigación

Dado que el objetivo de la investigación consiste en examinar las condiciones para reproducir el incremento de la eficiencia del proceso de *upconversion* bajo condiciones del laboratorio de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, no siendo antes realizado, se considera inicialmente según la clasificación de Carlos Fernández ([32], [33]), como un estudio principalmente exploratorio.

## 1.9. Objetivos

### 1.9.1. Objetivo general.

- Visualizar las intensidades de las emisiones por *upconversion* en la matriz NaYF<sub>4</sub>:Yb:Er:Nd.

### 1.9.2. Objetivos específicos.

- Sintetizar NaYF<sub>4</sub>: Yb: Er: Nd mediante el método solvotermal.
- Estudiar el proceso de *upconversion* en la matriz NaYF<sub>4</sub>: Yb: Er: Nd en dos etapas: estimulando con 980 nm y 808 nm
- Reproducir el proceso de *upconversion* en la matriz NaYF<sub>4</sub>: Yb: Er: Nd en dos etapas: estimulando al Erblio a través del Iterbio y a través del Neodimio.

## 1.10. Formulación del problema y limitaciones del estudio.

### 1.10.1. El problema.

¿En qué condiciones se puede reproducir el incremento de la eficiencia en el proceso de *upconversion* en la matriz NaYF<sub>4</sub>:Yb dopada Er e Iterbio introduciendo un tercer dopante como el Neodimio?

### 1.10.2. Limitaciones del estudio

El estudio no replica el seguimiento de crecimiento de las partículas, y las emisiones en el infrarrojo, así como radiaciones incidentes superiores a 980 nm.

## CAPÍTULO 2

---

### TÉCNICAS EXPERIMENTALES

#### 2.1. Técnica experimental para la síntesis del $\text{NaYF}_4$ por el método solvotermal

En la figura 24 se muestra la autoclave metálica con un recipiente de teflón de  $85 \text{ cm}^3$  para depositar la solución en un horno como parte del tratamiento térmico. En el presente trabajo de tesis la temperatura es de  $500^\circ\text{C}$  por periodos de tiempo, entre 5 h hasta 8 h inclusive.



Figura 24. Autoclave de  $85 \text{ cm}^3$ . Fabricado en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

En la figura 25 se muestra el horno utilizado para realizar el calentamiento de la muestra. Posee un regulador para incrementar la temperatura gradualmente y superiores a los  $500^\circ\text{C}$ .



Figura 25. Horno. Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

#### 2.1.1. Instrumentación complementaria para la síntesis del $\text{NaYF}_4$

- Se utilizó una balanza de laboratorio de indicación electrónica (figura 26), con capacidad máxima de 300 g y resolución digital de 1 mg, para el pesado de los reactivos y determinar la proporción molar de los dopantes en la matriz.



Figura 26. Balanza de laboratorio. Cuenta con urna para evitar las fluctuaciones por corrientes de aire, burbuja de nivelación e indicador de estabilidad en el pesado.

- Se utilizó un agitador para homogenizar la mezcla, marca Kynkel, modelo Stirring Hot Plate 88-1 (figura 27).



Figura 27. Mezclador.

- Se utilizó un secador marca Nex (figura 28), para el secado de la muestra.



Figura 28. Secador.

- Se utilizó una centrifugadora marca Universal Centrifuge, modelo PLC 012E, con una frecuencia de rotación hasta 6000 RPM.



Figura 29. Centrifugadora. Para la separación del producto posterior a la etapa del lavado.

- Se utilizaron utensilios de acero inoxidable y material de vidrio para la manipulación de las muestras.

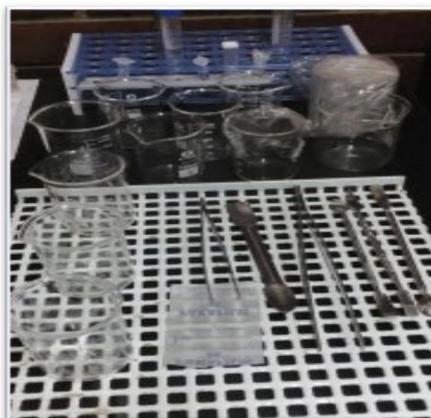


Figura 30. Utensilios. Material de vidrio y espátulas en acero inoxidable

#### 2.1.2. Compuestos químicos utilizados para la síntesis.

Los compuestos químicos utilizados son del fabricante Sigma-Aldrich.

<b>Símbolo</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Peso molecular</b>
<b>NdCl<sub>3</sub></b>	<b>Cloruro de Neodimio</b>	<b>250,5981</b>
Nd	Neodimio	144,24
Cl	Cloro	35,4527

Tabla 11. Composición del Cloruro de Neodimio (Sigma-Aldrich)

<b>Símbolo</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Peso molecular</b>
ErCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	<b>Erbium chloride hexahydrate</b>	<b>381,71 g/mol</b>
Er	Erbio	167,259
Cl	Cloro	35,4527
H	Hidrógeno	1
O	Oxígeno	15,9994

Tabla 12. Composición del Cloruro de Erblio hexahidratado (Sigma-Aldrich)

- Cloruro de Iterbio hidratado

<b>Símbolo</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Peso molecular</b>
<b>YbCl<sub>3</sub>6H<sub>2</sub>O</b>	<b>Ytterbium Chloride Hexahydrate.</b>	<b>387,3945 g/mol</b>
Yb	Iterbio	173.04
Cl	Cloro	35.4527
H	Hidrógeno	1
O	Oxígeno	15.9994

Tabla 13. Composición del Cloruro de Yterbio hexahidratado (Sigma-Aldrich)

- NaYF<sub>4</sub>

<b>Símbolo</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Peso molecular</b>
<b>NaYF<sub>4</sub></b>	<b>Sodium Yttrium Fluoride</b>	<b>187,8892321 g/mol</b>
Na	Sodio	22,989769
Y	Itrio	88,90585
F	Flúor	18,998403

Tabla 14. Composición del NaYF<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich)

- Cloruro de Sodio

<b>Símbolo</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Peso molecular</b>
NaCl	<b>Cloruro de Sodio</b>	<b>58,44246928 g/mol</b>
Cl	Cloro	35,4527
Na	Sodio	22,989769

Tabla 15. Composición del Cloruro de Sodio (Sigma-Aldrich)

- Cloruro de Itrio hidratado

<b>Símbolo</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Peso molecular</b>
<b>YCl<sub>3</sub>6H<sub>2</sub>O</b>	<b>Yttrium (III) chloride hexahydrate.</b>	<b>303,36 g/mol</b>
Y	Itrio	88,90585
Cl	Cloro	35,4527
H	Hidrógeno	1
O	Oxígeno	15,9994

Tabla 16. Composición del Cloruro de Itrio hidratado (Sigma-Aldrich)

- Etanol (Ethanol absolute for analysis EMSURE)

- Polietilenimina<sup>18</sup> (Polyethylenimine, branched). Fabricante: Sigma Aldrich)

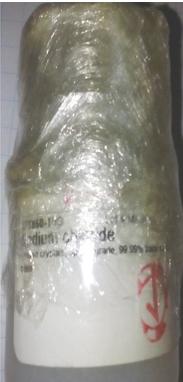
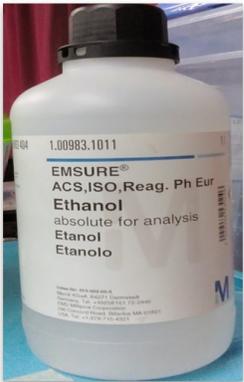
NdCl <sub>3</sub>	ErCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	YbCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaYF <sub>4</sub>
Sin registro			
NaCl	YCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Etanol	Polietilenimina
			

Tabla 17. Panel fotográfico de los insumos químicos utilizados.

### 2.1.3. Procedimiento para la síntesis del NaYF<sub>4</sub>

El procedimiento que resume el proceso de síntesis por el método solvotermal se resume en el siguiente flujo:

<sup>18</sup> Polímero

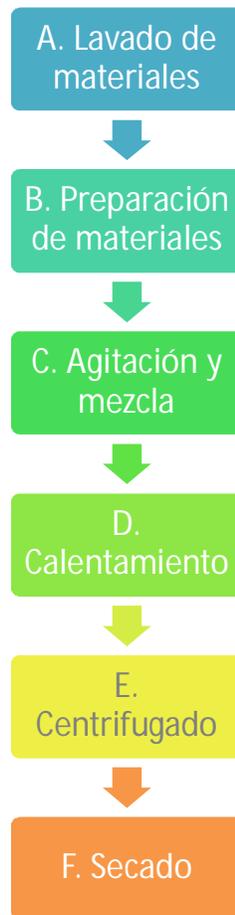


Figura 31. Flujo del proceso de síntesis, mediante el método solvotermal. Se muestra las etapas desde el lado de materiales hasta el secado de la muestra obtenida.

#### A. Lavado de materiales

El propósito de esta etapa es eliminar la posibilidad de contaminar las muestras al ser manipuladas con los utensilios. No se ha considerado una atmósfera especial.

A.1. Lavar con detergente y agua corriente (de grifo).

A.2. Secar con papel toalla.

A.3. Lavar con agua destilada.

A.4. Secar con papel toalla y dejar secar boca abajo.

A.5. Lavar con alcohol isopropílico.

A.6. Secar con papel toalla.

A.7. Lavar con acetona.

A.8. Dejar secar boca abajo.

B. Preparación de materiales.

El propósito de esta etapa es el pesado de los insumos de acuerdo con la estequiometría. Referencias: [6], [36].

B.1. Pesado

- Tarado de vaso
- Pesos

$\text{NaYF}_4$

$\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{NdCl}_3$

$\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

B.2. Solución A

- Polietilenimina: 0,450 g.
- Disuelto por 60 min.

B.3. Solución B

C. Agitación y mezcla

C.1. Colocar las sales en la solución A y agitar por 60 min.

C.2. Vaciar la solución B con la solución A y agitar por 30 min.

C.3. Utilizar un agitador magnético único para la muestra.

C.4. Posterior al tiempo de agitación retirar con un imán el agitador.

C.5. Colocar la solución en la autoclave.



Figura 32. Vaciado de la mezcla a recipiente de teflón.

D. Proceso de calentamiento

El propósito de esta etapa es lograr la disolución de los reactivos y lograr la reacción química.

D.1. Asegurarse que no existan posibles fugas de calor.



Figura 33. Colocación de la autoclave en el horno para el tratamiento térmico.

D.2. Encienda el horno.

- D.3. Anotar la hora de inicio.
- D.4. Incrementar la temperatura del horno desde la temperatura ambiente e incrementos de 30 °C por 10 min aprox., hasta llegar a la temperatura de ensayo.



Figura 34. Horno a la temperatura de ensayo de 500°C. La indicación en amarillo representa la temperatura configurada y la indicación en rojo, la temperatura al interior del horno.

- D.5. Apagar el horno y anotar la hora de término.
- D.6. Aflojar los pernos de sujeción con llave hexagonal, pero sin retirar aún los pernos con sus tuercas.
- D.7. Golpear ligeramente con un martillo en la interface de la tapa para que ingrese un poco de aire e igualar las presiones interna y externa.
- D.8. Retirar los tornillos.
- D.9. Retirar la autoclave para su enfriamiento a temperatura ambiente.
- E. Proceso de centrifugado
- El propósito de esta etapa es lograr la separación del precipitado.
- E.1. Vaciar la muestra líquida en un vaso precipitado.

- E.2. Colocar la solución en dos tubos de ensayo plástico de 15 ml en igual volumen.
- E.3. Colocar ambos tubos en la centrífuga en posiciones opuestas, a fin de no dañar la centrífuga.
- E.4. Seleccionar 60xRPM y agitar por 15 min.



Figura 35. Centrifugado de las muestras obtenidas. Los tubos de ensayo se encuentran colocados diametralmente opuestos para no dañar el equipo.

- E.5. De ser necesario dejar enfriar a temperatura ambiente.
- E.6. Retirar los tubos e inspeccionar.

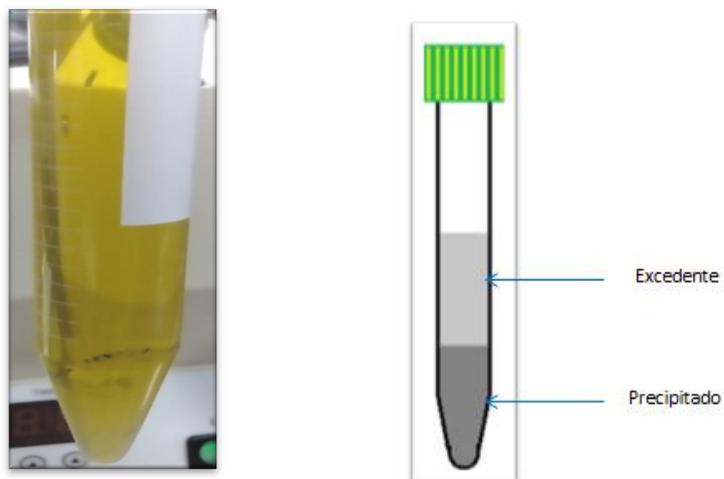


Figura 36. Precipitado. Tubo de ensayo con la muestra mostrando la separación del precipitado después del centrifugado. El precipitado presenta un color blanco.

- E.7. Retirar con una pipeta el excedente. Agregar 3 ml de Etanol y 3 ml de agua destilada. Completar con agua destilada hasta 8,5 ml aprox.
- E.8. Realizar la misma tarea con el segundo tubo.



Figura 37. Precipitado. Se muestra el precipitado después de varios lavados y centrifugados. Se puede observar el aspecto gelatinoso y de color blanco.

#### F. Secado

El propósito de esta etapa es la deshidratación del producto sólido.

F.1. Prepara el horno de secado a 70 °C. Lavar el crisol con agua destilada, alcohol isopropílico y acetona.

F.2. Lo dejamos hasta que seque, 8 h aprox.



Fig. 38 (a)



Fig. 38 (b)

Figura 38 a y b. Producto final. Muestra el producto final posterior al secado.

La muestra se prepara en pastilla para su colocación en los espectrómetros de emisión y absorción. Se contó con la colaboración de la Universidad Nacional

Autónoma de México, en el equipamiento para la realización de los espectros según la siguiente secuencia:

- Pesado de la muestra, en balanza analítica marca Mettler Toledo, modelo ME204.



Figura 39. Pesado de la muestra para preparación de pastilla. Se utilizó balanza de laboratorio con urna, nivelada y verificada.

- Prensado de la muestra.



Figura 40 (a)



Figura 40 (b). Preparación del producto en pastilla, realizado en una prensa marca Perkin Elmer.

Se aplica la presión adecuada que produzca una pastilla que no deteriore al ser manipulada.

Finalmente, se retira la pastilla.



Figura 41. Muestra en pastilla. La forma lograda es cilíndrica y dependiente de la granularidad conserva su rigidez para ser manipulada.

#### 2.1.4. Muestras de las síntesis

- Síntesis con tratamiento térmico (S2)

170° por 8 h

500 °C por 5 h

Emisión: color verde

▪ Síntesis con tratamiento térmico (S3)

- Vaso #1: 55,540 g

	Teórico	Medido
<b>NdCl<sub>3</sub></b>	0,004 g	0,004 g
<b>ErCl<sub>3</sub>6H<sub>2</sub>O</b>	0,043 g	0,042 g
<b>YbCl<sub>3</sub>6H<sub>2</sub>O</b>	0,395 g	0,404 g
<b>YCl<sub>3</sub>6H<sub>2</sub>O</b>	1,376 g	1,375 g
<b>NaCl</b>	0,663 g	0,663 g
<b>Polietilenimina</b>	0,900 g	0,901 g

Tabla 18. Pesos de los productos utilizados, valores teóricos y medidos

Se decidió mantener la cantidad de Polietilenimina de la segunda síntesis.

Etilenglicol: 27 ml

- Vaso #5

Tara: 52,884 g

Peso teórico (NaYF<sub>4</sub>): 0,841 g Peso real (NaYF<sub>4</sub>): 0,842 g

Se agregó 17 ml de Etilenglicol. Se disolvió manualmente el primer vaso y se agregó al vaso que estaba agitándose con 27 ml + 17 ml de Etilenglicol.

Luego el vaso #5 se mezcló con un poco del vaso #1 para compensar los volúmenes.

Tiempo de primera agitación: 1h5min

Tiempo de segunda agitación: 1h30min

- Síntesis

Tiempo de síntesis: 8 h

Temperatura de síntesis: 170°C

- Centrifugado

Se centrifugó 2 tubos a la vez. Tiempo de centrifugado: 18 min.

Velocidad: 6000 RPM

- Lavado

Se utilizó 3 ml de agua pura y 3 ml de Etanol. Se agitó manualmente y en la centrifugadora a 6000 RPM.

La muestra se trasladó a un crisol y se secó a 70°C aproximadamente por el tiempo de x hora.

- Tratamiento

- Composición molar

Número de moles de NaYF<sub>4</sub> en 0,853 g

$$\text{moles} = \frac{0,853g}{187,889 \frac{g}{mol}} = 4,53 \times 10^{-3} mol$$

Número de moles de  $\text{NdCl}_3$  en 0,004 g

$$\text{moles} = \frac{0,004\text{g}}{120,365 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 3 \times 10^{-5} \text{mol}$$

$$\frac{4,53 \times 10^{-3} \text{mol}}{3 \times 10^{-5} \text{mol}} \times 100 = 0,73\% \text{moldeNd}$$

Número de moles de  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 0,031 g

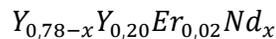
$$\text{moles} = \frac{0,031\text{g}}{381,709 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 8 \times 10^{-5} \text{mol}$$

$$\frac{8 \times 10^{-5} \text{mol}}{4,5 \times 10^{-3} \text{mol}} \times 100 = 1,8\% \text{moldeEr}$$

Número de moles de  $\text{YbrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 0,269 g

$$\text{moles} = \frac{0,269\text{g}}{387,889 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 69 \times 10^{-5} \text{mol}$$

$$\frac{69 \times 10^{-5} \text{mol}}{4,5 \times 10^{-3} \text{mol}} \times 100 = 15,4\% \text{moldeYb}$$



## 2.2. Instrumentación óptica para fluorescencia por *upconversion*

La fluorescencia se mide frecuentemente en un ángulo de  $90^\circ$  con relación a la radiación de excitación, que en nuestro caso será 980 nm cuando se active el Er a través de Yb, y 808 nm cuando se active el Er a través del Nd. Esta geometría se utiliza en lugar de colocar el sensor en la línea de la radiación de excitación en un ángulo de  $180^\circ$  con el fin de evitar la interferencia de la radiación transmitida. La configuración óptica utilizada se muestra en la figura 42:

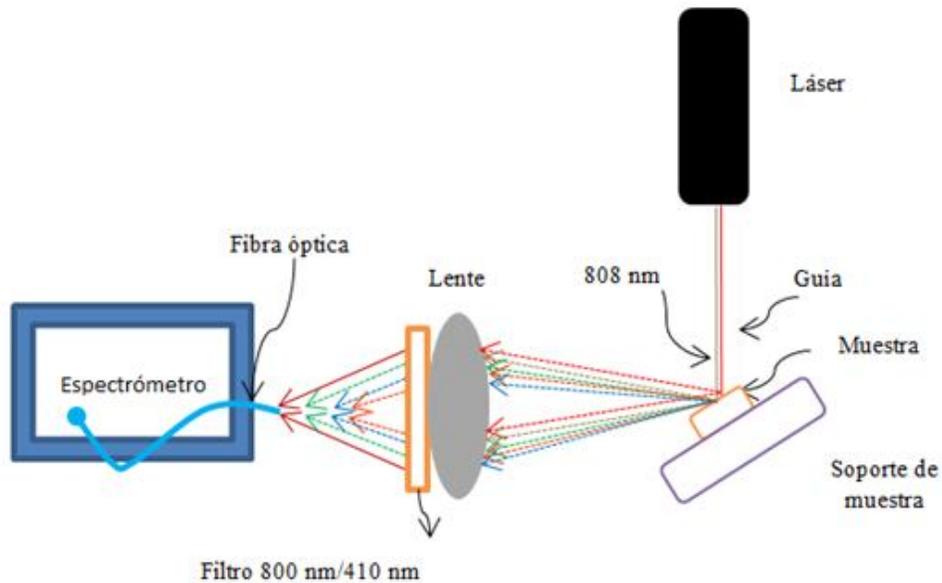


Figura 42. Arreglo óptico utilizado para lograr los espectros de emisión y absorción en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Dado que este “sistema monocromador” no es perfecto, transmitirá radiación dispersa de la radiación de excitación y de fondo, es decir, luz con otras longitudes de onda en lugar de la objetivo.

Esta configuración indicada en la bibliografía da como resultado una mejor relación señal/ruido y baja el límite de detección en aproximadamente un factor de 10 000, cuando se compara con la geometría de 180° [34].

A fin de disminuir la incidencia de la radiación de excitación no deseada en el espectroscopio, ya sea por radiación incidente de 980 nm o 808 nm, se han utilizado un filtro óptico pasa bajo en la trayectoria óptica para anular o disminuir dicha radiación no deseada. La luz dispersada del haz de excitación puede interferir con la emisión de la muestra, pero mejora significativamente cuando se agrega el filtro.

### 2.2.1. Instrumentación óptica

- Láser de radiación.

Longitud de onda: 980 nm

Potencia de salida: 0,4 W

Clase: 3b



Figura 43. Láser de 980 nm

Longitud de onda: 808 nm      Fecha de fabricación: 2015-06-18

- Eliminador de batería de voltaje dc variable para láser.



Figura 44. Fuente de voltaje DC variable hasta 12 V. Para la regulación de la potencia del láser.

- Espectrómetro (Science-Surplus) con fibra óptica.

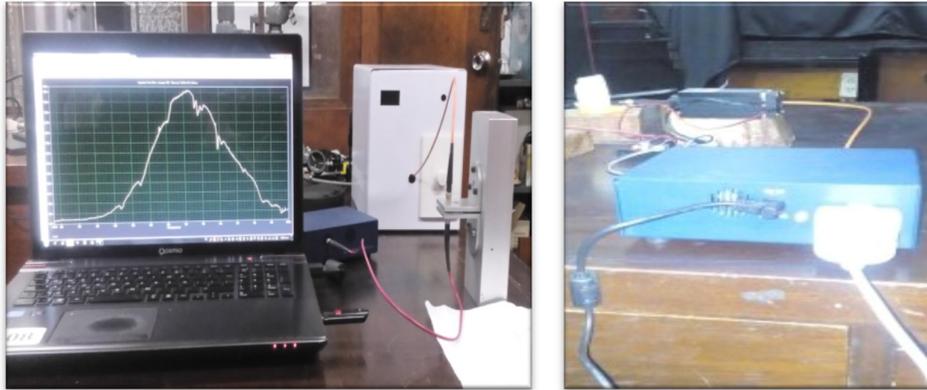


Figura 45. Espectrómetro y PC para visualizar los espectros de emisión y absorción.

Datos técnicos del espectrómetro:

- Digitalizador de 16 bits (65535 cuentas)
- Ruido de lectura RMS de 50 cuentas (típico)
- Sony ILX511 matriz de detectores lineales CCD
- Tiempo de lectura de 350 ms (posibilidad de salida analógica de 20 Hz)
- Fuente de alimentación externa de 5 V
- Tiempo de integración<sup>19</sup> de 50 ms a 65535 ms
- Promedio de 1 a 1.000.000.000 de escaneos
- Exploración única o escaneado continuo
- Guarda y carga espectros (formato de archivo csv)

Datos de la calibración:

$$C_0 = 331,07, \quad C_1 = 0,4261, \quad C_2 = -5 \cdot 10^{-5}, \quad C_3 = +8 \cdot 10^{-10}$$

Longitud de la fibra: 40 cm aproximadamente.

---

<sup>19</sup> El tiempo durante el cual los fotones se cuentan y se promedian para cada punto de datos.

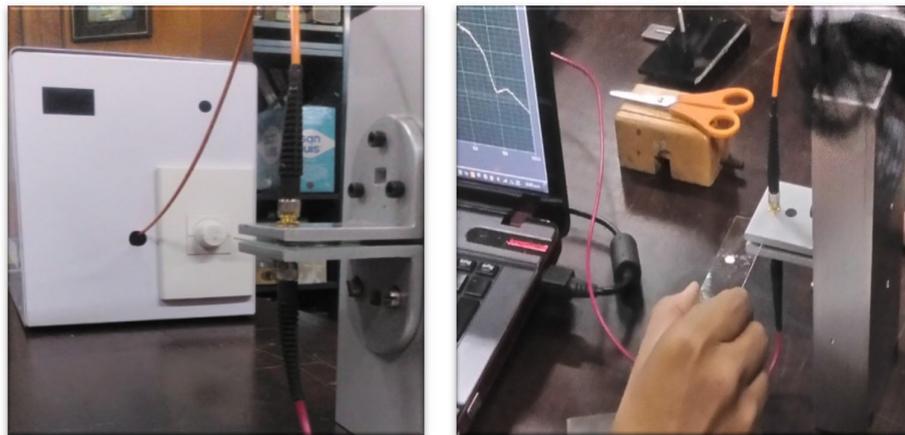
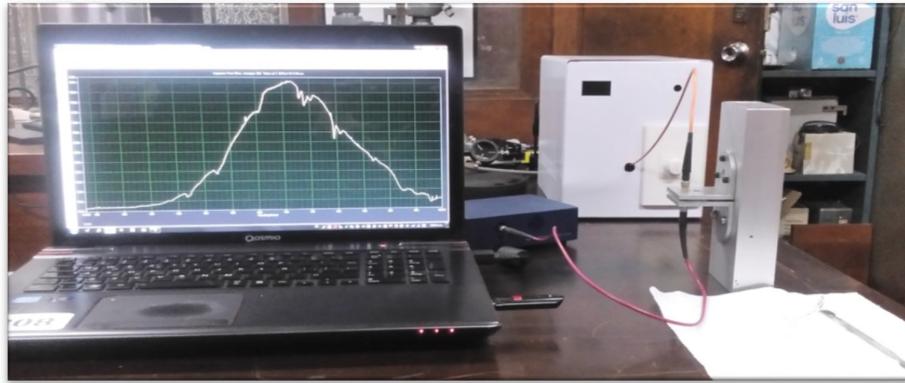


Figura 46. Colocación de la muestra en el arreglo óptico (Facultad de Ciencias – Universidad Nacional de Ingeniería)

- Filtro 800 nm

El filtro pasa bajo de 800 nm permite disminuir la radiación de incidente de 808 nm reflejada en la muestra, disminuyendo así la saturación de la lectura en el espectrómetro. Según las especificaciones técnicas (fig. 47 y 48), la transmitancia es de alrededor de 85%, por lo cual a pesar de tener antes del filtro poca luminiscencia, sigue siendo percibible para el espectrómetro la emisión en 520 nm y 540 nm. Fabricado por Edmund Optics.

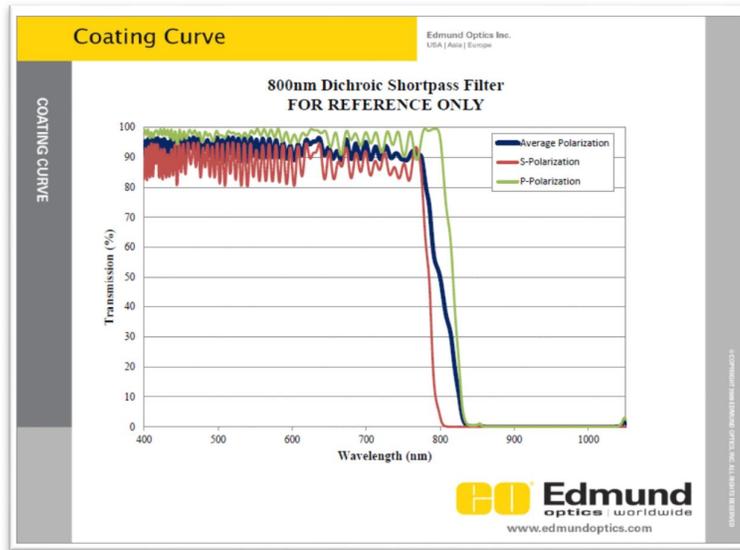


Figura 47. Curva característica del filtro de 800 nm pasa bajo. Se observa que el filtro no permite el paso de radiaciones de 800 nm aprox. en adelante.

#### Specifications

Dimensions (mm)	12.5 x 17.6
Dimensional Tolerance (mm)	+0.0/-0.1
Thickness (mm)	1.05
Thickness Tolerance (mm)	±0.05
Surface Quality	40-20
Transmitted Wavefront, P-V	$\lambda/4$
Transmission Wavelength (nm)	400 - 775
Transmission (%)	>85 Average Polarization
P-Polarization Transmission (%)	>80
S-Polarization Transmission (%)	>80
Cut-Off Wavelength (nm)	800
Cut-Off Tolerance (%)	±2
Reflection Wavelength (nm)	850 - 1050
Reflection (%)	>97 Average Polarization
P-Polarization Reflection (%)	>95
S-Polarization Reflection (%)	>95
Slope Factor (%)	3
Angle of Incidence (°)	45
Substrate	Fused Silica
Coating	Hard Coated
Coating Specification	Surface 1: Hard Dielectric Sputtered Surface 2: MgF <sub>2</sub>
Wavelength Range (nm)	400 - 1050
Type	Shortpass Filter
Manufacturer	EO
RoHS	C

Figura 48. Hoja técnica del filtro basa bajo 800 nm

- Filtro de 410 nm

A fin de detectar la emisión en 410 nm, se utilizó un filtro de 410 nm, el cual solo permite el paso de radiación 404 nm a 416 nm, discriminado las

señales indeseadas como la radiación en infrarrojo y la señal de guía roja del láser; a fin de maximizar la potencia del láser sin saturar la señal en el espectrómetro. La transmitancia es del orden del 60% y fabricado por Edmund Optics.

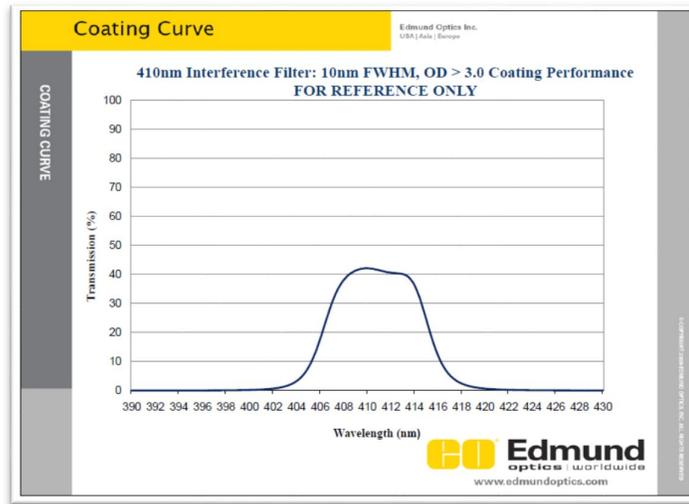


Figura 49. Curva característica del filtro de 410 nm. Se observa que el filtro solo permite el paso de radiaciones entre 404 nm a 416 nm.

**Specifications**

Type	Bandpass Filter
Diameter (mm)	11.8
Diameter Tolerance (mm)	±0.15
Clear Aperture CA (mm)	>9.2
Thickness (mm)	4.6
Thickness Tolerance (mm)	±0.5
Center Wavelength CWL (nm)	650
Center Wavelength CWL Tolerance (nm)	±15
Full Width-Half Max FWHM (nm)	80
Full Width-Half Max FWHM Tolerance (nm)	±25
Minimum Transmission (%)	60
Blocking Wavelength Range (nm)	200 - 1200
Optical Density OD	≥3.0
Surface Quality	80-50
Angle Sensitivity	Intended for Collimated Input
Operating Temperature (°C)	-50 to +75
Coating	Traditional Coated
RoHS	C

Figura 50. Especificaciones técnicas del filtro de 410 nm

### 2.2.2. Equipos usados para la espectroscopia de absorción.

El equipamiento utilizado fue un espectrofotómetro marca Varian Cary 5000 de la Universidad Nacional Autónoma de México.

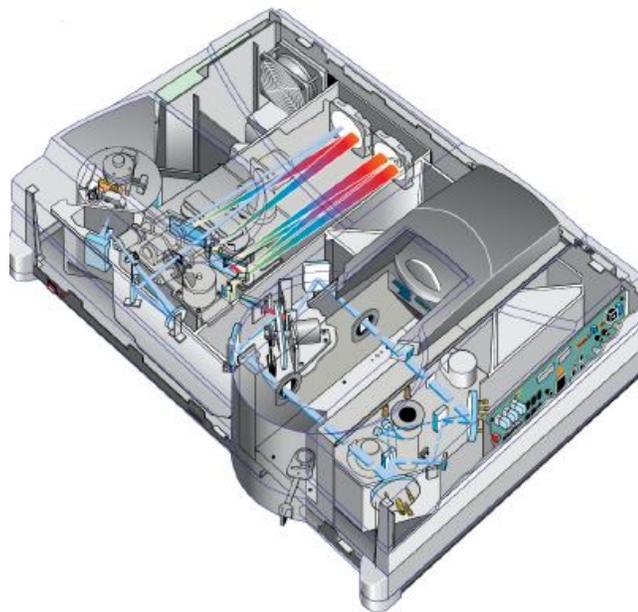
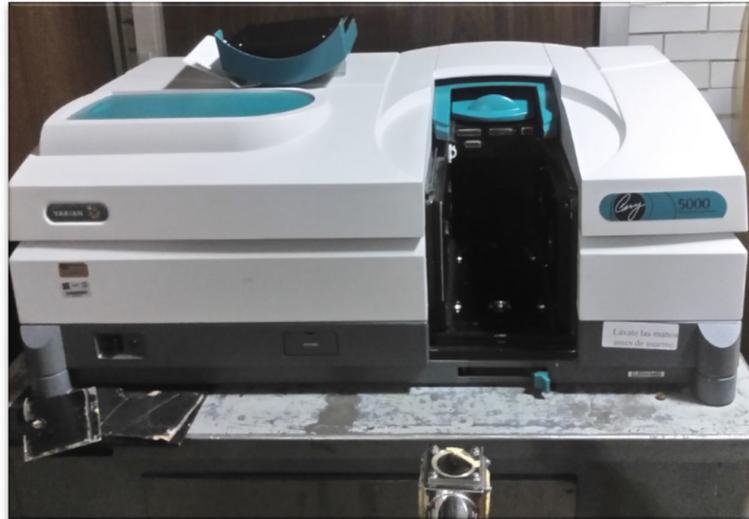


Figura 51. Espectrómetro Cary y su esquema de funcionamiento.

Dicho espectrofotómetro es un instrumento de alta gama para registrar espectros con un nivel de longitud de onda de 175 nm a 3 300 nm, a través de las técnicas de reflectancia difusa (DRIFT) y reflectancia especular.<sup>20</sup>



Figura 52. Colocación de la pastilla en el sensor del espectrómetro Cary 5000

### 2.2.3. Equipos usados para la espectroscopia de emisión (980 nm y 808 nm)

- Radiación incidente: 980 nm

Asimismo se contó con la colaboración del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) mediante el espectrofluorímetro FluoroMax-P.

El espectrofluorímetro es un instrumento analítico utilizado para medir y registrar la fluorescencia de una muestra. Durante el registro de la fluorescencia, la excitación, la emisión, o ambas longitudes de onda se pueden escanear.

---

<sup>20</sup> Monocromador doble, detector PMT y PbS Smart ref. Fuente: Fabricante Agilent.



Figura 53. Espectrofluorímetro del CINVESTAV. Se muestra el equipo, la colocación del láser y un pc con software FluorEssence para la visualización de resultados.

La tabla siguiente muestra la especificación técnica del equipo.

<b>Lamp</b>	Vertically mounted, CW, 150 W Ozone-free xenon arc lamp
<b>Gratings</b>	1200 groove/mm blazed at 330 nm (excitation) and 500 nm (emission), plane ruled
	Automatic self-calibration of all wavelength drives and slits
<b>Monochromators</b>	All reflective optics, Czerny-Turner spectrometers
<b>Detectors</b>	Emission: R928P photon counting PMT (185-850 nm) and reference photodiode for monitoring lamp output
<b>Water Raman S/N</b>	6,000:1 (FSD method) 16,000:1 (RMS method)
<b>Slits</b>	Continuously variable from 0 mm to 30 nm
<b>Accuracy</b>	0,5 nm
<b>Repeatability</b>	0,1 nm
<b>Minimum step</b>	0,0525 nm
<b>Integration time</b>	0,001 s to 160 s
<b>Software</b>	FluorEssence
<b>Spectral Correction Factors</b>	Included

Tabla 19. Especificación técnica del FluorMax-P

Con la muestra preparada se procedió a colarlo en el portamuestra con cinta adhesiva en la cara posterior, y colocándola en el equipo, tal como se muestra en las figuras 54, 55 y 56.

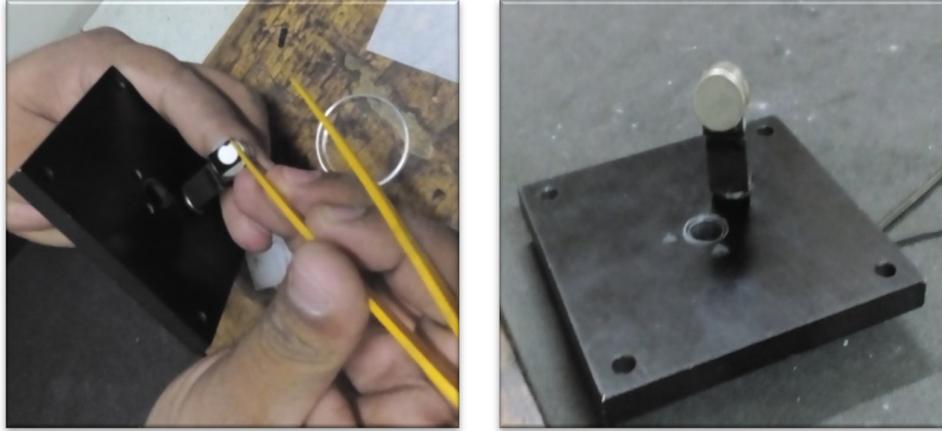


Figura 54. Colocación de la pastilla en el portamuestra del FluoroMax-P.

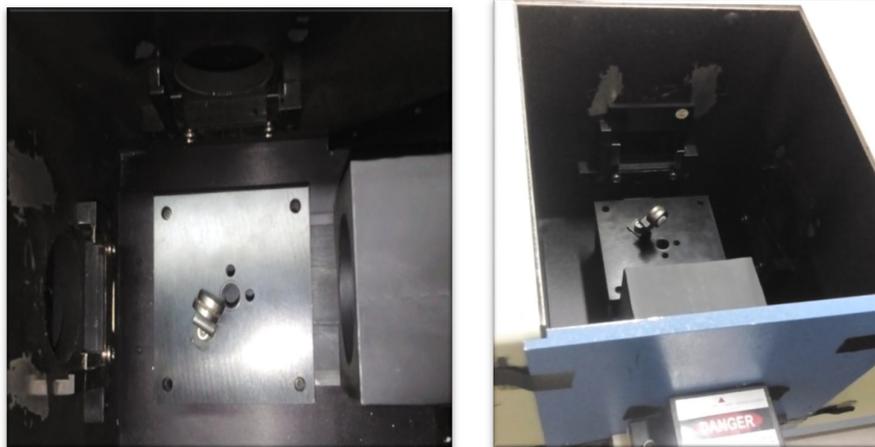


Figura 55. Portamuestra instalada al interior del FluoroMax-P.



Figura 56. Láser de excitación del FluoroMax-P. Longitud de onda 980 nm  
(LRD-0980-PFR-00500-01)

Se inicializa el software FluorEssence para proceder con la recolección de datos (figura 57). Se escanearon las muestra 2 y 3 para los ensayos de espectros de emisión.

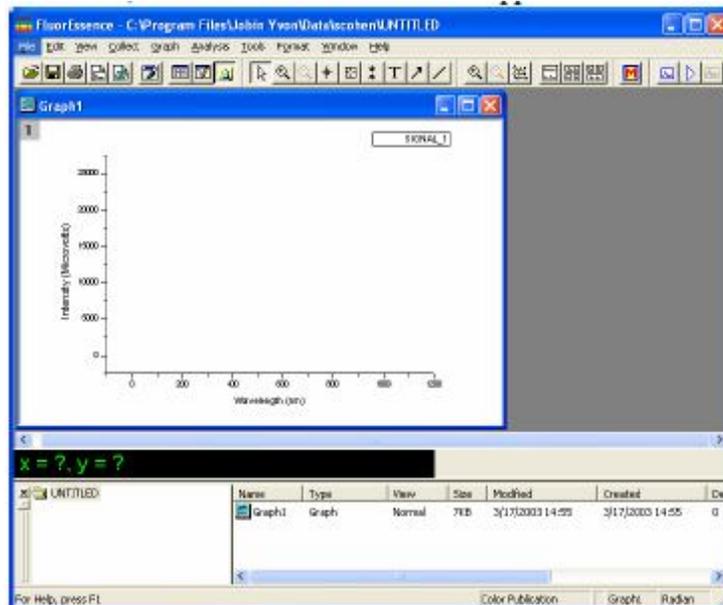


Figura 57. Interfaz del software del Fluorímetro para la recolección de datos.

- Radiación incidente: 808 nm

Los equipos utilizados en la espectroscopia de emisión con radiación incidente de 808 nm en la Facultad de Ciencias – UNI fueron:



Figura 58. Monocromador. Rango visible. Resolución: 0,1 nm



Figura 59. Controlador de longitud de onda. Desde 10 nm/min hasta 400 nm/min

El arreglo experimental:

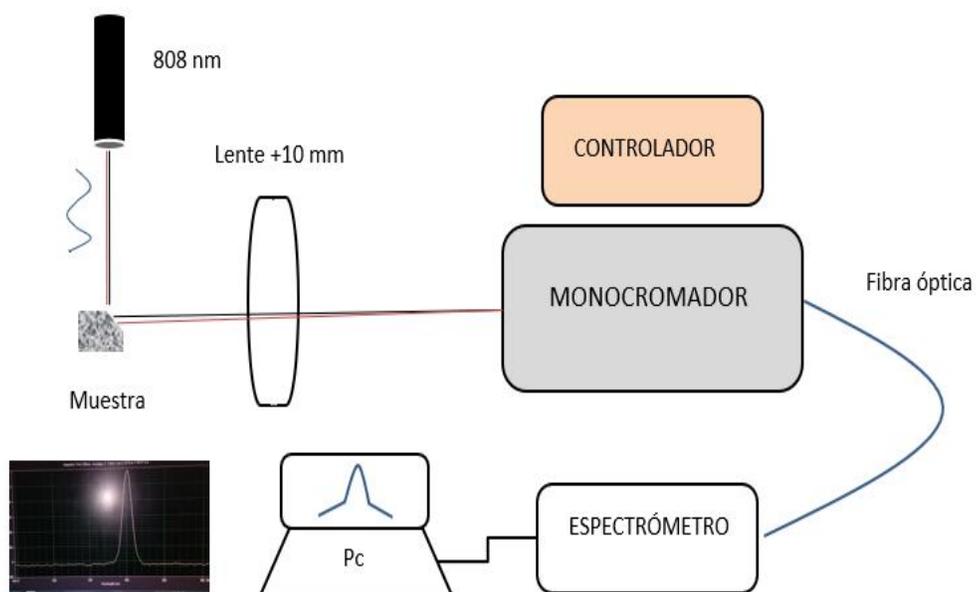


Figura 60. Arreglo óptico para el espectro de emisión estimulado con 808 nm. Se registra la emisión variando la longitud de entrada del monocromador con el controlador.

Los datos recogidos se muestran en el capítulo 3 Resultados.

## CAPÍTULO 3

---

### RESULTADOS

#### 3.1. Difractograma de Rayos X

El recojo de los datos de la difracción en polvo se realizó con difractómetro marca Bruker, modelo D8 Advance pertenecientes al laboratorio de Difracción de Rayos X de la facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Se utilizó el programa Match! *Phase Identification from Power Diffraction* versión 2, para la identificación de fases del cristal NaYF<sub>4</sub>, antes y después del tratamiento térmico a 500°C por 5h. La longitud de onda utilizadas es de 1,5418740 Å Cu-Kα.

A continuación, se muestra el difractograma antes del tratamiento térmico, representados en líneas azules.

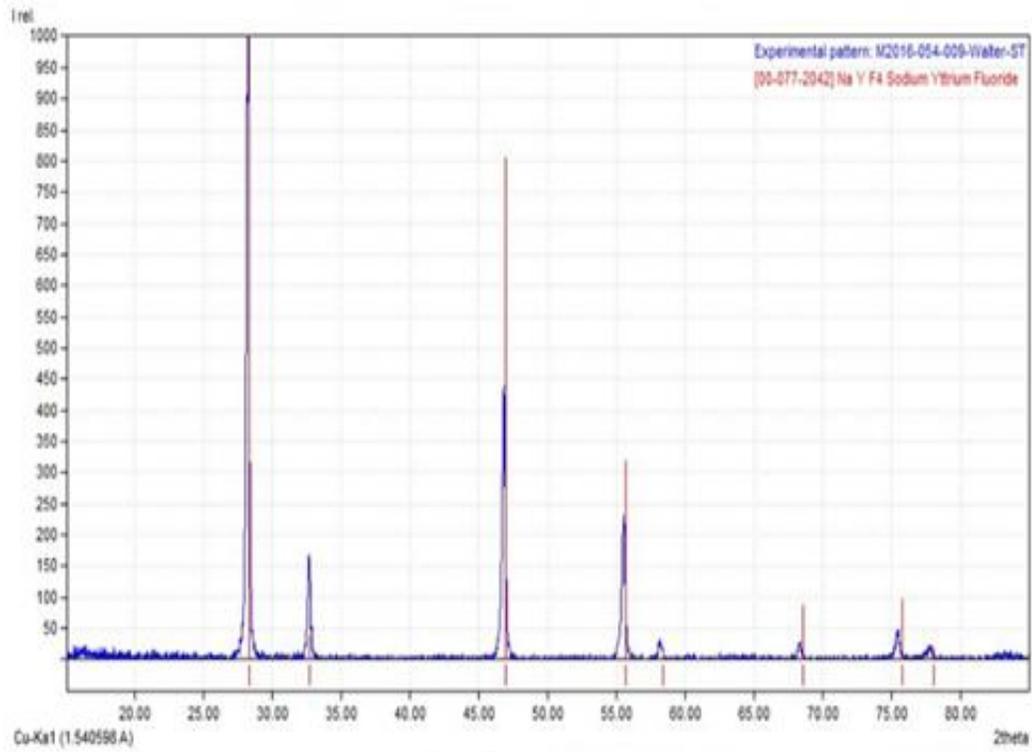


Figura 61. Resultado de difracción por rayos X. Antes del tratamiento térmico.

Comprando con la figura 23 se reconoce los picos principales ubicados en 28°, 47°, 56°, 68° y 76°. Es decir, el cristal se encuentra en la fase  $\alpha$ .

A continuación se muestra es difractograma después del tratamiento térmico, representados en líneas azules.

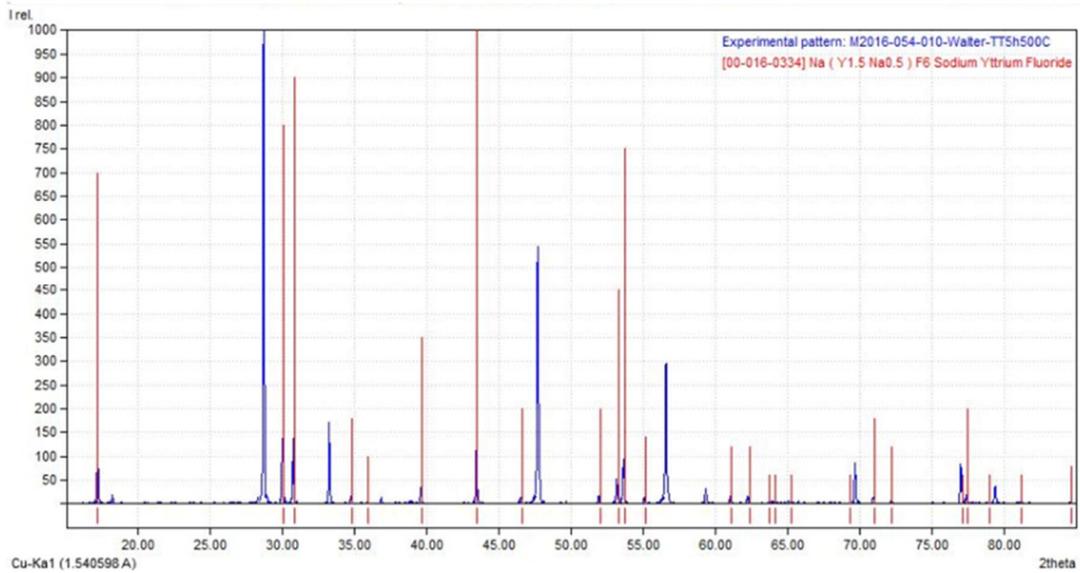


Figura 62. Resultado de difracción por rayos X. Después del tratamiento térmico.

Comprando con la figura 23 se reconoce los picos principales ubicados en  $17^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $31^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $52^\circ$ ,  $53^\circ$ ,  $54^\circ$  y  $77^\circ$ . Es decir se observa que en el cristal ahora presenta ambas fases: fase  $\alpha$  y fase  $\beta$ .

Para la estimación del tamaño de la partícula mediante la fórmula de Scherrer se procede midiendo el ancho del pico principal a partir de difractograma de la figura 63.

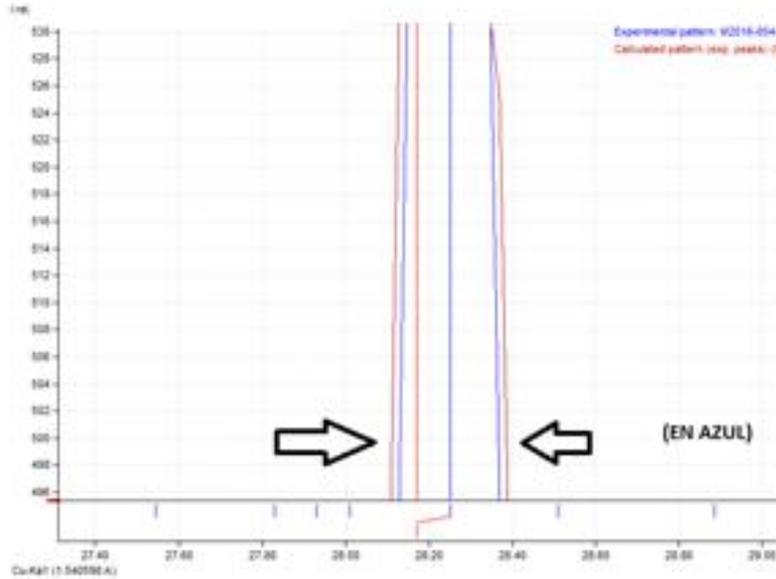


Figura 63. Ancho de pico principal, síntesis sin tratamiento. Para el cálculo del tamaño de la partícula.

Para la determinación del ancho del pico principal ( $\theta$ ), térmico se procede de igual forma utilizando el difractograma de la figura 64.

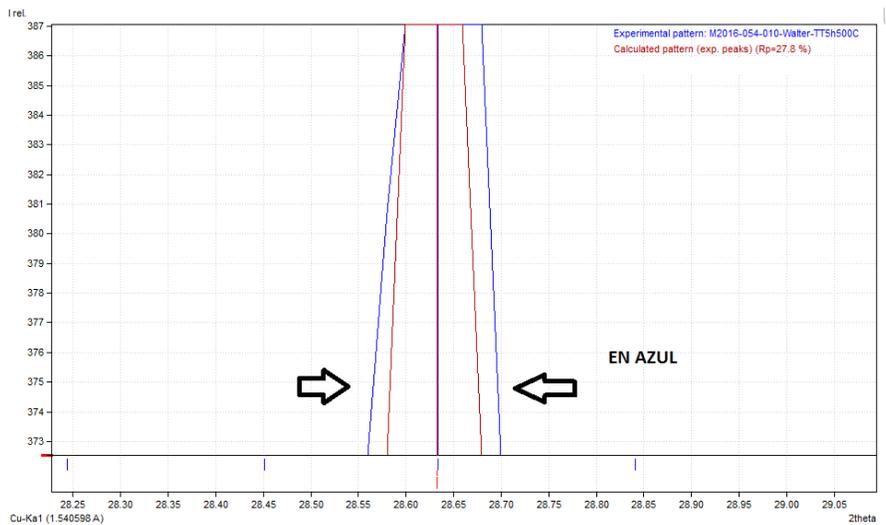


Figura 64. Ancho de pico principal, con tratamiento térmico. Para el cálculo del tamaño de la partícula.

A continuación, se resume el cálculo en la determinación del tamaño de la partícula mediante la fórmula de Scherrer.

$\lambda = 1,5418740 \text{ \AA}$	$\beta = 0,004 \text{ rad}$
$k = 1$	$2\theta = 28,25^\circ$

Tamaño de las partículas antes del tratamiento térmico (fase  $\alpha$ ): 37,7 nm

$k = 1$	$2\theta = 28,63^\circ$
---------	-------------------------

Tamaño de las partículas después del tratamiento térmico (fase  $\alpha$ ): 71,9 nm

De acuerdo con los resultados del Difractograma de Rayos X a la muestra, se comprueba que la transición de la estructura cristalina de la fase  $\alpha$ , hacia la fase  $\beta$ , se produce mediante el tratamiento térmico, dando como resultado el incremento de la eficiencia del proceso de *upconversion*, verificándose en el aumento de la luminosidad en el color verde. Esto se corresponde con la bibliografía que indica que la matriz  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> es una de las más eficientes con fotones de energías de bajas (<350 cm<sup>-1</sup>).

### 3.2. *Upconversion*

Se verifica tanto a nivel visual como analíticamente, mayor intensidad lumínica en la emisión del color verde y no concluyente la detección visual del color rojo, siendo sólo detectable en el espectro de emisión. En la figura 65 (a) se observa la emisión de radiación verde por el proceso de *upconversion* cuando se hace incidir la radiación de 808 nm sobre la muestra en etapa de centrifugado deposita en un tubo de ensayo. En la figura 65 (b), y (c) se observa la radiación estimulada por el proceso de *upconversion* en la etapa de secado. La muestra se encuentra en un crisol y las fotografías se realizaron con una cámara convencional sin filtro y con filtro UV.

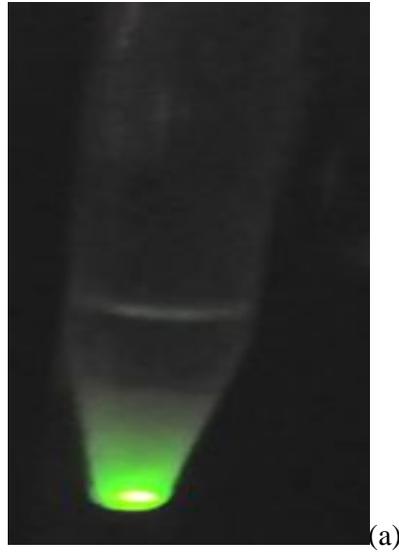


Fig. 65. Fluorescencia por *upconversion* en la matriz NYF<sub>4</sub> tridopada con Yb, Er y Nd. (a) Fluorescencia en la etapa de centrifugado. (b) Fluorescencia en la etapa de secado. Cámara fotográfica sin filtro UV. (c) Fluorescencia en la etapa de secado. Cámara fotográfica con filtro UV.

### 3.2.1. Estimulación con 808 nm/980 nm

Arreglo experimental

El arreglo experimental consiste en la colocación de la muestra en forma de polvo en un portamuestra, donde se hace incidir una radiación láser de 808 nm /980 nm y recogiendo la radiación estimulada a través de una lente convergente con distancia focal de 10 cm o 15 cm. Se intercepta dicha radiación con un filtro IR a fin de bloquear la radiación de estimulación que inevitablemente atraviesa la lente por reflexión, recogiendo la radiación filtrada en una fibra óptica conectada a un espectrómetro, y visualizando los espectros en una pc portátil. La radiación incidente forma un ángulo de 90° con la fibra óptica a fin de minimizar la relación señal/ruido. La figura 66 (a) y (b) se representa el esquema del arreglo.

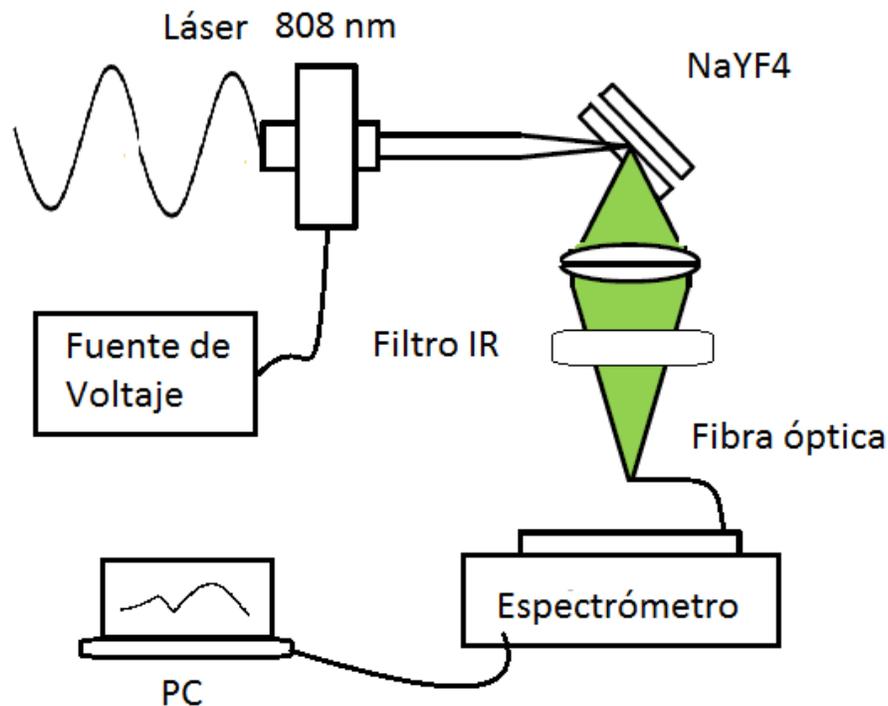


Figura 66 (a). Arreglo experimental (muestra 1), estimulando con radiación de longitud de onda 808 nm sobre la matriz NaYF<sub>4</sub> tridopada con Nd.

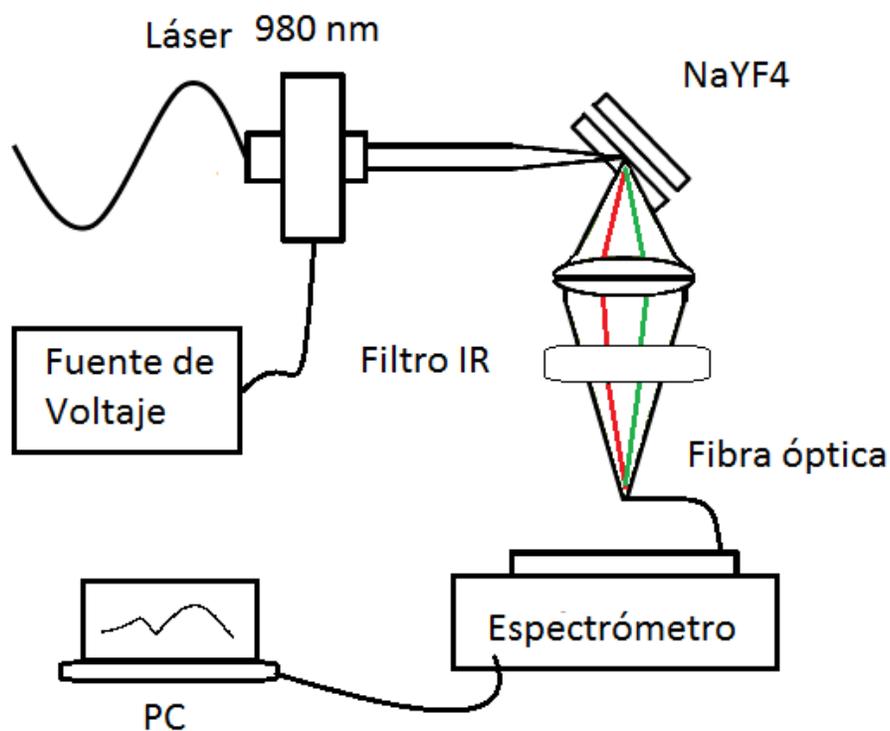


Figura 66 (b). Arreglo experimental (muestra 2), estimulando con radiación de longitud de onda de 980 nm sobre la matriz NaYF<sub>4</sub> tridopada con Nd.

### 3.3. Espectros de emisión

#### 3.3.1. Espectros de emisión en el Laboratorio de la Facultad de Ciencias - UNI

Con el arreglo experimental descrito en 3.2.1, se empezó observando el espectro de emisión. La potencia máxima del láser utilizado fue de 1,1 W, el cual mediante la fuente de voltaje variable se recolectó varios espectros en función de la potencia incidente.

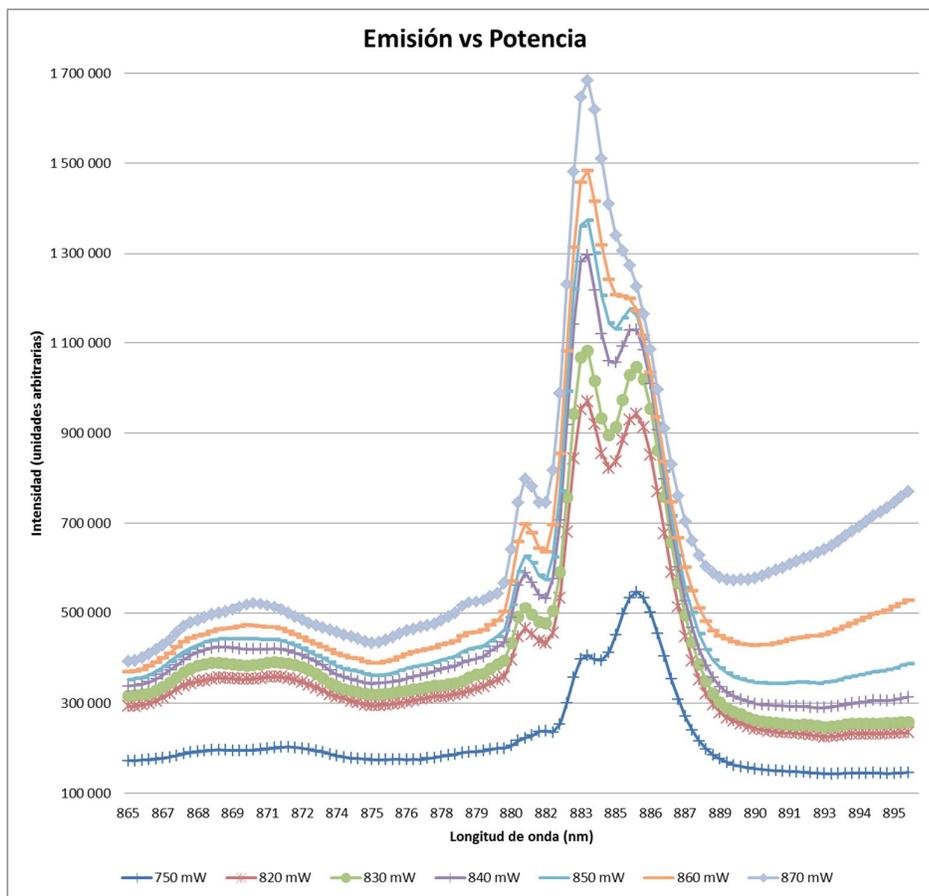


Figura 67. Emisión versus Potencia incidente de la muestra NaYF<sub>4</sub> tridopada con Nd

De los resultados representados en el gráfico 67 se observa el cambio de la proporción en los picos de emisión 886 nm y 883 nm mientras la potencia de láser incidente aumenta. Obteniendo un solo pico en el espectro con la potencia máxima utilizada de 870 mW.

### 3.3.2. Identificación de Nd en el espectro de emisión

Utilizando el Diagrama de Dieke, se calcula el número de onda (figura 5).

795 nm	$\frac{1}{795nm} = 12,5 \times 10^{-4} cm^{-1}$	$9H_{9/2}$	Nd
740 nm	$\frac{1}{740nm} = 13,5 \times 10^{-4} cm^{-1}$	$4S_{3/2}$	Nd
980 nm	$\frac{1}{980nm} = 10,2 \times 10^{-4} cm^{-1}$	$2F_{3/2}$ ó $A_{11/2}$	Er o Yb
806 nm	$\frac{1}{806nm} = 12,4 \times 10^{-4} cm^{-1}$	$2H_{9/2}$ $3/2$ $4I_{9/2}$	Nd Degeneración Er
574 nm	$\frac{1}{574nm} = 14,2 \times 10^{-4} cm^{-1}$	$2G_{7/2}$	Nd
868 nm	$\frac{1}{868nm} = 11,5 \times 10^{-4} cm^{-1}$	$3R_2$	Nd
654 nm	$\frac{1}{654nm} = 15,2 \times 10^{-4} cm^{-1}$	$4F_{9/2}$	Er

### 3.3.3. Espectros de emisión en el CINVESTAV - México

A continuación, se muestra la síntesis con tratamiento.

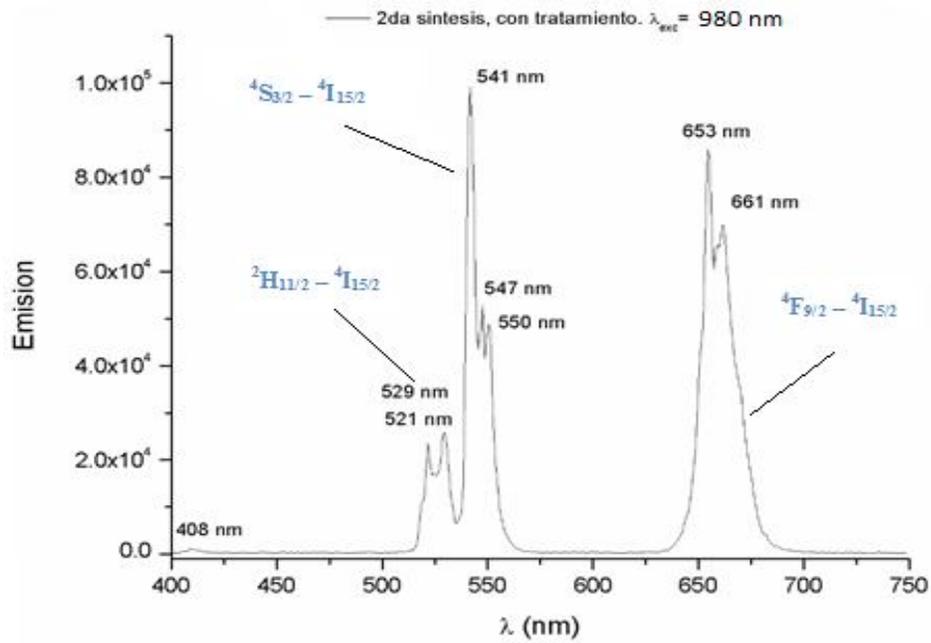


Figura 68. Resultado de espectro de emisión. Muestra: síntesis con tratamiento térmico de la muestra NaYF<sub>4</sub> tridopada con Nd.

La relación entre las intensidades de emisión del verde (653 nm) y rojo (541 nm): 0,87. A continuación se muestra la réplica de la síntesis con tratamiento.

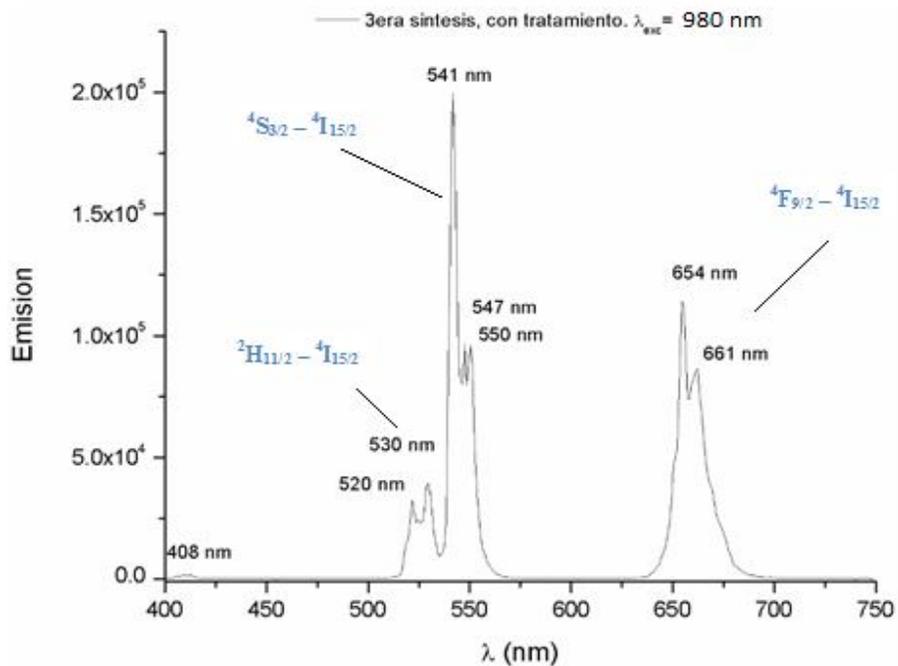


Figura 69. Resultado de espectro de emisión. Muestra réplica: síntesis con tratamiento de la muestra NaYF<sub>4</sub> tridopada con Nd.

La relación de intensidades de emisión verde (654 nm) y rojo (541 nm): 0,56.

A continuación, se muestra la réplica de la síntesis antes del tratamiento térmico.

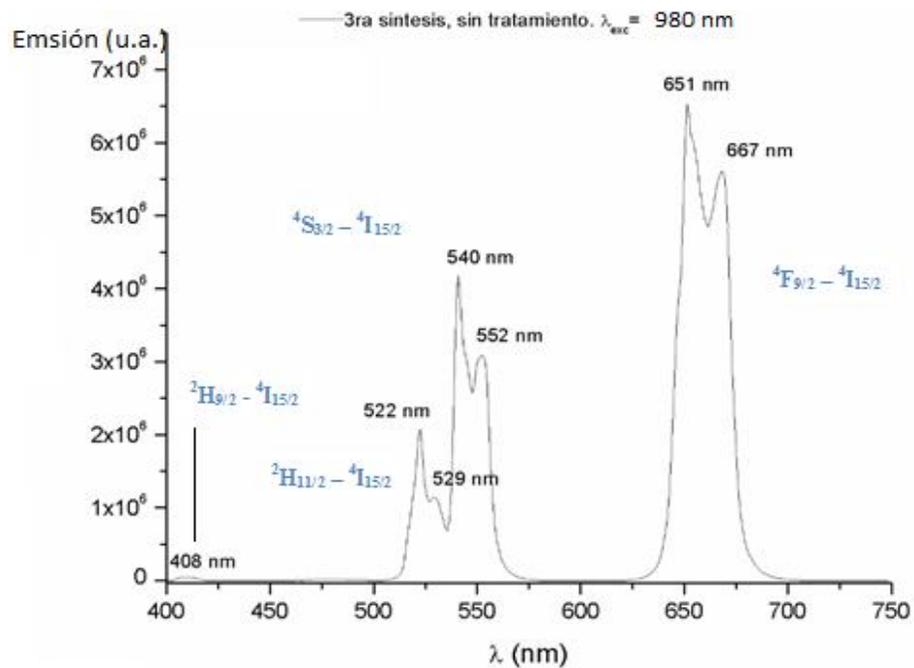


Figura 70. Resultado de espectro de emisión. Réplica: antes del tratamiento térmico de la muestra NaYF<sub>4</sub> tridopada con Nd.

La relación de intensidades entre la emisión verde (651 nm) y rojo (540 nm): 1,57.

#### 3.3.4. Espectro de absorción

A modo comparativo se muestra a continuación un espectro de absorción para el NaFY<sub>4</sub> para diferentes concentraciones de Nd, mostrando picos de absorbanancia característicos correspondientes a los niveles, siendo los

principales  ${}^4G_{9/2} + {}^2K_{13/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$ ,  ${}^4F_{7/2} + {}^2S_{3/2}$ ,  ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$  (figura 71).

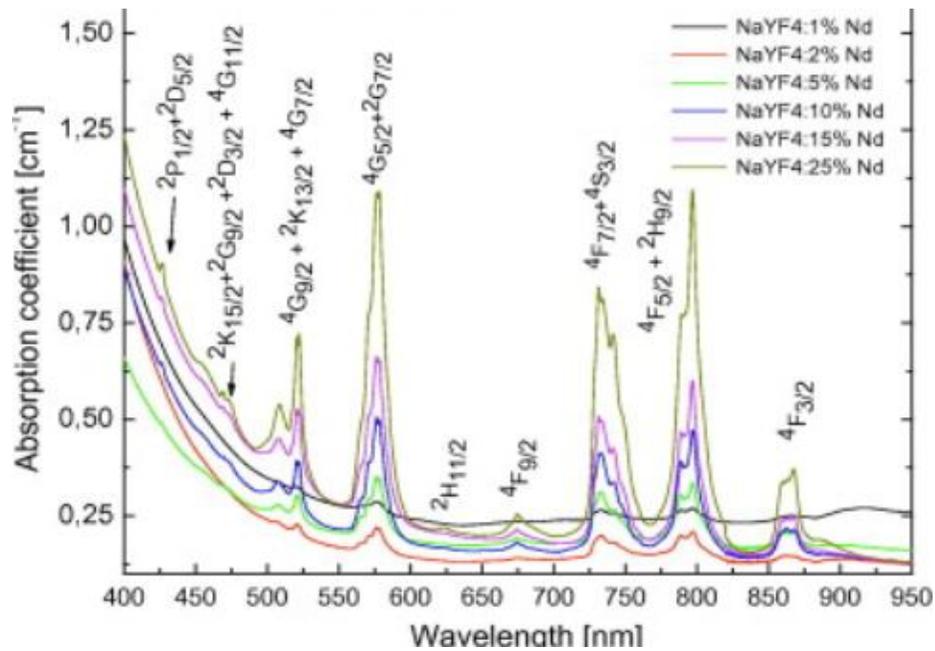


Figura 71. Espectro de absorción. Fuente: Bednarkiewicz, Artur / Wawrzynczyk, Dominika / Nyk, Marcin / Streck, Wieslaw | 2011

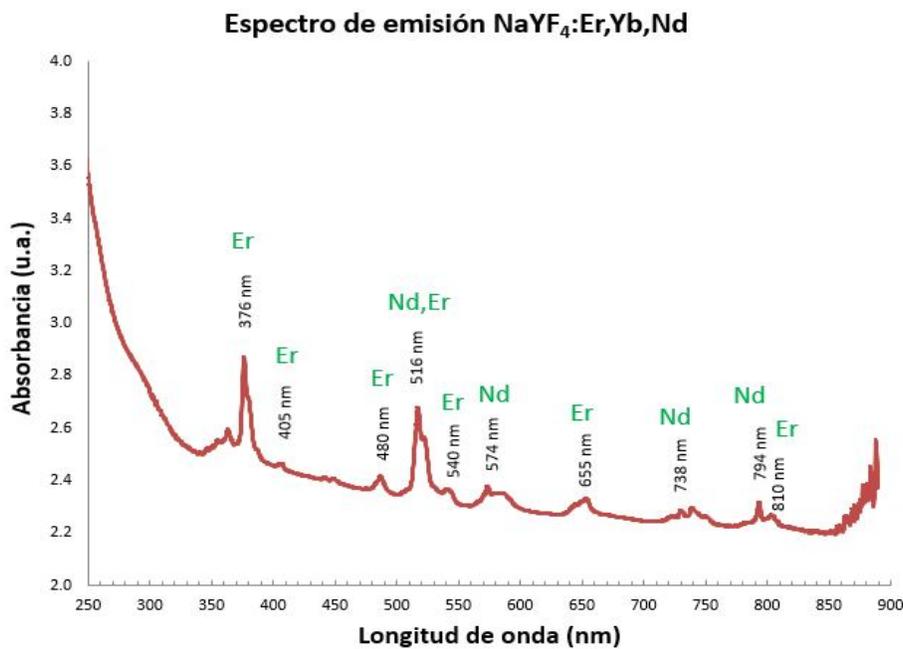
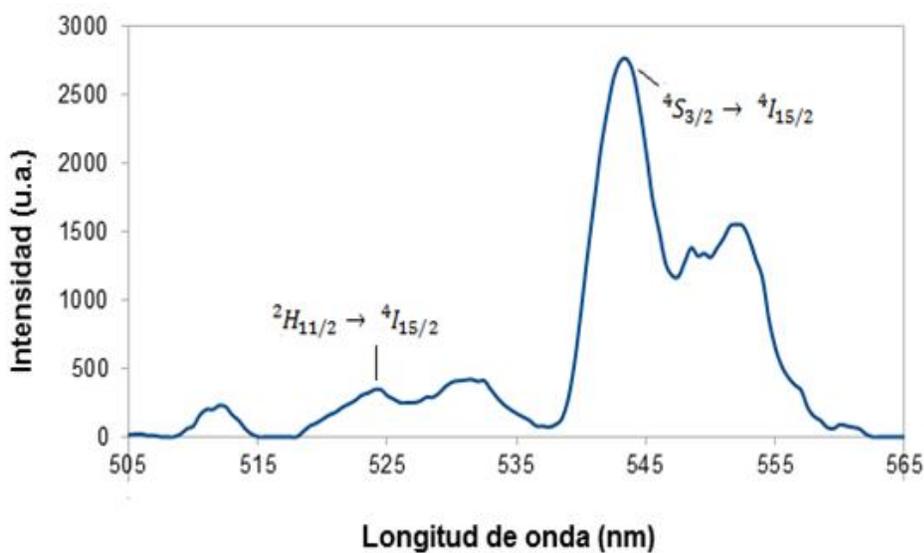


Figura 72. Espectro de absorción logrado. Comparativo de los espectros de absorción entre ambas muestras: con tratamiento térmico y sin tratamiento térmico de la muestra NaYF<sub>4</sub> tridopada con Nd.

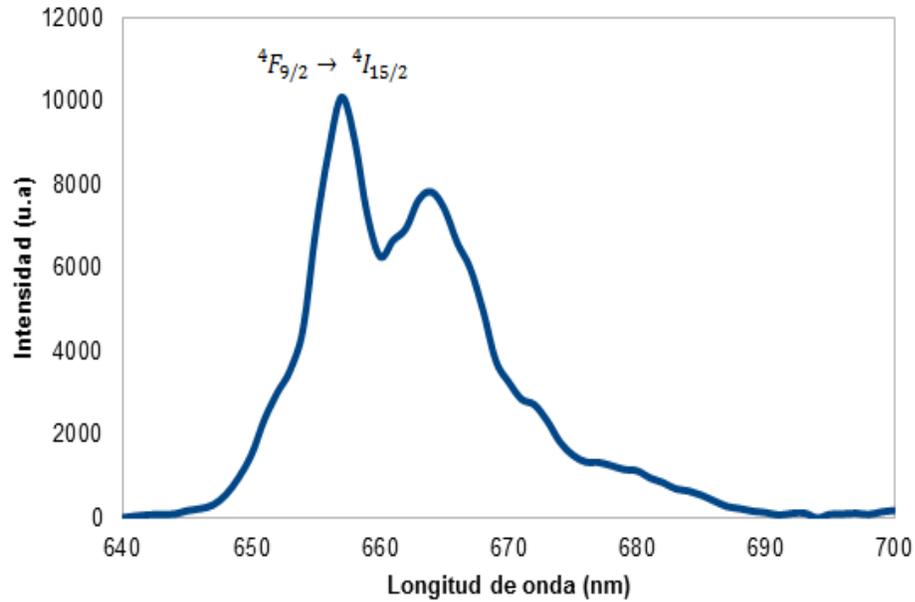
En la figura 72 se muestra el espectro de absorción obtenido, donde para ambas muestras, la primera antes del tratamiento térmico y la segunda posterior al tratamiento térmico, muestran los picos característicos de absorbancia correspondiente a las longitudes de onda: 376 nm, 516 nm, 574 nm, 655 nm, 738 nm y 794 nm, los cuales corresponden al espectro de absorbancia reportada en la figura 72. Lo que demuestra la formación del producto NaFY<sub>4</sub>.

### 3.3.5. Espectros de emisión. Resultados

En la siguiente gráfica se muestra el espectro de emisión estimulado con 808 nm logrado con el arreglo óptico descrito en 3.2.1, figura 66. El espectro de emisión obtenido dividido en 2 gráficos desde 505 nm a 605 nm y un zoom desde 505 nm a 565 nm, muestran los picos de emisión de la muestra NaFY<sub>4</sub> tridopada.



(a)



(b)

Figura 73. Espectro de emisión. Se puede observar el efecto de *upconversion* mediante la estimulación con radiación de 808 nm y obtener emisiones en 540 nm (a) y 655 nm (b).

Tal como se describió el mecanismo de transferencia de energía se esquematiza en la figura 13. Los iones  $\text{Nd}^{3+}$  son excitados del estado  ${}^4I_{9/2}$  al  ${}^4F_{5/2}$  después de absorber la energía cuando son excitados con fotones de 808 nm, y luego decaen al nivel  ${}^4F_{3/2}$ . Los iones  $\text{Nd}^{3+}$  transfieren su energía absorbida a iones vecinos  $\text{Yb}^{3+}$  excitándolos desde el estado  ${}^2F_{7/2}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ) al estado  ${}^2F_{5/2}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ). Posteriormente, el ion  $\text{Yb}^{3+}$  en el estado  ${}^2F_{5/2}$  transfiere la energía recibida al ion  $\text{Er}^{3+}$  vecino, excitándolo desde el estado  ${}^4I_{15/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) al estado  ${}^4I_{11/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ). Recibir la energía transferida del ion  $\text{Yb}^{3+}$  puede excitar aún más al ión  $\text{Er}^{3+}$  al nivel  ${}^4F_{7/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ). Las relajaciones multifotón del estado  ${}^4F_{7/2}$  pueden poblar los niveles  ${}^2H_{11/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) y  ${}^4S_{3/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ), que generan las emisiones de 520 nm y 540 nm por desintegración radiactiva el estado fundamental  ${}^4I_{15/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ). La emisión de color rojo alrededor de 655 nm ocurre a través de la transición de  ${}^4F_{9/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) a  ${}^4I_{15/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ). Al mismo tiempo, una parte de los iones  $\text{Er}^{3+}$  en el

estado  $^4F_{9/2}$  puede recibir energía transferida desde los iones  $Yb^{3+}$  y ser promovidos al estado  $^4G_{11/2}$ , desde el cual el estado  $^2H_{9/2}$  puede ser poblado a través de un proceso de relajación no radiativo. El decaimiento de los iones  $Er^{3+}$  excitados del estado  $^2H_{9/2}$  al estado  $^4I_{15/2}$  da como resultado la emisión púrpura con longitud de onda centrada en 410 nm.

Las emisiones obtenidas correspondiente a las longitudes de onda de 525 nm, 542 nm y 658 nm corresponderían a las transiciones  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , y  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , respectivamente, lo cual demuestra el proceso de *upconversion* mediante un tercer dopante por tierra rara.

## CAPÍTULO

---

### CONCLUSIONES

#### 4.1. Conclusiones

Se ha logrado sintetizar con éxito usando el método solvotermal la matriz NaYF<sub>4</sub> tridopada con Yb, Er y Nd.

Se ha logrado reproducir en nuestro laboratorio el fenómeno de *upconversion* usando 2 procesos, el primero estimulando al Er a través del Yb (980nm) y el segundo estimulando el Er a través del Nd (808 nm).

De los espectros de emisión logrados se comprueba el fenómeno de luminiscencia por el proceso de *upconversion* tridopado y la participación en dicho proceso del dopante Nd.

Aplicando un tratamiento térmico a la muestra se ha conseguida obtener la fase de beta del NaYF<sub>4</sub>.

El tamaño de las partículas obtenidas de acuerdo con la fórmula de Scherrer es de 30 nm / 70 nm, y los cristales obtenidos las fases que se encontraron fueron fase hexagonal y cubica. Si bien la fórmula Scherrer da una aproximación del tamaño de las partículas, el resultado obtenido concuerda con el tamaño típico de una nanopartícula reportada en la bibliografía (tabla 11).

Por lo tanto, se ha probado reproducir el proceso de *upconversion* en la matriz NaFY<sub>4</sub> tridopada con Yb, Er y Nd mediante el método solvotermal y comprobar experimentalmente dicho proceso en dos etapas: estimulando al Er a través del Yb y estimulando el Er a través del Nd.

---

## REFERENCIA

- [1] Langping Tu, Xiaomin Liu, Fei Wu and Hong Zhang, 2015. Excitation energy migration dynamics in upconversion nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 1331.
- [2] Xiaomin Li, Fan Zhang\* and Dongyuan Zhao, 2015. Lab on upconversion nanoparticles: optical properties and applications engineering via designed nanostructure. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 1346.
- [3] Muthu kumara gnanasammandhan Jayakumar Niagara Muhammad Idris, Kai Huang and Yong Zhang, 2014. A paradigm shift in the excitation wavelength of upconversion nanoparticles. *Nanoscale*, 2014, 6, 8441.
- [4] Claudia Altavilla, October 10, 2016. Upconverting Nanomaterials: Perspectives, Synthesis, and Applications. IPCB CNR Institute for Polymers, Composites and Biomaterials – Italy.
- [5] Jie Shen, Guanying Chen, Anne-Marie Vu, Wei Fan, Osman S. Bilsel, Chun-Chih Chang, and Gang Han. 2013. Engineering the Upconversion Nanoparticle Excitation Wavelength: Cascade Sensitization of Tri-doped Upconversion Colloidal Nanoparticles at 800 nm. *Adv. Optical Mater.* 2013.
- [6] Lijao Tian, Zheng Xu, Suling Zhao, Yue Cui, Zhiqin Liang, Junjie Zhang and Xurong Xu, 2014. The upconversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  triply-doped  $\beta\text{-NaYF}_4$  nanocrystals under 808-nm excitation. *Materials* 2014, 7, 7289-7303.
- [7] IUPAC, 2018. Recuperado de: <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>.
- [8] Química. Raymond Chang. Cuarta edición 1994. McGraw-Hill Interamericana de México.
- [9] Durham, newhampshire, October 29, 1999. Separation of rare earth elements. University of Newhampshire.
- [10] Charles Warren Thiel. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in Physics. Dic 2013. Energies of rare-earth ion state relative to host bands in optical material from electron photoemission spectroscopy. Montana State University.

- [11] P.S. Peijzel, A. Meijerink, R.T. Wegh, M.F. Reid, G.W. Burdick., 2005. A complete 4f<sup>n</sup> energy level diagram for all trivalent lanthanide ions. *Journal of Solid-State Chemistry* 178 (2005) 448-453.
- [12] David A. Atwood, 2013. *The Rare Earth Elements; Fundamentals and Applications*.
- [13] J. García Solé, L.E. Bausa and D. Luque. *An introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Espanya. Editorial Wiley. 2005.
- [14] American Elements, the Advanced Materials Manufacturer, 2018. Recuperado de: <https://www.americanelements.com/sodium-yttrium-fluoride-ytterbium-and-erbium-doped-753489-02-0>.
- [15] V. Zepf, 2013. *Rare Earth Elements*, Springer Theses, DOI: 10.1007/978-3-642-35458-8\_2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [16] W.C. Martin, Romuald Zalubas, and Lucy Hagan, abril 1978. *Atomic Energy Levels–The Rare-Earth Elements*. Institute for Basic Standards. National Bureau of Standards.
- [17] Marcelo Alonso y Edward J. Finn, 1986. *Física, Volume III. Fundamentos Cuánticos y Estadísticos*. Addison-Wesley Iberoamericana, pág. 97-98.
- [18] Fan Zhang, 2015. *Photon Upconversion Nanomaterials*. National Research Council of Canada, Springer.
- [19] International Union of Pure and Applied Chemistry. Anyo 2014-02-24. *Compendium of Chemical Terminology*. Gold Book Version 2.3.3.
- [20] Xiaogang Liu, Chun-Hua Yan and John A. Capobianco, 2015. *Comprehensive Nanoscience and Technology*. Photon upconversion nanomaterials *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 1299.
- [21] Raymond Chang, 1994. *Química*. Cuarta edición. McGraw-Hill Interamericana de México.
- [22] *Diccionario de Física*. Tercera Edición 2008. Ediciones Akal,
- [23] Jiao Chen and Julia Xiaojun Zhao, Febrero 2012. *Upconversion Nanomaterials: Synthesis, Mechanics, and Applications in Sensing*. *Sensor* 2012, 12, 2414-2435.
- [24] Pedro Villanueva Delgado, 2011/2012. *Caracterización del NaYF<sub>4</sub> impurificado con Yb<sup>3+</sup> y Tm<sup>3+</sup> y sus potenciales aplicaciones en bioquímica.*, Universidad de Cantabria. Santander.

- [25] Francesca Moglia, 2013. Upconversion lasers and other applications of Er<sup>3+</sup>-doped fluoride crystals. thesis Phd, Universität Hamburg.
- [26] D. H. Kim and J.U. Kang, 2010. Upconversion microscopy for biological applications. *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*.
- [27] V. Ter-Mikirtychev, 2014. *Fundamentals of Fiber Lasers and Fiber Amplifiers*. Springer 2014, XXI, 253 pág. 132.
- [28] Yunfei Shang, Shuwei Hao, Jing Liu, Meiling Tan, Ning Wang, Chunhui Yang, and Guanying Chen, 2015. Synthesis of Upconversion  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> Particles with Enhanced Luminescent Intensity through Control of Morphology and Phase. *Nanomaterials (Basel)*. 2015 Mar; 5(1): 218–232.
- [29] Daniel Owen Faulkner, 2012. The Influence of Synthesis Temperature on the Crystallographic and Luminescent Properties of NaYF<sub>4</sub>-Based Upconverters and Their Application to Amorphous Silicon Photovoltaics. University of Toronto, A thesis submitted in conformity with the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.
- [30] Dandan Yang, Dongdan Chen, Huilin He, Qiwen Pan, Quanlan Xiao, Jianrong Qiu, and Guoping Donga, 2016. Controllable Phase Transformation and Mid-infrared Emission from Er<sup>3+</sup>-Doped Hexagonal-/Cubic-NaYF<sub>4</sub> Nanocrystals. *Sci Rep*. 2016; 6: 29871.
- [31] Dra. Judith Amador Hernández, 2010. *Temas de Ciencia y Tecnología* vol. 14 número 41 mayo - agosto 2010 pp 3 – 10, Universidad del Papaloapan, Campus Tuxtepec.
- [32] Carlos Fernández Collado, Pilar Baptista Lucio, 2014. *Metodología de la investigación*. Sexta edición.
- [33] *Técnicas Cuantitativas y Cualitativas para la Investigación*. Universidad Politécnica de Valencia. <https://www.edx.org/es/course>.
- [34] F. Zhang, 2015. “Wet” chemical Synthesis and Manipulation of Upconversion Nanoparticles. *Phonton Upconversion Nanomaterials. Nanostructure Science and Technology*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg pág 21- 62.

- [35] K. Byrappa, Masahiro Yoshimura, 2001. Handbook of hydrothermal technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing. William Andrew publishing, LLC.
- [36] Rubén Puga, Elías Palacios, Marielena Velasco, José Manuel Hernández, Héctor Loro, 2014. Síntesis de partículas  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb por el método Solvothermal para fluorescencia por *upconversion*. Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú. REVCUNI 17(1) (2014) 39-41.
- [37] Parthiban Ramasamy, Palanisamy and Jinwon Kim, 2014. Upconversion nanophosphors for solar cell. Royal Society of Chemistry. RSC Adv. 2014, 4, 34873.
- [38] Francois Auzel, 2003. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. GOTR, UMR 7574-CNRS, 1, Place A-Briand, 92195 Meudon Cedex, France.