

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS  
“NANOTERMÓMETROS BASADOS EN  
ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN POR UPCONVERSION  
EN NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>”

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN  
CIENCIAS CON MENCIÓN EN FÍSICA

ELABORADA POR:

**DIANA GABRIELA VÁSQUEZ MAZZOTTI**

**ASESOR:**

Dr. HÉCTOR LORO RAMÍREZ

LIMA – PERÚ

2019

*A mis pequeños saltamontes*

# Índice

<b>Introducción</b>	<b>9</b>
<b>1. Marco teórico</b>	<b>14</b>
1.1. La matriz cristalina NaYF <sub>4</sub>	14
1.2. Los iones de tierras raras Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup>	21
1.2.1. Teoría del campo cristalino	22
1.2.2. Diagrama de niveles de energía	25
1.2.3. Transiciones no radiativas	27
1.2.4. Los iones dopantes como sensibilizadores	29
1.3. El <i>upconversion</i> en el NaYF <sub>4</sub> : Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup>	33
1.4. Nanotermómetros por emisión	37
<b>2. Técnicas experimentales</b>	<b>39</b>
2.1. Métodos de síntesis	39
2.1.1. Métodos de aproximación <i>top-down</i>	40
2.1.2. Métodos de aproximación <i>bottom-up</i>	42
2.1.3. Síntesis del NaYF <sub>4</sub> : Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup>	46
2.2. Espectroscopía óptica	53
2.2.1. Espectroscopía de absorción	53
2.3. Difracción de rayos X	55
<b>3. Resultados obtenidos</b>	<b>59</b>
3.1. Fluorescencia en tejido biológico	59
3.2. Espectroscopía	61
3.2.1. Espectroscopía de emisión	61
3.3. Espectros de emisión del NaYF <sub>4</sub> : Er, Yb, Nd como herramientas para nanotermómetros	71

# Lista de Tablas

1.1. Iones lantánidos trivalentes y sus correspondientes números de electrones de valencia en la capa $4f^{7z}$ . . . . .	21
2.1. Composición de los compuestos utilizados en la síntesis de las nanopartículas . . . . .	46
2.2. Masas de los compuestos utilizados . . . . .	50
2.3. Instrumentos utilizados para la síntesis de las nanopartículas de $\text{NaYF}_4$ : Er, Yb, Nd . . . . .	51
3.1. Tabla comparativa de las intensidades normalizadas para los picos centrados en 521 nm, 529 nm y 540 nm . . . . .	67
3.2. Tabla de datos para la calibración . . . . .	75

# Lista de Figuras

1.1.	Esquema de la estructura cristalina y los espectros típicos de la matriz anfitriona de NaYF <sub>4</sub> en sus fases cúbica y hexagonal. . . .	15
1.2.	Espectros de difracción de rayos X de nanocristales de NaYF <sub>4</sub> sintetizados para un rango de temperatura entre 220 °C y 350 °C .	19
1.3.	Espectros de difracción de rayos X de nanocristales después de 5 min, 10 min, 20 min y 30 min de crecimiento. . . . .	20
1.4.	Diagrama de niveles de energía de iones RE <sup>3+</sup> en LaCl <sub>3</sub> . . . . .	26
1.5.	Perfiles de los espectros de la ventana óptica de tejidos . . . . .	32
1.6.	Diagrama de los niveles de energía para el Er <sup>3+</sup> , en el rango de 0 cm <sup>-1</sup> hasta 65 000 cm <sup>-1</sup> . . . . .	34
1.7.	Diagrama que muestra el proceso de <i>cross-transfer</i> en el NaYF <sub>4</sub> : Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> . . . . .	36
2.1.	Diagrama de flujo del proceso de síntesis mediante el método solvotermal . . . . .	48
2.2.	Pastilla de NaYF <sub>4</sub> : Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> fabricada en nuestro laboratorio y utilizada como nanotermómetro. . . . .	52
2.3.	Comparación de los espectros de absorción de las muestras sin el tratamiento térmico y con el tratamiento térmico . . . . .	54
2.4.	Espectro de difracción de rayos X de la muestra de NaYF <sub>4</sub> antes del tratamiento térmico . . . . .	57
2.5.	Espectro de difracción de rayos X de la muestra de NaYF <sub>4</sub> después del tratamiento térmico . . . . .	58
3.1.	Esquema del montaje experimental utilizado para registrar las imágenes obtenidas por la emisión de las nanopartículas dentro del tejido de pollo . . . . .	60
3.2.	Fluorescencia observada al irradiar con un láser de 800 nm . . . .	61
3.3.	Montaje experimental para la medición de los espectros de emisión del NaYF <sub>4</sub> : Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> . . . . .	63
3.4.	Esquema del montaje experimental para la medición de los espectros de emisión del NaYF <sub>4</sub> : Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> . . . . .	63

3.5. Horno fabricado en el Laboratorio de Materia Condensada para este trabajo, y calibrado mediante una fuente de voltaje variable .	64
3.6. Espectros de emisión del NaYF <sub>4</sub> : Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> para diferentes temperaturas . . . . .	66
3.7. Detalle de los espectros de emisión del NaYF <sub>4</sub> : Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup>	67
3.8. Comparación de las intensidades normalizadas de los picos centrados en 521 nm y 529 nm, con respecto a la intensidad del pico centrado en 540 nm . . . . .	69
3.9. Comparación de las intensidades normalizadas de los picos centrados en 521 nm y 529 nm . . . . .	70
3.10. Aproximación de los picos característicos para el cálculo de las intensidades integradas . . . . .	74
3.11. Curva de $\ln \frac{I_{525}}{I_{545}}$ en función de la temperatura de una partícula de NaYF <sub>4</sub> : Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> al ser excitados con un láser de 808 nm de 2 W de potencia . . . . .	76
3.12. Artículo publicado en la Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI - REVCIUNI . . . . .	80
3.13. Primer lugar en la competición de poster de <i>XVI Meeting of Physics: In memoriam of Prof. Holge G. Valqui</i> . . . . .	81
3.14. Artículo publicado en la revista <i>IOP Conference Series, Journal of Physics</i> . . . . .	82

# Agradecimiento

En primer lugar, gracias a Dios, por todo; por aligerar mis cansancios, secar mis lágrimas y aumentar mis alegrías; y por poner en mi camino a todas las personas por quienes estoy muy agradecida.

En segundo lugar, agradezco a mi familia y a mis amigos, que me dieron ánimos y todo su apoyo en estas largas horas de trabajo.

En tercer lugar, gracias al Dr. Héctor Loro, que me aceptó en el Laboratorio de Materia Condensada de la Facultad de Ciencias de la UNI y me guió en este trabajo; y a todos los investigadores del laboratorio; a Rubén Puga, un experto; a Luis Alvarado, por la calibración del horno utilizado y por el apoyo en la toma de datos; y a Walter Acosta, cuyas muestras me han permitido avanzar con esta investigación.

Finalmente, debo mencionar que este trabajo fue posible gracias al apoyo económico de FONDECYT-CONCYTEC, convenios número 167 y 168.

# Resumen

Para el presente trabajo se han fabricado nanopartículas de  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  que fueron utilizadas como nanotermómetros capaces de medir la temperatura de las nanopartículas y de su entorno. Para este propósito se han estudiado las emisiones por *upconversion* asociadas a los iones dopantes de  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$  en las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$ . Esta emisión por *upconversion* se produce como producto de un proceso de *cross-transfer*.

El proceso de *upconversion* consiste en la absorción sucesiva de dos fotones, en el rango infrarrojo, mediante una doble excitación y la subsecuente emisión de un único fotón con alta energía, en el rango visible.

Las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  producen radiación por *upconversion* cuando son excitadas con un láser que presenta una longitud de onda de 980 nm. En este trabajo hemos agregado los iones de  $\text{Nd}^{3+}$ , para obtener la misma emisión por *upconversion*, pero con la excitación de un láser de una longitud de onda de 808 nm. Esta diferencia es importante, ya que, para ciertas aplicaciones en el campo de la biomedicina, como se verá más adelante, es



preferible la utilización de un láser de 808 nm de longitud de onda.

Con la adición de estos iones dopantes lantánidos de  $\text{Nd}^{3+}$ , se ha estudiado el comportamiento de la fluorescencia de las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ . Esta fluorescencia corresponde a la emisión de las siguientes transiciones:  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  y  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , que demuestran ser sensibles para cambios de temperatura de algunos grados Celsius.

Al irradiar las nanopartículas con un láser de 808 nm, observamos la fluorescencia en verde. Esto nos llevó a analizar los espectros de emisión de la muestra, y al calentarla, con un horno diseñado y calibrado en el laboratorio de Materia Condensada, pudimos observar una variación en los picos de emisión en verde, con respecto a la emisión en rojo, que no mostró ninguna variación.

Tomando como referencia a algunos autores (Vetrone et al., 2010) pero con la adición de los iones de  $\text{Nd}^{3+}$ , para disminuir la longitud de onda de excitación, se logró calibrar las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  como nanotermómetros, con resultados comparables a los obtenidos por Vetrone et al. (2010). Cabe mencionar que estas nanopartículas fueron sintetizadas en el laboratorio de Materia Condensada, utilizando la siguiente proporción entre los compuestos: Y (79,3 %), Yb (18 %), Er (2 %), Nd (0,7 %) y caracterizadas en un trabajo previo, mediante los espectros de absorción y rayos X por Acosta (2019).

# Introducción

Las nanopartículas dopadas con ciertos iones de tierras raras, llamados lantánidos, adquieren algunas características interesantes para aplicaciones en diferentes campos, como en biomedicina<sup>[1][2]</sup>. En los últimos años se ha notado un creciente interés en el estudio de estas nanopartículas, debido a sus aplicaciones utilizando procesos de *upconversion*<sup>[3][4]</sup>.

Una de las primeras aplicaciones de este tipo de nanopartículas, dopadas con iones de tierras raras, como nanotermómetros, fue desarrollada por Vetrone et al. (2010). En su trabajo, fabricaron nanotermómetros capaces de determinar con precisión la temperatura de soluciones de sistemas biológicos, como las células cancerígenas HeLa. Vetrone et al. (2010) realizó la incubación de una solución coloidal de nanopartículas de  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ , con células de cáncer de cuello uterino HeLa<sup>[5]</sup>.

Muchas de las aplicaciones reportadas en la literatura utilizan las emisiones de luz en el rango ultravioleta (UV), visible e infrarrojo cercano (NIR), bajo la excitación de una fuente en el infrarrojo cercano, debido a que se emparejan

con las ventanas biológicas. En las aplicaciones ópticas *in vitro* / *in vivo*, para bioimágenes, se utilizan estas nanopartículas para la fabricación de nanosondas. Hemmer (2017) menciona tres características para este tipo de aplicaciones: una mayor penetración en tejidos biológicos debido a su baja absorción; una alta resolución de las imágenes debido a su *scattering* reducido; y una mejora en el contraste de las imágenes debido a la mínima autofluorescencia del tejido<sup>[6]</sup>.

En otras aplicaciones, al dopar las nanopartículas con iones de  $\text{Mn}^{3+}$ , en lugar de iones de  $\text{Nd}^{3+}$ , se obtiene el arreglo  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$ , que presenta una emisión fuerte en el rojo por *upconversion* bajo excitación NIR<sup>[7]</sup>.

También se presentan aplicaciones en tejido adiposo, para las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  sintetizadas en polvo o incrustadas en una película delgada de algún polímero. Éstas presentan una razonablemente buena sensibilidad a los cambios de temperatura, que reflejan transiciones de fase de lípidos en células de tejido. Estas transiciones son producidas al calentar las celdas, que pasan de una forma cristalina líquida a forma líquida, y se caracterizan por tener menos *scattering*. Estas transiciones fueron observadas como cambios del solapamiento de la dependencia de temperatura de la intensidad lumínica de las nanopartículas por *upconversion*. Estos resultados confirman algunas características importantes de las nanopartículas, su alta sensibilidad de la luminiscencia por *upconversion* a las variaciones de temperatura y un fuerte potencial para preveer una termólisis

controlable en tejidos<sup>[8]</sup>.

Utilizando la fase hexagonal de las nanopartículas  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, se han estudiado los efectos de la presión hidrostática en las emisiones en verde, en rojo y en azul del ión Er<sup>3+</sup>, bajo la excitación de un láser infrarrojo de 980 nm. Renero-Lecuna (2011) estudia la alta eficiencia de *upconversion* de las nanopartículas  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, mediante la expresión de la variación de la fotoluminiscencia<sup>1</sup> y el tiempo de vida como una función de la presión y la temperatura<sup>[10]</sup>.

También se han reportado aplicaciones en forma de nanoprismas. Zhou (2013) utiliza las nanopartículas  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> 20 % Yb<sup>3+</sup>, 2 % Er<sup>3+</sup> para formar nanoprismas que permiten medir la temperatura en un rango desde 116 K hasta 300 K, bajo la excitación de un diodo láser de 980 nm de longitud de onda. Para estas aplicaciones, Zhou (2013), aprovecha el fenómeno de fluorescencia y utiliza la dependencia de la temperatura con la relación de la intensidad de las bandas del espectro de emisión centradas en 525 nm y 545 nm<sup>[11]</sup>.

Para nanocables, nanobarras y nanoplacas de NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> por *upconversion*, las pruebas en el ciclo de calentamiento-enfriamiento muestran su alta estabilidad térmica. La temperatura y la diferencia de energía entre los niveles

---

<sup>1</sup>Luminiscencia. Propiedad que tienen algunos cuerpos de emitir luz sin la elevación de la temperatura<sup>[9]</sup>.

$^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  de los iones de  $Er^{3+}$  dependen de las formas y tamaños de las muestras de *upconversion*, que conduce a mejoras en la sensibilidad térmica de estas nanopartículas<sup>[12]</sup>.

Estas son algunas de las aplicaciones encontradas en la literatura, en ellas se miden diferentes parámetros, como la relación entre las bandas de emisión, la intensidad de la luminiscencia y su vida media<sup>[13]</sup>. Con estos parámetros es posible obtener información sobre la temperatura del sistema. En la mayoría de las aplicaciones se utilizan nanocristales dopados con lantánidos <sup>[14][15][16][17]</sup>, debido a su eficiente conversión anti-Stokes del infrarrojo cercano al visible, alta estabilidad fotónica y su razonable sensibilidad a los cambios de temperatura. Los más estudiados son los sistemas para *upconversion* dopados con Er e Yb, donde los cambios en las relaciones de las intensidades de emisión de las transiciones  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  a  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  son utilizados para termometría luminiscente. Como se puede observar, se han propuesto diferentes esquemas realizando cambios en los dopantes y la matriz anfitriona, y tomando en cuenta el rango de temperatura fisiológica. Recientemente se ha observado un interés significativo en fósforos dopados con Nd<sup>[18][19]</sup>, debido a que ofrecen una mayor luminiscencia comparada con la de materiales para *upconversion* en la región del infrarrojo cercano, y la posibilidad de ser usados como calentadores ópticos de sistemas biológicos<sup>[20]</sup>, termómetros sin contacto<sup>[21][22]</sup> o ambos.

Con todo este cúmulo de experiencias previas, hemos realizado este trabajo, con algunas mejoras con respecto a nuestros predecesores, como la adición del ión de  $\text{Nd}^{3+}$ . En este trabajo se muestra la aplicación de nanomateriales de  $\text{NaYF}_4$  dopados con  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$ , que forman el arreglo  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ , como marcadores fluorescentes y como nanotermómetros. Los resultados obtenidos para este sistema son comparables con los obtenidos por otros autores y muestran que estas nanopartículas pueden ser utilizadas como nanotermómetro por *upconversion*.

# Capítulo 1

## Marco teórico

### 1.1. La matriz cristalina $\text{NaYF}_4$

La matriz cristalina de  $\text{NaYF}_4$  consiste en una red cristalina formada por la repetición de celdas unitarias cristalinas de  $\text{NaYF}_4$ , con una fracción de iones de  $\text{Y}^{3+}$  reemplazados por dopantes de tierras raras, que son los lantánidos.

En la Figura 1.1 se puede observar la estructura cristalina de la matriz de  $\text{NaYF}_4$ , en sus fases cúbica (izquierda) y hexagonal (derecha). Para ambas fases se muestran los espectros de emisión, con los picos característicos de cada una de ellas. También se pueden observar las transiciones correspondientes a cada uno de los picos mostrados. En las estructuras cristalinas del  $\text{NaYF}_4$  se pueden observar los iones de  $\text{Y}^{3+}$  como esferas de color verde. Algunos de estos iones son reemplazados por los iones dopantes de tierras raras  $\text{RE}^{3+}$ . Para nuestro trabajo, los iones dopantes de tierras raras son  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$ .

La fase hexagonal de  $\text{NaYF}_4$  es una de las matrices anfitrionas más populares,

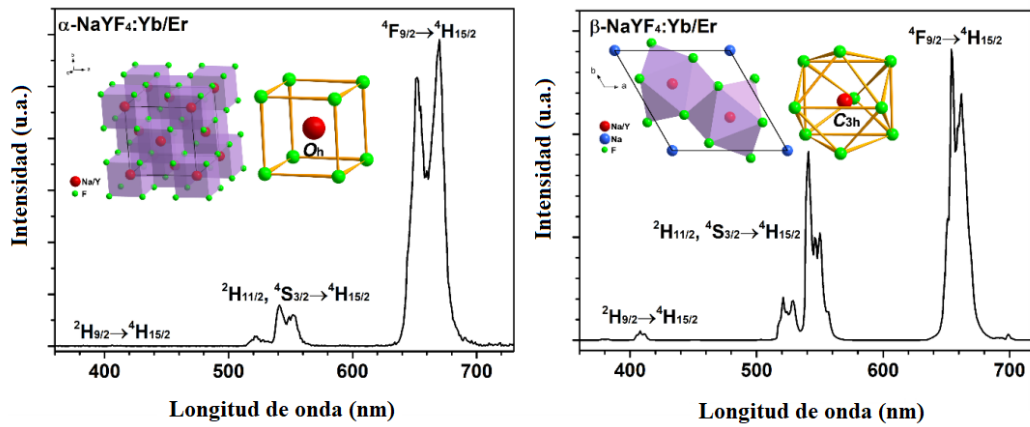


Figura 1.1: Esquema de la estructura cristalina y los espectros típicos de la matriz anfitriona de  $\text{NaYF}_4$  en su fase cúbica (izquierda) y su fase hexagonal (derecha)<sup>[23][24]</sup>.

debido a su estructura de red, que adquiere ciertas propiedades ópticas al ser dopada con lantánidos, como el fenómeno de *upconversion*. Existen muchos materiales que presentan este fenómeno, sin embargo, se debe diferenciar entre la eficiencia de *upconversion* que presentan. Los mejores materiales son las matrices anfitrionas de baja energía fonónica, dopadas con iones trivalentes de tierras raras. Y entre estos materiales, uno de los más utilizados es la matriz de  $\text{NaYF}_4$ <sup>[25]</sup>.

En óptica no lineal, el fenómeno de *upconversion* hace referencia al proceso por el cual, una subsecuente absorción de dos fotones (en el infrarrojo o infrarrojo cercano), conduce primero a una doble excitación y después a la emisión de un único fotón con alta energía (típicamente en el rango visible). Otras propiedades de  $\text{NaYF}_4$  como matriz anfitriona son su alta eficiencia, estabilidad química y fina emisión del ancho de banda del material resultante. Las frecuencias de



absorción y emisión del material pueden ser ajustadas por la elección del dopante. Por ejemplo, las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  emiten luz roja y verde, mientras que las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  emiten luz azul<sup>[26]</sup>. Estas nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$  también son utilizadas como biomarcadores, ya que presentan luminiscencia entre las interacciones de los iones excitados. Esta característica es un orden de magnitud menor en nanocristales en la fase cúbica ( $\alpha$ ), comparados con los de la fase hexagonal ( $\beta$ ), y sus interacciones son responsables de la transferencia de energía y del fenómeno de *upconversion*.

Los materiales ideales para construir una matriz anfitriona deben cumplir ciertas características: baja energía de fonón, suficiente para minimizar las pérdidas no radiativas y maximizar la emisión radiativa. Esto, debido a que la pérdida de energía no radiativa, se debe a la presencia de los fonones en la matriz anfitriona<sup>[2]</sup>.

En sus trabajos, Zhou (2015) compara las características de los diferentes materiales que pueden utilizarse como matrices anfitrionas. Los haluros pesados, tales como los cloruros, bromuros y yoduros, presentan una baja energía de fonón, menor a los  $300 \text{ cm}^{-1}$ , pero son de uso limitado debido a que son higroscópicos.<sup>1</sup> Los óxidos presentan una alta estabilidad química, pero una relativamente alta energía de fonón, mayor a  $500 \text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, los fluoruros presentan una

---

<sup>1</sup>Higroscopicidad. Propiedad física de algunas sustancias de absorber y exhalar la humedad según el medio en que se encuentran<sup>[27]</sup>.

baja energía de fonón, cercana a los  $500 \text{ cm}^{-1}$  y una alta estabilidad química, por lo cual son los materiales más usados como matrices anfitrionas para procesos de *upconversion*. Entre los fluoruros, el  $\text{NaYF}_4$  ha sido el material más utilizado como matriz anfitriona para dopantes lantánidos por *upconversion*.

En la literatura se reporta la síntesis de  $\text{NaYF}_4$  para diferentes rangos de temperatura y para diferentes tiempos de crecimiento. En la Figura 1.2 se muestra la dependencia de la temperatura en la estructura. En esta Figura se muestran los espectros de difracción de rayos X para un rango de temperatura entre  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Las muestras preparadas a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  presentan una fase cúbica pura, mientras que las muestras preparadas a  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  corresponden a una fase hexagonal cúbica<sup>[28]</sup>. En los espectros mostrados se pueden observar los índices de Miller de los planos cristalográficos correspondientes a cada una de las estructuras. En la parte superior de la gráfica se observa la estructura cúbica ( $\alpha$ ) con los picos correspondientes a los planos cristalográficos (111), (320), (311). En la parte inferior de la gráfica se muestra la estructura hexagonal ( $\beta$ ), donde se pueden observar con claridad los picos correspondientes a los planos cristalográficos (110), (101), (201), (211) y con menor intensidad los picos correspondientes a los planos cristalográficos (200), (111), (210), (300), (112).

En la Figura 1.3 se muestra la influencia del tiempo de síntesis en el crecimiento de  $\text{NaYF}_4$  y las transiciones de fase del cristal. En esta Figura se

muestran los espectros de difracción de rayos X de las nanopartículas que fueron sintetizadas a una temperatura de 350 °C para diferentes tiempos de crecimiento, en un rango de entre 5 minutos y 30 minutos<sup>[28]</sup>. En la parte superior de la gráfica se observan los picos característicos de la fase cúbica ( $\alpha$ ) de la matriz de NaYF<sub>4</sub>. Para un crecimiento de la muestra de 5 minutos después del inicio de la nucleación, los picos de difracción son visibles. Cuando la muestra permanece en la síntesis de solución por 10 minutos, 20 minutos y 30 minutos, los picos de difracción se vuelven borrosos, según el crecimiento de las nanopartículas. Finalmente, los picos de difracción característicos de la fase hexagonal ( $\beta$ ) de la matriz de NaYF<sub>4</sub> pueden ser distinguidos, sin observar ninguna contribución de otra fase cristalina.

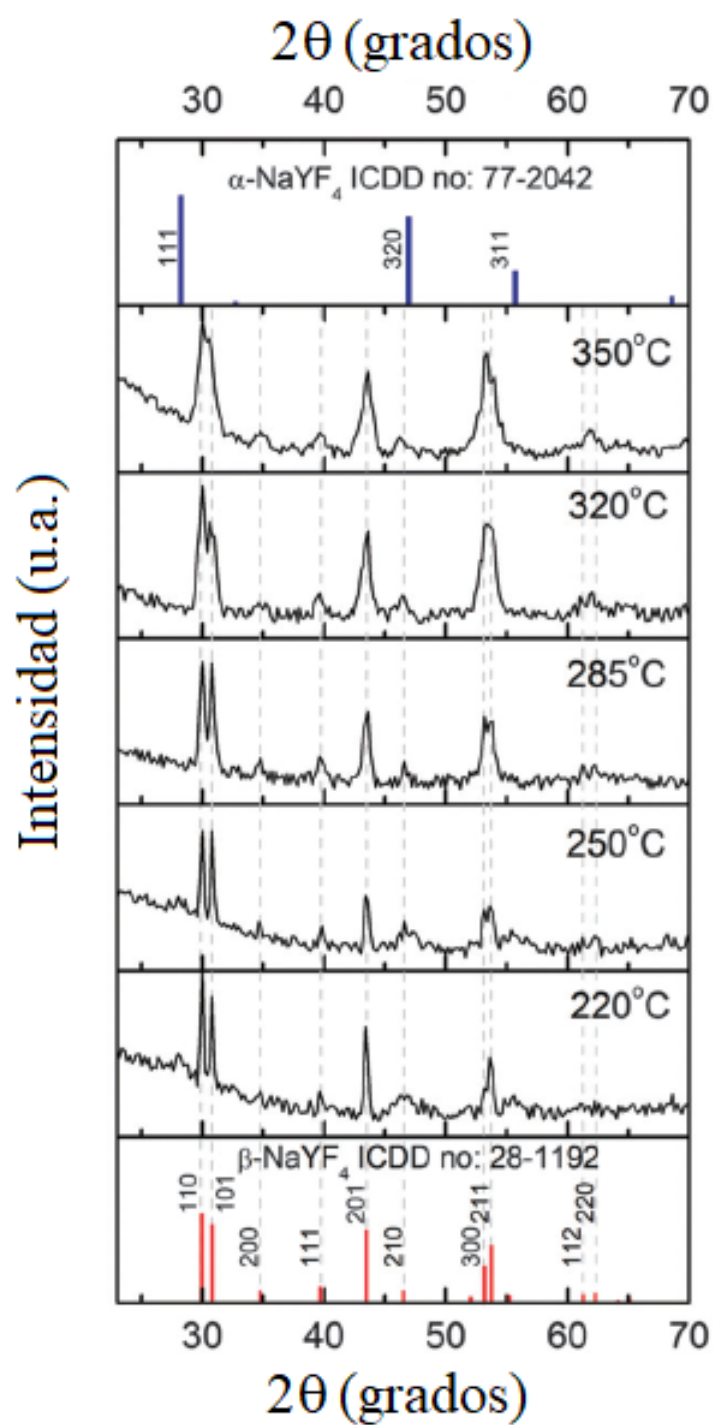


Figura 1.2: Espectros de difracción de rayos X de nanocristales de NaYF<sub>4</sub> sintetizados para un rango de temperatura entre 220 °C y 350 °C<sup>[28]</sup>

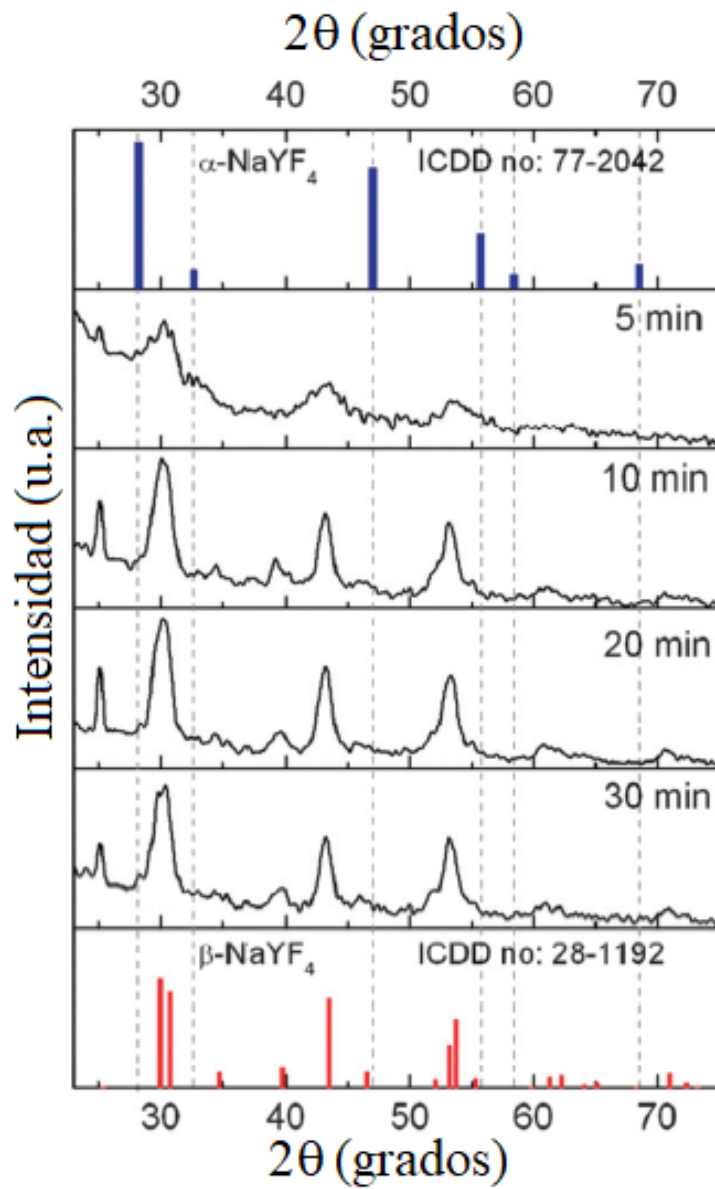


Figura 1.3: Espectros de difracción de rayos X de nanocristales sintetizados a una temperatura de 350 °C después de 5 min, 10 min, 20 min y 30 min de crecimiento<sup>[28]</sup>.

## 1.2. Los iones de tierras raras $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Nd}^{3+}$

Los iones de tierras raras  $(\text{RE})^{3+}$  son llamados iones lantánidos, ya que son formados por la ionización de los átomos localizados en la tabla periódica después del lantano. Estos iones son incorporados en los cristales como cationes divalentes o trivalentes. En la formación de las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  se utilizan iones lantánidos trivalentes. Estos iones se forman removiendo los electrones de los orbitales de las capas 6s, 5d y 4f. Además, son los responsables de las transiciones entre subniveles de energía de la configuración electrónica  $4f^n$ . En la Tabla 1.1 se muestran los iones lantánidos trivalentes y sus respectivos números de electrones de valencia en la capa 4f.

Iones lantánidos trivalentes	Número de electrones de valencia en la capa $4f^n$
$\text{Ce}^{3+}$	1
$\text{Pr}^{3+}$	2
$\text{Nd}^{3+}$	3
$\text{Pm}^{3+}$	4
$\text{Sm}^{3+}$	5
$\text{Eu}^{3+}$	6
$\text{Gd}^{3+}$	7
$\text{Tb}^{3+}$	8
$\text{Dy}^{3+}$	9
$\text{Ho}^{3+}$	10
$\text{Er}^{3+}$	11
$\text{Tm}^{3+}$	12
$\text{Yb}^{3+}$	13

Tabla 1.1: Iones lantánidos trivalentes y sus correspondientes números de electrones de valencia en la capa  $4f^n$

Los iones lantánidos trivalentes tienen una configuración electrónica  $5s^25p^64f^n$ , donde  $n$  es el número de electrones de valencia y varía desde 1 para el ión  $Ce^{3+}$  hasta 13 para el ión  $Yb^{3+}$ . Estos electrones de valencia son los responsables de las transiciones ópticas. Los electrones de valencia se encuentran blindados por las configuraciones  $5s^25p^6$  que son menos energéticas, esto hace que los iones lantánidos trivalentes sean débilmente afectados por los iones ligandos en los cristales<sup>[29]</sup>.

### 1.2.1. Teoría del campo cristalino

García Solé (2005) realiza un análisis para determinar los niveles de energía de un centro ópticamente activo<sup>2</sup> y cómo los efectos estáticos afectan algunas de las características de los espectros de emisión, como pueden ser la posición de los picos, y la forma o la intensidad de las bandas ópticas.

Los niveles de energía de un ión libre, son modificados por la influencia de los iones ligandos, por medio del campo eléctrico que producen. A este campo eléctrico se le conoce como campo cristalino. Los niveles de energía  $E_i$  se determinan mediante la ecuación de Schrödinger:

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (1.1)$$

---

<sup>2</sup>Un centro ópticamente activo es un conjunto compuesto de un ion libre y sus iones ligandos, que constituyen una pseudo molécula y producen la aparición de bandas ópticas.

donde  $H$  representa el Hamiltoniano, que incluye las diferentes interacciones de los electrones de valencia del centro ópticamente activo.

Los electrones de valencia están localizados en el ion libre, y la carga de los iones ligandos no penetra en este espacio. Entonces, el Hamiltoniano se escribe como:

$$H = H_{FI} + H_{CF} \quad (1.2)$$

donde  $H_{FI}$  es el Hamiltoniano relacionado con el ion libre (*free ion*), que se considera aislado; y  $H_{CF}$  es el Hamiltoniano del campo cristalino (*crystal field*), que explica la interacción de los electrones de valencia con el campo cristalino electrostático creado por los iones ligandos.

Así mismo, el Hamiltoniano del ion libre se escribe como:

$$H_{FI} = H_0 + H_{ee} + H_{SO} \quad (1.3)$$

donde  $H_0$  es el Hamiltoniano del campo central, que refleja el campo eléctrico que actúa sobre los electrones de valencia;  $H_{ee}$  es un término relacionado con las perturbaciones debidas a las interacciones de Coulomb; y  $H_{SO}$  representa la interacción spin-orbital sobre estos electrones.

Para solucionar la ecuación 1.1 se pueden utilizar algunas de las siguientes



aproximaciones, que dependen de la intensidad del campo cristalino:

**Campo cristalino fuerte ( $H_{SO} < H_{ee} < H_{CF}$ )** En esta aproximación el término del campo cristalino es dominante sobre las interacciones spin-orbital y electrón-electrón. Se aplica a iones metálicos.

**Campo cristalino intermedio ( $H_{SO} \ll H_{CF} < H_{ee}$ )** En esta aproximación el campo cristalino es más fuerte que la interacción spin-orbital, pero menos importante que la interacción entre electrones de valencia.  $H_{CF}$  es considerado una perturbación del término  $^{2S+1}L$ , donde S es el spin y L el momento angular orbital, y se cumple que  $J=L+S$ . Se aplica para transiciones de iones metálicos centrados en algunos cristales.

**Campo cristalino débil ( $H_{CF} \ll H_{SO}, H_{ee}, H_0$ )** En esta aproximación, los niveles de energía del ion libre son desplazados y divididos ligeramente, por el campo cristalino.  $H_{CF}$  es una perturbación del Hamiltoniano sobre los estados  $^{2S+1}L_J$ , donde S es el spin y L es el momento angular orbital, y se cumple que  $J=L+S$ . Esta aproximación es la que se aplica para describir los niveles de energía de iones trivalentes de tierras raras, para los electrones de valencia 4f, apantallados por los electrones externos  $5s^25p^6$ . Estos electrones cubren parcialmente el campo cristalino<sup>[29]</sup>.

### **1.2.2. Diagrama de niveles de energía**

La interpretación de los espectros de absorción y luminiscencia de los iones lantánidos en cristales se basa en las mediciones realizadas en una matriz anfitriona particular: cloruro de lantano ( $\text{LaCl}_3$ ). Estas mediciones fueron obtenidas por Dieke y sus colaboradores en 1960 y se muestran en la Figura 1.4, que es el diagrama de niveles de energía, conocido como diagrama de Dieke.

En el diagrama de Dieke se observan los estados de energía. Los estados de energía marcados con un semicírculo corresponden a niveles de emisión de luz (luminiscencia). En los otros niveles de energía no se ha observado emisión de luz.

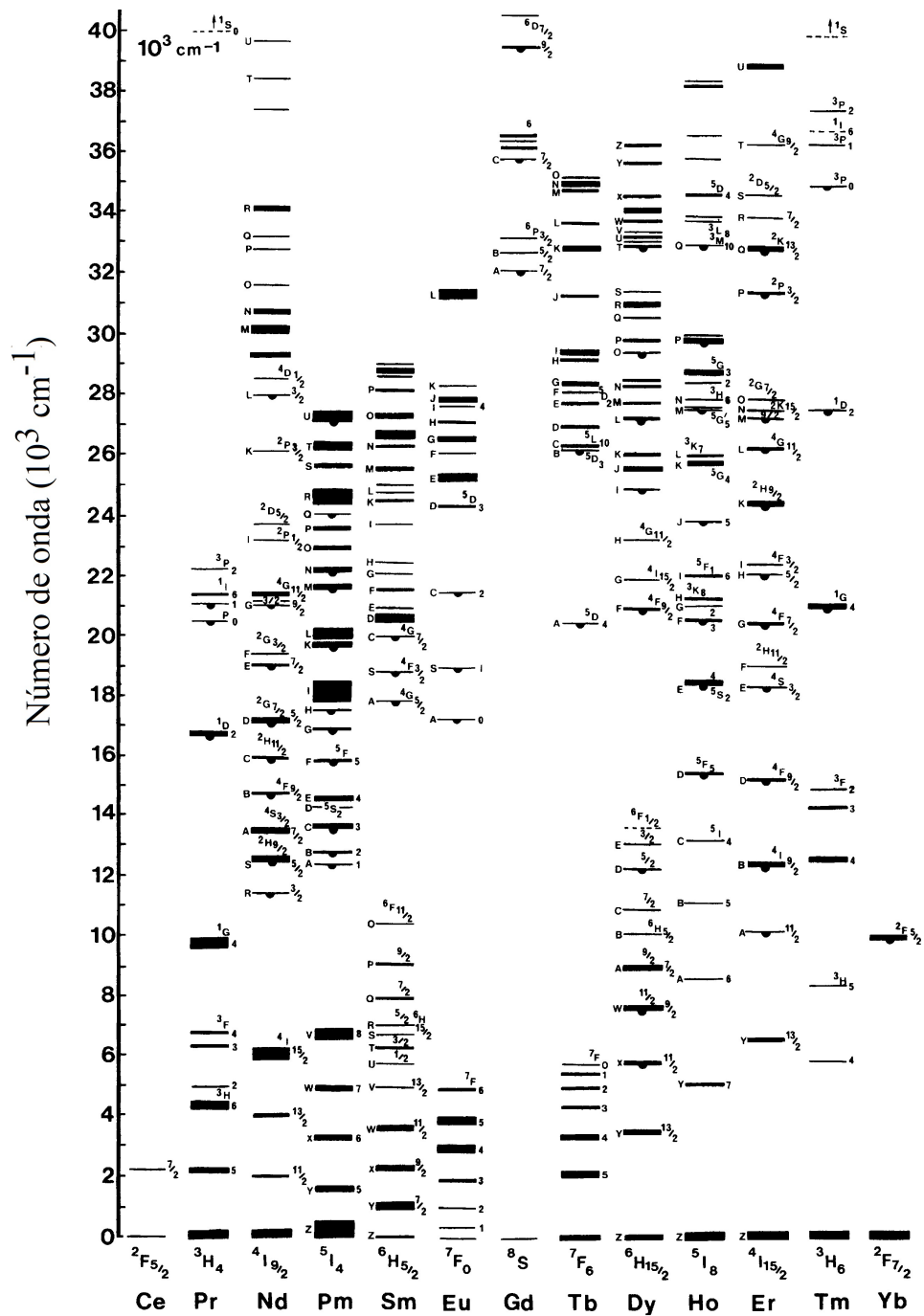


Figura 1.4: Diagrama de niveles de energía de iones RE<sup>3+</sup> en LaCl<sub>3</sub>, tomado de los diagramas de Dieke<sup>[30]</sup>

### 1.2.3. Transiciones no radiativas

En el diagrama de Dieke (Figura 1.4) podemos interpretar los espectros de los iones de tierras raras. En este diagrama se observan niveles que emiten luz y niveles que no emiten luz, lo que nos da una tasa no radiativa dominante, sobre la tasa radiativa donde no han emisión del luz. La probabilidad de la emisión radiativa directa desde un cierto nivel de energía excitado de un ion  $(RE)^{3+}$  está relacionada con la separación entre este nivel de energía y el inmediato inferior. A esto se le llama banda prohibida de energía. Del diagrama de Dieke se ve que, en general, en los niveles de energía con una baja banda prohibida, la relajación es principalmente no radiativa, mientras que en los niveles de energía con una alta banda prohibida, estos emiten luz. A esto se le conoce como la tasa radiativa entre dos niveles de energía.

La tasa no radiativa ( $A_{nr}$ ) de un nivel de energía de un ion  $(RE)^{3+}$  está relacionada con la banda prohibida de energía. Diferentes estudios<sup>[29]</sup> muestran que los iones  $(RE)^{3+}$  en diferentes matrices anfitrionas cristalinas presentan una tasa de emisión multifonón que decrece exponencialmente con esta banda prohibida, según la expresión:

$$A_{nr} = A_{nr}(0)e^{-\alpha\Delta E} \quad (1.4)$$

donde  $A_{nr}(0)$  y  $\alpha$  dependen de la matriz anfitriona y  $\Delta E$  es la banda prohibida de

energía.

En las matrices anfitrionas cristalinas dopadas con iones  $(RE)^{3+}$  podemos medir la tasa no radiativa solo utilizando la banda prohibida de energía, independientemente de cualquier otro tipo de ion o naturaleza electrónica sobre los niveles de energía que emiten luz. El decrecimiento exponencial de la emisión multifonón se debe al incremento del número de fonones emitidos cuando la banda prohibida de energía aumenta. Cuando la banda prohibida aumenta, aumenta el número de fonones necesarios para saltar esta brecha, y aumenta en órdenes de magnitud el proceso de perturbación. De igual modo, cuando los órdenes de magnitud del proceso de perturbación aumenta, disminuye la probabilidad de relajación debido a la emisión multifonón.

Debido a esto, podemos concluir que los fonones que se espera que participen en un proceso de relajación no radiativa tienen una más alta energía de fonón con una apreciable densidad de estados. Estos fonones activos son los responsables de la relajación no radiativa, usualmente llamados fonones efectivos. Considerando el número de fonones efectivos involucrados en el proceso de emisión multifonón, podemos reescribir la ecuación 1.4 en función de la energía efectiva de fonones:

$$A_{nr} = A_{nm}(0)e^{-(\alpha\hbar\omega)p} \quad (1.5)$$

donde  $p$  es el número de fonones efectivos.

#### 1.2.4. Los iones dopantes como sensibilizadores

Las primeras investigaciones reportan el uso de las nanopartículas de NaYF<sub>4</sub> en fase hexagonal ( $\beta$ ) como matriz anfitriona, debido a que presenta el fenómeno de *upconversion* de forma más eficiente. En otros estudios también se reportan los usos de materiales como NaGF<sub>4</sub>, NaLuF<sub>4</sub> o NaYbF<sub>4</sub> [31]. En esta matriz anfitriona se reemplazan algunos iones de Y<sup>+3</sup> por iones de tierras raras, que son los lantánidos. Estos iones dopantes deben ser elegidos tomando en cuenta el tipo y la cantidad, ya que influyen directamente en el color de la emisión de las nanopartículas por *upconversion* a una cierta longitud deseada. Estos iones dopantes se utilizan como sensibilizadores y activadores. El par Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> sigue siendo el más utilizado en la mayoría de las aplicaciones, debido a su alta eficiencia en la producción de luminiscencia en las emisiones por *upconversion* en verde, rojo y, más débilmente, en azul.

En los materiales dopados con Yb y Er, los iones de Yb<sup>3+</sup> son eficientes sensibilizadores debido a que poseen un solo estado excitado, que es el estado <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>. Este estado es resonante en energía con el otro estado involucrado en este proceso, que es el estado <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> del Er<sup>3+</sup>. Además, este único estado excitado del Yb<sup>3+</sup> tiene un coeficiente de extinción diez veces mayor que el del Er<sup>3+</sup>. El Er<sup>3+</sup> es excitado a su estado <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> por medio de dos sucesivas transferencias de energía de los iones Yb<sup>3+</sup> cercanos, promoviéndolo desde su estado fundamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> al

estado intermedio  $^4I_{11/2}$  y subsecuentemente al estado excitado  $^4F_{7/2}$ .

Las nanopartículas por *upconversion* dopadas con iones de lantánidos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) son capaces de absorber fotones en el infrarrojo cercano y convertir tales excitaciones de baja energía en emisiones de longitud de onda más cortas. El sensibilizador más utilizado es el ión  $\text{Yb}^{3+}$ , sin embargo, presenta la superposición de la banda de excitación centrada en 980 nm, que es el pico de absorción de estos iones, con el pico máximo de absorción de las moléculas de agua. Esto es una limitación debido a que las células y los tejidos retienen radiación a 980 nm, lo que produce daños por calor en sistemas vivos ricos en  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[32]</sup>.

Este efecto de daños por calor es más severo en los experimentos que requieren mayor densidad de potencia o una excitación a largo plazo, tales como la obtención de imágenes de nanopartículas individuales o imágenes longitudinales de tejido profundo. En la Figura 1.5 se muestran las ventanas biológicas del tejido humano, y el espectro de extinción que se toma en cuenta para el análisis de la absorción y la dispersión en el tejido humano. Ahí se observa que en la ventana óptica de tejidos el mínimo local de absorción de agua está en 800 nm; la cual se considera la longitud de onda ideal, debido a que ejerce el menor impacto en tejidos biológicos. Esta es la razón por la cual se prefiere la fabricación de nanopartículas por *upconversion* con una excitación cercana a 800 nm, ya que

permite el desarrollo de aplicaciones en tejidos biológicos<sup>[32]</sup>. Los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  se utilizan como sensibilizadores con una longitud de onda de excitación cercana a los 800 nm, debido a su fuerte absorción en este rango de longitud de onda. Este rango es adecuado, pues se ubica dentro de la primera ventana biológica del tejido humano.

En la Figura 1.5 se muestran los espectros de absorción para compuestos orgánicos: hemoglobina ( $\text{HbO}_2$ , Hb) y agua. En estos espectros se pueden identificar varias bandas de absorción utilizadas para definir dos ventanas biológicas importantes. La primera ventana biológica se extiende desde los 700 nm hasta los 980 nm y corresponde al rango espectral definido entre la banda de absorción visible de la hemoglobina y la característica banda de absorción del agua cercana a los 980 nm. En esta región espectral la absorción de la luz disminuye fuertemente, pero la extinción óptica todavía es importante, debido a la dispersión residual, cuya relevancia decrece para longitudes de onda mayores. La segunda ventana biológica se extiende desde los 1000 nm hasta los 1400 nm, ambos límites corresponden a bandas de absorción del agua. En esta ventana espectral el coeficiente de extinción del agua es cercano a  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , y la absorción óptica no se anula completamente, sin embargo, la dispersión óptica es menor comparada con la de la primera ventana biológica, debido a las mayores longitudes de onda.



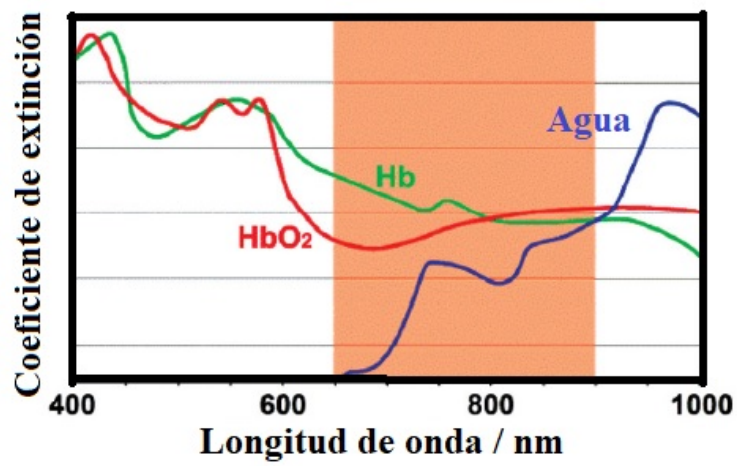


Figura 1.5: Perfiles de los espectros de la ventana óptica de tejidos. El coeficiente de extinción del agua en 800 nm es 20 veces más bajo que en 980 nm. (Hb: hemoglobina; HbO<sub>2</sub>: oxihemoglobina)<sup>[32]</sup>

### 1.3. El *upconversion* en el $\text{NaYF}_4$ : $\text{Er}^{3+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Nd}^{3+}$

Las configuraciones con más de 7 electrones en el orbital 4f se observan de la siguiente manera:  $4f^n-5d$ , y pueden ser estudiadas como de spin bajo y de spin alto. Cuando uno de los electrones en el orbital 4f es promovido al orbital 5d, los 7 electrones restantes tienen cada uno spin paralelo a los de los demás, y multiplicidad del spin es 8. Las transiciones desde el estado fundamental al estado de spin bajo, no cambian el spin de los electrones, por lo cual, las transiciones de “spin permitido” son más intensas que las transiciones de “spin prohibido” a los estados de spin alto. No todos los niveles 4f son observados, debido a que las transiciones  $4f^n-4f^n$  son débiles y están oscurecidas por las absorciones más intensas  $4f^{n-1}-5d$ . Si la banda de energía es pequeña, entonces la relajación multifonón es dominante y la emisión no es observada. Los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  tienen algunos niveles cercanos a  $68\,000\text{ cm}^{-1}$ , que no han sido medidos, porque se encuentran en la banda de absorción  $4f^25d$ . Los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  muestran resonancia en la absorción de un fotón en  $34\,000\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, por lo que no es probable la excitación de dos fotones desde el estado fundamental. Sin embargo, la absorción de dos fotones desde el estado excitado del  $\text{Nd}^{3+}$  puede ser utilizada para medir las posiciones de los niveles en UV. En el caso de los iones de  $\text{Er}^{3+}$ , el nivel  ${}^2\text{F}(2)_{5/2}$  se encuentra situado en  $63\,000\text{ cm}^{-1}$  y es el nivel de emisión observado más alto<sup>[33]</sup>, como se muestra en la Figura 1.6.

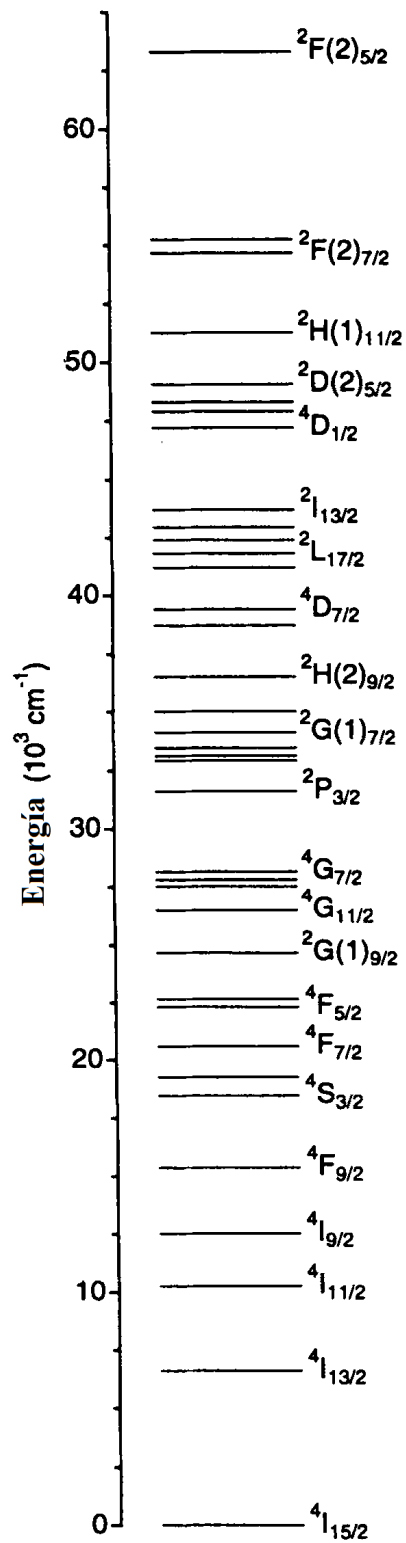


Figura 1.6: Diagrama de los niveles de energía para el Er<sup>3+</sup>, en el rango de 0 cm<sup>-1</sup> hasta 65 000 cm<sup>-1</sup>. En este diagrama se puede identificar el nivel de emisión más alto que ha sido observado para los iones de Er<sup>3+</sup> [34].

Por otro lado, el ion  $\text{Nd}^{3+}$  puede emitir en longitudes de onda cercanas a los 980 nm, lo cual permite excitar al ion  $\text{Yb}^{3+}$  con el fin de producir *upconversion* entre los iones  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$ . Para producir *upconversion* en las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ , se debe contar con una longitud de onda de bombeo inicial cercana a los 800 nm, para producir una transferencia de energía cercana a los 980 nm en el ión de  $\text{Yb}^{3+}$ . Las emisiones del ión  $\text{Yb}^{3+}$  producen una segunda transferencia de energía al ión  $\text{Er}^{3+}$ , cuyo espectro de emisión en el rango visible está formado por tres emisiones atribuidas a las transiciones  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (525 nm),  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (545 nm) ambas verdes y  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (650 nm) roja.

La generación de estas transiciones es posible debido a una transferencia de energía de los pares de iones  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ . Del  $\text{Yb}^{3+}$  al  $\text{Er}^{3+}$ , la energía de excitación puede ser transferida al nivel de energía  ${}^4\text{I}_{11/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$ , por medio de un proceso de *cross-relaxation*:  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ )  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ), marcado como A en la Figura 1.7. Adicionalmente, un segundo proceso de *cross-relaxation* del  $\text{Yb}^{3+}$  a un ion de  $\text{Er}^{3+}$ , previamente excitado, da lugar a la excitación del ion  $\text{Er}^{3+}$  a niveles de energía superiores por medio de un nuevo proceso de transferencia:  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ )  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) que permite la emisión verde. Los procesos térmicos producen decaimientos no radiativos a los niveles  ${}^4\text{F}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2}$  y  ${}^2\text{H}_{11/2}$ , que dan lugar a las transiciones  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  de 650 nm,  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  de 540 nm y  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  de 520 nm en el  $\text{Er}^{3+}$ , lo que

da lugar a una competencia entre las emisiones roja y verde. Otro mecanismo de la emisión roja se muestra marcada como B en la Figura 1.7.

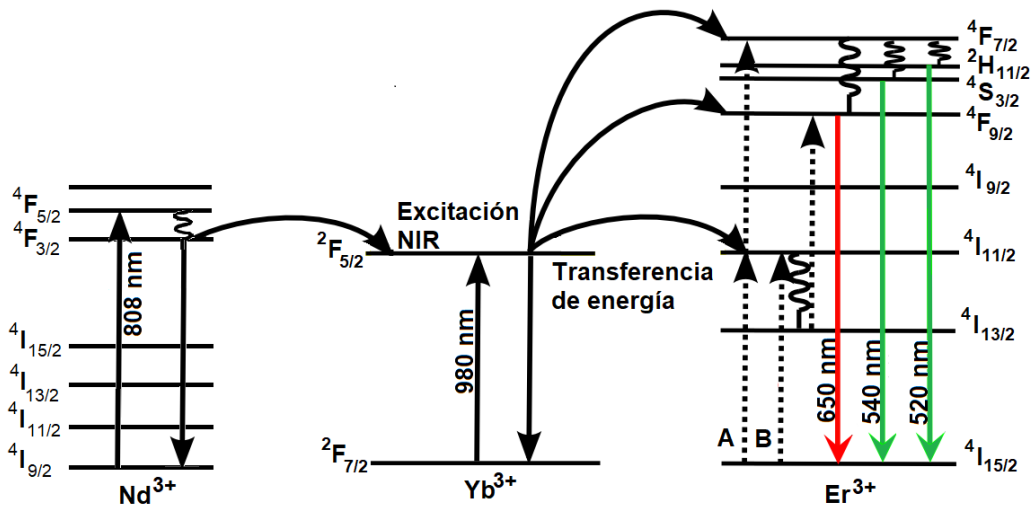


Figura 1.7: Diagrama que muestra el proceso de *cross-transfer* en el NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>. Se muestran dos posibles mecanismos A y B que contribuyen a las emisiones del Er<sup>3+</sup>. La longitud de onda inicial es de 808 nm.

## 1.4. Nanotermómetros por emisión

La emisión verde del ion  $\text{Er}^{3+}$  se produce como consecuencia de la transferencia de energía del ion  $\text{Yb}^{3+}$  y consiste de dos bandas. La primera banda se encuentra entre 515 nm y 535 nm, centrada en 525 nm, y corresponde a la transición desde el estado excitado  $^2\text{H}_{11/2}$  al estado fundamental. La segunda banda se encuentra entre los 535 nm y 570 nm y centrada en los 545 nm, y corresponde a la transición desde el estado excitado  $^4\text{S}_{3/2}$  al estado fundamental.

Estos dos estados son muy próximos y están separados por algunos cientos de números de onda, según se ve en los diagramas de energía, por lo que se encuentran en equilibrio térmico, y cumplen con las ecuaciones de Boltzman, según se ve en los diagramas de energía:

$$\frac{I_{525}}{I_{545}} = C e^{-\Delta E/k_B T} \quad (1.6)$$

donde:

- $I_{525}$  es la intensidad integrada correspondiente a la transición  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ;
- $I_{545}$  es la intensidad integrada correspondiente a la transición  $^2\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ;
- $C$  es una constante que depende de la degeneración, la tasa de emisión espontánea y las energías emitidas por los fotones;

- $\Delta E$  es la energía que separa los dos estados excitados;
- $k$  es la constante de Boltzman, cuyo valor es de  $1,3806513 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  [35];
- $T$  es la temperatura absoluta.

De la ecuación 1.6 se observa que los cambios en las intensidades de estas bandas se relacionan con la temperatura, por lo que se obtiene una escala termométrica que nos da información de la temperatura de las nanopartículas y de su entorno.

# Capítulo 2

## Técnicas experimentales

### 2.1. Métodos de síntesis

Los nanocristales son materiales cuyo tamaño se encuentra entre 1 nm y 100 nm, y son de gran interés científico debido a sus propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas, e incluso químicas y biológicas, que dependen del tamaño de los nanocristales. El control de las condiciones de síntesis de las nanopartículas permite obtener ciertas propiedades, por lo que es importante elegir el método apropiado de síntesis. Los métodos de síntesis de nanopartículas se agrupan generalmente en dos categorías: las aproximaciones *top-down* y las aproximaciones *bottom-up*<sup>[36]</sup>.

La aproximación *top-down* consiste en la división de sólidos en porciones más pequeñas. La aproximación *bottom-up* consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos en una fase gaseosa o en una solución. Esta aproximación es la más popular, ya que las partículas se pueden sintetizar sobre



un sustrato, lo que les proporciona ciertas propiedades específicas<sup>[37]</sup>.

### **2.1.1. Métodos de aproximación *top-down***

En general, las técnicas de aproximación *top-down*, salvo la molienda, requieren una instrumentación compleja, por lo que son más costosos. Algunas de las principales técnicas de esta aproximación son las siguientes:

#### **Evaporación térmica**

La evaporación térmica consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que será depositado sobre un determinado sustrato. Esta técnica se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que se condensa el vapor sobre una película delgada fría. Este crecimiento del material se da de una manera controlada, para conseguir una película delgada uniforme.

#### **Crecimiento químico en fase vapor (CVD)**

El crecimiento químico en fase vapor consiste en la descomposición en compuestos volátiles. También se realiza en el interior de una cámara de vacío cerca a la superficie de un sólido, de manera que se forma un material en forma de película delgada.

### **Preparación de clústeres gaseosos**

La técnica de preparación de clústeres gaseosos utiliza un láser pulsado de alta potencia para producir vapores atómicos metálicos, por medio de un gas inerte que los conduce hacia el sustrato. Esta técnica se realiza bajo condiciones de ultra alto vacío (UHV), es decir, a presiones por debajo de  $10^{-7}$  mbar.

### **Implantación de iones**

Esta técnica consiste en la implantación de iones de un material en otro material sólido. Los iones implantados pueden ser de un material distinto al que compone el sólido, por lo que puede causar cambios estructurales en éste. Esta técnica requiere de una fuente de iones, donde se producen los iones que serán depositados; un acelerador, donde los iones se aceleran electrostáticamente hasta una energía más alta (entre 10 keV y 500 keV); y una cámara, donde se produce el impacto entre los iones acelerados y el blanco. Esta técnica se aplica en los casos en los cuales el cambio químico requerido es pequeño.

### **Molienda**

Esta técnica consiste en la molienda de partículas de tamaño micrométrico, por medio de molinos de alta eficiencia y ocasiona cambios debido a la acumulación de defectos, como una disminución de las energías de activación y reacciones químicas en los sólidos. Esta activación química también produce alteraciones

y cambios estructurales. Algunos ejemplos son la síntesis de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{ZnO@Fe}_3\text{O}_4$ .

### **2.1.2. Métodos de aproximación *bottom-up***

Los métodos de aproximación *bottom-up* más utilizados son los que requieren procedimientos químicos, ya que permiten obtener nanopartículas uniformes. Estos métodos inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos para asegurar un crecimiento controlado. Algunos de los métodos más representativos son:

#### **Método coloidal**

Este método es eficiente para la producción de nanopartículas, debido a que las partículas del coloide están en un rango de nanómetros y exhiben un movimiento browniano. El método coloidal consiste en disolver una sal del material que se desea preparar. El tamaño y la forma de las nanopartículas son controladas mediante la variación de la concentración de los reactantes. Por este método se han producido dispersiones coloidales de oro (Faraday en 1957 y Turkevitch en 1951).

#### **Reducción fotoquímica y radioquímica**

Estos métodos se utilizan para sintetizar nanopartículas metálicas por medio de la modificación del sistema químico. Para esto se utilizan electrones, radicales

y especies excitadas, que son reductores fuertes altamente activos. La radiación fotoquímica (fotólisis) y la radiación química (radiólisis) se diferencian en el nivel de energía utilizado. La fotólisis utiliza energías por debajo de los 60 eV, mientras que la radiólisis utiliza energías entre los 103 eV y 104 eV.

Además, la radiación fotoquímica se utiliza para sintetizar partículas de metales nobles a partir de las correspondientes sales en agua, alcohol o solventes orgánicos; y permite la síntesis de partículas metálicas activas con estados de oxidación inusuales.

Durante la reducción por radiación química, inicialmente se forman átomos o pequeños clusters metálicos, que son transformados en nanopartículas. Estas nanopartículas pueden ser estabilizadas agregando ciertos aditivos durante la formación de coloides.

### **Irradiación con microondas**

La técnica de irradiación con microondas produce nanopartículas con baja dispersión de tamaños, aunque con poco control en la morfología. En esta técnica, las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, y son capaces de calentar cualquier material cargado, como moléculas polares en disolventes o iones en conductores sólidos.

El proceso de calentamiento con microondas se utiliza para la síntesis de

nanomateriales, ya que es un método rápido, uniforme y efectivo, que permite incrementar las energías cinéticas de las reacciones, en algunos órdenes de magnitud.

### **Utilización de dendrímeros**

Este método de síntesis de nanopartículas utiliza la alteración de la naturaleza de los dendrímeros. Los dendrímeros son moléculas altamente ramificadas, que combinan el alto peso molecular y la baja viscosidad de sus soluciones con su forma molecular tridimensional y la presencia de una estructura espacial. El tamaño de los dendrímeros varía entre 2 nm y 15 nm, y son nanorreactores naturales.

Los dendrímeros que presentan varios grupos funcionales terminales, son utilizados para la síntesis de nanopartículas monometálicas y bimetálicas, como nanopartículas de oro, platino y paladio.

### **Método sol-gel**

Este método utiliza una solución química (sol), que actúa como precursor de una red integrada de partículas discretas o polímeros y que sufre varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que, después de una polimerización lenta formará un gel.

Este método sol-gel es utilizado en la fabricación de materiales nanoestructurados, debido a que se obtienen materiales de alta pureza y homogeneidad, e involucra procesos a baja temperatura.

### **Síntesis solvotermal**

El método solvotermal agrupa una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido es calentado por encima de su punto de ebullición y genera una presión superior a la atmosférica. Se utilizan diferentes medios líquidos, tales como agua, disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, entre otros. En estas técnicas, los tiempos de reacción son largos, comparados con otros métodos químicos.

Estas técnicas utilizan reacciones heterogéneas en un medio acuoso, por encima de 100 °C y 1 bar, y se caracterizan porque logran una mejor disolución de los componentes de un sistema, y reacciones de sustancias poco solubles en condiciones habituales, como sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros, entre otros.

### 2.1.3. Síntesis del $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$

Para la preparación de las soluciones se utilizaron diferentes compuestos. Estos compuestos fueron obtenidos del fabricante Sigma-Aldrich y se muestran en la Tabla 2.1.

<b>Símbolo</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Peso molecular (g/mol)</b>
Nd	neodimio	144,2400
Cl	cloro	35,4527
<b><math>\text{NdCl}_3</math></b>	<b>cloruro de neodimio</b>	<b>250,5981</b>
Er	erbio	167,2590
Cl	cloro	35,4527
H	hidrógeno	1,0000
O	oxígeno	15,9994
<b><math>\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>cloruro de erbio hexahidratado</b>	<b>381,6135</b>
Yb	iterbio	173,0400
Cl	cloro	35,4527
H	hidrógeno	1,0000
O	oxígeno	15,9994
<b><math>\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>cloruro de iterbio hexahidratado</b>	<b>387,3945</b>
Na	sodio	22,9897
Y	itrio	88,9058
F	flúor	18,9984
<b><math>\text{NaYF}_4</math></b>	<b>fluoruro de sodio itrio</b>	<b>187,8891</b>
Cl	cloro	35,4527
Na	sodio	22,9897
<b><math>\text{NaCl}</math></b>	<b>cloruro de sodio</b>	<b>58,4424</b>
Y	itrio	88,9058
Cl	cloro	35,4527
H	hidrógeno	1,0000
O	oxígeno	15,9994
<b><math>\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>cloruro de itrio hexahidratado</b>	<b>303,2603</b>

Tabla 2.1: Composición de los compuestos utilizados en la síntesis de las nanopartículas

En la Tabla 2.1 se muestran las composiciones químicas y los pesos moleculares de los compuestos utilizados para la síntesis, tales como cloruro de neodimio, cloruro de erbio hexahidratado, cloruro de itrio hexahidratado, fluoruro de sodio itrio, cloruro de sodio y cloruro de itrio hexahidratado. Además, se han utilizado etanol (Ethanol absolute for analysis EMSURE) y polietilenimina (polyethylenimine, branched), también del fabricante Sigma-Aldrich<sup>[37]</sup>.

El procedimiento del proceso de síntesis por el método solvotermal se puede resumir en el diagrama de la Figura 2.1.





Figura 2.1: Diagrama de flujo del proceso de síntesis mediante el método solvotermal. En este diagrama se muestran las etapas para la fabricación de las nanopartículas utilizadas.

El proceso de lavado de los materiales consistió en cuatro etapas: lavado con detergente y agua, lavado con agua destilada, lavado con alcohol isopropílico y lavado con acetona. La preparación de los materiales consistió del pesado de los insumos de acuerdo con la estequiometría mostrada en la Tabla 2.1, donde se muestran los compuestos utilizados, tales como cloruro de neodimio, cloruro de erbio hexahidratado, cloruro de iterbio hexahidratado, fluoruro de sodio itrio, cloruro de sodio y cloruro de itrio hexahidratado. Además, se preparó una solución con polietilenimina (0,450 g) disuelta por 60 minutos. En el proceso de agitación y mezcla se utilizó un agitador magnético para mezclar las sales con la solución de polietilenimina, durante 60 minutos, y después durante 30 minutos, para ser colocada en la autoclave. En el tratamiento térmico, se calentó la muestra en un horno, desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de ensayo, en incrementos de temperatura de 30,0 °C cada 10 minutos. Finalmente, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente. En el proceso de centrifugado se colocó la solución en la centrifugadora por 15 minutos, a una rapidez angular de 60 RPM. Después se retiró el excedente con una pipeta, y se agregaron 3 ml de etanol y 3 ml de agua destilada. En el proceso de secado se colocó la muestra en un horno a 70 °C durante 8 horas aproximadamente. El proceso de pesado de la muestra, para la preparación de la pastilla, se realizó en la balanza con urna, nivelada y verificada. El proceso de prensado de la muestra consistió en aplicar la presión adecuada para que la pastilla no se deteriore al ser

manipulada.

Por el método solvotermal<sup>[38]</sup> se han sintetizado nanopartículas de NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, dividiendo el porcentaje de iones de Y, Yb, Er y Nd en la siguiente proporción: Y (79,3 %), Yb (18 %), Er (2 %), Nd (0,7 %). Para esto, inicialmente se disolvieron 3,6 mmol de NaCl (Sigma Aldrich), 1,427 mmol de YCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich), 0,036 mmol de ErCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich), 0,324 mmol de YbCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O y 0,013 mmol de NdCl<sub>3</sub> (Sigma Aldrich), en una solución de 27 ml de etilenglicol que contiene 0,45 g de polietilenimina ramificada (Sigma Aldrich). En la Tabla 2.2 se muestran las masas medidas para los compuestos utilizados en la síntesis de las nanopartículas de NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>.

<b>Compuesto</b>	<b>Valor teórico (g)</b>	<b>Valor medido (g)</b>
NdCl <sub>3</sub>	0,004	0,004
ErCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	0,043	0,042
YbCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	0,395	0,404
YCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	1,376	1,375
NaCl	0,663	0,663
Polietilenimina	0,900	0,901

Tabla 2.2: Masas de los compuestos utilizados

Las muestras utilizadas en este trabajo fueron sintetizadas en el laboratorio de Fotónica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, mediante el método solvotermal. En la Tabla 2.3 se muestran los instrumentos utilizados para la síntesis de las nanopartículas de NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> [37].

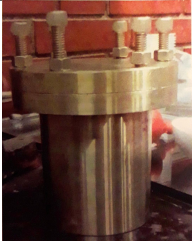






Instrumento de medida	Características
	<p>El autoclave metálico contiene un recipiente de teflón de 85 cm<sup>3</sup> que se utiliza para colocar la solución en el horno.</p>
	<p>El horno utilizado permite alcanzar temperaturas de 500 °C y posee un regulador que permite controlar el incremento de temperatura.</p>
	<p>La masa de los reactivos utilizados se midieron con una balanza electrónica marca <i>Henkel</i>, con una sensibilidad de 0.001 g. La balanza cuenta con nivel de burbuja, indicador de estabilidad y una urna, para evitar las fluctuaciones debido a corrientes de aire.</p>
	<p>Para homogenizar la muestra se utilizó un agitador magnético marca <i>Kyntel</i>, modelo <i>Stirring Hot Plate 88-1</i>.</p>
	<p>Para el secado de la muestra se utilizó un secador marca <i>Nex</i>.</p>
	<p>Para la separación del precipitado se utilizó una centrifugadora marca <i>Universal Centrifuge</i>, modelo <i>PLC012E</i>, con una frecuencia máxima de rotación de 6 000 RPM</p>
	<p>Para la manipulación de la muestra se utilizaron utensilios de acero inoxidable y materiales de vidrio como cucharas metálicas, removedores, vasos de precipitado, entre otros.</p>

Tabla 2.3: Instrumentos utilizados para la síntesis de las nanopartículas de NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb, Nd, en los laboratorios de la Universidad Nacional de Ingeniería<sup>[37]</sup>

Las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  fueron fabricadas en forma de polvo, por el método solvotermal. Para realizar el análisis las utilizamos en forma de pastilla. En la figura 2.2 se muestra la pastilla de  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ , obtenida con un pastillador de entre 5,40 mm y 5,60 mm.



Figura 2.2: Pastilla de  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  fabricada en nuestro laboratorio y utilizada como nanotermómetro.

## **2.2. Espectroscopía óptica**

### **2.2.1. Espectroscopía de absorción**

Esta técnica espectroscópica se utiliza para analizar la energía de la absorción de los fotones incidentes y de la excitación de los electrones de un nivel de energía a otro, por las sustancias presentes en la muestra. La energía de los fotones incidentes que se absorbe está determinada por la diferencia de energía entre los niveles disponibles de las sustancias presentes en la muestra. Los electrones excitados liberan energía al regresar a su estado fundamental.

En la Figura 2.3 se muestran los espectros de absorción para las muestras de  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  antes del tratamiento térmico, en color rojo y después del tratamiento térmico en color azul. En estos espectros se resaltan los mismos picos característicos. Estos picos característicos corresponden a las longitudes de onda 376 nm, 516 nm, 574 nm, 655 nm, 738 nm y 794 nm, que corresponden a una muestra de  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ . Para fines comparativos, se ha insertado en la figura el espectro de absorción obtenido por Zhang (2016), donde se observan los mismos picos característicos.

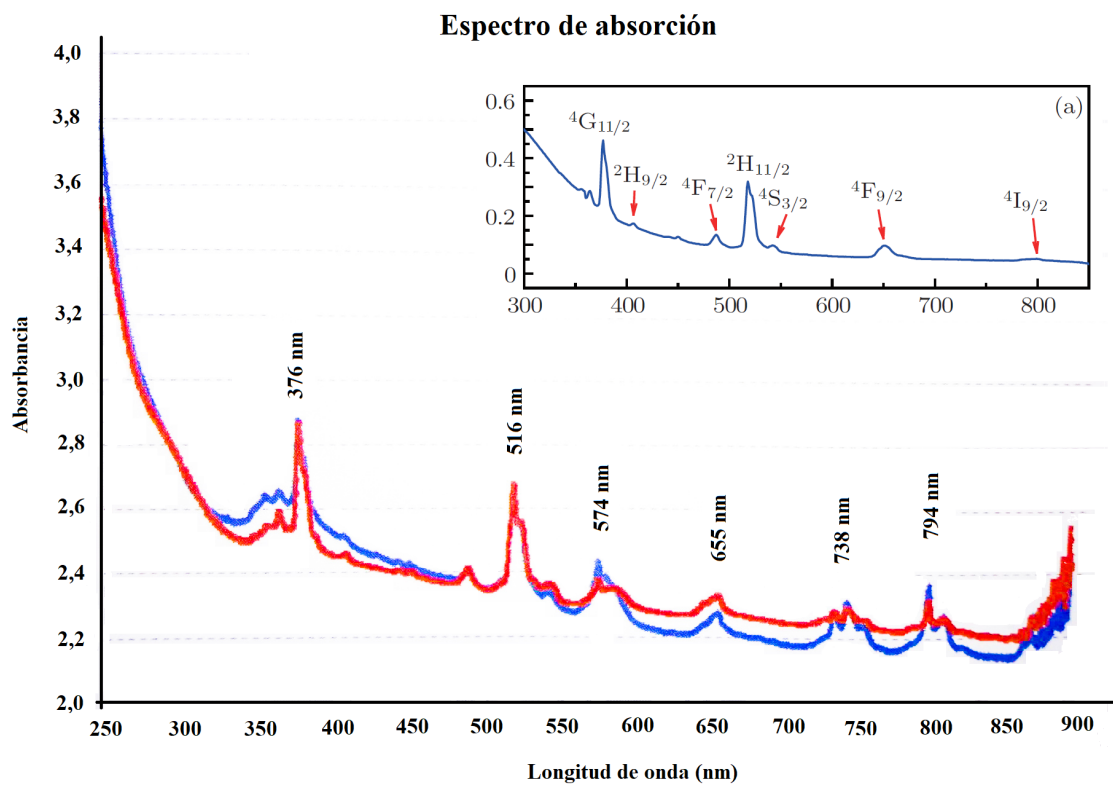


Figura 2.3: Comparación de los espectros de absorción de las muestras sin el tratamiento térmico (en azul) y con el tratamiento térmico (en rojo)<sup>[37]</sup>. Para fines comparativos se ha insertado el espectro de absorción obtenido por Zhang (2016), donde se observan los picos correspondientes al Er<sup>3+</sup> como ion dopante de una matriz cristalina de NaYF<sub>4</sub><sup>[39]</sup>.

## 2.3. Difracción de rayos X

Esta técnica se utiliza para identificar la estructura atómica y molecular de un cristal. Cuando los rayos X impactan contra los átomos de un cristal, se difractan en diferentes direcciones, formando ciertos ángulos que pueden ser medidos. Esto nos da información sobre la densidad de electrones en ciertas direcciones, con lo cual se determinan las posiciones medias de los átomos en el cristal y sus enlaces químicos, entre otras características.

En la Figura 2.4 se puede observar el espectro de difracción de rayos X para una muestra de  $\text{NaYF}_4$  sin el tratamiento térmico, y en la Figura 2.5 para una muestra de  $\text{NaYF}_4$  con un tratamiento térmico de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 horas. Ambas muestras fueron identificadas comparando los espectros obtenidos mediante el programa *Math! Phase Identification from Power Diffraction*, segunda versión. La longitud de onda utilizada fue de  $1,5418740\text{ \AA}$  Cu-Ka<sup>[37]</sup> [38]. Con este programa se pudieron identificar las fases del cristal  $\text{NaYF}_4$  para las muestras sin el tratamiento y con el tratamiento térmico.

En la Figura 2.4 se observa el espectro de difracción de rayos X de la muestra, antes de realizar el tratamiento térmico. En este espectro se pueden reconocer los picos ubicados en  $28^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $56^\circ$ ,  $68^\circ$  y  $76^\circ$ . Estos picos son característicos de la fase cúbica del cristal,  $\alpha\text{-NaYF}_4$ .



Estas muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico, que modifica la estructura cristalina. En la Figura 2.5 se observa el espectro de difracción de rayos X para la muestra después del tratamiento térmico de 500 °C por 5 horas. En este espectro se pueden observar los picos ubicados en 17°, 30°, 31°, 44°, 52°, 53°, 54° y 77°. Estos picos son característicos de las fases cúbica y hexagonal, por lo que nuestras muestras presentan ambas fases:  $\alpha$  y  $\beta$ .

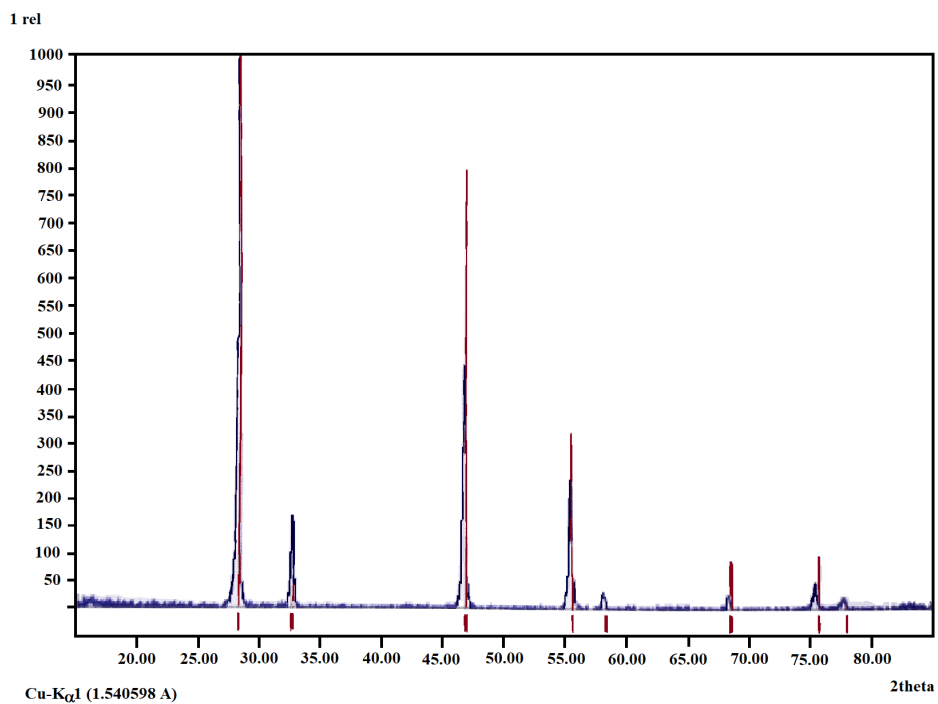


Figura 2.4: Espectro de difracción de rayos X de la muestra de  $\text{NaYF}_4$  antes del tratamiento térmico<sup>[37]</sup>. En este espectro se pueden reconocer los picos ubicados en  $28^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $56^\circ$ ,  $68^\circ$  y  $76^\circ$ . Estos picos son característicos de la fase cúbica del cristal,  $\alpha\text{-NaYF}_4$ . La muestra de referencia se puede observar como líneas rojas.

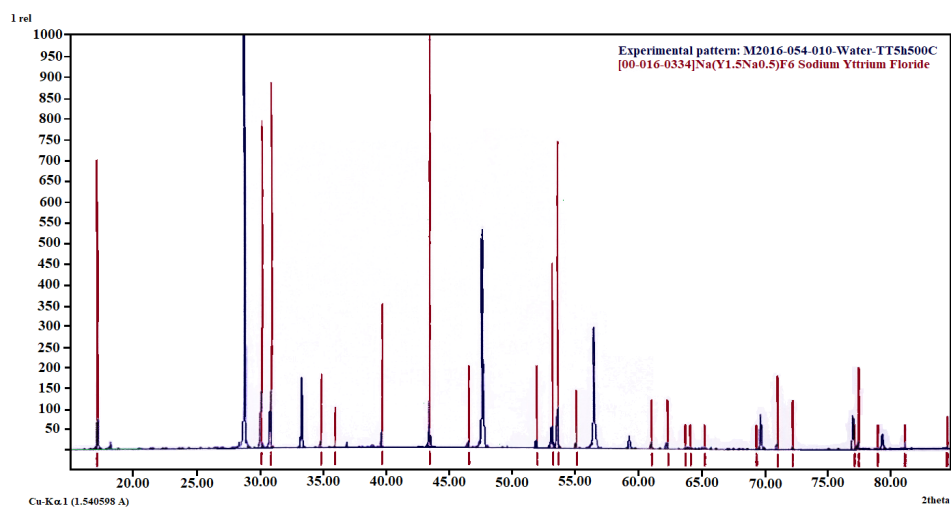


Figura 2.5: Espectro de difracción de rayos X de la muestra de  $\text{NaYF}_4$  después del tratamiento térmico de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 horas<sup>[37]</sup>. En este espectro se pueden observar los picos ubicados en  $17^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $31^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $52^\circ$ ,  $53^\circ$ ,  $54^\circ$  y  $77^\circ$ . Estos picos son característicos de las fases cúbica  $\alpha$  y hexagonal  $\beta$ . La muestra de referencia se puede observar como líneas rojas.

# Capítulo 3

## Resultados obtenidos

### 3.1. Fluorescencia en tejido biológico

Como ya se mencionó anteriormente, estas nanopartículas convierten radiación de 808 nm en radiación de menor longitud de onda, tales como las correspondientes a las emisiones en verde y rojo. Las emisiones en verde, que son analizadas en este trabajo, corresponden a las transiciones  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  y  ${}^2\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ .

Con el fin de observar estas emisiones bajo un tejido biológico, se montó un arreglo experimental, esquematizado en la Figura 3.1. Para este experimento se utilizó:

- un diodo láser de 2 W de potencia,
- una cámara Nikon modelo D3300, a la cual se le añadió un filtro IR para registrar las imágenes observadas, eliminar la fuente de excitación y atenuar la emisión en rojo.

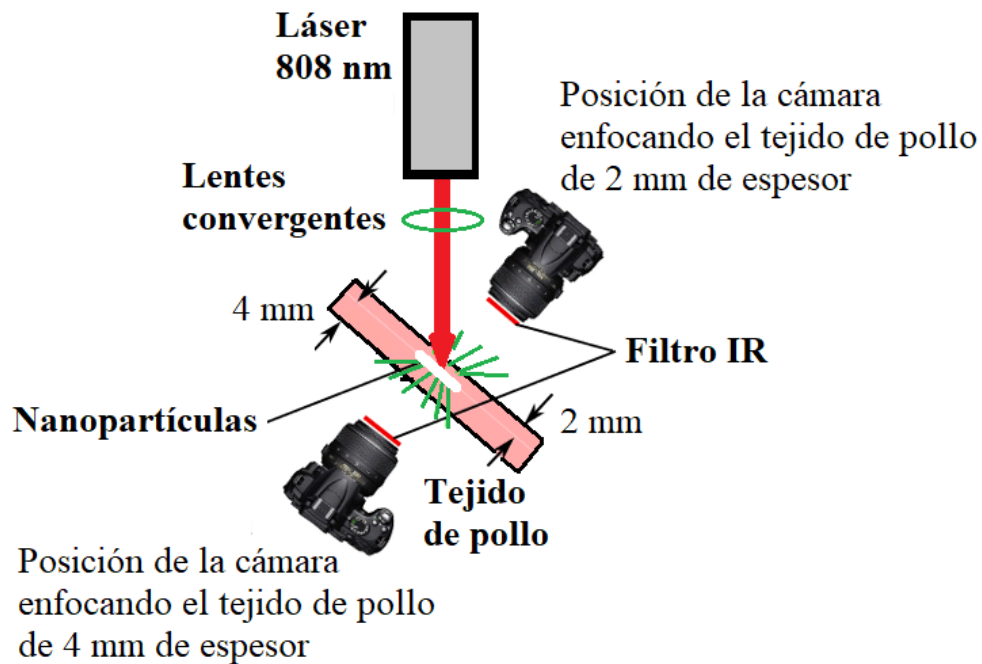


Figura 3.1: Esquema del montaje experimental utilizado para registrar las imágenes obtenidas por la emisión de las nanopartículas dentro del tejido de pollo

Como tejido biológico se utilizaron dos láminas delgadas de pechuga de pollo, de aproximadamente 2 mm y 4 mm, entre las cuales se colocó la pastilla de  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ . En la Figura 3.2 se observa la emisión de las nanopartículas luego de atravesar un espesor de 2 mm (izquierda) y 4 mm (derecha) de tejido de pollo. Esto nos permite concluir que es posible detectar la radiación verde emitida por las nanopartículas usando un diodo láser de 2 W de potencia, aún cuando las nanopartículas se encuentran cubiertas por 2 mm y 4 mm de tejido biológico.

La eficiencia de las emisiones es mucho mayor cuando estas nanopartículas

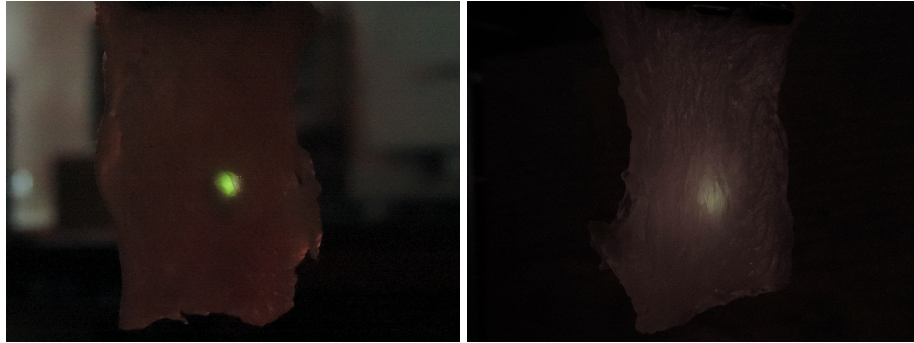


Figura 3.2: Fluorescencia observada al irradiar, con un láser de 800 nm, la pastilla de  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  que se encuentra entre dos láminas de tejido de pollo están cubiertas de 2 mm de tejido de pollo. En ambas figuras se observa la fluorescencia característica en verde. En la lámina de 2 mm de tejido de pollo se puede observar un brillo intenso y puntual de color verde, mientras que en la lámina de 4 mm de espesor se observa un brillo menos intenso y más difuso, aunque aún se distingue el color verde.

## 3.2. Espectroscopía

### 3.2.1. Espectroscopía de emisión

Con el fin de observar los cambios en las intensidades de las bandas de emisión correspondientes a las transiciones  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  y  ${}^2\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$  en nanopartículas de  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  al variar la temperatura, se analizaron los espectros de emisión de estas nanopartículas para diferentes temperaturas, cercanas a temperaturas fisiológicas (entre  $30,0\text{ }^\circ\text{C}$  y  $80,0\text{ }^\circ\text{C}$ ).

En el montaje experimental de la Figura 3.3 se observan los instrumentos

utilizados para obtener los espectros de emisión de las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4$ :  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ . Para mayor claridad, se ha incluido un esquema de este montaje en la Figura 3.4. Este montaje consiste de las siguientes partes:

- un diodo láser de 808 nm y de 2 W de potencia de salida
- un espectrómetro B&W Tek Model BTC-110S, conectado a una fibra óptica y controlado por una PC, donde se registran y graban los datos de la intensidad
- un filtro IR para eliminar la fuente de excitación de las nanopartículas, y atenuar la fluorescencia en rojo

La pastilla de  $\text{NaYF}_4$ :  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  utilizada tiene una masa de 0.02 g, un espesor de 0.2 mm y un radio de 6.0 mm. Esta pastilla se fabricó comprimiendo la muestra sintetizada en polvo. La pastilla se colocó en un horno calibrado mediante una fuente de voltaje variable, entre 0 V y 5 V, con el fin de variar la temperatura de la pastilla. Este horno fue fabricado con una plancha metálica, para sostener el sistema, sobre la cual se colocó una barra de cobre de 22 mm de diámetro y 23 mm de altura, envuelta por un cable de nicrom revestido, y esta plancha se encuentra conectada a la fuente de voltaje variable. El horno fabricado y calibrado se muestra en la Figura 3.5. Para el registro de la temperatura de la pastilla y la calibración de los espectros de emisión se utilizó una termocupla tipo J, en contacto con la



Figura 3.3: Montaje experimental para la medición de los espectros de emisión del  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  con una longitud de onda de excitación de 808 nm y 2 W de potencia

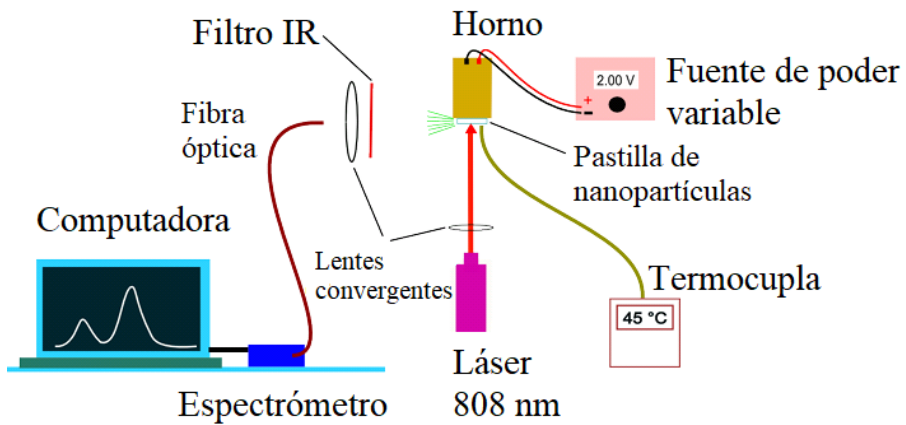


Figura 3.4: Esquema del montaje experimental para la medición de los espectros de emisión del  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  con una longitud de onda de excitación de 808 nm y 2 W de potencia



pastilla mediante un agujero en la plancha metálica. También se utilizaron dos lentes convergentes para focalizar, tanto la radiación incidente como la radiación emitida por las nanopartículas.

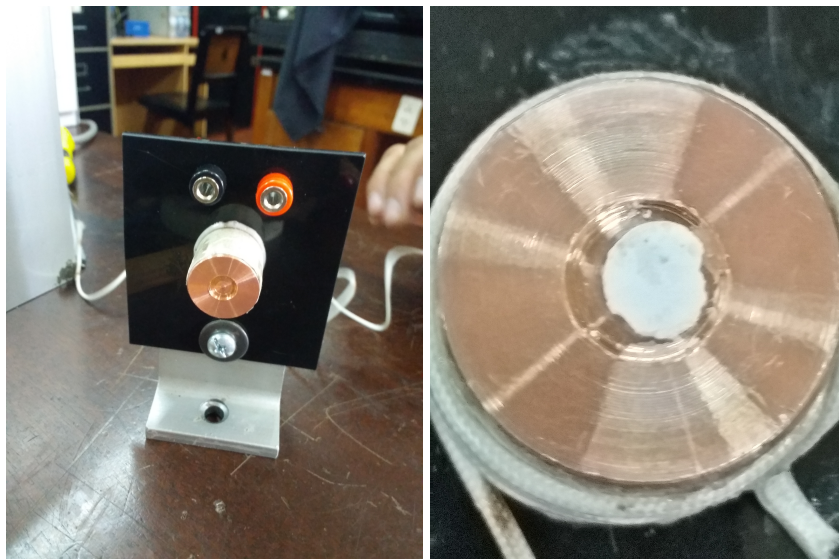


Figura 3.5: Horno fabricado en el Laboratorio de Materia Condensada para este trabajo, y calibrado mediante una fuente de voltaje variable

Al hacer incidir el láser sobre la muestra, una parte del rayo reflejado de la muestra se dirige al espectrómetro por medio de un cable de fibra óptica y se registran los datos en la computadora. Los espectros obtenidos para diferentes temperaturas se pueden observar en la Figura 3.6. En estas gráficas se pueden observar dos bandas características entre 510 nm y 565 nm. Al variar la temperatura de las nanopartículas se observa que la intensidad relativa entre estas bandas cambia, y se registra un crecimiento relativo de las bandas entre 510 nm y 535 nm, correspondiente a la transición  $^2S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , y manteniendo la misma

forma de las bandas.

Esta hipersensibilidad de la relación entre las intensidades de estas bandas con la temperatura, observada en las gráficas, puede utilizarse como un parámetro para medir la temperatura de las nanopartículas. Se ha estudiado un rango de temperatura acorde con las posibles aplicaciones en seres vivos, el cual varía entre 40 °C y 80 °C. Las medidas tomadas para este análisis fueron realizadas durante el descenso de la temperatura.

En estos espectros se puede observar una variación en la intensidad de los picos alrededor de los 525 nm y 530 nm, mientras que la intensidad en los picos alrededor de los 545 nm permanece constante. Nuestro estudio se centra en el pico de 525 nm, que es el correspondiente a la fluorescencia en verde. En esta longitud de onda se observa que a medida que la temperatura de la muestra disminuye, también disminuye la intensidad normalizada. Hemos realizado el análisis para seis temperaturas diferentes, lo que confirma la tendencia mostrada. Las temperaturas analizadas fueron: 71.0 °C, 64.7 °C, 62.1 °C, 55.4 °C, 49.0 °C y 41.8 °C. En la Figura 3.7 se muestra el detalle de los picos centrados en 525 nm.

En los espectros mostrados se puede observar la variación de la intensidad de los picos centrados en 521 nm y 529 nm, con respecto al pico centrado en 540 nm, al disminuir la temperatura. Para observar mejor esta variación, hemos resumido las intensidades normalizadas de estos picos, para cada una de las temperaturas

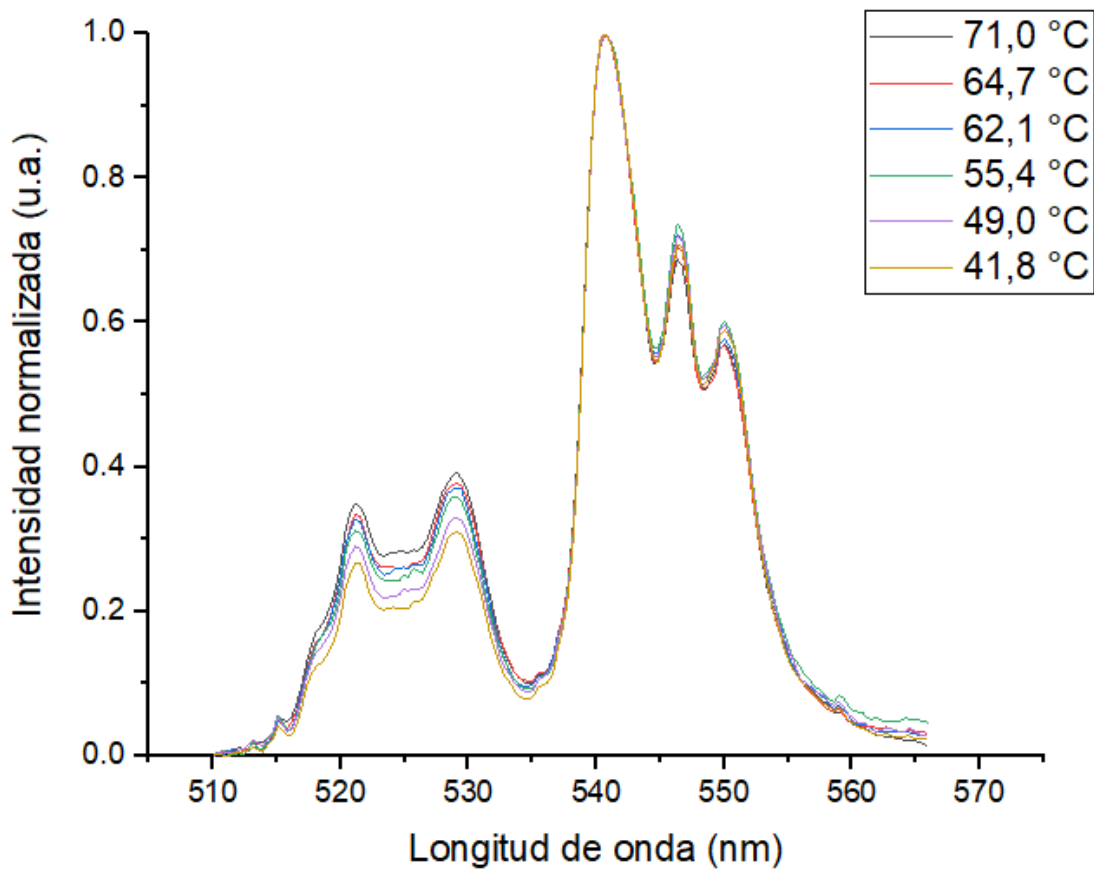


Figura 3.6: Espectros de emisión del NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> con una longitud de onda de excitación de 808 nm y 2 W de potencia para diferentes temperaturas: 41,8 °C, 49,0 °C, 55,4 °C, 62,1 °C, 64,7 °C y 71,0 °C

analizadas, en la Tabla 3.1. De los datos de la tabla, se puede observar que, a medida que la temperatura disminuye, la intensidad de los picos centrados en 521 nm y 529 nm también disminuye, mientras que la intensidad del pico centrado en 540 nm permanece constante y ha sido tomado como referencia.

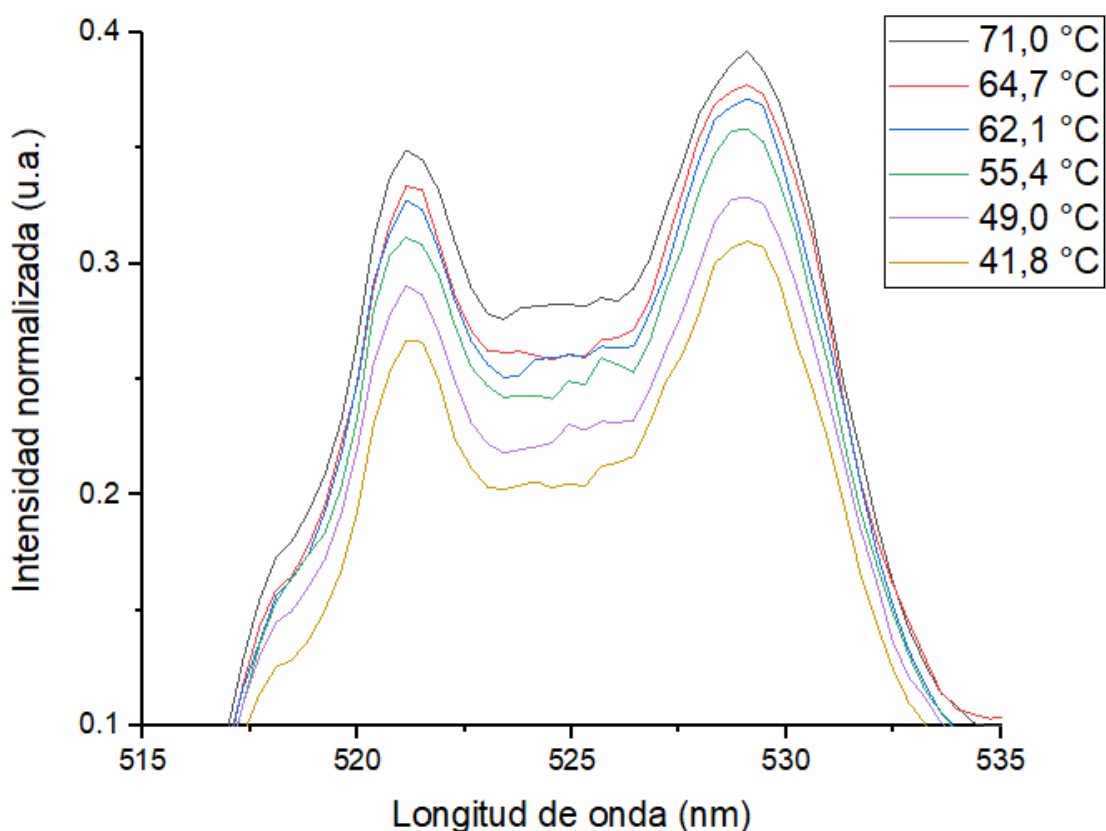


Figura 3.7: Detalle de los espectros de emisión del NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> centrados en los 525 nm

Temperatura (°C)	521 nm	529 nm	540 nm
71.0 °C	0.34924	0.39206	1
64.7 °C	0.33369	0.37755	1
62.1 °C	0.32779	0.37143	1
55.4 °C	0.31148	0.35861	1
49.0 °C	0.29057	0.32907	1
41.8 °C	0.26679	0.30974	1

Tabla 3.1: Tabla comparativa de las intensidades normalizadas para los picos centrados en 521 nm, 529 nm y 540 nm, para las temperaturas analizadas de 71.0 °C, 64.7 °C, 62.1 °C, 55.4 °C, 49.0 °C y 41.8 °C. En esta tabla se puede observar que a medida que la temperatura disminuye, también disminuyen las intensidades normalizadas centradas en los picos de 521 nm y 529 nm. La intensidad normalizada del pico centrado en 540 nm ha sido tomada como referencia para analizar esta variación.

La Tabla 3.1 se puede mostrar en una gráfica de barras, donde se puede observar mejor la variación entre las intensidades de los picos centrados en 521 nm y 529 nm con respecto al pico de referencia centrado en 540 nm. En la Figura 3.8 se pueden observar las intensidades de estos tres picos, para cada una de las temperaturas analizadas. Se puede observar que las intensidades de los picos centrados en 521 nm y 529 nm constituyen aproximadamente el 40 % de la intensidad del pico de referencia centrado en 540 nm, para una temperatura de 71.0 °C; y que esta relación disminuye al disminuir la temperatura, hasta aproximadamente un 30 % para una temperatura de 41.8 °C. En la Figura 3.9 se han graficado solamente los picos centrados en 521 nm y 529 nm, para cada una de las temperaturas analizadas. En esta gráfica se puede observar que la disminución de la intensidad de estos picos es de aproximadamente 10 % para una variación de temperatura aproximadamente 30.0 °C.

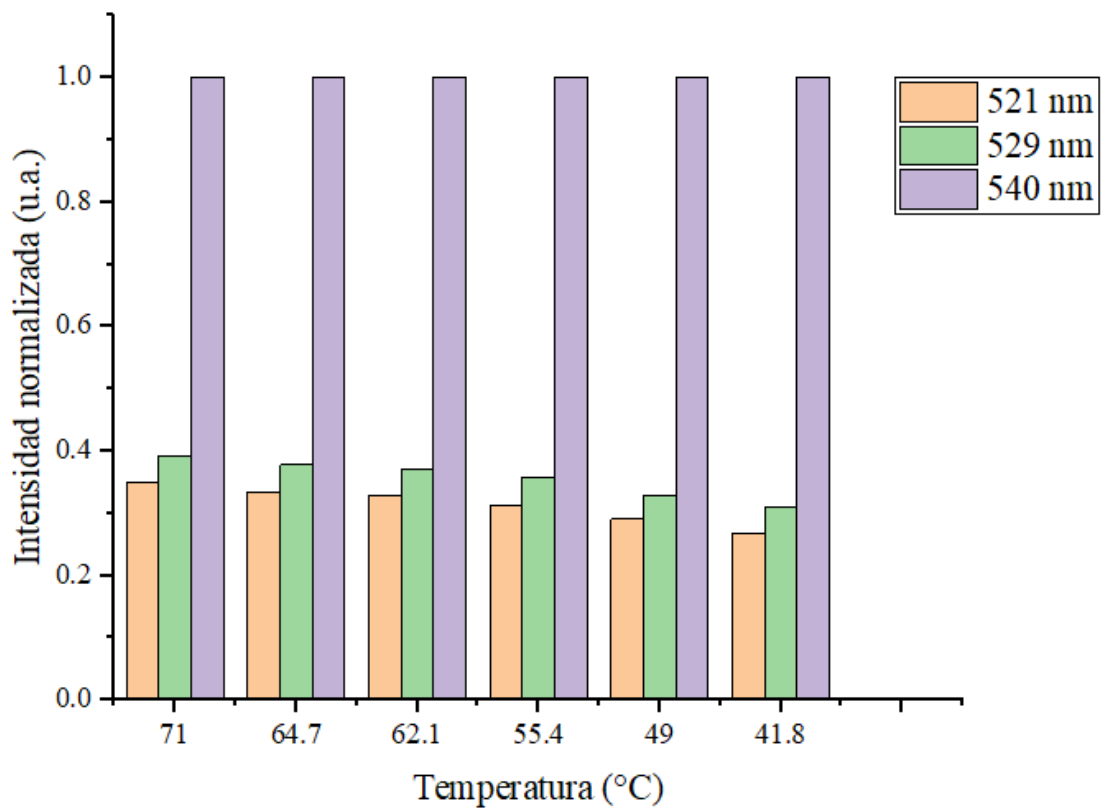


Figura 3.8: Comparación de las intensidades normalizadas de los picos centrados en 521 nm y 529 nm, con respecto a la intensidad del pico centrado en 540 nm, que es utilizado como referencia, para cada una de las temperaturas analizadas. En esta gráfica se puede observar que a medida que la temperatura disminuye, las intensidades de los picos centrados en 521 nm y 529 nm también disminuyen, hasta aproximadamente 10 %, para una variación de temperatura de aproximadamente 30.0 °C.

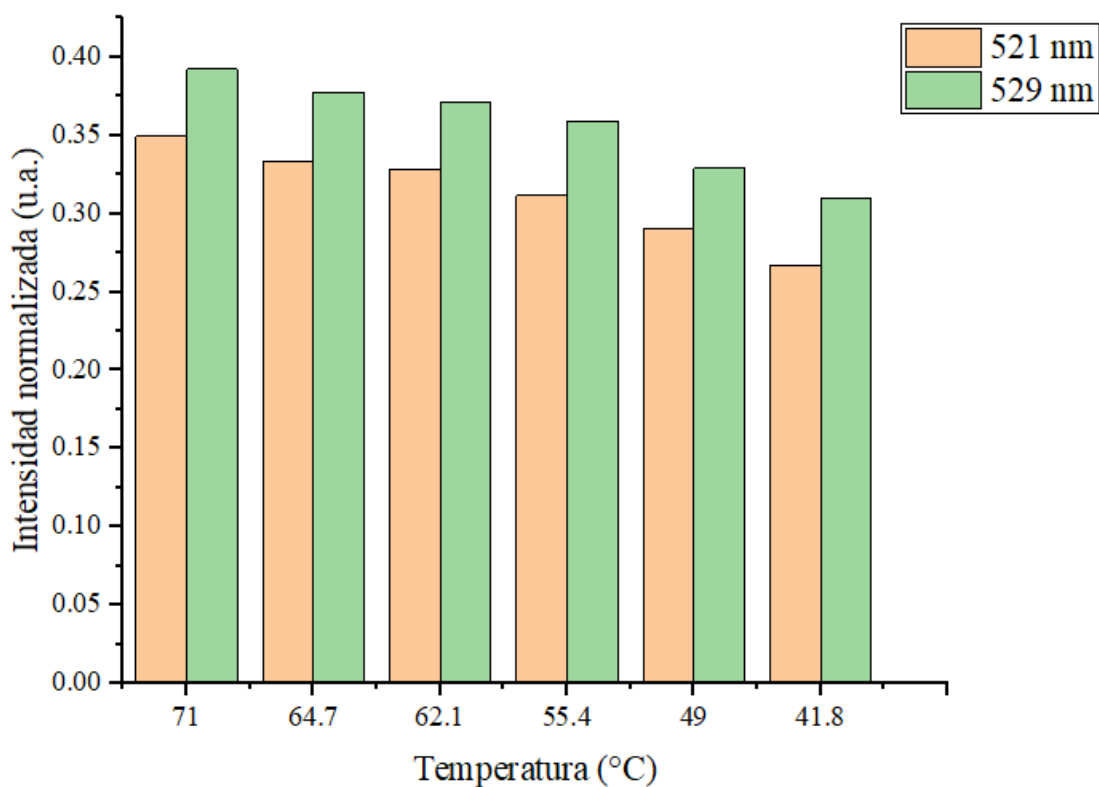


Figura 3.9: Comparación de las intensidades normalizadas de los picos centrados en 521 nm y 529 nm, para cada una de las temperaturas analizadas. En esta gráfica se puede observar que a medida que la temperatura disminuye, las intensidades de los picos centrados en 521 nm y 529 nm también disminuyen, hasta aproximadamente 10 %, para una variación de temperatura de aproximadamente 30.0 °C.

### 3.3. Espectros de emisión del NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb, Nd como herramientas para nanotermómetros

Los iones del Er<sup>3+</sup> son excitados al estado <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> por medio de dos transferencias de energía sucesivas, desde los iones Yb<sup>3+</sup> cercanos, que son promovidos desde su estado fundamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> a un estado intermedio <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, para llegar finalmente al estado excitado <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>.

En los espectros de emisión mostrados en la Figura 3.6 se pueden observar los picos característicos correspondientes a las emisiones por *upconversion* en verde y rojo, para las temperaturas analizadas, y utilizando un láser cuya longitud de onda es de 880 nm.

La emisión en verde se observa en dos bandas. La primera banda se encuentra entre los 515 nm y 535 nm, centrada en los 525 nm, y corresponde a la transición desde el estado excitado <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> al estado fundamental. La segunda banda se encuentra entre los 535 nm y 570 nm y centrada en los 545 nm, y corresponde a la transición desde el estado excitado <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> al estado fundamental.

Estos dos estados son muy próximos y están separados por algunos cientos de números de onda, por lo que se encuentran en equilibrio térmico, que cumple con las ecuaciones de Boltzman:



$$\frac{I_{525}}{I_{545}} = C e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (3.1)$$

donde  $I_{525}$  e  $I_{545}$  son las intensidades integradas correspondientes a las transiciones  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  y  ${}^2S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ; C es una constante que depende de la degeneración, la tasa de emisión espontánea, y las energías de los fotones de estados emitiendo en los materiales anfitriones;  $\Delta E$  es la energía prohibida que separa los dos estados excitados; k es la constante de Boltzman; y T es la temperatura absoluta.

Esto conduce a cambios en las intensidades de estas bandas, como una función de la temperatura. Así, podemos obtener una escala termométrica para nanopartículas dispersables en agua (nanotermómetros). Se han investigado sistemáticamente los espectros de emisión a varias temperaturas. Para esto, la muestra (pastilla) fue colocada en una montaje con un horno que se calienta por medio de la variación del voltaje de una fuente variable; y conectado a un espectrómetro para obtener los espectros de emisión.

Con el fin de estudiar cuantitativamente la dependencia de la intensidad con la temperatura de la muestra, se analizaron las intensidades integradas de los espectros de emisión obtenidos. Para obtener las áreas correspondientes de cada uno de los picos característicos se utilizó el software Origin Lab Pro. Este

software nos permitió realizar una aproximación de cada pico característico a una gaussiana, y calcular el área correspondiente. El método utilizado se muestra en la Figura 3.10, donde se puede observar el cálculo realizado para el espectro obtenido a una temperatura de 71,0 °C. Este procedimiento se repitió para cada una de las temperaturas estudiadas.

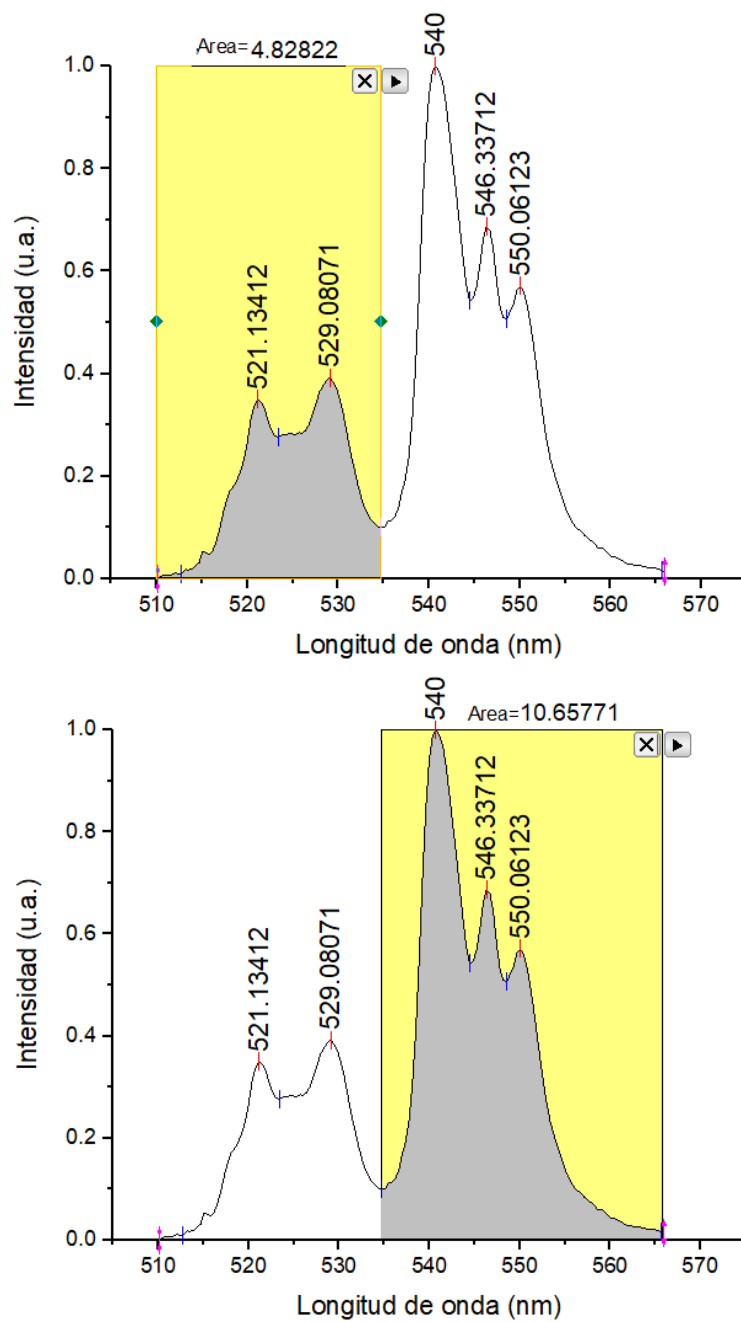


Figura 3.10: Aproximación de los picos característicos para el cálculo de las intensidades integradas. Este tratamiento de los datos se realizó utilizando el software Origin Lab Pro.

Con los datos recogidos para las áreas integradas de las intensidades normalizadas para la primera banda ( $I_{525}$ ) y para la segunda banda ( $I_{545}$ ) se obtuvieron los datos necesarios para realizar la calibración de los nanotermómetros. Los resultados se muestran en la Tabla 3.2:

<b>T (°C)</b>	<b>T (K)</b>	<b>1/T (K<sup>-1</sup>)</b>	<b>I<sub>1</sub></b>	<b>I<sub>2</sub></b>	<b>I<sub>1</sub>/I<sub>2</sub></b>	<b>ln(I<sub>1</sub>/I<sub>2</sub>)</b>
71,0	344,15	2,9057	4,82822	10,65771	0,453026	-0,791806
64,7	337,85	2,9599	4,57087	10,96746	0,416766	-0,875230
62,1	335,25	2,9828	4,40705	10,63561	0,414367	-0,881002
55,4	328,55	3,0437	4,13664	10,61792	0,389590	-0,942659
49,0	322,15	3,1041	3,93850	10,67543	0,368931	-0,997145
41,8	314,95	3,1751	3,53495	10,59666	0,333591	-1,097840

Tabla 3.2: Tabla de datos para la calibración de la intensidad con la temperatura

La Figura 3.11 muestra el gráfico de  $\ln\left(\frac{I_{525}}{I_{545}}\right)$  en función de  $\frac{1}{T}$ . En este gráfico se observa una dependencia lineal donde la pendiente corresponde a  $\frac{\Delta E}{k_B}$ , según el siguiente análisis:

$$\begin{aligned} \frac{I_{525}}{I_{545}} &= C e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \\ \ln\left(\frac{I_{525}}{I_{545}}\right) &= -\frac{\Delta E}{kT} + \ln C \\ \ln\left(\frac{I_{525}}{I_{545}}\right) &= \text{pendiente}\left(\frac{1}{T}\right) + \text{intercepto} \end{aligned}$$

Mediante un ajuste de los datos experimentales a la expresión mencionada se encontró que la pendiente de la recta es  $-1,1 \times 10^{-20}$ , lo que concuerda con el resultado de  $-1,0 \times 10^{-20}$  calculado anteriormente. La diferencia puede

atribuirse a que las bandas no están centradas realmente en 525 nm y 545 nm. El ajuste de la curva tiene un  $R^2$  de 0,99887, lo cual muestra la bondad del ajuste. El comportamiento lineal observado en la gráfica revela que una determinación precisa de la relación entre las intensidades luminiscentes de estas líneas hipersensitivas permite determinar la temperatura de las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  para temperaturas cercanas a la temperatura ambiente.

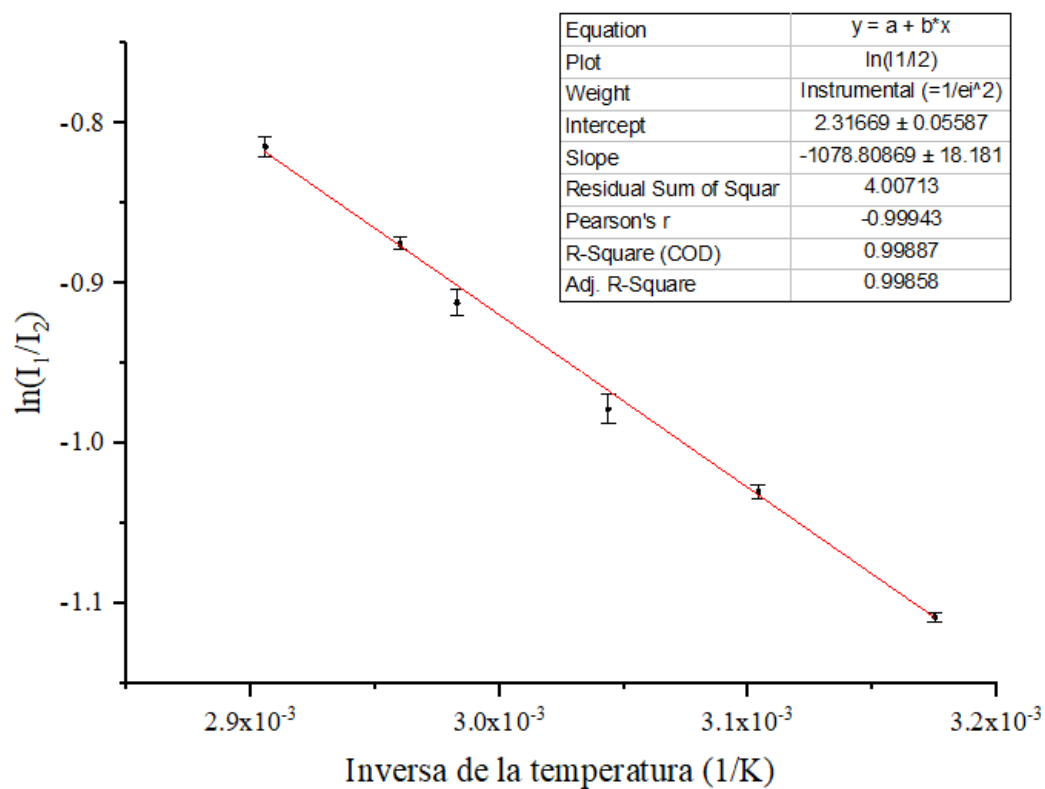


Figura 3.11: Curva de  $\ln \frac{I_{525}}{I_{545}}$  en función de la temperatura de una partícula de  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  al ser excitados con un láser de 808 nm de 2 W de potencia. Los puntos de la gráfica corresponden a los datos experimentales y la línea representa el mejor ajuste.

Para obtener la mejor calibración se han realizado varios conjuntos de mediciones, por lo que podemos asegurarnos de presentar el mejor ajuste, con un cierto margen de error. El mejor ajuste fue:

$$\ln\left(\frac{I_{525}}{I_{545}}\right) = 2,31 - 1079\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.2)$$

Tomando en cuenta la incertidumbre para las medidas, podemos calcular un porcentaje de error del 1.7 %, lo que nos da una buena aproximación utilizando este método.

Esto demuestra claramente que la temperatura puede ser medida con cierta precisión a partir de la proporción entre las intensidades fluorescentes de 525 nm y 545 nm, en el rango de temperatura relevante para la mayoría de sistemas biológicos.

# Conclusiones

1. Se observaron las emisiones luminiscentes producidas al hacer incidir radiación láser de 808 nm y 2 W de potencia, sobre las nanopartículas de NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, mediante una fluorescencia en verde.
2. Se obtuvieron los espectros de emisión, al calentar de manera controlada, las nanopartículas. En estos espectros se pudieron observar las variaciones en las intensidades de los picos correspondientes a las emisiones en verde.
3. Con las áreas integradas de estos picos se pudo calibrar los nanotermómetros utilizando las nanopartículas de NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>. De esta calibración se obtuvo el siguiente resultado:

$$\ln\left(\frac{I_{525}}{I_{545}}\right) = 2,31 - 1079\left(\frac{1}{T}\right)$$

4. Este resultado es comparable al obtenido por Vetrone et al. (2010).

# Publicaciones

Los resultados obtenidos en este trabajo se han presentado en diferentes congresos y se han realizado publicaciones. La primera publicación fue en la Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI - REVCIUNI, a cargo del Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (Figura 3.12). En esta publicación se mostraron los primeros datos obtenidos con muy buenos resultados.

Este trabajo, también fue presentado en la competición de posters en el *XVI Meeting of Physics: In memoriam of Prof. Holger G. Valqui*, donde se obtuvo el primer lugar (Figura 3.14).

Después se realizó la segunda publicación, en *Journal of Physics: IOP Conferences Series*, como parte de los trabajos de investigación presentados en *XVI Meeting of Physics: In memoriam of Prof. Holger G. Valqui*, mencionado anteriormente (Figura 3.13).



## Nanotermómetros de $\text{NaYF}_4 : \text{Er}, \text{Yb}, \text{Nd}$ por Fluorescencia

Diana Vásquez Mazzotti<sup>1</sup>, Walter Acosta Quiroz<sup>1</sup>, Rubén Puga<sup>1</sup>, Luis Alvarado<sup>1</sup>, Carmen Eyzaguirre Gorvenia<sup>1</sup>, José Manuel Hernández<sup>2</sup>, Héctor Loro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú

<sup>2</sup>Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México

<sup>1</sup>hloro@uni.edu.pe

Recibido el 3 de Octubre del 2016; aceptado el 17 de Octubre del 2016

Las emisiones por upconversion (UC) asociadas a iones dopantes de  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$  y  $\text{Nd}$  en  $\text{NaYF}_4$  han sido estudiadas con el fin de usarlas como termómetro remoto, capaz de medir la temperatura tanto de la nanopartícula como la de su entorno. En ausencia de  $\text{Nd}$ , estas nanopartículas producen radiación por upconversion usando una longitud de onda de bombeo de 980 nm. La incorporación adicional de  $\text{Nd}^{3+}$  en estas muestras, conformando el arreglo  $\text{NaYF}_4 : \text{Er}, \text{Yb}, \text{Nd}$ , hace posible su excitación usando un láser de 808 nm lográndose la misma emisión por upconversion producto de un proceso cross transfer entre el  $\text{Nd}$ , el  $\text{Yb}$  y el  $\text{Er}$ . Usando este arreglo de iones dopantes se ha estudiado el comportamiento de la fluorescencia de las nanopartículas de  $\text{NaYF}_4 : \text{Er}, \text{Yb}, \text{Nd}$  con  $\text{Y}$  (79.3%),  $\text{Yb}$  (18%),  $\text{Er}$  (2%),  $\text{Nd}$  (0.7%), sintetizadas en nuestro laboratorio, correspondientes a las transiciones  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  y  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Estas transiciones demuestran ser sensibles incluso para cambios de temperatura de algunos grados centígrados.

**Palabras Claves:** Nanotermómetros, Nanopartículas, upconversion, fluorescencia.

Upconversion (UC) emissions associated with  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$  and  $\text{Nd}$  doping ions have been studied in order to use them as a thermometer capable of measuring temperatures of both the nanoparticles and their surroundings. Additional incorporation of  $\text{Nd}^{3+}$ , conforming the arrange  $\text{NaYF}_4 : \text{Er}, \text{Yb}, \text{Nd}$  makes possible its excitation using a 808 nm laser obtaining the same emission by upconversion, product of a cross transfer process between  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$  and  $\text{Nd}$ . Using this arrange of dopant ions, the fluorescence behavior of

$\text{NaYF}_4 : \text{Er}, \text{Yb}, \text{Nd}$  with  $\text{Y}$  (79.3%),  $\text{Yb}$  (18%),  $\text{Er}$  (2%),  $\text{Nd}$  (0.7%) nanoparticles, synthesized in our laboratories, has been studied corresponding to the  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  and  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  transitions. These transitions prove to be sensitive even in temperature changes of few degree Celsius.

**Keywords:** Nanoparticles, wet chemistry, non radiative transitions.

### 1 Introducción

En los últimos años, se ha observado un marcado interés en nanopartículas dopadas con lantánidos para upconversion (UCNPs) [1][2] por sus aplicaciones en el campo de la biomedicina [3][4], debido a que los fotones en el infrarrojo cercano (NIR) tienen una longitud de penetración efectiva en tejidos biológicos y una mínima autofluorescencia de fondo. Dentro de estas aplicaciones, destaca la posibilidad de medir la temperatura con un sensor totalmente óptico. En la literatura se pueden encontrar varias alternativas relacionados con parámetros que se pueden medir y dan información de la temperatura del sistema tales como la relación entre bandas de emisión, intensidad absoluta luminiscente y vidas medias de luminiscencia [5]. Dentro de los varios materiales y nanomateriales propuestos para este fin [5]-[9] destacan los nanocristales dopados con lantánidos debido a su eficiente conversión anti-Stokes de NIR a Visible, alta estabilidad fotónica y su razonable sensibilidad. Dentro de estos nanomateriales, los más estudiados son los sistemas para UC, dopados con  $\text{Er}$  e  $\text{Yb}$  donde los cambios en las relaciones de las intensidades de emisión de las transiciones  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  a  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  son usadas para termometría luminiscente. Haciendo cambios en los dopantes y la matriz anfitriona se han propuesto

diferentes esquemas poniendo énfasis en el rango de temperatura fisiológico. Recientemente se ha observado un interés significativo en fósforos dopados con  $\text{Nd}$  [10][11], debido a que ofrecen una mayor luminiscencia comparado con materiales para UC en la región NIR y la posibilidad de ser usado como calentador óptico de sistemas biológicos [12], termómetros sin contacto [13][14] o ambos [12][14].

Estos materiales permiten una termo-visión remota a escala nano o micrométrica, lo cual no solo es útil para aplicaciones biológicas sino también para aplicaciones industriales, donde la lectura instantánea de la temperatura permite prevenir daños a componentes mecánicos o eléctricos. Más aún una lectura remota, es decir, la no necesidad de conectar al sensor con un detector, permite la determinación remota de la temperatura de partes que rotan o se mueven en máquinas tales como motores, turbinas, alas de rotor o paletas. Los termómetros luminiscentes para las mencionadas aplicaciones deben caracterizarse por tener una alta intensidad de emisión absoluta, una alta sensibilidad de temperatura y una adecuada capacidad de resolución de temperaturas.

A pesar de los avances significativos en óptica nanotermométrica, las diferentes aplicaciones definen nuevas

Figura 3.12: Artículo publicado en la Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI - REVCUNI, publicada por el Instituto de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería, como parte del volumen 19, número 1, enero - diciembre 2016<sup>[40]</sup>.



Figura 3.13: Primer lugar en la competición de poster de *XVI Meeting of Physics: In memoriam of Prof. Holge G. Valqui*

## Calibration of remote nanothermometers using nanoparticles of $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$

D Vásquez Mazzotti, L Alvarado, R Puga and H Loro

Science Faculty, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Peru

E-mail: diana\_mazzotti@uni.edu.pe

**Abstract.** The nanoparticles of  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  present fluorescent emissions by upconversion. These emissions are associated with the doping ions of Er, Yb and Nd in the  $\text{NaYF}_4$  nanoparticles. The nanoparticles of  $\text{NaYF}_4$  doped with  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions produce upconversion radiation when excited by 980 nm wavelength laser. By incorporating the  $\text{Nd}^{3+}$  ions, the  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  arrangement is formed, which produces the same excitation with an 880 nm wavelength laser, the product of a cross-transfer process between the Nd, the Yb and the Er. For applications in human tissue it is preferable to use a 880 nm wavelength laser. These nanoparticles of  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  have been synthesized in our laboratories with Y (79,3%), Yb (18%), Er (2%) and Nd (0,7%). In this work we have studied the fluorescence behavior of these nanoparticles, which correspond to the transitions  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  y  ${}^2\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , and that can be used in the calibration of a remote nanothermometer, because they have a sensitivity to very small changes in temperature.

### 1. Introduction

The nanoparticles of  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  show fluorescent emissions by upconversion. These emissions are associated with the doping ions of Er, Yb and Nd in the  $\text{NaYF}_4$  nanoparticles. The nanoparticles of  $\text{NaYF}_4$  doped with  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions produce upconversion radiation when excited by 980 nm wavelength laser. By incorporating the  $\text{Nd}^{3+}$  ions, the  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  arrangement is formed, which produces the same excitation with an 880 nm wavelength laser, the product of a cross-transfer process between the Nd, the Yb and the Er. For applications in human tissue it is preferable to use a 880 nm wavelength laser. These nanoparticles of  $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  have been synthesized in our laboratories in the following proportions Y (79,3%), Yb (18%), Er (2%) and Nd (0,7%). In this work we have studied the fluorescence behavior of these nanoparticles, which correspond to the transitions  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  y  ${}^2\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , and that can be used in the calibration of a remote nanothermometer, because they have a sensitivity to very small changes in temperature.

In the last decade, the interest in the study of nanoparticles doped with lanthanides by upconversion[1][2] has grown, due to its multiple applications in the field of biomedicine[3][4]. These applications use the fact that photons in the near infrared have an effective penetration length in biological tissues and minimal background autofluorescence. So the nanoparticles doped with lanthanides are also used to measure the temperature with optical sensors. To obtain the temperature of the system, different parameters have been measured, according to



Content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 3.0 license](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/). Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.  
Published under licence by IOP Publishing Ltd

Figura 3.14: Artículo publicado en la revista *IOP Conference Series, Journal of Physics*, como parte de las conferencias presentadas en el *XVI Meeting of Physics* realizado en 2018<sup>[41]</sup>.

# Bibliografía

- [1] Peng H. Stich M. Yu J. Sun L. Fischer L. & Wolfeis O. Luminescent europium (iii) nanoparticles for sensing and imaging of temperature in the physiological range. *Adv. Mater.*, (22):716–719, 2010.
- [2] Zhou J. Liu Q. Feng W. Sun Y. & Li F. Upconversion luminescent materials: Advances and applications. *Chem. Rev.*, (115(1)):395–465, 2015.
- [3] Tian L. Xu Z. Zhao S. Cui Y. Liang Z. Zhang J. & Xu X. 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*, 7:7289–7303, 2014.
- [4] Jaque D. Martínez Maestro L. Del Rosal B. Haro-Gonzalez P. Benayas A. Plaza J. L. Martín Rodríguez E. & García Solé J. Nanoparticles for photothermal therapies. *Nanoscale*, (6):9494–9530, 2014.
- [5] Vetrone F. Naccache R. Zamarrón A. Juarranz de la Fuente A. Sanz-Rodríguez F. Martínez Maestro L. Martín Rodríguez E. Jaque D. García Solé J. & Capobianco J. A. Temperature sensing using fluorescent nanothermometers. *American Chemical Society*, 4(6):3254–3258, 2010.
- [6] Hemmer E. Acosta Mora P. Méndez Ramos J. & Fisher S. Optical nanoprobe for biomedical applications: Shining a light on upconverting and near-infrared emitting nanoparticles for imaging, thermal sensing, and photodynamic therapy. *Journal of Materials Chemistry B*, (00):1–27, 2017.
- [7] Kamikura M. Omoto A. Chiu H. & Soga K. Enhanced red upconversion emission of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$  nanoparticles for near-infrared induced photodynamic therapy and fluorescence imaging. *Chemistry Letters*, pages 1–4, 2017.
- [8] Yanina I. Yu. Volkova E. K. Zaharevich A. M. Konyukhova J. G. Kochubey V. I. & Tuchin V. V. Temperature sensing of adipose tissue heating with the luminescent upconversion nanoparticles as nanothermometer: In vitro study.

*Dynamics and Fluctuations in Biomedical Photonics XIV*, 10063:A1–A10, 2017.

- [9] Real Academia Española [RAE]. (2018). Luminiscencia. Edición Tricentenario. Rae.es Recuperado de link: [dle.rae.es/?id=NhhyURg](http://dle.rae.es/?id=NhhyURg).
- [10] Renero-Lecuna C. Martín-Rodríguez R. & Valiente R. Origin of the high upconversion green luminescence efficiency in  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : 2%  $\text{Er}^{3+}$ , 20%  $\text{Yb}^{3+}$ . *Chemistry of Materials*, (23):3442–3448, 2011.
- [11] Zhou S. Deng K. Wei X. Jiang G. Duan Ch. Chen Y. & Yin M. Upconversion luminescence of  $\text{NaYF}_4$ :  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  for temperature sensing. *Optics Communications*, (291):138–142, 2013.
- [12] Li D. Shao Q. Dong Y. & Jiang J. Thermal sensitivity and stability of  $\text{NaYF}_4$ :  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  upconversion nanowires, nanorods and nanoplates. *Materials Letters*, (110):233–236, 2013.
- [13] Albers A. Chan E. McBride P. Ajo-Franklin C. Cohen B. & Helms B. Dual-emitting quantum dot/quantum rod-based nanothermometers with enhanced response and sensitive in live cells. *J. Am. Chem. Soc.*, (134(23)):9565–9568, 2012.
- [14] Ye F. Wu C. Jin Y. Chan Y. Zhang X. & Chiu D. Ratiometric temperature sensing with semiconducting polymer dots. *J. Am. Chem. Soc.*, (133):8146–8149, 2011.
- [15] Kim M. & Yoda M. Infrared quantum dots for liquid-phase thermometry in silicon. *Meas. Sci. Technol.*, (22, 085401), 2011.
- [16] Zhou J. Xu S. Zhang J. & Qui J. Upconversion luminescence behavior of single nanoparticles. *Nanoscale*, ((7), 15026), 2015.
- [17] Debasu M. Ananias D. Pastoriza-Santos I. Liz-Marzán L. Rocha J. & Carlos L. All-in-one optical heater-thermometer nanoplatform operative from 300 to 2000 k based on  $\text{Er}^{3+}$  emission and blackbody radiation. *Adv. Mater.*, (25):4868–4874, 2013.
- [18] Bednarkiewicz A. Wawrzynczyk D. Nyk M. & Streck W. Optically stimulated heating using  $\text{Nd}^{3+}$  doped  $\text{NaYF}_4$  colloidal near infrared nanophosphors. *Appl. Phys. B*, (103):847–852, 2011.
- [19] Xue F. & Wang H. The stable and water-soluble neodymium-doped lanthanide fluoride nanoparticles for near infrared probing of copper ion. *Talanta*, (99):1057–1061, 2012.

- [20] M. Rocha U. Kumar K. Jacinto C. Navarro E. Martín Rodríguez E. Pedroni M. Speghini A. Hirata G. Martín I. & Jaque D. Del Rosal B. Pérez-Delgado A. Misiak M. Bednarkiewicz A. Vanetsev A. Orlovskii Y. Jovanović D. Dramićanin. Neodymium-doped nanoparticles for infrared fluorescence bioimaging: The role of the host. *Appl. Phys.*, (118, 143104), 2015.
- [21] Wawrzynczyk D. Bednarkiewicz A. Nyk M. Strek W. & Samoc M. Neodymium (iii) doped fluoride nanoparticles as non-contact optical temperature sensors. *Nanoscale*, (4, 6959), 2012.
- [22] Marciniak L. Bednarkiewicz A. Stefanski M. Tomala R. Hreniak D. & Strek W. Near infrared absorbing near infrared emitting highly-sensitive luminescent nanothermometer based on  $\text{Nd}^{3+}$  to  $\text{Yb}^{3+}$  energy transfer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015.
- [23] Fu H. Peng P. Li R. Liu C. Liu Y. Jiang F. Hong M. Chen X. A general strategy for tailoring upconversion luminescence in lanthanide-doped inorganic nanocrystals through local structure engineering. *The Royal Society of Chemistry*, 2018.
- [24] Mackenzie L. Goode J. Vakurov A. Nampi P. Saha S. Jose G. & Millner P. The theoretical molecular weight of  $\text{NaYF}_4:\text{Er}$  upconversion nanoparticles. *Scientific Reports*, 8(1106):1–11, 2018.
- [25] Suyver J. Grimm J. van Veen M. Biner D. Krämer K. & Güdel H. Upconversion spectroscopy and properties of  $\text{NaYF}_4$  doped with  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  and/or  $\text{Yb}^{3+}$ . *Journal of Luminescence*, (117):1–12, 2006.
- [26] Szeftczyk B. Roszak R. & Roszak S. Structure of the hexagonal  $\text{NaYF}_4$  phase from first-principles molecular dynamics. *RSC Adv.*, 4:22526–22535, 2014.
- [27] Real Academia Española [RAE]. (2018). Higroscopicidad. Edición Tricentenario. [Rae.es](http://rae.es) Recuperado de link: [dle.rae.es/?id=KNyEWB0](http://dle.rae.es/?id=KNyEWB0).
- [28] Banski M. Podhorodecki A. & Misiewicz J.  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals with topo ligands: synthesis-dependent structural and luminescent properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (15):19232–19241, 2013.
- [29] García Solé J. Bausá L. & Jaque D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. 2005.
- [30] Dieke G. H. *Spectra and Energy Levels of Rare Ions in Crystals*. Number 401. New York, 1968.

- [31] Idris N. Jayakumar M. Bansal A. & Zhang Y. Upconversion nanoparticles as versatile light nanotransducers for photoactivation applications. *Chem. Soc. Rev.*, 2014.
- [32] Shen J. Chen G. Vu A. Fan W. Bilsel O. Chang Ch. & Han G. Engineering the upconversion nanoparticle excitation wavelength: Cascade sensitization of tri-doped upconversion colloidal nanoparticles at 800 nm. *Adv. Optical Mater.*, page 7, 2013.
- [33] Peijzel P.S. Meijerink A. Wegh R.T. Reid M.F. & Burdick G.W. A complete  $4f^n$  energy level diagram for all trivalent lanthanide ions. *Journal of Solid State Chemistry*, 178:448–453, 2005.
- [34] Wegh R. Van Loef E. Burdick G. & Meijerink A. Luminescence spectroscopy of high-energy  $4f^{11}$  levels of  $er^{3+}$  in fluorides. *Molecular Physics*, 101(7):1047–1056, 2003.
- [35] Halliday D. Resnick R. & Krane K. *Física Vol.2 Versión Ampliada*, volume 2. Tercera edición edition, 1994.
- [36] R. Zanella. Metodología para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*, 5(1):69–81, 2012.
- [37] Acosta W. Síntesis por el método solvotermal y caracterización por dry de nanopartículas de  $naYf_4$ : Er, yb, nd para imágenes por upconversion activadas con 980nm y 808nm. Licenciado en física, Universidad Nacional de Ingeniería, 2019.
- [38] Puga R. Palacios E. Velasco M. Hernández J. & Loro H. Síntesis de partículas  $\alpha$ - $naYf_4$ : Er, yb por el método solvotermal para fluorescencia por upconversion. *REVCIUNI*, (17(1)):39–41, 2014.
- [39] Zhang H. Yao Y. Zhang S. Lu C. & Sun Z. Up-conversion luminescence polarization control in  $er^{3+}$ -doped  $naYf_4$  nanocrystals. *Chin. Phys. B*, 25(2), 2016.
- [40] Vásquez D. Acosta W. Puga R. Alvarado L. Eyzaguirre C. Hernández J. & Loro H. Nanotermómetros de  $naYf_4$ : Er, yb, nd por fluorescencia. *Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI, REVCIUNI*, 19(1):47–52, 2016.
- [41] Vásquez D. Alvarado L. Puga R. & Loro H. Calibration of remote nanothermometers using nanoparticles of  $naYf_4$ :  $Er^{3+}$ ,  $yb^{3+}$ ,  $nd^{3+}$ . *Journal of Physics: IOP Conferences Series*, 1143(012023), 2018.