

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

ESPECTROSCOPIA ÓPTICA, DRX Y SEM DE PARTÍCULAS DE
 $\text{NaY F}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Y b}^{3+}$ @MICROESFERAS SiO_2

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE:
LICENCIADO EN FÍSICA

ELABORADO POR:
RUBÉN CIRO PUGA CORREA

ASESOR:
Dr. HÉCTOR RAÚL LORO RAMÍREZ

LIMA - PERÚ

2020

A mis padres...Bóris y Elly.

Agradecimientos

En primer lugar al Dr. José Manuel Hernández jefe del área de Física del Estado Sólido del Instituto de Física de la UNAN, México, por su hospitalidad y por brindarnos las instalaciones de sus laboratorios para el desarrollo de nuestra investigación, al Dr. Carlos Magaña por la Microscopia Electrónica de Barrido y al Dr. Enrique Camarillo por su apoyo en la obtención de los espectros de Upconversion ambos del Instituto de Física de la UNAM. Al señor Víctor Quinde por su apoyo en el mecanizado y fabricación de piezas necesarias para nuestro trabajo. A la Dra. Carmen Eyzaguirre de la Facultad de Ciencias UNI, por permitirme hacer de las instalaciones del laboratorio de Óptica Fotónica mi segunda casa y finalmente a mi asesor, Dr. Héctor Ibarra, por su paciencia e infinita disposición para enseñar.

Resumen

El $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}$ es en la actualidad un material multifuncional de gran interés por sus múltiples aplicaciones como por ejemplo en optoelectrónica, biomarcadores entre otros. La incorporación del SiO_2 en el $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}$ permite que otros componentes puedan acoplarse a las partículas para posibles aplicaciones biológicas, de aquí el interés en obtener este particular arreglo. En esta tesis se describe el proceso de síntesis de este material, su caracterización óptica usando espectroscopía óptica de emisión por Upconversion y Downconversion, de excitación y de absorción por reflectancia difusa. Asimismo se ha hecho un estudio morfológico del material usando Microscopia SEM y EDS además un análisis estructural por DRX. La espectroscopía óptica muestra las bandas características del Er^{3+} , mientras que la caracterización morfológica indica un tamaño submicrométrico de las partículas sintetizadas. La difracción de rayos X muestra la presencia mayoritaria de una estructura hexagonal y una estructura minoritaria cúbica. El SiO_2 se incorpora al $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}$ como microesferas de 100 a 200 nm de diámetro. El $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}@$ microesferas SiO_2 , presenta el fenómeno de Upconversion cuando un haz láser de 980 nm incide sobre las partículas, observándose emisiones en el verde, rojo y violeta.

Abstract

The $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}$ is currently a multifunctional material of great interest for its multiple applications such as optoelectronics, biomarkers among others. The incorporation of SiO_2 into $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}$ allows other components to be able to couple the particles for possible biological applications, hence the interest in obtaining this particular arrangement. This thesis describes the process of synthesis of this material as well as its optical characterization using optical emission spectroscopy by upconversion and downconversion, of excitation and absorption by diffuse reflectance. A morphological study of the material using SEM and EDS Microscopy has also been done, in addition to a structural analysis by DRX. Optical spectroscopy shows the characteristic bands of Er^{3+} , while morphological characterization indicates a submicron size of the synthesized particles. X-ray diffraction shows the majority presence of a hexagonal structure and a minor cubic structure. SiO_2 is incorporated into $NaYF_4 : Er, Yb$ as microspheres of 100 to 200 nm in diameter. The $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}@$ microspheres SiO_2 , presents the upconversion phenomenon when a 980nm laser strikes the particles, observing emissions in green, red and violet.

Prólogo

Desde finales de los años 90's la investigación en materiales con luminiscencia por Upconversion se viene desarrollando de manera exponencial y se ha convertido en una de las áreas más activas de investigación en lo que a nanomateriales se refiere, esto se hace evidente por la gran cantidad de artículos publicados sobre todo en la última década. Estos materiales que emiten radiación electromagnética de energía mayor que la de excitación, han fomentado el desarrollo de teorías y técnicas nuevas, además de aplicaciones en diversos campos por su óptica tan singular.

Las partículas con Upconversion son materiales de activa investigación por la propiedad que poseen de absorber fotones mayormente del infrarrojo cercano y emitir radiación en el espectro visible o infrarrojo de mayor energía. Esta propiedad óptica lleva a los científicos a ver sus posibles aplicaciones en el campo de los biomarcadores, celdas solares, dispositivos electrónicos así como aplicaciones en seguridad entre otras.

Más recientemente están en estudio los llamados materiales multifuncionales formados por dos o más compuestos, en los cuales, son materiales en donde se puede optimizar, por separado, los parámetros que nos interesan de cada componente. En especial existen materiales que combinan partículas fluorescentes por Upconversion con otros compuestos para mejorar su biocompatibilidad, su luminiscencia u otorgarle otras propiedades.

Índice general

1. INTRODUCCIÓN	8
1.1. Generalidades	8
1.2. Problemática	10
1.3. Objetivos	11
1.3.1. Objetivos Generales	11
1.3.2. Objetivos Específicos	11
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	12
2.1. Espectroscopía	12
2.1.1. La Espectroscopía Óptica	13
2.1.2. Absorción óptica	15
2.1.3. La Luminiscencia	18
2.1.4. La fotoluminiscencia y su medición	19
2.2. Los Iones trivalentes de Tierras Raras	20
2.3. Transiciones $4f - 4f$	20
2.4. Transferencia de Energía y Upconversion	24
2.4.1. Transferencia de energía	25
2.4.2. Upconversion	27
2.5. El $NaYF_4$	30
2.6. Upconversion en el $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}$	30

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	34
3.1. Síntesis Solvotermal y recubrimientos con SiO_2	35
3.2. Técnicas Espectroscópicas	37
3.2.1. Espectroscopia de Absorción por Reflectancia Difusa	37
3.2.2. Fluorimetría: Espectros de Emisión y Excitación	38
3.2.3. Espectro de Emisión por Upconversion	40
3.3. Microscopía Electrónica	40
3.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido SEM	40
3.3.2. Espectroscopia de Energía Dispersiva EDS	42
3.4. Difracción de Rayos X	43
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	46
4.1. Síntesis del $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}@ microsferas SiO_2$	47
4.2. Caracterización óptica: Espectroscopía	53
4.2.1. Espectro de Absorción	53
4.2.2. Espectro de Emisión por Upconversion	58
4.2.3. Fluorimetría: Equipos e instrumentos	62
4.2.4. Espectro de Emisión: $\lambda_{excitación} = 317$ nm.	64
4.2.5. Espectro de Emisión: $\lambda_{excitación} = 378$ nm.	67
4.2.6. Espectro de Emisión: $\lambda_{excitación} = 405$ nm.	68
4.2.7. Espectro de Excitación: $\lambda_{emisión} = 550$ nm.	70
4.2.8. Espectro de Excitación: $\lambda_{emisión} = 660$ nm.	71
4.3. Caracterización Estructural y Morfológica	73
4.3.1. Difracción de Rayos X (X.R.D.)	73
4.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido SEM y EDS	75
CONCLUSIONES	79

Índice de figuras

2.1. Representación de la interacción entre radiación electromagnética y materia .	13
2.2. El espectro electromagnético y los diferentes medios de excitación microscópica	14
2.3. Esquema general de un espectrofotómetro	16
2.4. Esquema general de un espectrofluorímetro	19
2.5. Grafico del apantallamiento y el espectro de las tierras raras	21
2.6. Diagrama de Dieke	23
2.7. Espectro de absorción del erbio	24
2.8. Esquema de los mecanismos de transferencia de energía	25
2.9. Esquema de la transferencia de energía asistida por fonones	26
2.10. Esquema de los procesos de Upconversion	28
2.11. Esquema del proceso de relajación cruzada	29
2.12. Representación de la celda unitaria del $\beta - NaYF_4$	30
2.13. Diagrama de niveles para el Upconversion del $NaYF_4 : Er^{3+} - Yb^{3+}$	33
3.1. Representación del proceso de reflectancia difusa	37
3.2. Esquema representativo de procesos de emisión y excitación	39
3.3. Respuesta de un material al ser estimulado con un haz de electrones	41
3.4. Esquema de un microscopio SEM	42
3.5. Representación del proceso de generación de la energía dispersiva de electrones	43
3.6. Esquema representativo de la Ley de Bragg	44
3.7. Esquema de un difractómetro con geometría Bragg-Brentano	45

4.1. Imagen de la capsula de teflón para autoclave	47
4.2. Imagen del autoclave para sintesis solvotermal	48
4.3. Imagen de horno electrico usado en la sintesis y tratamiento térmico	48
4.4. Imagen del material obtenido del autoclave luego de la síntesis	49
4.5. Imagen del material en proceso de secado	50
4.6. Esquema de la secuencia de síntesis del $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}@$ microesferas SiO_2	50
4.7. Imagen del material despues del tratamiento termico	51
4.8. Imagen de la emisión del material excitado con laser 980 nm	51
4.9. Imagen de la emisión de la muestra disuelta en agua destilada	52
4.10. Imagen del espectrofotómetro VARIAN modelo CARY 5000	53
4.11. Imagen del espectrofotómetro VARIAN modelo CARY 500 con accesorio es- fera integradora DRA 2500	53
4.12. Espectro de absorción del material sintetizado	54
4.13. Bandas de absorción de la muestra entre 300 y 420 nm	55
4.14. Bandas de absorción en la muestra entre 440 y 560 nm	56
4.15. Bandas de absorción de la muestra entre 600 y 700 nm	57
4.16. Esquema del arreglo experimental para medir las emisiones por Upconversion	58
4.17. Imagen del Chopper Controller y el Look-in utilizados en el experimento de Upconversion	59
4.18. Imagen del posicionador utilizado en el experimento de Upconversion	59
4.19. Imagen de la parte óptica del arreglo experimental para la medición del Up- conversion	60
4.20. Imagen general del arreglo experimental para medicion del Upconversion	61
4.21. Espectro de Upconversion del material sintetizado	62
4.22. Imagen del proceso de pastillado del material	63

4.23. Imagen del espectrofotómetro de fluorescencia CARY VARIAN modelo ECLIP- SE	64
4.24. Imagen del espectrofotómetro de fluorescencia CARY ECLIPSE con compar- timiento para muestras abierto	64
4.25. Espectro de emisión de la muestra, excitado con radiación de 317 nm	66
4.26. Espectro de emisión de la muestra, excitado con fotones de 378 nm	67
4.27. Espectro de emisión de la muestra, excitado con fotones de 405 nm	69
4.28. Espectro de excitación de la muestra, escaneado entre 300 y 540 nm, monito- reado a $\lambda = 550nm$	70
4.29. Espectro de excitación de la muestra, escaneado entre 375 y 575 nm, monito- reado a $\lambda = 660nm$	72
4.30. Imagen del difractómetro usado en caracterización estructural del material .	73
4.31. Difractograma del material sintetizado	74
4.32. Imagen por Microscopía electrónica SEM del material sintetizado	75
4.33. Imagen de un sector del material cubierto de esferas de SiO_2	76
4.34. Imagen del tamaño de las esferas de silicio en el material	77
4.35. Resultado del análisis por EDS, muestra los elementos atómicos constitutivos del material	78
4.36. Imagen del cuadro de resultados cuantitativos del análisis por EDS	78

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades

Los materiales luminiscentes desempeñan un papel importante en las tecnologías actuales. Sus usos abarcan desde pantallas para dispositivos electrónicos, láseres de estado sólido, amplificadores ópticos, hasta marcadores biológicos, sensores remotos de temperatura y mucho más. En la mayoría de materiales las emisiones luminiscentes se producen en una región con longitudes de onda mayor a las de la fuente excitadora. Al contrario de esto, existe otro grupo de materiales que presentan emisiones electromagnéticas en una zona del espectro con menor longitud de onda que la radiación excitadora. Este fenómeno de obtener emisión con fotones de mayor energía que la de los excitadores se le conoce como Upconversion [1] y fue observado por primera vez por F. Auzel en el año 1966. Dentro de los materiales mas importantes que presentan Upconversion están los cristales dopados con iones trivalentes de tierras raras. Estos materiales absorben y convierten longitudes de onda del infrarrojo cercano de baja energía en emisiones de longitud de onda mas corta, de mayor energía que pueden ser también infrarroja ,visible o ultravioleta.

El $NaYF_4$ dopado con iones de Er^{3+}/Yb^{3+} , es un material que presenta fluorescencia por Upconversion al ser excitado con radiación de 980 nm, energía baja, comparada con la

de los fotones de UV, sus emisiones de luz son en el verde y en el rojo mayoritariamente. Por otro lado tenemos al SiO_2 , que es un material altamente biocompatible y muy usado por la facilidad de modificar su superficie en la formación de compuestos multifuncionales uniéndose a otros materiales.

Estas propiedades le han abierto campo para su uso para investigación en biología, como fotomarcadores, debidamente funcionalizadas han demostrado su utilidad en localizar In Vivo, células dañinas como las cancerosas [2]. Otro campo donde se investiga la aplicación de este material es su uso en celdas solares[3], debido a su propiedad de llevar la radiación infrarroja, que no es aprovechable por las celdas solares, al rango visible, donde si lo es, mejorando su eficiencia. También esta en etapa de investigación su uso como nanotermómetro[4]. En criminalística como parte de un método para obtener huellas digitales con mejor resolución [5] y en muchas otras aplicaciones. Por estas razones se trazo como objetivo la síntesis del $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}@microesferas SiO_2$, a fin de obtener estas partículas y verificar sus propiedades en el laboratorio y para futuras investigaciones.

1.2. Problemática

Actualmente los materiales luminiscentes juegan un papel importante en muchas tecnologías como el desarrollo de pantallas digitales, láser de estado sólido, celdas fotovoltaicas o como bio-marcadores. Es en este último campo donde la gran mayoría de compuestos luminiscentes orgánicos e inorgánicos utilizan como fuente excitadora fotones de energía mayor que la de los emitidos, como el ultravioleta, radiación ionizante y que causa daños a los tejidos biológicos. En ese sentido es que en los últimos años se viene investigando materiales que son capaces de emitir luz en el rango visible al ser excitados con radiación infrarroja, dentro de este grupo de materiales encontramos los que utilizan iones trivalentes de tierras raras como dopantes para producir este tipo de emisiones, a su vez estos compuestos presentan el problema de su baja bio-compatibilidad, de allí la necesidad de formar compuestos con otros materiales tal que mejoren este aspecto sin perder sus propiedades ópticas de interés.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivos Generales

Caracterizar óptica, morfológica y estructuralmente partículas luminiscentes de $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}$ Decoradas con microesferas de SiO_2 ; Material sintetizado en el laboratorio de Óptica Fotónica perteneciente a la Facultad de Ciencias UNI.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar partículas de $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}$ en su fase hexagonal por el método solvotermal y recubrirlas con esferas de SiO_2 de tamaño Submicrométrico.
- Obtener usando la técnica de reflectancia difusa el espectro de absorción del material y determinar los niveles de energía de la capa $4f$ del ion Er^{3+} .
- Determinar mediante el análisis por difracción de rayos X (DRX) la fase cristalina de las partículas luminiscentes y la presencia del SiO_2 .
- Mediante la espectroscopia de fluorescencia obtener espectros de emisión y excitación del material para complementar la información sobre los niveles de energía.
- Analizar la morfología y tamaño de las partículas del compuesto con imágenes generadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Realizar un análisis cuantitativo de los elementos que conforman la muestra utilizando la Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).
- Obtener el espectro de emisión por Upconversion del material sintetizado.

Capítulo 2

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Espectroscopía

La espectroscopía es una rama de la Física que se ocupa de la interacción entre luz y materia, que puede ser radiación electromagnética emitida, reflejada, absorbida o dispersada por una sustancia. En este caso cuando hablamos de radiación electromagnética nos referimos principalmente a fotones, aunque existen otros tipos de partículas: electrones, protones o neutrones que también son utilizadas para investigar distintos materiales. Como se sabe existen muchos tipos de espectroscopia que reciben su nombre de acuerdo a la región del espectro electromagnético en el cual interactúan. Para los alcances de este trabajo nos referiremos a la llamada espectroscopia óptica que abarca el rango del ultra violeta hasta el infrarrojo cercano. En este capítulo trataremos los principios básicos de la espectroscopia y su aplicación a los iones trivalentes de las tierras raras y su comportamiento cuando se hallan como dopantes.

2.1.1. La Espectroscopía Óptica

Las propiedades ópticas de un material están determinadas por su estructura electrónica, esto es, por los distintos niveles de energía permitidos a los electrones, y por el tipo de estructura cristalina del material. La espectroscopía estudia los fenómenos físicos que se producen de la interacción entre ondas electromagnéticas y la materia. Más específicamente podemos decir que la espectroscopía óptica estudia fenómenos físicos que se producen cuando radiación electromagnética en el rango óptico, en forma de Fotones, inciden sobre un material, estos son, a saber: Reflexión, Absorción, Dispersión y Emisión, figura (2.1). El rango óptico abarca la región del espectro electromagnético comprendido entre el ultra Violeta y el infrarrojo (200 - 3000 nm aproximadamente).

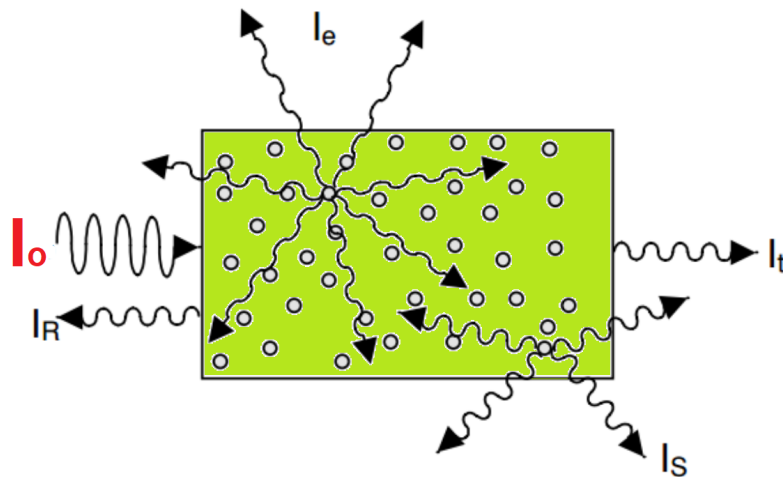


Figura 2.1: Radiación incidente con intensidad I_0 sobre un sólido y radiaciones emergentes de la interacción con intensidades: I_R rayo reflejado, I_S rayo dispersado, I_T rayo transmitido, I_E rayo emitido. Los círculos representan Átomos o defectos en el sólido. Adaptado de [6].

Existen además, otros tipos de espectroscopía que involucran otras regiones del espectro electromagnético como los rayos gamma o las microondas con energías que van desde Mega-eV hasta los Pico-eV, figura (2.2). La fórmula que relaciona la energía con las longitudes de onda esta dada por:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

El instrumento utilizado en espectroscopía óptica se denomina Espectrofotómetro si mide absorción o espectrofluorímetro si mide luminiscencia.

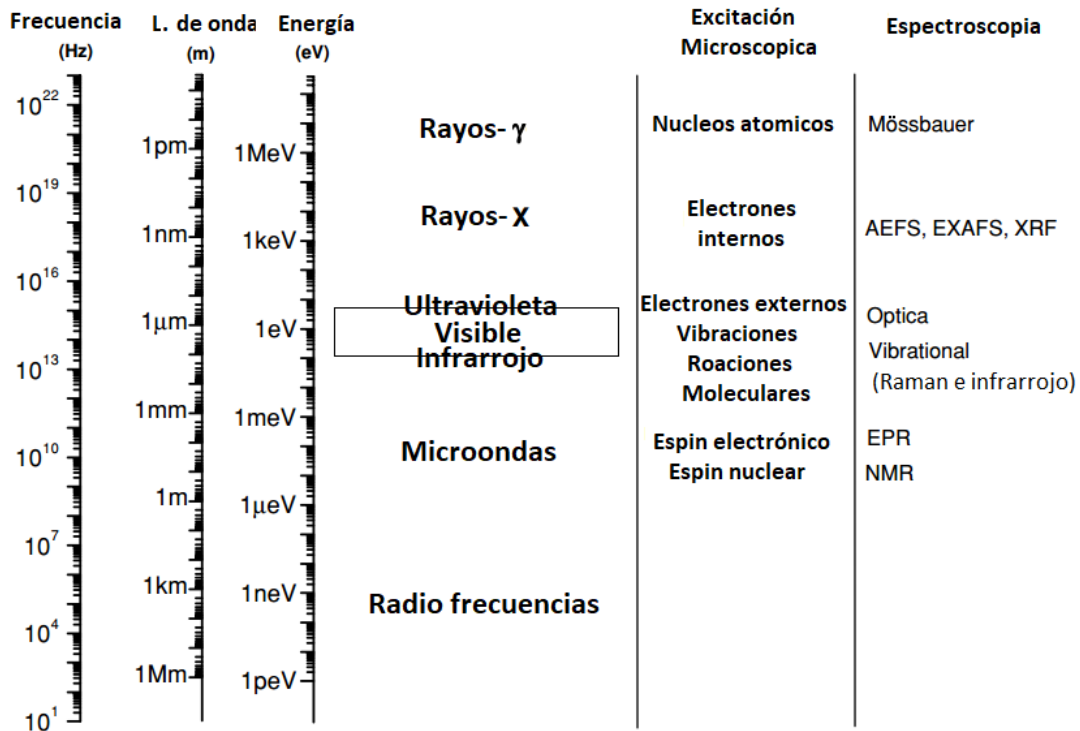


Figura 2.2: El espectro electromagnético y los diferentes medios de excitación microscópica, relativos a diferentes regiones espectrales: La región en recuadro representa el rango óptico. Adaptado de [6].

Los espectros experimentalmente obtenidos se representan en gráficos de intensidades de radiación, (emisión, absorción, transmisión, etc.), versus La longitud de onda (en $nm.$), número de onda (cm^{-1}) ó la energía de los fotones (en eV). Usando la Ecuación (2.1), podemos obtener la conversión entre estas diferentes unidades:

$$E(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)} = 1,24 \times 10^{-4} \nu(cm^{-1}) \quad (2.2)$$

$$\nu(cm^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda(nm)} = 8064,5eV \quad (2.3)$$

2.1.2. Absorción óptica

La absorción es un proceso mediante el cual radiación electromagnética es captada por la materia. Si la frecuencia del haz es resonante con una transición entre el estado base y uno excitado, de algún átomo en el sólido, la intensidad incidente será absorbida, una fracción será re-emitida, normalmente con una frecuencia menor y la otra parte se perderá en procesos no radiativos. Desde el punto de vista de los fotones, la absorción es el proceso por medio del cual la energía de un fotón es captada por un átomo haciendo que los electrones de su capa de valencia realicen transiciones entre niveles de energía electrónica.

El coeficiente de Absorción

Experimentalmente se observa que la radiación electromagnética es atenuada en su intensidad al atravesar un material. si llamamos dI a la atenuación en intensidad de la luz luego de atravesar un diferencial de espesor dx de un material, podemos decir:

$$dI = -\alpha I dx, \quad (2.4)$$

Donde I representa la intensidad del haz luego de recorrer una distancia x en el material y α es una constante de proporcionalidad que depende del medio. Integrando la ecuación (2.4), tenemos:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.5)$$

Si no tenemos en cuenta la dispersión o scattering α recibe el nombre de *Coefficiente de Absorción* del material. Esta ecuación (2.5), describe un decaimiento exponencial de la intensidad de luz incidente I_0 (menos la intensidad reflejada por la superficie), a una profundidad x . Esta relación es conocida como *ley de Lambert – Beer*.

El espectro de absorción óptica y su medición

El instrumento utilizado para obtener los espectros de absorción de un material se llama *Espectrofotómetro*, básicamente, consiste en una fuente de luz (lámpara de deuterio para el rango UV y de tungsteno para la región visible e infrarroja), un monocromador se encarga de separar una determinada longitud de onda a la vez, que es enfocada por lentes sobre la muestra, un detector (normalmente un fotomultiplicador) capta la señal que atraviesa el material y la envía al computador para que sea procesada y mostrada como un gráfico que lleva el nombre de *espectro de absorción*. Existen dos tipos de espectrofotómetro: haz simple y doble haz, figura (2.3).

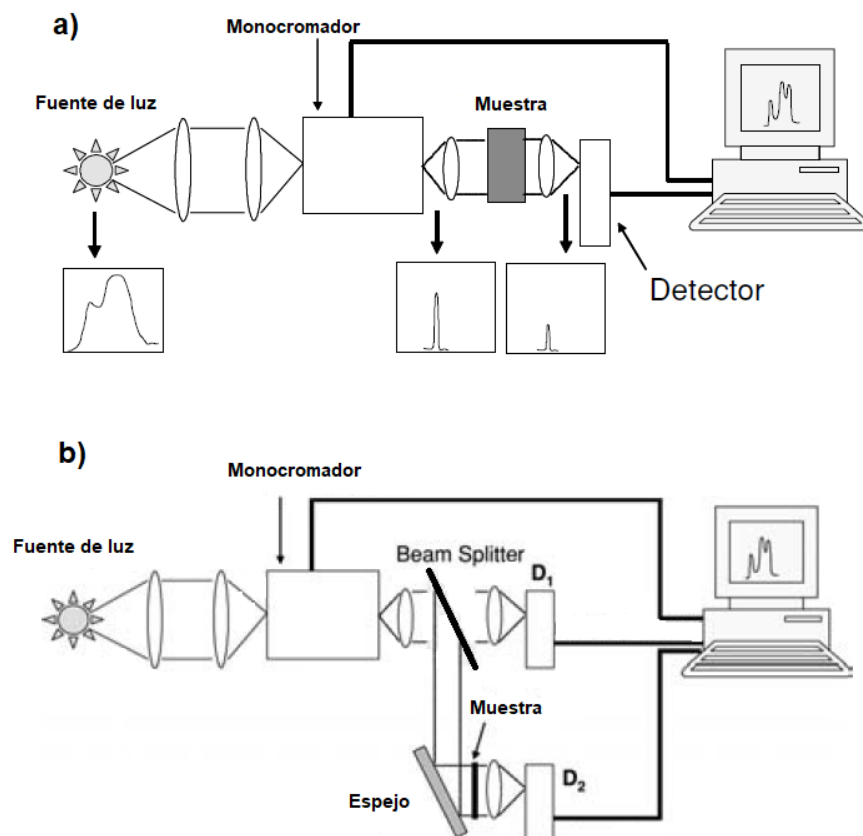


Figura 2.3: Esquema general de un espectrofotómetro de haz simple (a), y de doble haz (b). Adaptado de [6]

Generalmente los espectrofotómetros trabajan en varios modos de medición: *Densidad*

óptica, Absorbancia o Transmitancia; La densidad óptica se define:

$$OD = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.6)$$

De la ecuación (2.4), podemos deducir el *Coefficiente de Absorción*:

$$\alpha = \frac{(OD)}{x \log(e)} = 2,303 \left(\frac{OD}{x}\right) \quad (2.7)$$

A partir de la *densidad óptica* podemos obtener otras magnitudes por medición directa del espectrofotómetro, la *Absorbancia* (A) y la *Transmitancia* (T). De la ecuación (2.6), donde I es la intensidad del rayo incidente a una distancia recorrida x dentro del material, cuando x es igual al espesor total de la muestra entonces $I = I_T$, donde I_T es la intensidad transmitida, luego:

$$OD = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I_T}\right) \quad (2.8)$$

Elevando a la décima potencia ambos miembros y despejando, tenemos:

$$\frac{I_T}{I_0} = 10^{-OD} \quad (2.9)$$

Si definimos transmitancia $T = I_T/I_0$, se tiene la igualdad (2.10)

$$T = 10^{-OD} \quad (2.10)$$

Asumiendo que la intensidad reflejada se puede despreciar, entonces

$$A = 1 - 10^{-OD} \quad (2.11)$$

2.1.3. La Luminiscencia

Existen dos mecanismos de relajación para estados electrónicos excitados, los radiativos, que emiten ondas electromagnéticas al pasar a un estado menos energético y los no-radiativos, como la relajación multifonónica, que invierten la energía perdida en el medio donde se encuentran. La luminiscencia es la emisión de radiación electromagnética por un sistema que es excitado mediante alguna forma de energía. Existen varios tipos de luminiscencia, si la clasificamos por el tipo de excitación que la produce, tenemos: Fotoluminiscencia, cuando el mecanismo de excitación es luz; radio luminiscencia, cuando se utilizan rayos X , β , ó γ ; Termoluminiscencia que es la producida por el calor, bióluminiscencia y quimioluminiscencia producidas ambas por reacciones químicas, etc. En nuestro caso nos interesa la fotoluminiscencia producida por radiación electromagnética en el rango óptico. Otra forma de clasificar la luminiscencia es por el tiempo que esta dura después de haber cesado la excitación, a este parámetro se le conoce como *Tiempo de vida media* (τ), usando τ se definen dos tipos de luminiscencia: *Fluorescencia*, si la emisión cesa inmediatamente después de terminada la excitación y *Fosforescencia* cuando la emisión perdura un tiempo después de terminada la excitación. Esto se explica, desde el punto de vista de las transiciones energéticas; en la fluorescencia, el estado excitado es *singlete*, mientras que en la fosforescencia es *tripleto*. la producción directa de un estado singlete (absorción de un fotón) es considerada una transición permitida según reglas de selección de espín. De otro lado, la producción de estados tripleto lo prohíben estas reglas porque el espín total del sistema cambia, lo que tiene como consecuencia que las transiciones *singlete – singlete* tengan una probabilidad mucho mayor de producirse que las transiciones *singlete – tripleto*, lo que se refleja en la mayor duración o vida media de los estados excitados tripleto, es decir, de la fosforescencia.

2.1.4. La fotoluminiscencia y su medición

La fotoluminiscencia es la emisión de radiación electromagnética en un material debido a un haz excitador con longitud de onda en el rango óptico (200 a 3000 nm). El instrumento que mide la fotoluminiscencia se llama *Espectrofluorímetro*, figura (2.4). Normalmente para analizar la luminiscencia de una muestra se usa como fuente excitadora una lámpara de luz y un monocromador (llamado de excitación), en algunos casos se usa un láser como fuente excitadora. La emisión resultante es recolectada y enfocada por lentes hacia un segundo monocromador (de emisión), la señal de salida es recibida por un detector y enviada a la PC para su procesamiento.

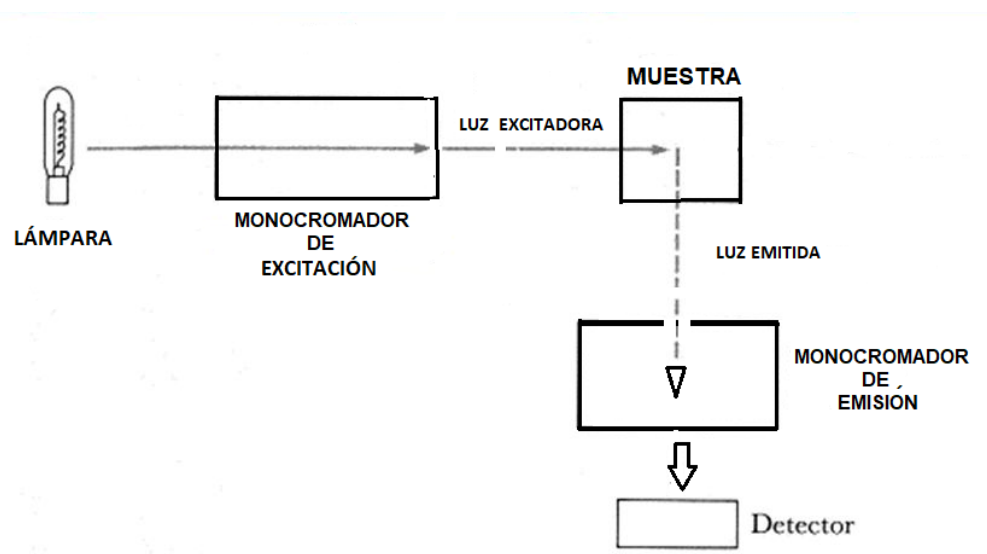


Figura 2.4: Esquema general de un Espectrofluorímetro, se observa la posición del segundo monocromador (de emisión) formando ángulo recto con el haz de luz excitadora.

Por medio del Espectrofluorímetro podemos obtener dos tipos de espectros:

- i) Espectro de emisión*, cuando se mantiene fija la longitud de onda de la luz excitadora y las emisiones son monitoreadas en el rango del espectro de interés.
- ii) Espectro de excitación*, la fuente excitadora varía su longitud de onda en un cierto rango espectral, mientras se observa en una longitud de onda fija.

2.2. Los Iones trivalentes de Tierras Raras

Los lantánidos o tierras raras, son elementos químicos clasificados en el 6^{to} período, grupo 3, de la tabla periódica, con números atómicos que van desde el 57 al 71, reciben el nombre de tierras raras debido a que se hallan en la naturaleza en forma de óxidos, la parte *Tierra*, es de una antigua denominación para los óxidos. Estos átomos cuando son colocados en cristales lo hacen como cationes divalentes o trivalentes, en los trivalentes, electrones $5d$, $6s$ y algunos $4f$ son removidos, por tanto, la configuración electrónica externa de los iones trivalentes de tierras raras es :

$$5s^2 5p^6 4f^n,$$

donde n va desde el 1 al 13, esto es, n es el número de electrones que poseen los iones en su capa $4f$, que de hecho, es su capa de valencia y responsable de las transiciones ópticas, para el Er^{3+} $n=11$ y para el Yb^{3+} $n=13$.

2.3. Transiciones $4f - 4f$

Como hemos visto, la capa $4f$ es la capa ópticamente activa en los iones trivalentes de tierras raras, dentro de estos orbitales, los electrones pueden redistribuirse de varias formas por interacción con la radiación electromagnética, variaciones conocidas como transiciones intraconfiguracionales $f - f$. Además los electrones en esta capa están apantallados por electrones $5s$ y $5p$ pertenecientes a los orbitales mas externos $5s^2 5p^6$ de configuración energética menor, figura (2.5a). Este apantallamiento hace que los electrones $4f$ en los iones trivalentes de tierras raras sean poco afectados por los iones ligados de la matriz donde se encuentran; Esta situación corresponde al régimen de campo cristalino débil.[7]

Si solo tomáramos en cuenta la energía cinética de los electrones en la capa $4f$ y su interacción con el núcleo, todos los sub-niveles tendrían la misma energía, el Hamiltoniano

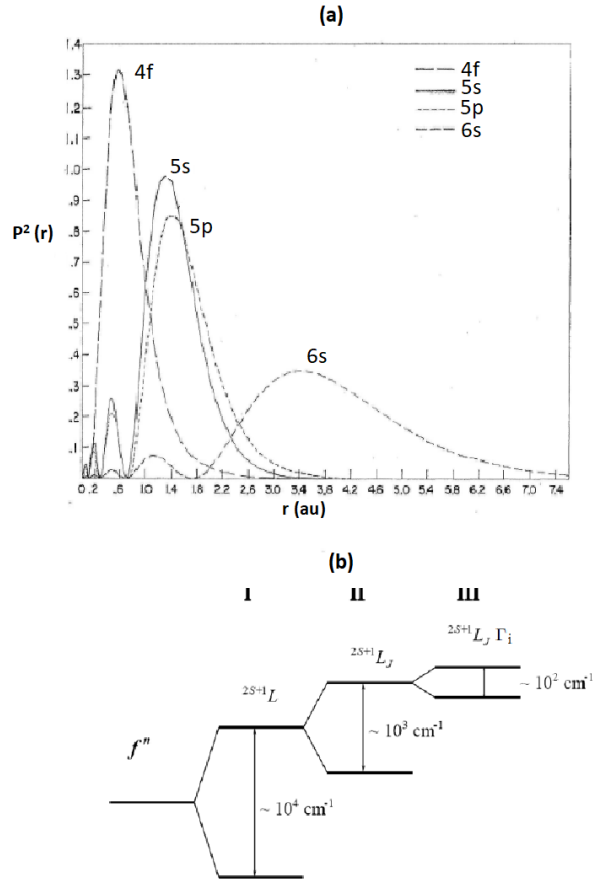


Figura 2.5: (a)Cuadrado de la función de onda radial versus radio atómico. Se observa el apantallamiento de los orbitales $4f$ por las capas $5s$ y $5p$ del Gd^{3+} . (b) Desdoblamiento de energía y orden de magnitud por efectos intra-atómicos y de campo cristalino sobre la configuración $4f$ en tierras raras. adaptado de [7]

que define esta situación lo llamaremos H_0 . Si H_c es el término que toma en cuenta la repulsión coulombiana entre los electrones, debido a él, se rompe la degeneración y los niveles de energía se desdoblan, estos niveles quedan definidos por el momento angular orbital total \mathbf{L} y por el momento angular total de espín \mathbf{S} . Los niveles se desdoblan en \mathbf{J} multipletes por la interacción del momento angular de espín del electrón con su momento angular orbital, considerado en el término del Hamiltoniano como H_{SO} , donde el momento angular total es $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, figura (2.5b). La nomenclatura usada para estos niveles energéticos es $^{2S+1}L_J$ [8]. En el llamado *Diagrama de Dieke*, figura (2.6), se muestran los niveles de energía correspondientes a la capa $4f$ de los iones trivalentes de tierras raras, usando como matriz cloruro

de lantano. Por último, debemos tomar en cuenta la influencia del campo cristalino sobre los niveles de energía, representado en el Hamiltoniano por el término H_{CF} , estos sub-niveles creado por el campo eléctrico cristalino reciben el nombre de *Niveles Stark* y están representados en el diagrama de Dieke , por el espesor de las líneas. El Hamiltoniano total H del sistema vendría dado por:

$$H = H_0 + H_C + H_{SO} + H_{CF}$$

Si bien, de acuerdo con las reglas de la mecánica cuántica las transiciones entre niveles con la misma paridad están prohibidos, para átomos centro simétricos, según las reglas de selección de Laporte, como todos los estados $4f$ tienen la misma paridad $l = 3$, estas transiciones deberían estar prohibidas, sin embargo, estas reglas de selección de paridad se relajan para iones en cristales que no tiene simetría perfecta, que no tienen centro de inversión [9].

En la figura (2.7) se aprecia el espectro de absorción del erbio para longitudes de onda desde UV hasta el infrarrojo cercano, donde se muestran los picos de absorción del material caracterizados por el nivel de energía electrónico, estos pertenecen a su orbital $4f$, que es el ópticamente activo.

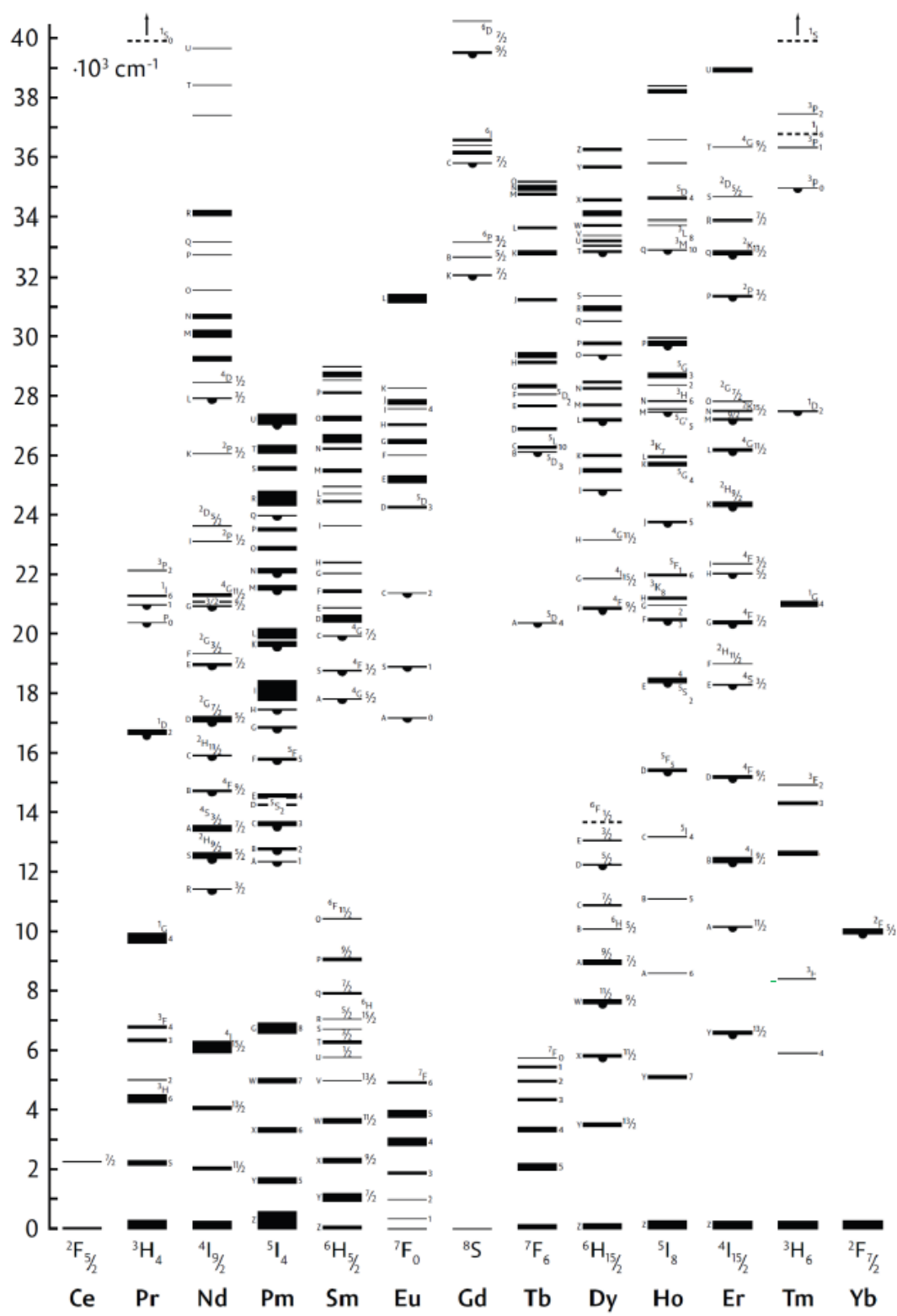


Figura 2.6: Diagrama de Dieke. Muestra los niveles energéticos de la capa 4f de los iones trivalentes de tierras raras en cloruro de Lantano[10].

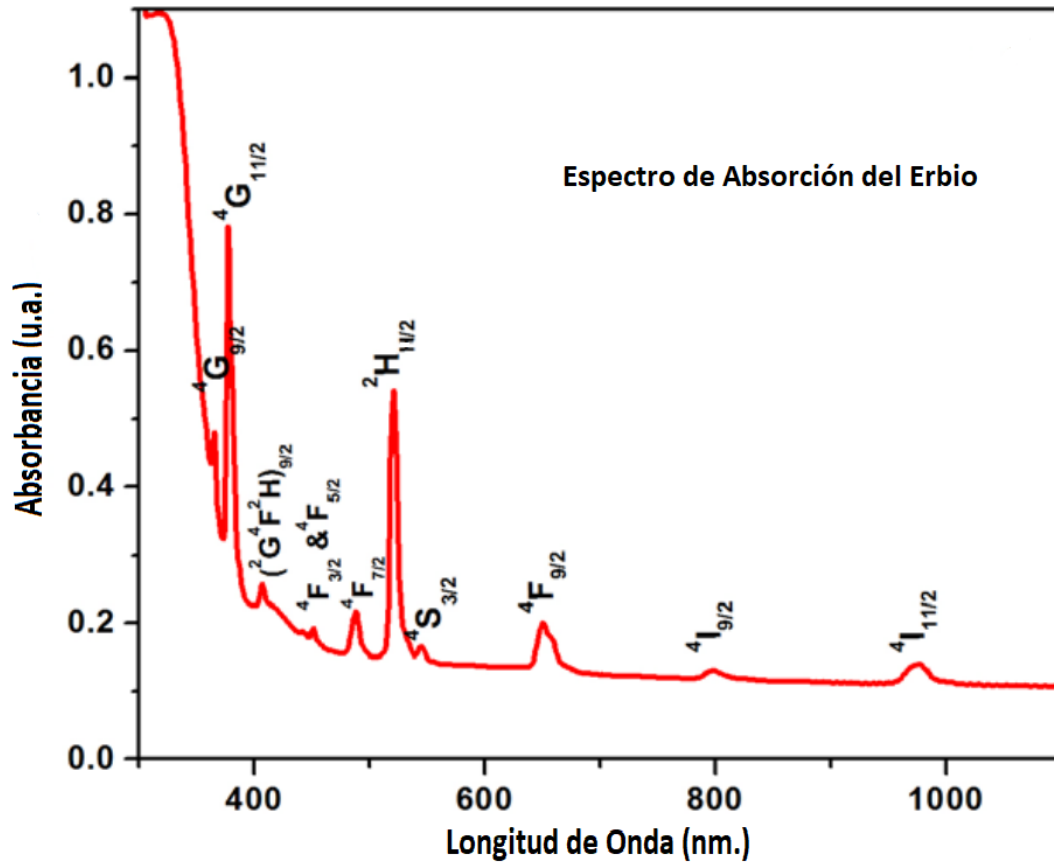


Figura 2.7: Espectro de absorción del Erbio y los estados electrónicos de su capa $4f$ [11].

2.4. Transferencia de Energía y Upconversion

La emisión radiativa y no-radiativa son los procesos más comunes en el despoblamiento de niveles energéticos excitados, pero además existen otros procesos, menos comunes, que se pueden presentar en la relajación de estados excitados como puede ser la *transferencia de energía* entre iones vecinos sin que intervengan fotones de intermediarios. En algunos casos estos procesos alternativos conducen a la emisión de fotones con energía mayor a los de la fuente excitadora, estos mecanismos son llamados *procesos de Upconversion*. En los últimos años se ha dedicado mucho tiempo a investigar los materiales que poseen estas propiedades por sus múltiples posibles aplicaciones y a los modelos que los expliquen. En este capítulo

se haran explicitos los principales procesos que involucran la transferencia de energía y los diferentes mecanismos que producen el Upconversion. Finalmente veremos los procesos dominantes involucrados en la luminiscencia por Upconversion del $NaYF_4$ dopado con iones de Er^{3+}/Yb^{3+} y su representación en los llamados *diagramas de Niveles de Energía*, en los cuales se considera los niveles de energía electrónicos como fijos, sin intervención de los estados vibracionales.

2.4.1. Transferencia de energía

Transferencia de energía es el proceso por el cual un ión en estado excitado, comúnmente llamado *Donor*, se relaja cediendo su energía a otro ión cercano, llamado *Aceptor*, llevando a uno de sus electrones a estados de mayor energía. En la figura (2.8), podemos ver tres procesos de transferencia de energía que tienen diferentes resultados. Para que tenga lugar la transferencia de energía, en cualquier caso, es condición indispensable, que la banda de emisión del *Donor* se trasape sobre la banda de absorción del *Aceptor* en un determinado rango de longitudes de onda, si esto se dá, podemos decir que la transferencia de energía es *Resonante*.

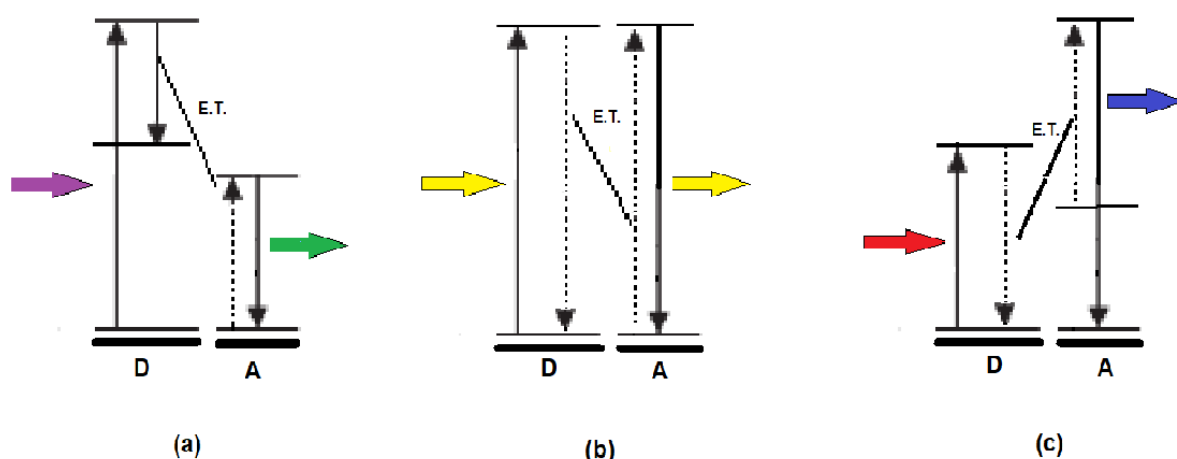


Figura 2.8: Mecanismos de transferencia de energía (a) Down-conversion, (b) Migración de energía, (c) Upconversion por transferencia de energía. Las flechas de colores dan una idea del las longitudes de onda de excitación y emisión en cada proceso. Adaptado de [7]

Existen casos en los que el solapamiento entre estas bandas es pequeño o nulo y sin embargo, se da la transferencia de energía; aquí, el balance energético se dá tomando o cediendo energía del medio donde están los iones, a este proceso se conoce como *Transferencia de Energía Asistida por Fonones*, figura (2.9), si es necesario crear un fonón entonces el proceso es exotérmico. En caso haya un faltante de energía y sea necesario tomarla de la red, destruyendo un fonón para ello, el fenómeno será endotérmico, además si un solo fonón no basta para cubrir la brecha energética, pueden intervenir mas de un fonón, a estos procesos se les denomina *Procesos Multifonónicos*.

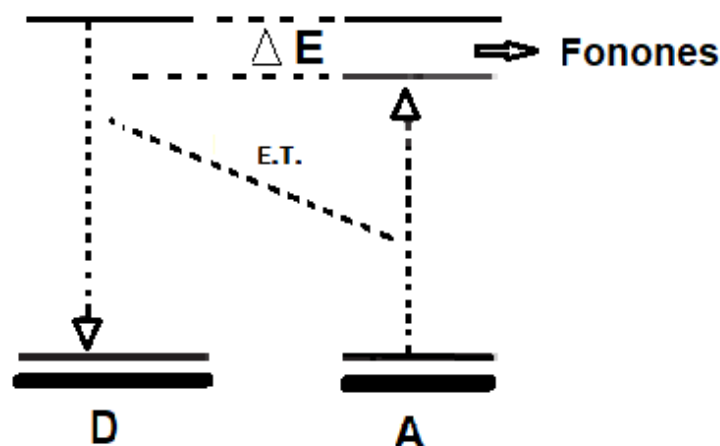


Figura 2.9: Esquema de la transferencia de energía asistida por fonones, proceso exotérmico, donde el exceso de energía es asumido por la red en forma de fonones, si $\Delta E = N\hbar\omega_0$ para $N > 1$, se dice el proceso es multifonónico.

Tomando en cuenta la interacción *Donor – Aceptor*, podemos clasificar estos procesos en dos grandes grupos: Transferencia de energía radiativa y no-radiativa, dentro de este último grupo, existen varios tipos de posibles interacciones, entre las cuales están:

i) Transferencia de energía radiativa: En este proceso el ión Dador se relaja emitiendo un fotón que es absorbido por el ión Aceptor, este proceso es también conocido como *Luminiscencia interna* y es de poco interés para aplicaciones prácticas.

ii) Transferencia de energía no-radiativa: Este proceso ocurre cuando el ión Dador pasa su

energía al ión Aceptor sin que exista emisión o absorción de fotones. El principal mecanismo que harían posible esta transferencia es la Interacción Multipolar Eléctrica [12].

En el presente trabajo nos centraremos particularmente en la transferencia de energía Upconversion (ETU), por sus siglas en inglés, ya que es el proceso dominante en el material del presente estudio.

2.4.2. Upconversion

El *Upconversion*, observado por primera vez por F. Auzel en el año 1966, es un proceso por el cual radiación electromagnética de baja energía, por ejemplo de la región del infrarrojo cercano, excita un material y este emite radiación de mayor energía, como la visible o la ultravioleta. Este fenómeno puede ocurrir vía un número de mecanismos que podemos agrupar en dos grandes categorías, que resultan en procesos de Upconversion:

- i)* Procesos en los que varios fotones actúan sobre el material *simultáneamente*.
- ii)* Procesos con interacciones *no – simultáneas* o *secuenciales*.

En la primera categoría tenemos procesos como *Generación de Segundos Armónicos* y *absorción Simultánea de Dos Fotones*. Una característica de estos procesos es la no-existencia de estados intermedios a los cuales la excitación pueda realizarse. Para que la absorción simultánea de dos o más fotones pueda ocurrir, es necesario grandes intensidades de excitación, normalmente se usan láseres pulsados de alta potencia. En la segunda categoría, los estados intermedios, son reales y para producirlos solo son necesarias bajas potencias de excitación como las producidas por láseres continuos. En la figura (2.10), podemos ver varios procesos de Upconversion por interacciones simultáneas y no-simultáneas. En el caso de ESA (Excited State Absorption), la excitación de los iones se da en la forma de la absorción de dos fotones secuenciales a partir del estado base en un único ión, Inicialmente un fotón excita al estado base y lo lleva a un primer nivel de excitación GSA, (Ground State Absorption), un segundo fotón lleva a este estado excitado a un nivel aún mayor de energía de donde decae al estado base produciéndose la emisión por Upconversion. Para una

eficiente producción de ESA es necesario un arreglo de los niveles de energía tipo Escalera, solo algunos iones lantánidos tienen esta estructura energética como el Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} y Nd^{3+} [1].

La ETU (Energy Transfer Upconversion), es similar al ESA, con la diferencia que el ESA se lleva a cabo dentro de un solo ión Lantánido, la ETU involucra dos iones vecinos llamados *Donor* y *Aceptor*, como ya se mencionó anteriormente; un ión (*donor*), es llevado a su primer nivel excitado desde su estado base mediante la absorción de un fotón con una determinada energía, esta es *transferida* a un segundo ión (*Aceptor*), inicialmente en estado base, quedando en un nivel excitado.

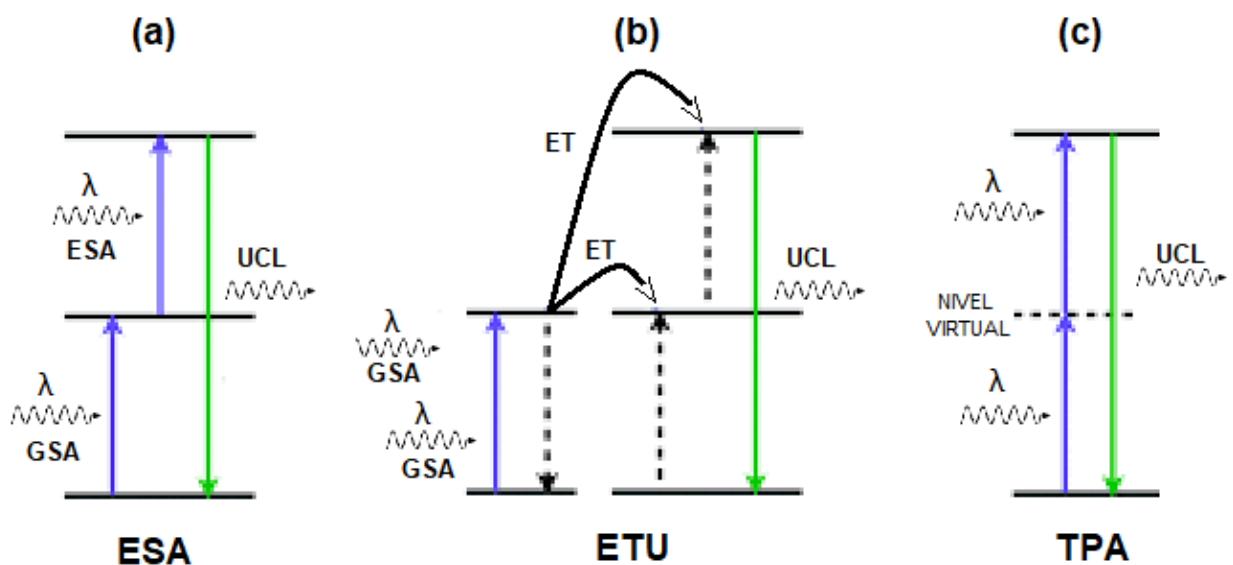


Figura 2.10: Luminiscencia Upconversion UCL, producido por procesos no-simultáneos de absorción de fotones: ESA (a) y ETU (b). Upconversion producido por absorción simultánea de dos fotones TPA (c), en línea punteada el nivel intermedio virtual. Adaptado de [13]

El *Donor*, habiendo transferido su energía, se relaja a su estado base; posteriormente, otro fotón es absorbido por el *Donor* y la energía acumulada es transferida al *Aceptor*, que ya se encuentra en un estado excitado, llevándolo a estados energéticos mayores, desde los cuales se relaja hacia el estado base, produciendo la emisión por Upconversion. Este proceso se puede dar también, con la misma secuencia, con tres y hasta cuatro fotones, en estos casos

podemos hablar de Upconversion de tres o cuatro fotones.

Otro importante proceso de transferencia de energía, es la llamada *Relajación Cruzada* CR (Cross Relaxation), figura (2.11). Es el proceso por el cual un ión en un estado excitado se relaja, a un estado intermedio, transfiriendo su energía a otro ión vecino, de la misma especie en estado base, quedando ambos en estados excitados intermedios, modificando así las probabilidades de transición del sistema.

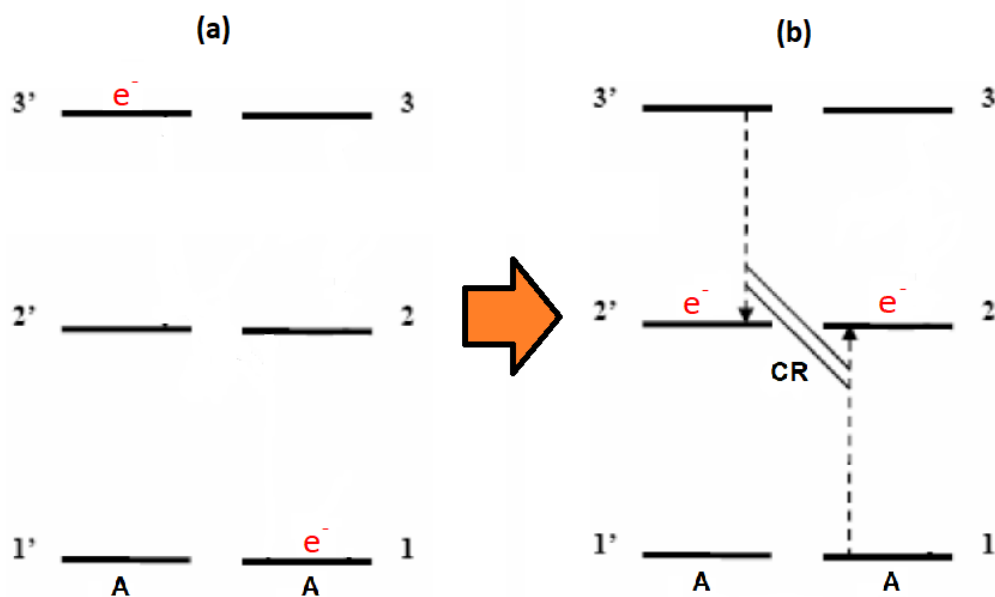


Figura 2.11: Esquema del proceso de relajación cruzada entre dos iones de la especie A, en un hipotético sistema con tres niveles de energía. Inicialmente tenemos el primer ión A en estado excitado y el segundo en nivel base (a). Producida la relajación cruzada, ambos iones terminan en estados excitados intermedios (b). No siempre los niveles 2' y 2 resultan ser el mismo nivel energético. Adaptado de [14]

Este mecanismo es considerado en la mayoría de los casos un atenuador de la luminiscencia por Upconversion y esta directamente relacionado con la concentración de los dopantes, un exceso de aceptores respecto de los donores favorece la relajación cruzada.

2.5. El $NaYF_4$

El $NaYF_4$ es una de las matrices más eficientes para producir emisiones por Upconversion en el visible al ser dopada con iones trivalentes de lantánidos, esto debido en parte a su baja energía de fonón (350 cm^{-1}) [15].

Este material puede cristalizar en dos fases: Cúbica (α) y Hexagonal (β). La fase cúbica posee grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y en general es poco eficiente para Procesos de Upconversion, la fase Hexagonal es en promedio varias veces mas eficiente para estas emisiones. El $\beta - NaYF_4$ pertenece al grupo espacial $P6$. En la figura (2.12), se muestra su celda unitaria.

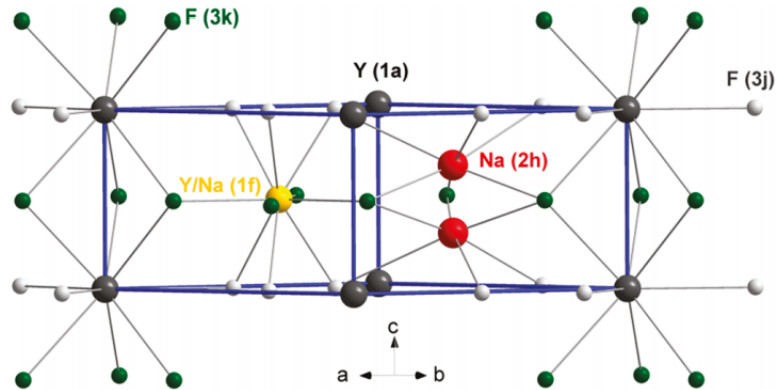


Figura 2.12: Representación de la celda unitaria del $\beta - NaYF_4$.

En la Tabla (1), podemos apreciar algunos datos referenciales del $\beta - NaYF_4$ [17]

2.6. Upconversion en el $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}$

El $NaYF_4$ dopado con iones de Er^{3+} e Yb^{3+} es un material que presenta luminiscencia por Upconversion, donde, el Yb^{3+} hace el papel de *Donor* y el Er^{3+} cumple el rol de *Aceptor*. El $NaYF_4$ es la matriz o host que los incluye en su estructura, existiendo dos fases denotadas por las letras griegas β que nos refiere a la fase hexagonal del cristal y α para la fase cubica.

Tabla 1. Datos referenciales del $\beta - NaYF_4$.

Nombre común	$NaYF_4$ hexagonal
Formula estándar	$Na_{(1,5)}Y_{(1,5)}F_{(6)}$
Parámetros de red.	$a = b = 5,91480 : c = 3,49360$ (Å)
Punto de fusión	$\sim 1000^\circ C$
Densidad	$\rho = 4,30 mg/m^3$

Como sabemos, los iones trivalentes de tierras raras tienen sus capas electrónicas externas $5s$ $5p$ llenas y funcionan como pantallas aislantes de su capa $4f$, que es la ópticamente activa, frente al campo cristalino de la matriz que los acoge, esto hace que los iones dopantes presenten una estructura de niveles de energía atómica. Además las transiciones $4f - 4f$ que normalmente estarían prohibidas por la regla de *Laporte*, son posibles en este material, debido a la baja simetría de inversión de su campo cristalino, este campo desigual permite mezclar transiciones de paridad opuesta $4f - 5d$ que son conocidas como transiciones dipolares forzadas. En este material podemos identificar el rol que cumplen cada uno de los dopantes:

EL Donor Yb^{3+} , posee una estructura de niveles de energía muy simple en su capa $4f$ ya que presenta un solo nivel excitado: $^2F_{5/2}$. La diferencia de energía entre este y su estado base $^4F_{7/2}$ es resonante con fotones de 980 nm y tiene muy buena concordancia con las transiciones entre los niveles energéticos del Er^{3+} : $^4I_{11/2}$ y $^4I_{15/2}$, $^4F_{7/2}$ y $^4I_{11/2}$, lo que facilita una eficiente transferencia de energía entre estos iones.

El Aceptor Er^{3+} , posee alta eficiencia para procesos de Upconversion debido a que tiene diferencias de energía similares entre diferentes estados energeticos, por ejemplo la diferencia de energía entre los niveles $^4I_{11/2}$ y $^4I_{15/2}$ ($\sim 10,350 \text{ cm}^{-1}$) es similar a la diferencia de energía entre los niveles $^4F_{7/2}$ y $^4I_{11/2}$, por ello estos niveles son usados en la producción de

Upconversion inducido por excitación láser de 980 nm de longitud de onda.

Por último la Matriz: $NaYF_4$, tiene fuerte influencia en el proceso de Upconversion ya que su estructura determina la distancia entre dopantes, la posición espacial relativa, número de coordinación, etc. Para un eficiente proceso de Upconversion se requiere que la matriz tenga una muy baja energía de fonón comparada con la energía involucrada en las transiciones electrónicas del ión ópticamente activo, para disminuir al máximo los llamados *Decaimientos Multifonónicos* que son los procesos de relajación no radiativa mas importantes y que compite con los decaimientos radiativos afectando su eficiencia. Las matrices a base de fluoruros tienen baja energía de fonón ($\sim 350 \text{ cm}^{-1}$) y alta estabilidad química, esto explica en parte porque esta matriz es considerada la mas eficiente para producir luminiscencia por Upconversion en el verde y en el rojo [18]. Los procesos de Upconversion y las transiciones energéticas entre solo los dopantes y entre los dopantes y la matriz que los alberga, se representan por esquemas llamados *Diagramas de Niveles de Energía*.

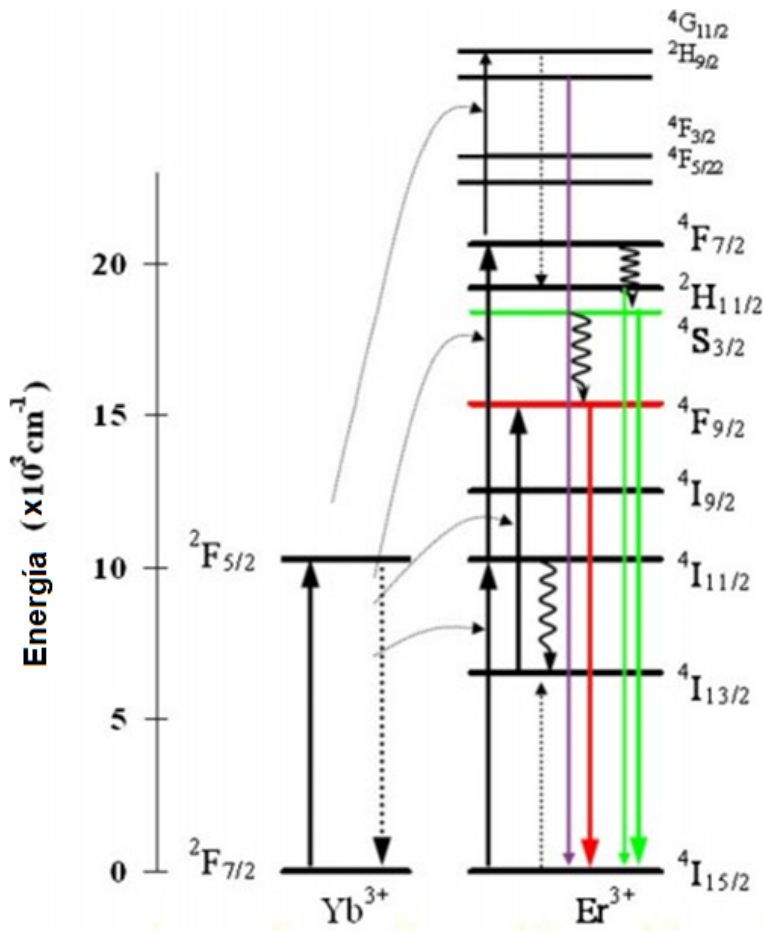


Figura 2.13: Diagrama de niveles para el Upconversion del $NaYF_4 : Er^{3+} - Yb^{3+}$, las líneas delgadas representan transferencias de energía ETU, las líneas sólidas negras, procesos de excitación, las líneas onduladas decaimiento multifonónico y las sólidas de color relajaciones radiativas. Se observa proceso de relajación cruzada CR representada por líneas punteadas entre los niveles de energía del Er^{3+} [19]

La figura (2.13) nos muestra el diagrama de niveles energía para el Upconversion del $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}$, en donde se observan los diferentes mecanismos involucrados como la transferencia de energía no radiativa, los decaimientos radiativos y multifonónicos, relajaciones cruzadas, entre otros, además los niveles de energía que participan en el proceso, en los cuales no se consideran los niveles vibracionales. Los niveles de energía se rotulan conforme a la nomenclatura $^{2S+1}L_J$, donde el L , S y el J son los totales y además cada nivel está degenerado $2J + 1$ veces.

Capítulo 3

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se hace una revisión a las técnicas usadas en el proceso de síntesis del material, así como de las diferentes técnicas experimentales usadas en su caracterización. La síntesis se llevo a cabo en el Laboratorio de Óptica Fotónica en la Facultad de Ciencias UNI, los espectros de Emisión, Excitación y *Emisión* por *Upconversion* se tomaron en el Laboratorio del Área de Física del Estado Solido en el IFUNAM, México, al igual que La difracción de rayos X y la Microscopia Electrónica.

3.1. Síntesis Solvotermal y recubrimientos con SiO_2

La técnica *Solvotermal*, es un método de síntesis de nano materiales que nos permite obtener partículas dispersas y altamente homogéneas. El termino Solvotermal (*Hidrotermal* cuando el solvente es agua), es de origen geológico, fue utilizado la primera vez por el geologo británico Roderick Murchinson (1792-1819) para describir el comportamiento del agua y su acción a temperaturas elevadas y altas presiones lo que produce cambios en la corteza terrestre, formando nuevos tipos de rocas y minerales. La técnica Solvo(Hidro)-termal, se puede definir como una reacción heterogénea en presencia de solventes acuosos bajo condiciones de alta temperatura y presión con el fin de disolver y re-cristalizar compuestos que en condiciones normales son relativamente poco solubles. Últimamente Byrappa y Yoshimura definieron Solvo(Hidro)-termal como cualquier reacción química heterogénea en presencia de un disolvente (acuoso o no-acuoso) realizada en condiciones de temperatura mayor a la *temperatura ambiente* y presiones mayores a una atmósfera, dentro de un sistema que se halla cerrado herméticamente [20].

Entre las ventajas de este método frente a otras técnicas para la síntesis de nanopartículas es la relativa facilidad con que se obtienen faces altamente cristalinas a bajas temperaturas comparado con otros métodos de obtener cristales. Se puede argumentar que la principal desventaja del método Solvo(Hidro)-termal es la necesidad de contar con recipientes especializados, donde se realizaran las reacciones, capaces de soportar las temperaturas y presiones propias del procedimiento, llamados *Autoclaves*. Otra desventaja de este método es que no es posible observar el proceso de crecimiento de los cristales. Los autoclaves son cilindros de acero inoxidable con paredes gruesas y cellos herméticos para poder realizar las reacciones en su interior a alta temperatura y presión. Para proteger la reacción del contacto con el autoclave, lo que podría acarrear corrosión debido a los disolventes, el interior es aislado con paredes de Teflón o revestimientos de titanio.

En un típico procedimiento Solvo(Hidro)-termal, se mezclan los precursores, llamados

a formar parte del cristal, los disolventes, los surfactantes con los grupos funcionales en el autoclave y el conjunto es calentado a una determinada temperatura. Los surfactantes mas usados son Polyethyleminina (PEI) [21], ácido ethyl-enediaminetetraacetil(EDTA) [22], Cetyltrimethylamonibromuro(CTAB) entre otros, estos poseen la habilidad para formar complejos con los iones, con el objetivo de regular las reacciones de concentración y son esenciales para el control de la fase cristalina, tamaño y morfología[23].

Por otro lado la *Silanización* es una técnica muy usada para modificar la superficie de nanoparticulas ya que la Sílice es muy biocompatible, ello permite su aplicación en bio-marcadores, Drug Delivery y Drug Targeting. Existen dos caminos para lograr capas de SiO_2 que dependen de la polaridad de la superficie a modificar. Uno de ellos es el Método de *Stöber*, utilizado para recubrimientos en nanoparticulas hidrofílicas. Otra ruta es la Micro Emulsión inversa (agua en aceite), utilizado, cuando las partículas son hidrofóbicas. Ambos métodos se consideran derivados del método *Sol – Gel*. Un proceso estándar de este método *Sol – Gel* involucra precursores inorgánicos (Tetraethyl orthosilicato TEOS, sales metálicas, alcoxidos, etc.) que al reaccionar con agua se someten a hidrólisis y condensación, ello nos resulta en la formación de las redes 3D de óxidos. El método de *Stöber*, inventado en 1960 es uno de los mas representativos ejemplos del método *Sol – Gel* para la síntesis de esferas de Silicio de tamaño uniforme [24].

3.2. Técnicas Espectroscópicas

3.2.1. Espectroscopia de Absorción por Reflectancia Difusa

Cuando iluminamos con radiación electromagnética una muestra, la reflexión de esta radiación incidente, puede ser: especular o difusa. Generalmente las medidas de reflectancia contienen ambos tipos de reflexión, la especular (superficial), brinda poca información sobre la composición de la muestra. La reflexión difusa, figura (3.1), corresponde a aquella que es absorbida temporalmente por la muestra antes de ser reemitida en todas direcciones como consecuencia de mecanismos de absorción y dispersión, proporciona información cuantitativa del material [25].

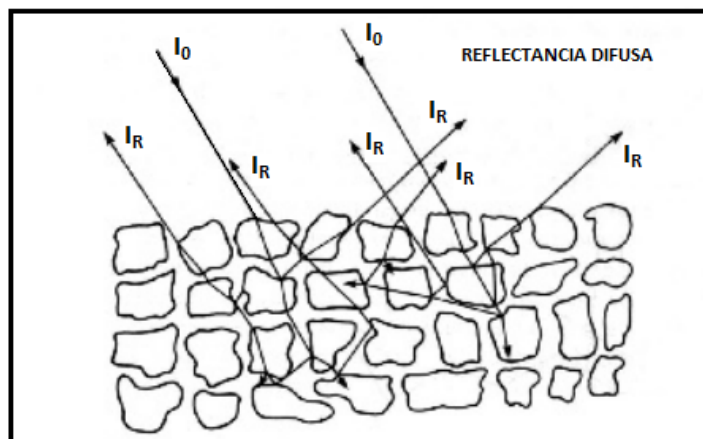


Figura 3.1: Representación de la reflectancia difusa, I_0 es la intensidad de un rayo incidente, I_R es la intensidad reflejada. Adaptado de [26].

Entre las condiciones que se deben dar para hablar de reflectancia difusa están que la muestra sea poco absorbente para la longitud de onda incidente y que el camino recorrido por el haz dentro del material sea mucho mayor que esta longitud de onda. Para los procesos de reflectancia difusa no existe una teoría rigurosa que la describa pero si aproximaciones.

De la interacción entre luz y materia, se cumple que $I_0 = I_A + I_T + I_R$, donde I_0 es la intensidad del haz incidente, I_A es la intensidad absorbida del haz, I_T , es la intensidad

del haz transmitida e I_R , es la intensidad reflejada de dicho haz. Para materiales opacos $I_T \rightarrow 0$, entonces

$$I_0 = I_A + I_R, \quad (3.1)$$

si definimos $r = \log(I_0/I_R)$, se tiene $I_0/I_R = 10^r$, ó lo que es lo mismo, $I_R/I_0 = 10^{-r}$, reemplazando en ecuación (3.1)

$$I_0 = I_A + I_0 * 10^{-r}, \quad (3.2)$$

dividiendo todo entre I_0 y trasponiendo términos:

$$A = 1 - 10^{-r}, \quad (3.3)$$

donde $A = I_A/I_0$, es la absorbancia; para muestras muy poco absorbentes r es muy pequeño, luego podemos aproximar $10^{-r} \approx 1 - r$, entonces

$$A \approx 1 - (1 - r) = r = \log\left(\frac{1}{R}\right), \quad (3.4)$$

donde $R = I_R/I_0$, es la reflectancia. Esta aproximación que relaciona reflectancia y absorbancia es de uso muy difundido.

3.2.2. Fluorimetria: Espectros de Emisión y Excitación

Las técnicas espectroscópicas de emisión y excitación aprovechan el hecho que después de llevar una muestra de material a un nivel excitado, la transición al estado fundamental o hacia otro estado intermedio da como resultado la emisión de luz. Normalmente la espectroscopia de Emisión y Excitación se realiza en una configuración que contiene una fuente de excitación de banda ancha (como una lampara) un elemento dispersor para esta fuente, un porta muestra, un elemento dispersante para las emisiones producidas por la muestra y un

sensor para medir intensidades de las radiaciones producidas. Para obtener un espectro de Emisión variamos la longitud de onda del detector, manteniendo la fuente excitadora en una longitud de onda fija, en el caso del espectro de excitación se observa en una determinada longitud de onda, mientras que la fuente excitadora varia en un determinado rango, figura (3.2). El instrumento utilizado en la medición de estos espectros se llama Fluorímetro.

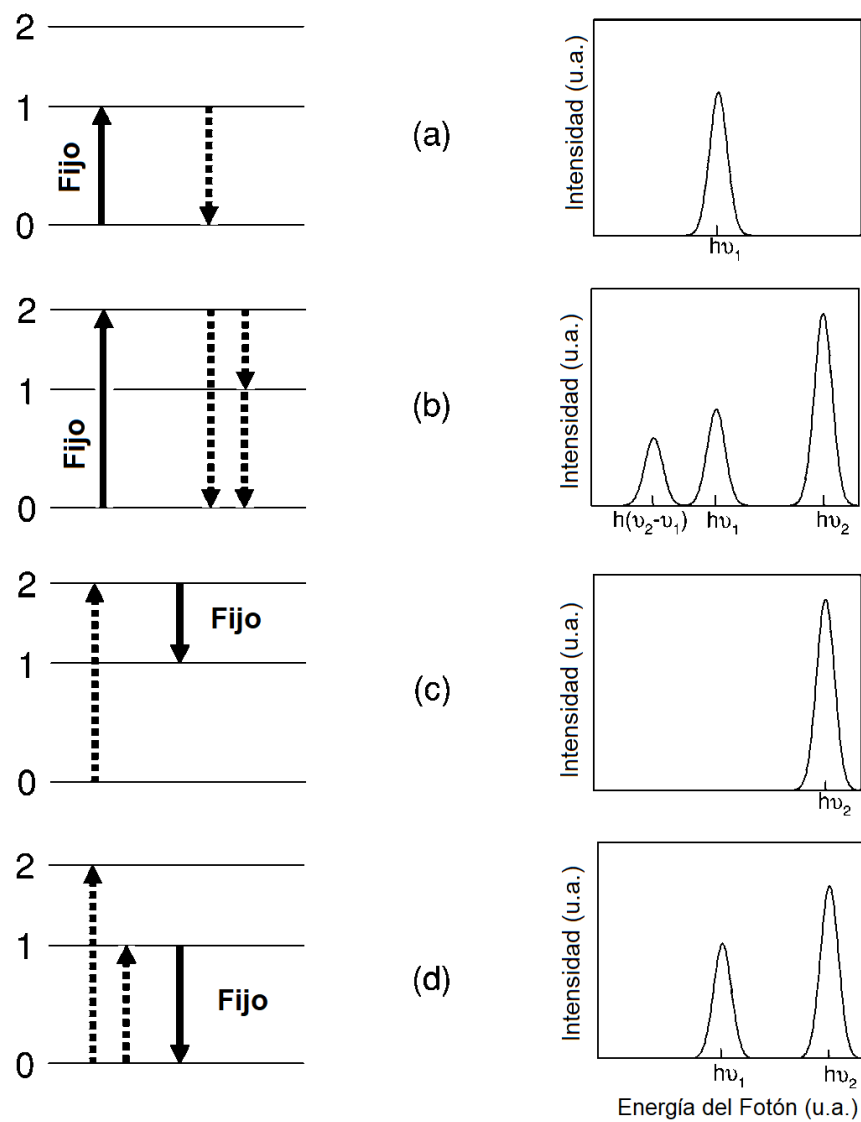


Figura 3.2: Espectros de emisión (a), (b) y excitación (c), (d) para un hipotético sistema con tres Niveles de energía. $h\nu_1$, $h\nu_2$ son las energías del primer y segundo nivel excitado. En la columna de la derecha se muestran los espectros resultantes [6].

3.2.3. Espectro de Emisión por Upconversion

El Upconversion es un fenómeno descubierto por Auzel a mediados de los años sesenta, es un proceso óptico no lineal de corrimiento anti-Stokes, donde radiación de longitud de onda larga, usualmente Infrarrojo cercano (NIR), es convertido en radiación de longitudes de onda más corta como el ultravioleta (UV) o el visible, ello puede tener lugar en materiales orgánicos e inorgánicos a través de una serie de procesos diferentes. Los principales mecanismos responsables de la producción de luminiscencia por Upconversion en el $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}$ son: Absorción de estados excitados ESA por sus siglas en Ingles, Transferencia de energía por Upconversion ETU y Relajación cruzada CR. Aunque la conversión ascendente de fotones se estudió por primera vez en cristales bulk y fibras ópticas, se conoció mejor con el desarrollo de nanomateriales debido a las muchas aplicaciones de las nanoestructuras con propiedades de conversión ascendente. Dichas características ópticas únicas, provienen del gran corrimiento anti-Stokes que presentan.

3.3. Microscopía Electrónica

3.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido SEM

En microscopía electrónica los electrones se generan por efecto termo-iónico en un filamento (Cátodo) y se monocromatizan acelerándolos con un potencial en una cámara sometida un vacío de aproximadamente 10^{-7} Torr. Para un voltaje de 100 Kv se asocia una longitud de onda de 0.037 \AA . Estos rayos de electrones al chocar con la materia producen una serie de interacciones figura (3.3)

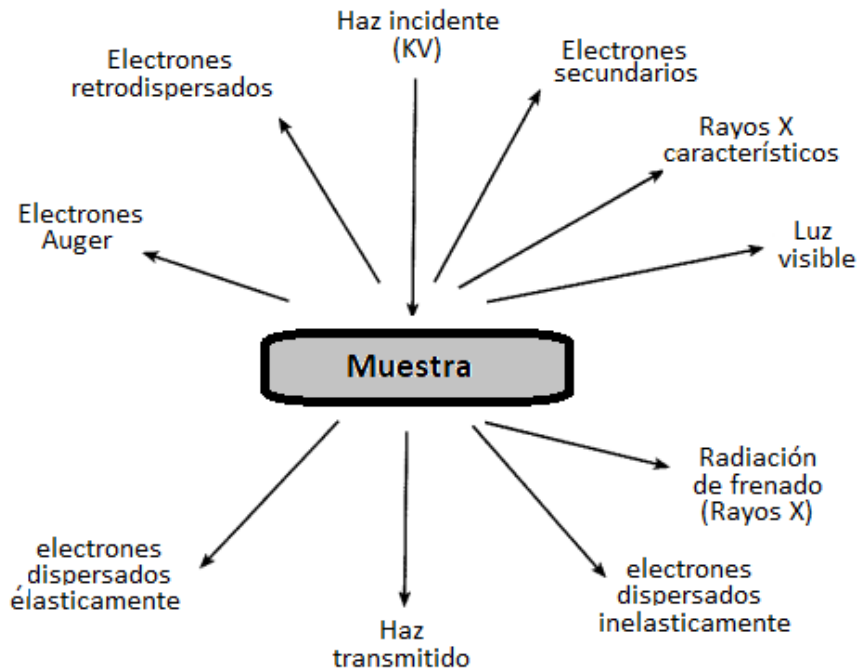


Figura 3.3: Respuesta de un material al ser estimulado con un haz de electrones. Los microscopios de barrido utilizan los electrones secundarios emitidos por el material para formar imágenes.

En un Microscopio Electrónico de Barrido SEM, se tienen bobinas electromagnéticas que hacen las veces de lentes magnéticas, con las cuales, el haz inicial de electrones es adelgazado, hasta un diámetro aproximado de 10 nm, este haz casi puntual, es desplazado por la superficie de el material de muestra, haciendo un barrido. La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Son electrones de baja energía (menos de 50 eV) por lo que deben estar muy cerca a la superficie, para poder escapar [27], además pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial y permiten obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Estas particularidades otorgan a esta señal la posibilidad de aportar información del relieve de la muestra.

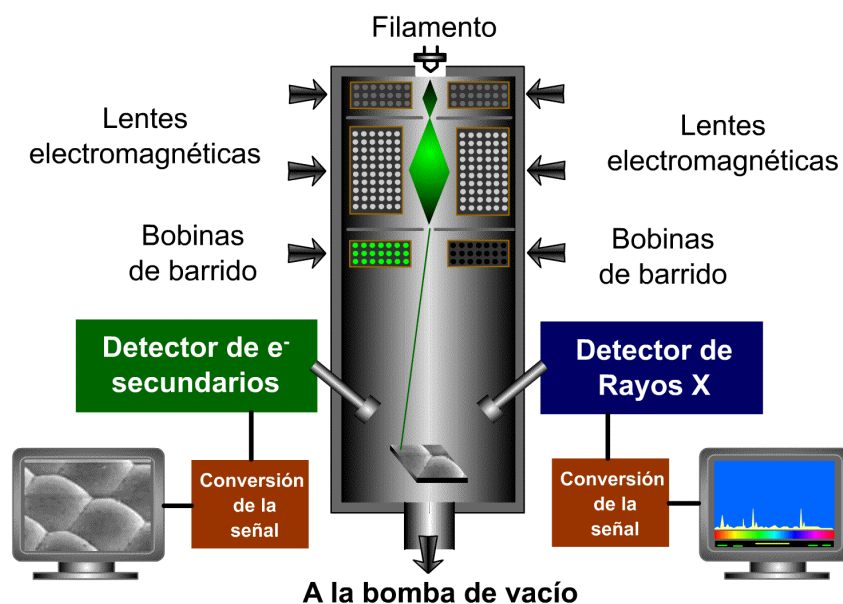


Figura 3.4: Partes de un Microscopio Electrónico de Barrido SEM, . Se aprecia el detector de Rayos X que serán utilizados en análisis EDS [28].

En la figura (3.4), se aprecia un esquema de las componentes principales de un SEM, el detector de electrones secundarios es el encargado de enviar las señales para ser convertidas en imágenes. Se denomina electrones secundarios a aquellos *electrones interiores* de un átomo que escapan de él por la ionización producida por interacción con otro tipo de radiación incidente.

3.3.2. Espectroscopía de Energía Dispersiva EDS

Cuando se incorpora un detector de estado sólido de Si(Li) al microscopio electrónico de barrido se abre la posibilidad de realizar análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra por medio de la Espectroscopía de Energía Dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). De esta manera puede obtenerse aparte de la información topográfica información de la composición de la muestra. La señal que se estudia es la correspondiente al espectro de emisión de rayos X.

Los rayos X son generados por bombardeo electrónico cuando interactúan los electrones

del haz incidente con los electrones interiores de un átomo figura (3.5), las radiaciones resultantes pueden ser utilizados para identificar elementos químicos porque son característicos de los átomos que conforman la muestra.

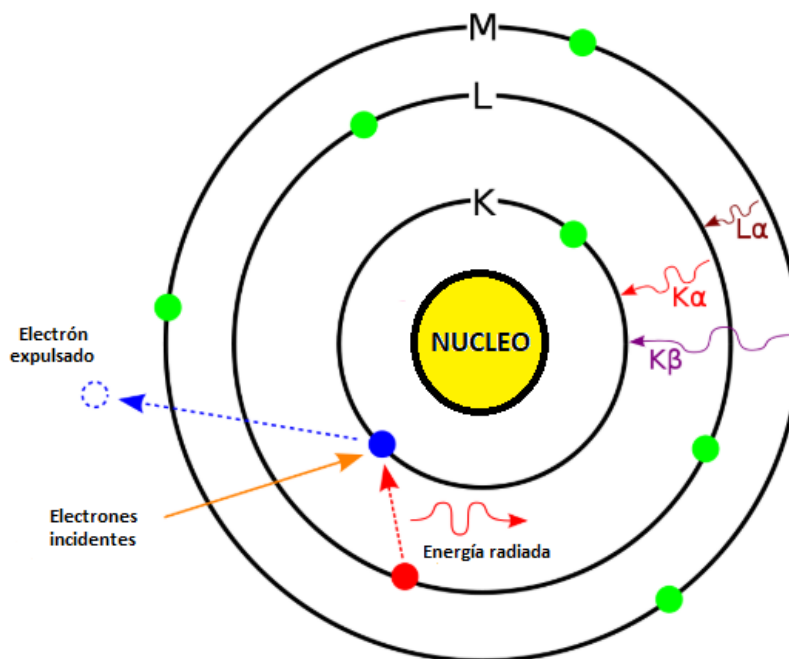


Figura 3.5: Proceso de expulsión de electrones internos en un átomo y la generación de radiación de energía. Adaptado de [29].

3.4. Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es una herramienta usada en la identificación de las estructuras atómicas y moleculares de un cristal, se hace incidir un haz de Rayos X sobre los átomos del cristal, estos son dispersados y se presentan interferencias que pueden ser destructivas y constructivas debido a que la distancia entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación incidente. Midiendo los ángulos y las intensidades de estos haces podemos reproducir una figura tridimensional de la densidad de electrones en un cristal. De esta densidad de electrones se puede determinar las posiciones medias de los átomos.

La difracción de Rayos X fue estudiada por W. L. Bragg quien estableció que para un haz

monocromático de Rayos X , con longitud de onda λ , solo se observará picos de difracción para ciertos valores de el ángulo de incidencia θ , determinados por la distancia d entre los planos del cristal figura (3.6)

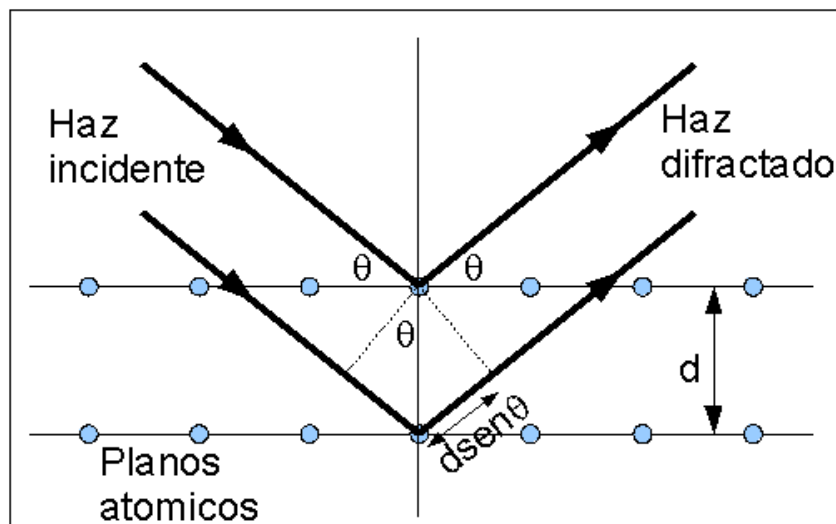


Figura 3.6: Condición de Bragg. Para tener interferencia constructiva, la diferencia de camino entre los haces difractados sea igual a un número entero de veces la longitud de onda del haz [30].

de acuerdo a la relación :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.5)$$

Existen varias configuraciones ópticas para la formación de los difractogramas dependiendo del tipo de muestra. En la actualidad la óptica Bragg-Brentano es una de las más usadas en los equipos para difracción de Rayos X , figura (3.7).

Además podemos obtener una aproximación al tamaño promedio de los cristallitos de la muestra utilizando la fórmula de Scherrer, aplicable a nanopartículas, para tamaño de granos menores 100 nm. La ecuación de Scherrer es expresada:

$$D = \frac{(K\lambda)}{B \cos(\theta)}, \quad (3.6)$$

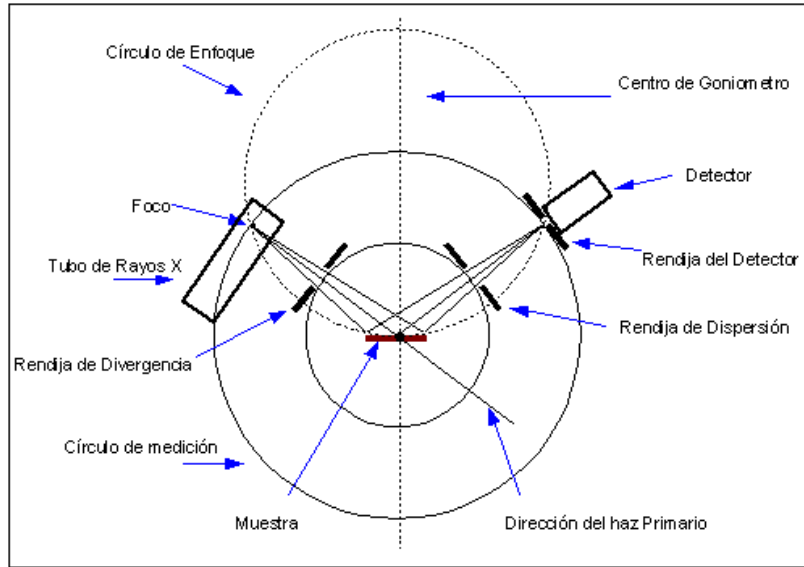


Figura 3.7: Esquema de un difractómetro con geometría Bragg-Brentano [30].

donde D es el tamaño promedio del dominio cristalino, que puede ser menor o igual al tamaño de grano; K es una constante llamada *factor de forma*, es adimensional y su valor es muy cercano a la unidad, típicamente se usa 0.89, λ es la longitud de onda de los rayos X, B es el ancho, tomado a la mitad, del pico mas intenso del difractograma y θ es el ángulo al cual se ubica dicho pico expresado en radianes. Es importante aclarar que la fórmula de Scherrer nos proporciona un límite inferior para el tamaño de las partículas[1].

Capítulo 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos y los métodos específicos e instrumentos a través de los cuales se llegaron a esos resultados. Se detalla el proceso de síntesis del material usando el método Solvotermal, el arreglo experimental para obtener el espectro de emisión por Upconversion de la muestra así como detalles de la caracterización del material y los instrumentos utilizados para ese fin.

4.1. Síntesis del $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}@ microsferas SiO_2$

Para la síntesis de las partículas de: $NaYF_4$ co-dopadas con iones de $Er^{3+} - Yb^3$ se utilizó una adaptación del método solvo-termal y la referencia [31]. Para ello se mando confeccionar un autoclave de acero inoxidable y una capsula de teflón para su interior, ademas las tierras raras utilizadas en el procedimiento estaban en forma de tri-cloruros con una pureza de 99.99 % adquiridos de la empresa SIGMA ALDRICH.

Primero se tomó 0.212 gr (3,6 mmoles) de $NaCl$, 0.441 gr (1.44 mmoles) de $YCl_3 \cdot 6H_2O$, 0.015 gr (0.036 mmoles) de $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ y 0.125 gr (0.324 mmol) de $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ y se disolvieron en una solución de 27 ml. de Etilenglicol que contenía 0.45 gr. de Polietilenimina Ramificada. La mezcla se puso en el agitador magnético por espacio de 60 minutos. Luego a una solución de 17 ml. de Etilenglicol que contiene 18,637 gr (7,2 mmol) de NH_4F se le añadió la mezcla inicial y se llevo al agitador por otros 30 minutos .La solución resultante se colocó en la capsula de teflón figura (4.1) se tapó e inserto en el autoclave figura (4.2).



Figura 4.1: Capsula de Teflón Virgen de 80 ml de capacidad.

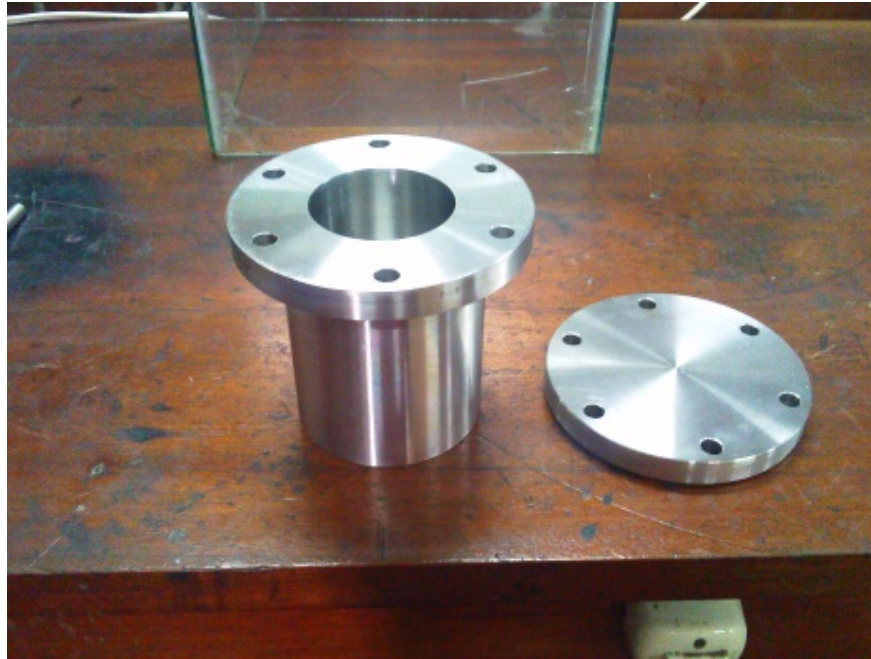


Figura 4.2: Autoclave de Acero Inoxidable.

Se selló la tapa del Autoclave con sus respectivos pernos y se llevó al horno eléctrico a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una rampa de 5 grados por minuto y se mantuvo así por espacio de 8 Horas, figura (4.3) .



Figura 4.3: Horno eléctrico con resistencia de Nícróm, temperatura máxima $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

Pasado este lapso se apago el horno, se dejó enfriar el autoclave dentro de manera natural y 24 horas después, estando el autoclave frío se procedió a destapar. El producto obtenido, figura (4.4). Se colocó en dos tubos de centrifugado a 2 ml de solución cada uno se le agregó una mezcla de Ethanol y Agua Destilada en proporción de 1 a 1 hasta completar 8 ml por tubo y se centrifugó a 6000 rpm por espacio de 20 minutos. Al precipitado formado se le retiró el exceso de líquido y se repitió el proceso anterior hasta acabar con toda la solución obtenida. Posteriormente se lavó el concentrado obtenido agregando 2 ml de Ethanol y 2 ml de agua destilada, agitando manualmente, las partículas se recuperaron por centrifugado, retirando luego exceso de líquido. Este proceso se repitió por 4 veces.



Figura 4.4: Material obtenido del autoclave luego de la síntesis.

El precipitado resultante se colocó en crisol de 25 ml. y se secó en horno pequeño a 65 °C por 4 horas, figura (4.5).



Figura 4.5: Material sintetizado en proceso de secado a 65°C .

El material obtenido, en el mismo crisol, se sometió a un tratamiento térmico en el horno a 500°C con una rampa de calentamiento de 5°C por minuto, a esta temperatura se mantuvo por espacio de 5 horas, luego se apago el horno y se dejó enfriar de manera natural por 24 horas.

En la figura (4.6), podemos ver un diagrama con la secuencia de los distintos procesos para realizar la síntesis del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ recubierto con microesferas de SiO_2 .

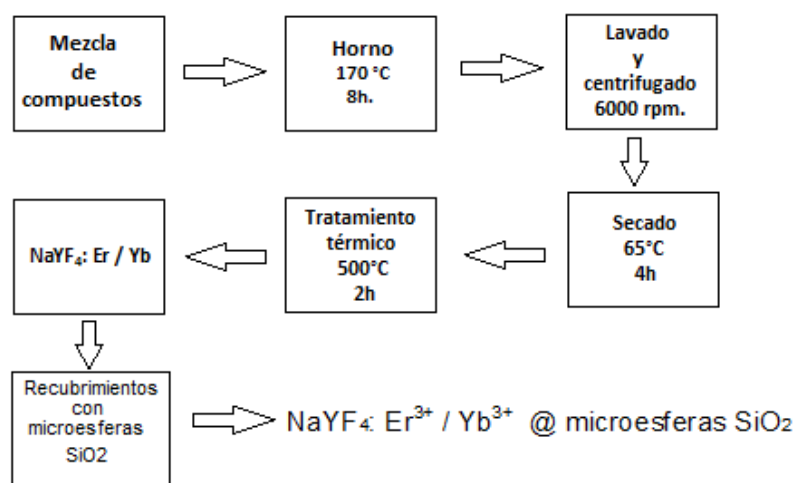


Figura 4.6: Esquema de la secuencia de síntesis del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}@$ microesferas SiO_2

Del proceso de síntesis y posterior tratamiento térmico se obtuvo un polvo cristalino figura (4.7).



Figura 4.7: Material sintetizado con tratamiento térmico a 500 °C por espacio de 5 horas.

El cual al ser iluminado con un láser infrarrojo de 980 nm se observó una emisión de color verde figura (4.8).



Figura 4.8: Emisión en el verde del material excitado con láser de 980 nm y 400 mW de potencia.

Para el recubrimiento con microesferas de SiO_2 , se siguió una modificación de la referencia [32]. Se disolvió 28 mg de partículas de $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}$ en una solución de 35 ml de

ethanol y 7 ml de agua destilada. la mezcla se llevó al sonicador por espacio de 20 minutos. Terminado este proceso la solución se colocó en el agitador magnético, se le adicionó 7 ml de amoniaco al 28 %, 35 μ l de TEOS (Tetraethyl orthosilicato) y se agitó por espacio de 4 horas. El material resultante se separó de la solución por centrifugación y se secó al vacío por 2 horas, quedando listo para su caracterización. En la figura (4.9) se aprecia el material obtenido siendo excitado con un láser de 980 nm de longitud de onda.

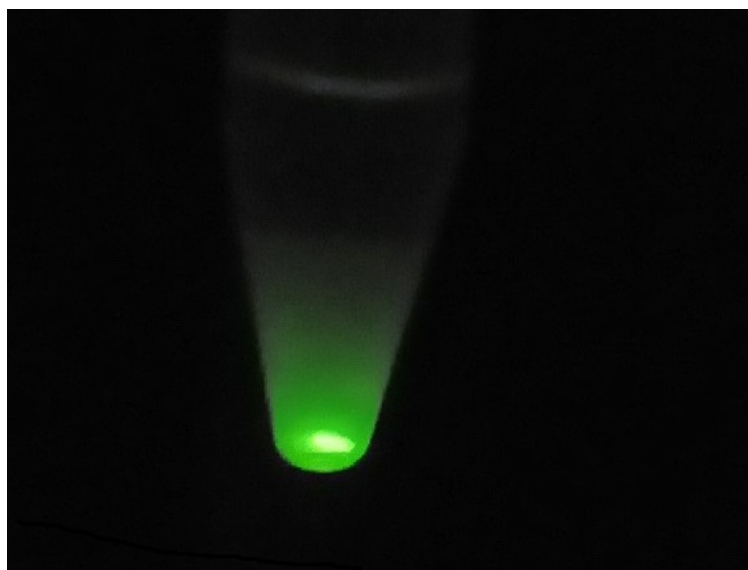


Figura 4.9: Muestra disuelta en agua destilada contenida en tubo plástico e iluminada con láser 980 nm.

4.2. Caracterización óptica: Espectroscopía

4.2.1. Espectro de Absorción

Para obtener el espectro absorción de la muestra a través de la reflectancia se utilizó un espectrofotómetro comercial marca VARIAN CARY modelo 5000 UV-Visible-NIR figura (4.10), con rango espectral entre 175 y 3300 nm equipado con esfera integradora para reflectancia difusa figura (4.11).



Figura 4.10: Espectrofotómetro VARIAN modelo CARY 5000 con rango espectral entre 175 y 3300 nm .



Figura 4.11: Espectrofotómetro VARIAN modelo CARY 500 con accesorio esfera integradora DRA 2500 para medidas de reflectancia difusa acoplado al instrumento.

En la figura (4.12), podemos observar el espectro de absorción del $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}@microesferas SiO_2$, donde se han identificado máximos correspondientes a los niveles energéticos electrónicos del ión Er^{3+} en el rango UV-Visible.

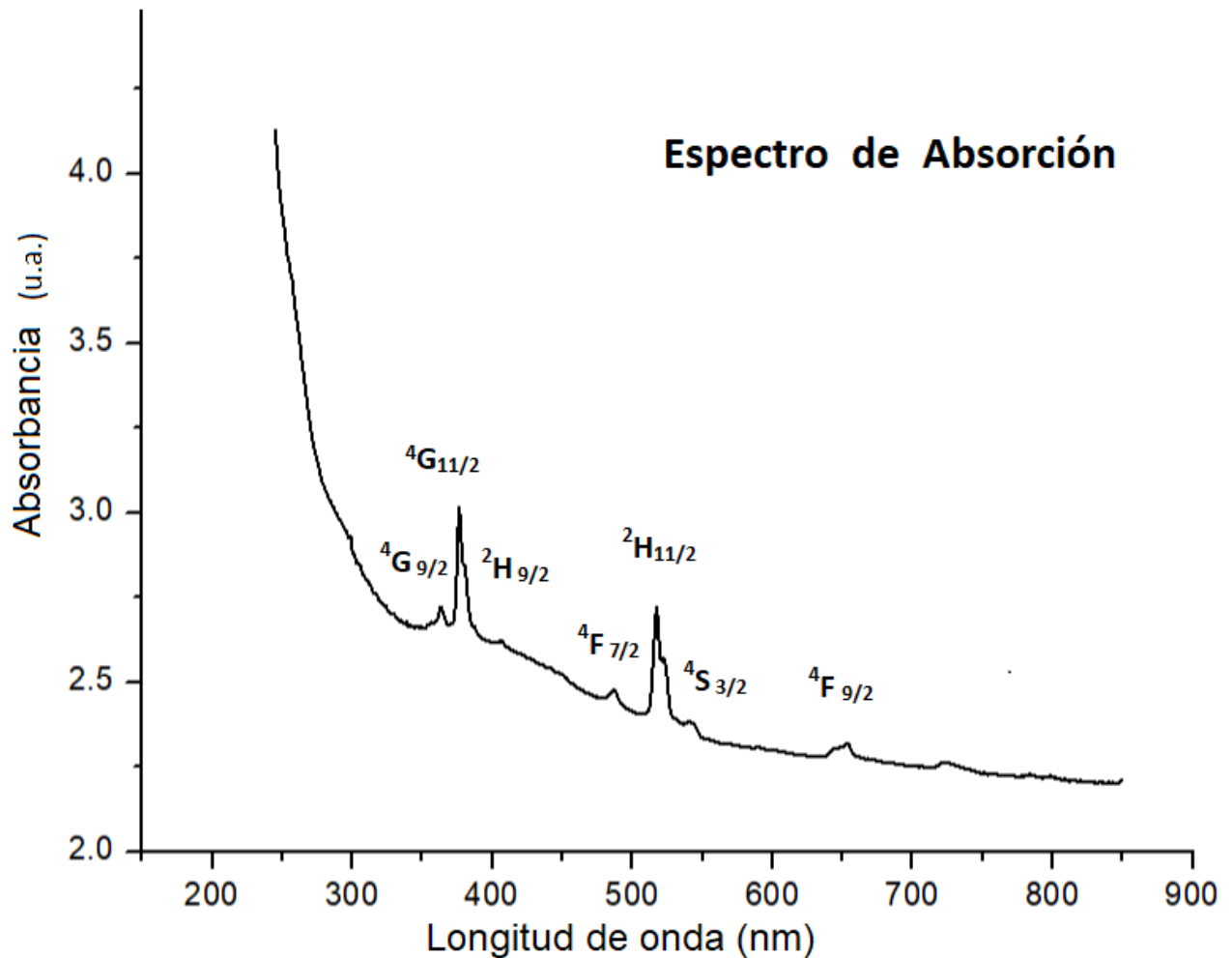


Figura 4.12: Espectro de absorción del material, obtenido por reflectancia difusa en espectrofotómetro CARY 5000 al cual se le montó una esfera integradora.

En la figura (4.13) se aprecia en detalle los máximos de absorción obtenidas para longitudes de onda entre 300 y 420 nm, el primero centrado en 365 nm corresponde a la transición del nivel $^4I_{15/2}$ al nivel $^4G_{9/2}$, el segundo, centrado en 378 nm corresponde a la transición del nivel $^4I_{15/2}$ al nivel $^4G_{11/2}$, siendo este el más intenso y el tercero centrado en 407 nm que correspondería a la transición del nivel $^4I_{15/2}$ al nivel $^2H_{9/2}$.

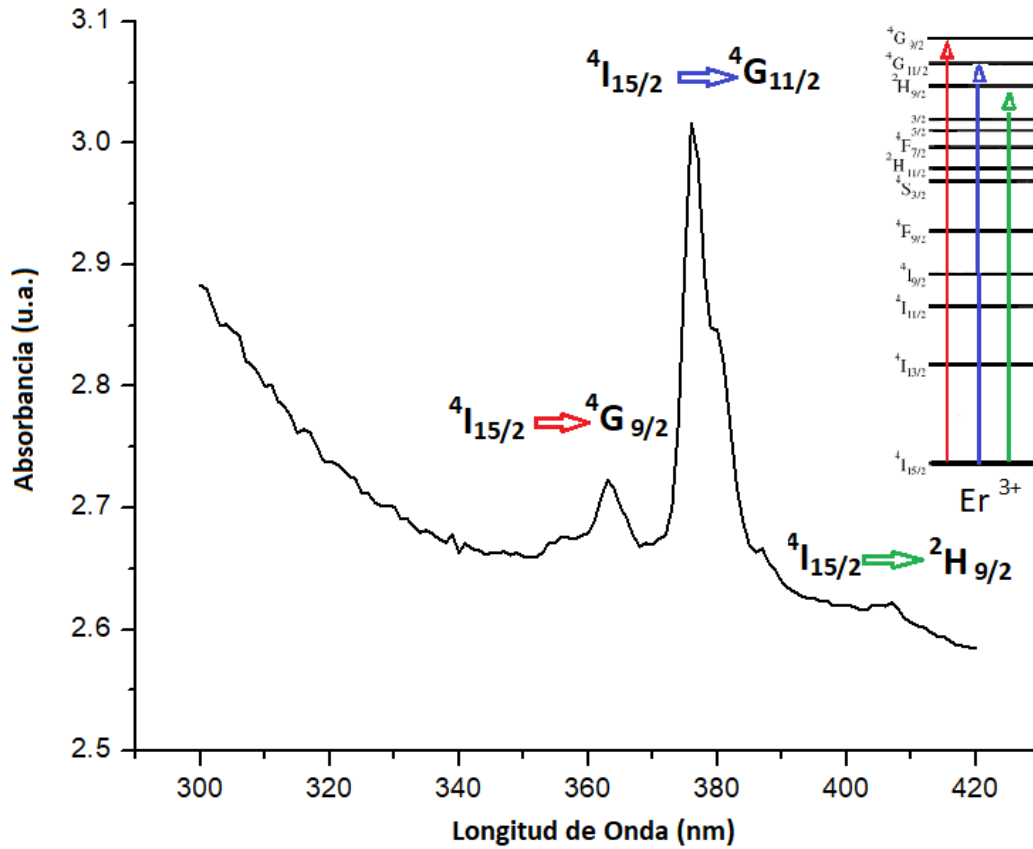


Figura 4.13: Detalle de las bandas de absorción de la muestra entre 300 y 420 nm. Los máximos están caracterizados por la transición a que corresponden. Inserto diagrama de niveles del Er^{3+} , las flechas indican las absorciones.

En la figura (4.14) se aprecia en detalle los máximos de absorción obtenidas para longitudes de onda entre 450 y 560 nm, el primero centrado en 487 nm corresponde a la transición del nivel $^4I_{15/2}$ al nivel $^4F_{7/2}$, el segundo, centrado en 517 nm corresponde a la transición del nivel $^4I_{15/2}$ al nivel energético $^2H_{11/2}$, siendo este el de mayor intensidad y el tercero centrado en 540 nm que correspondería a la transición del nivel $^4I_{15/2}$ al nivel $^4S_{3/2}$.

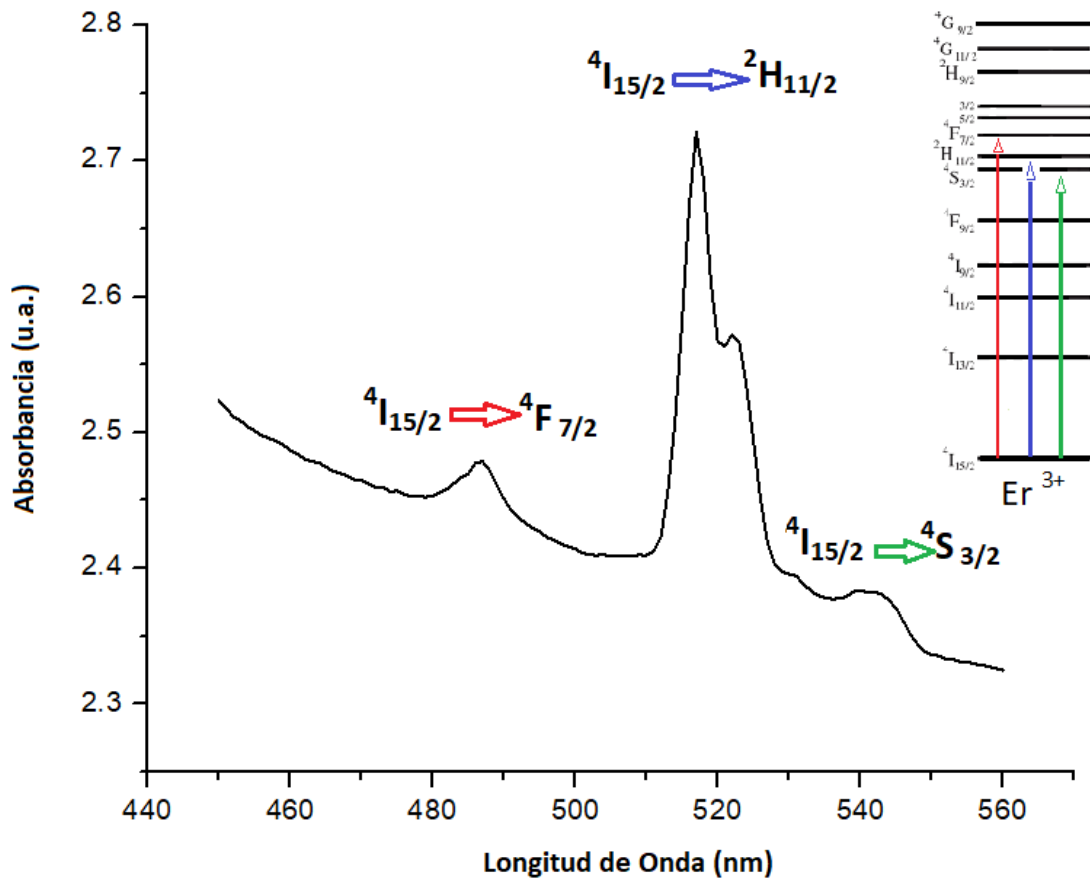


Figura 4.14: Detalle de las bandas de absorción en la muestra entre 440 y 560 nm. Los máximos están caracterizados por la transición a que corresponden. Inserto Diagrama de Niveles del Er^{3+} , las flechas indican las absorciones, el color es solo referencial.

En la figura (4.15) se aprecia en detalle los máximos de absorción obtenidas para longitudes de onda entre 600 y 700 nm, donde se aprecia un único nivel energético correspondiente a la transición del nivel $^4I_{15/2}$ al nivel $^4F_{9/2}$, cuyo máximo está en los 654 nm.

Se observa que las transiciones se corresponden con los niveles electrónicos del ión Er^{3+} , desde su estado base $^4I_{15/2}$. En la tabla (2), se presentan las longitudes de onda de los máximos locales y las transiciones.

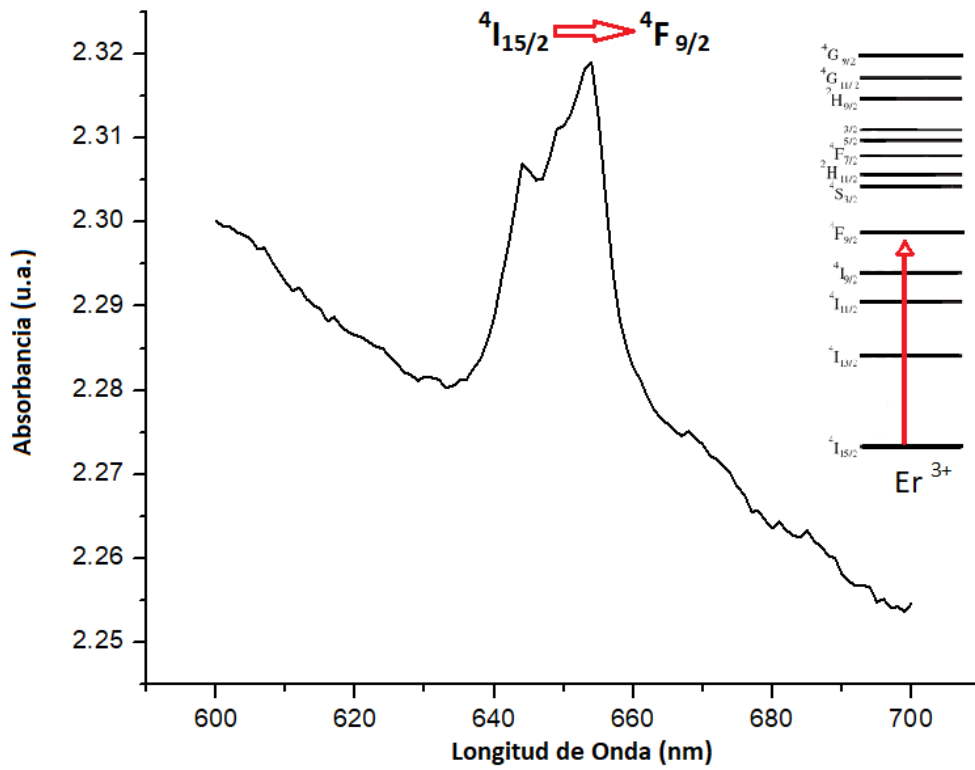


Figura 4.15: Detalle de las bandas de absorción de la muestra entre 600 y 700 nm. Los máximos están caracterizados por la transición a que corresponden. Inserto Diagrama de Niveles del Er^{3+} , las flechas en color indican absorciones.

Tabla 2. Longitud de onda y transiciones correspondientes a la capa $4f$ del Er^{3+} .

Longitud de Onda (nm)	Transiciones
365	${}^4I_{15/2} \Rightarrow {}^4G_{9/2}$
378	${}^4I_{15/2} \Rightarrow {}^4G_{11/2}$
407	${}^4I_{15/2} \Rightarrow {}^2H_{9/2}$
487	${}^4I_{15/2} \Rightarrow {}^4F_{7/2}$
517	${}^4I_{15/2} \Rightarrow {}^2H_{11/2}$
540	${}^4I_{15/2} \Rightarrow {}^4S_{3/2}$
654	${}^4I_{15/2} \Rightarrow {}^4F_{9/2}$

4.2.2. Espectro de Emisión por Upconversion

Los espectros de emisión por Upconversion se realizaron en los laboratorios de Física del Estado Solido del IFUNAN, México, bajo la dirección del profesor Dr. Enrique Camarillo. Para realizar el experimento se utilizó un láser de diodo de 980 nm de longitud de onda y 0.5 W de potencia como fuente excitadora además un monocromador marca ACTON RESEARCH CORPORATION, modelo SPECTRAPRO-2500i, 500 mm de longitud focal, imagen CZerny-turner y rango óptico de 185 a 3400 nm. y un Look-in amplificador E.G. y G. PRINCENTON APPLIED RESEARCH, modelo 5210 sincronizado con un Chopper de control electrónico. La disposición de los equipos se muestran en el esquema de la figura (4.16).

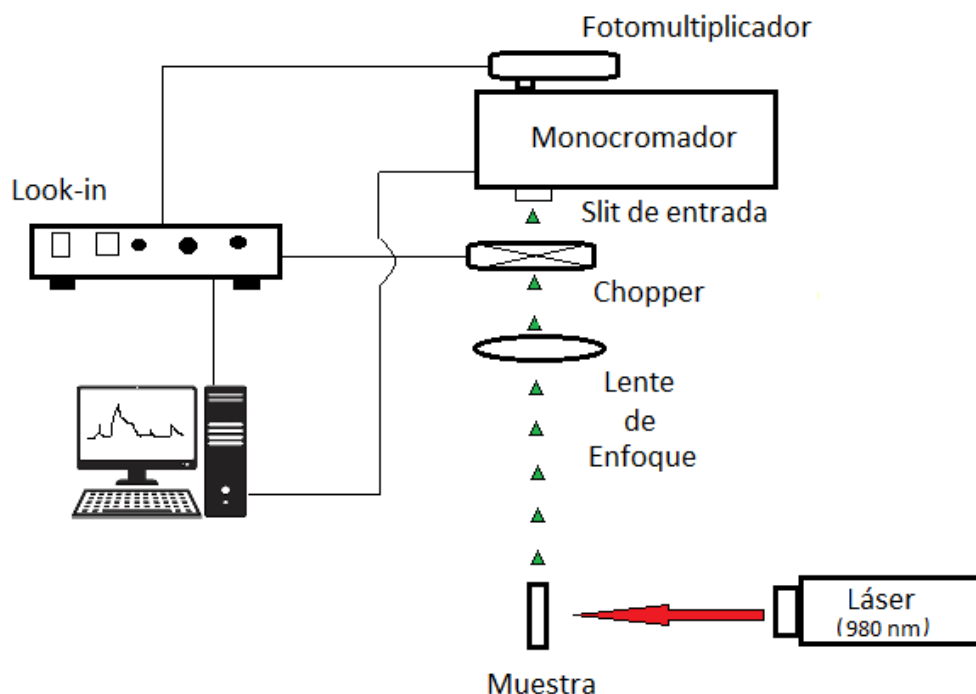


Figura 4.16: Esquema del arreglo experimental para la medición de las emisiones por Upconversion del material.

En la figura (4.17) se aprecia el Chopper Controller y el Look-in utilizados en la realización de este experimento.

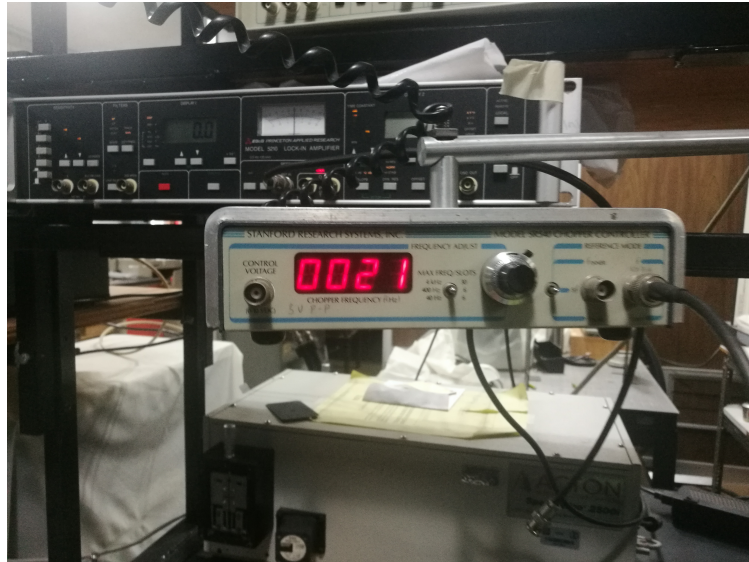


Figura 4.17: Imagen del Chopper Controller (adelante) y Look-in (atrás).

Para manipular la muestra de forma precisa se colocó sobre un Posicionador XYZ. Figura (4.18) milimétrico que también podía regular el ángulo de incidencia.

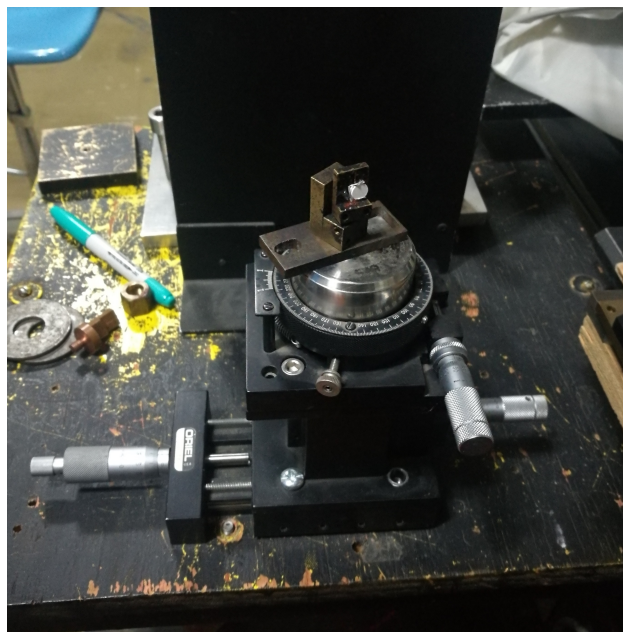


Figura 4.18: Posicionador XYZ, se observa la muestra en forma de pastilla.

La muestra colocada en el posicionador es excitada con el láser 980 nm, la señal emitida es focalizada en el slit de entrada del monocromador por una lente convergente regulable, la señal es modulada por un Chopper antes de ingresar al monocromador cuya función es separar la señal entrante en sus diferentes longitudes de onda y registrar sus intensidades figura (4.19). La señal de salida del monocromador ingresa a un fotomultiplicador, de allí es enviada al Look-in, donde es procesada y enviada para ser mostrados en la computadora. Cabe señalar que el monocromador, look-in están controladas por software Lab-View.

Una foto del arreglo experimental general se observa en la figura (4.20), donde podemos ver el láser de 980 nm, la muestra, el lente de enfoque el Chopper y los procesadores de señal.

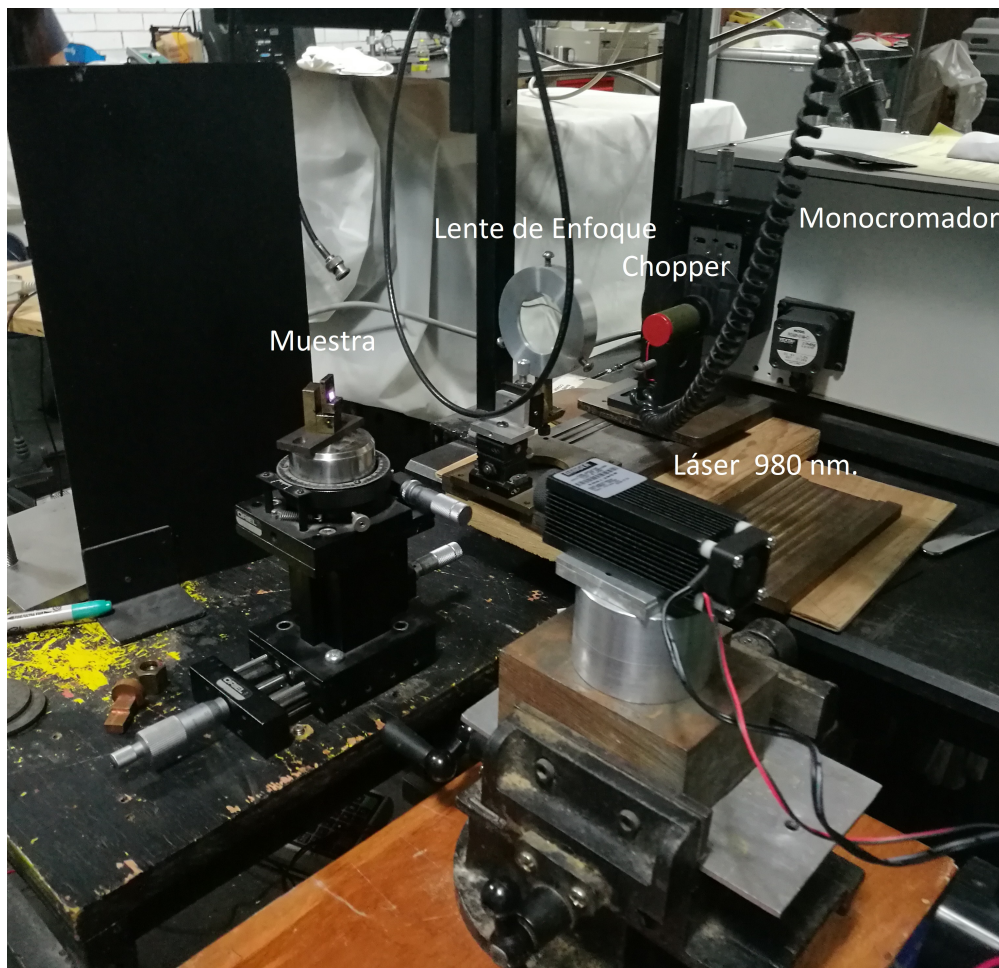


Figura 4.19: Óptica del arreglo experimental. En primer plano láser 980 nm.

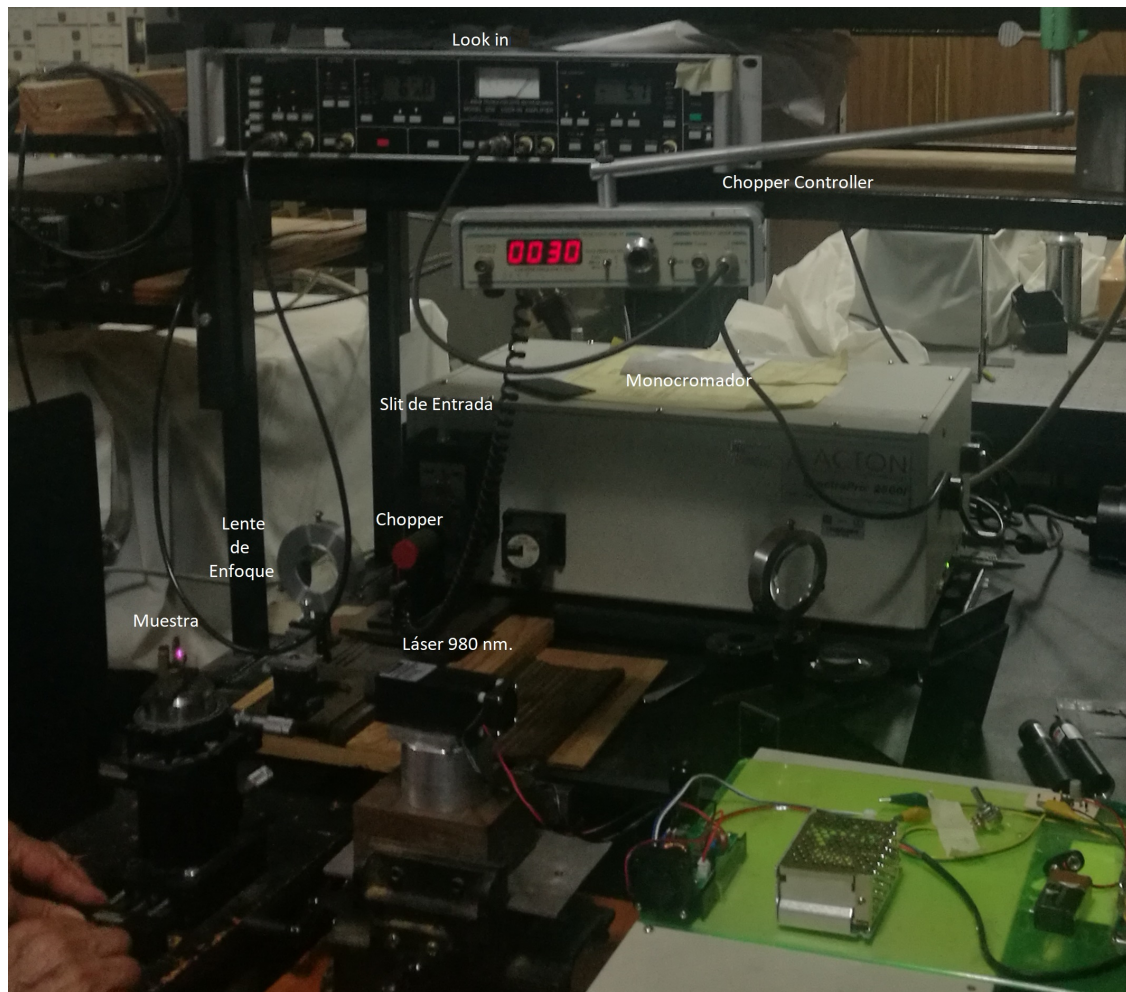


Figura 4.20: Vista general del montaje experimental para obtener espectro de emisión por Upconversion.

A partir de los espectros de emisión por Upconversion de las partículas del material, se identificó cuatro picos de emisión: 410nm, 525 nm, 550 nm y 660 nm, figura (4.21). La excitación se realizó con un láser de 980 nm. Las bandas de luminiscencia por Upconversion y las transiciones correspondientes según el diagrama de niveles del Er^{3+} son: 410 nm: ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, 525 nm: ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, 550 nm: ${}^2S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, 660 nm: ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

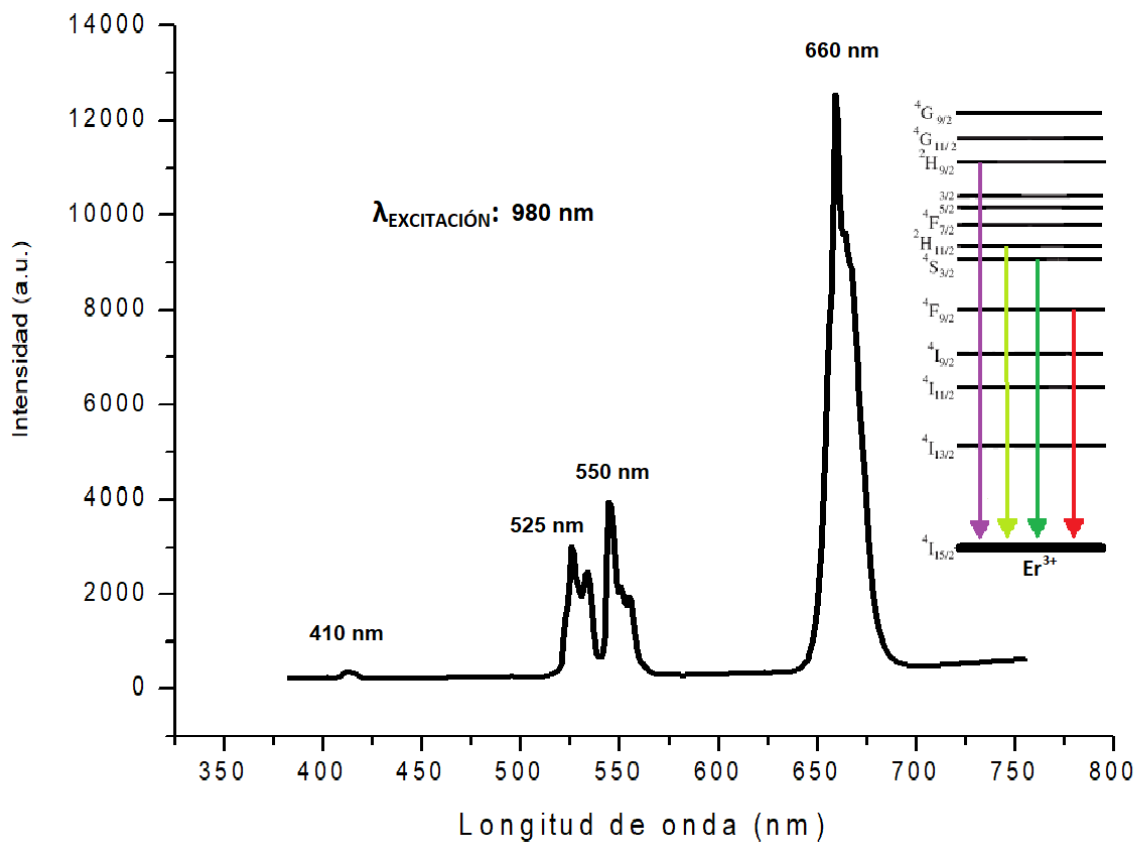


Figura 4.21: Espectro de Upconversion de la muestra sintetizada. Se observan emisiones en las longitudes de onda: 660 nm (rojo), 550, 525 nm (verde) y 410 nm (violeta). Inserto diagrama de niveles del Er^{3+} , líneas solidas indican decaimiento radiativo.

4.2.3. Fluorimetría: Equipos e instrumentos

Para la tomar los espectros de Emisión y excitación fue necesario, primeramente, hacer pastillas de las muestras que se hallaban en forma de polvo, para ello se colocó aproximadamente de 50 mg de material en un *pastillador* y se compacto con ayuda de una prensa hidráulica, figura (4.22), a una presión igual a $20 \text{ Kg}/\text{Cm}^2$, resultando pastillas de 5 mm de diámetro.



Figura 4.22: Pastillador colocado en la prensa hidráulica

Para obtener los espectros se utilizó un espectrofotómetro de fluorescencia comercial marca CARY VARIAN modelo ECLIPSE figura (4.23), el equipo tiene una precisión de longitud de onda de ± 2.5 nm y una repetibilidad de longitud de onda igual a ± 0.2 nm. En la figura (4.24) podemos apreciar el área del porta muestras del equipo. Los máximos están etiquetados según niveles electrónicos energeticos del Ion Er^{3+} en el diagrama de Dieke.



Figura 4.23: Espectrofotómetro de fluorescencia CARY VARIAN modelo ECLIPSE

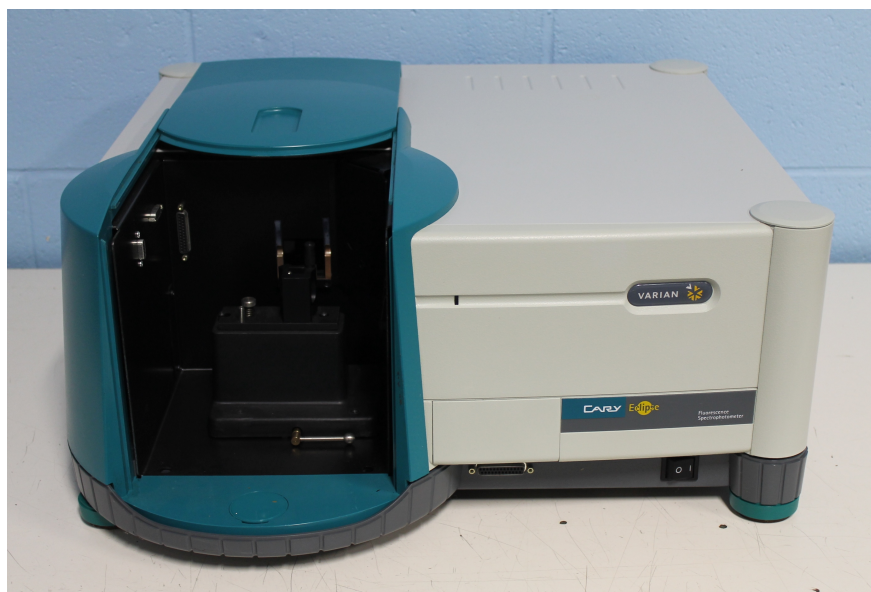


Figura 4.24: Espectrofotómetro de fluorescencia CARY ECLIPSE con compartimiento para muestras abierto.

4.2.4. Espectro de Emisión: $\lambda_{excitación} = 317 \text{ nm}$.

En la figura (4.25) se muestra el espectro de emisión del material sintetizado cuando es excitado por fotones con 317 nm de longitud de onda. Se muestran los principales picos centrados en: 361 nm, 421 nm, 499 nm y 520 nm, el espectro fue tomado en un equipo

CARY Eclipse con los parámetros técnicos siguientes: apertura de slit de excitación 2.5 nm, apertura de slit de emisión 5 nm, velocidad de escaneo 120 nm/min, el intervalo de datos fue de 1 nm. con promedio de tiempo de 0.5 segundos.

En la tabla (3), se presentan las longitudes de onda para los picos de emisión y las transiciones electrónicas por las cuales tienen lugar. se observa que las transiciones son hacia el nivel base $^4I_{15/2}$. Como se indico el indexado de los picos se lleva a cabo utilizando el Diagrama de Dieke.

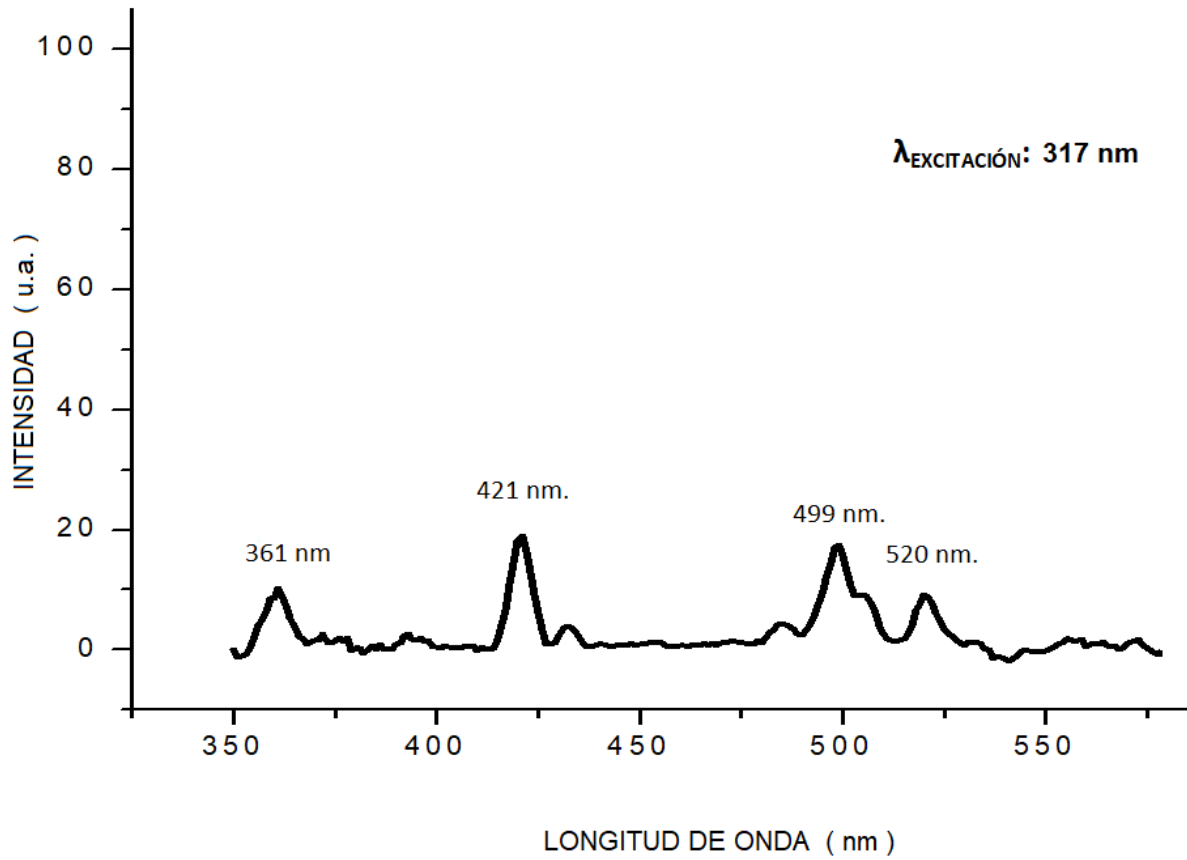


Figura 4.25: Espectro de emisión de la muestra, excitado con radiación de 317 nm, se identificó la longitud de onda de los picos principales.

Tabla 3. Longitud de onda de emisión para $\lambda_{\text{excitación}} = 317 \text{ nm}$ incluyendo las transiciones electrónicas referidas a los niveles energéticos electrónicos del Er^{3+} .

Longitud de Onda (nm)	Transición
361	${}^4G_{9/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$
421	${}^2H_{9/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$
499	${}^4F_{7/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$
520	${}^2H_{11/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$

4.2.5. Espectro de Emisión: $\lambda_{excitación} = 378 \text{ nm}$.

La Figura (4.26), muestra el espectro de emisión cuando el material es excitado con fotones de 378 nm de longitud de onda. Se muestran los principales picos centrados en 421 nm, 485 nm, 504 nm y 516 nm. El espectro fue tomado en un equipo CARY Eclipse con los parámetros técnicos siguientes: apertura de slit de excitación 2.5 nm, apertura de slit de emisión 5 nm, velocidad de escaneo 120 nm/min, el intervalo de datos fue 1 nm. Con promedio de tiempo igual a 0.5 segundos.

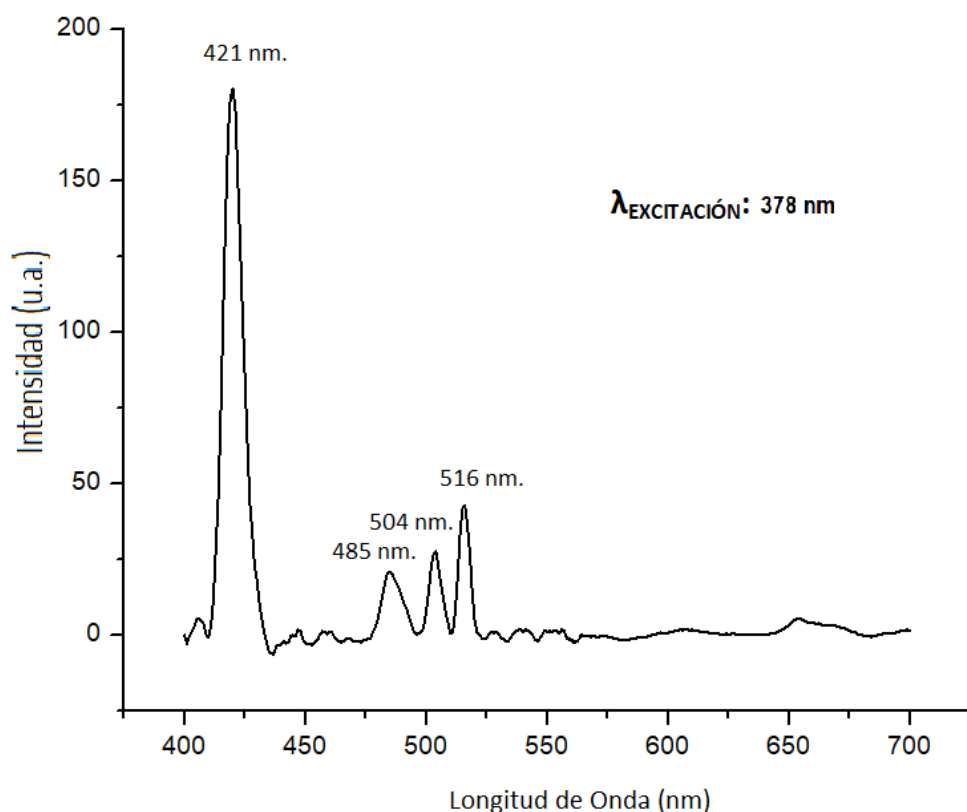


Figura 4.26: Espectro de emisión de la muestra, excitado con fotones de 378 nm, se identificó la longitud de onda de los picos principales.

En la tabla (4), se presentan los picos de emisión y las transiciones a las cuales deben su origen. Se observa que el pico de 421 nm, posee gran intensidad comparado con los demás, esto nos indica una mayor probabilidad de transición entre el nivel $^2H_{9/2}$ y el estado base $^4I_{15/2}$ que el resto. Una importante observación es que los picos en 485 nm. y 504 nm. per-

tenecen a la misma transición del nivel ${}^4F_{7/2}$ al nivel base.

Tabla 4. Longitud de onda de emisión para $\lambda_{excitación} = 378 \text{ nm}$ incluyendo transiciones electrónicas.

Longitud de Onda (nm)	Transición
421	${}^2H_{9/2} \implies {}^4I_{15/2}$
485	${}^4F_{7/2} \implies {}^4I_{15/2}$
504	${}^4F_{7/2} \implies {}^4I_{15/2}$
516	${}^2H_{11/2} \implies {}^4I_{15/2}$

4.2.6. Espectro de Emisión: $\lambda_{excitación} = 405 \text{ nm}$.

La figura (4.27), nos muestra el espectro de emisión cuando el material es excitado con radiación de 405 nm de longitud de onda, se muestran los principales picos centrados en 460 nm, 485 nm, 530 nm, 540 nm. y 555 nm. El espectro fue tomado en un equipo CARY Eclipse con los parámetros técnicos: apertura de slit de excitación 2.5 nm, apertura de slit de emisión 5 nm, velocidad de escaneo 120 nm/min, el intervalo de datos fue de 1 nm, con promedio de tiempo de 0.5 segundos.

Del análisis del espectro de la figura (4.27), vemos que existen en apariencia 5 picos de emisión pero en realidad solo representan tres transiciones: la centrada en 460 nm. que corresponde a la transición del nivel excitado ${}^4F_{5/2}$ al estado base ${}^4I_{15/2}$, la emisión centrada en 485 nm. que corresponde a la transición ${}^4F_{7/2}$ al estado base y los picos en 530, 540 y 555 nm. que corresponden a la transición ${}^4S_{3/2}$ al estado base ${}^4I_{15/2}$, este aparente desdoblamiento, como se explicó en el espectro anterior, se debe a que tanto el nivel base como excitado presentan degeneración $2J+1$ y a temperatura ambiente los electrones pueden partir y llegar de cada uno de estos sub-niveles, lo que produce un ensanchamiento del pico de emisión.

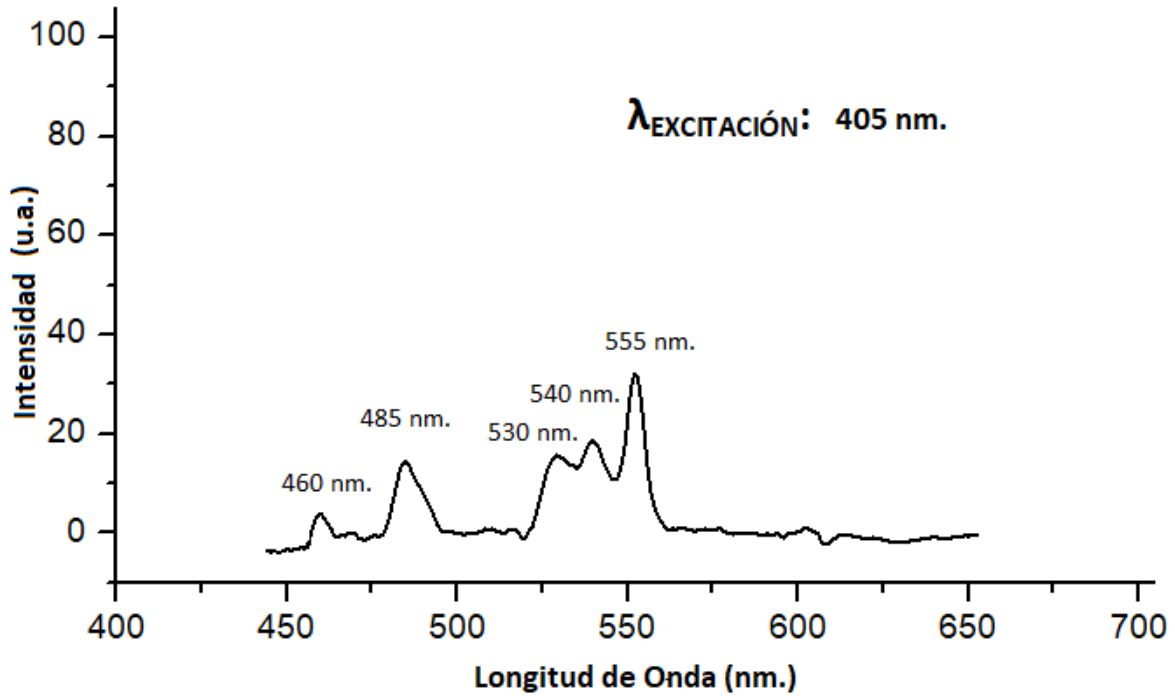


Figura 4.27: Espectro de emisión de el material, excitado con fotones de 405 nm, se identificó la longitud de onda de los picos principales.

Tabla 5. Longitud de onda de Emisión para $\lambda_{excitación} = 405 \text{ nm}$ y las transiciones correspondientes.

Longitud de Onda (nm)	Transición
460	${}^4F_{5/2} \implies {}^4I_{15/2}$
485	${}^4F_{7/2} \implies {}^4I_{15/2}$
530	${}^4S_{3/2} \implies {}^4I_{15/2}$
540	${}^4S_{3/2} \implies {}^4I_{15/2}$
555	${}^4S_{3/2} \implies {}^4I_{15/2}$

En la tabla (5) se aprecian las longitudes de onda de los picos y las transiciones correspondientes.

4.2.7. Espectro de Excitación: $\lambda_{emisión} = 550 \text{ nm}$.

En la figura (4.28), se aprecia el espectro de excitación del material monitoreado a 550 nm, se puede apreciar diferentes máximos caracterizados por el nivel energético electrónico: $^2P_{3/2}$, $^2G_{7/2}$, $^4G_{11/2}$, $^2H_{9/2}$ y $^2H_{11/2}$, el espectro fue tomado con un equipo CARY Eclipse con los parámetros técnicos: apertura de slit de excitación 5 nm, apertura de slit emisión 5 nm, escaneo de 300 a 540 nm, velocidad de escaneo 120 nm/min, el intervalo de datos fue de 1 nm, con promedio de tiempo de 0.5 segundos.

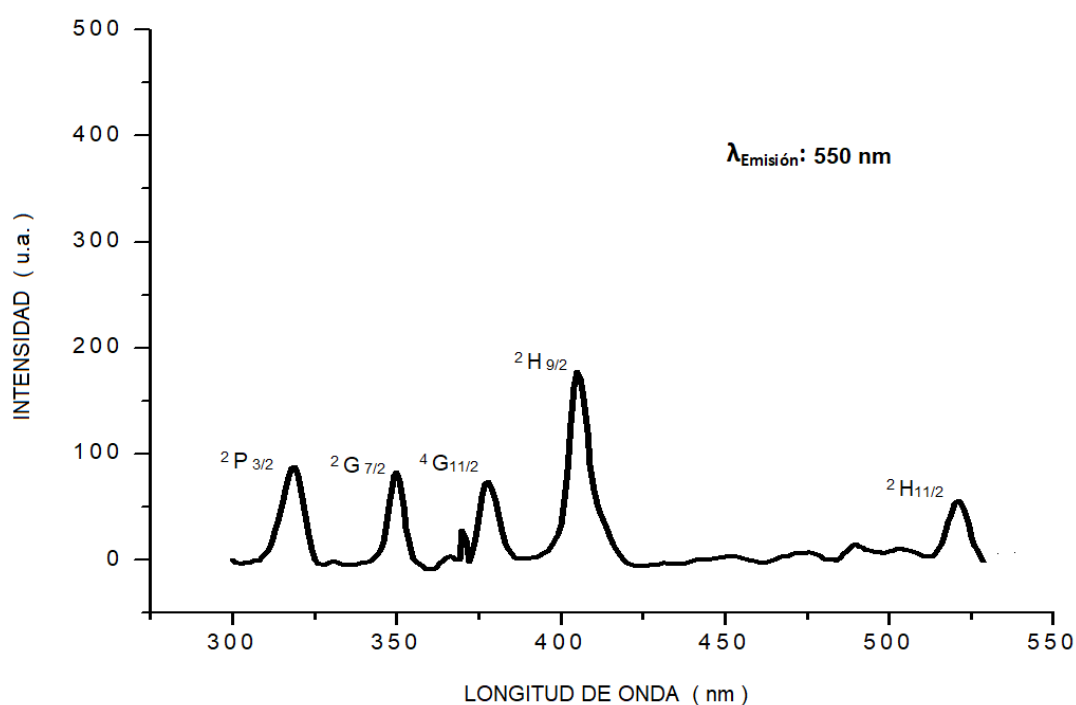


Figura 4.28: Espectro de excitación de la muestra, escaneado entre 300 y 540 nm, monitoreado a $\lambda = 550 \text{ nm}$. Se muestran los máximos caracterizados por el nivel energético correspondiente.

Los máximos observados son transiciones que corresponden a absorciones de energía que resultan en llevar electrones desde el nivel base $^4I_{15/2}$ a estos niveles excitados, posterior relajación hasta el nivel $^4S_{3/2}$, de donde decaerán radiativamente al nivel base.

Se observan dos transiciones nuevas, que no están presentes en el espectro de absorción:

${}^4I_{15/2} \longrightarrow {}^2P_{3/2}$ y ${}^4I_{15/2} \longrightarrow {}^2G_{7/2}$, así mismo estos niveles no están involucrados en ninguna de las transiciones de los espectros de emisión tomados.

Los niveles energeticos y las longitudes de onda a que corresponden se aprecian en la tabla (6).

Tabla 6. Máximos monitoreados a $\lambda_{emisión} = 550$ nm y los niveles energeticos correspondientes.

Longitud de Onda (nm)	Nivel Energético
319	${}^2P_{3/2}$
350	${}^2G_{7/2}$
378	${}^4G_{11/2}$
405	${}^2H_{9/2}$
521	${}^2H_{11/2}$

4.2.8. Espectro de Excitación: $\lambda_{emisión} = 660$ nm.

En la Figura (4.29), se aprecia el espectro de excitación del material monitoreado a 660 nm, se puede apreciar diferentes máximos caracterizados por el nivel energético electrónico: ${}^4G_{11/2}$, ${}^2H_{9/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^2H_{11/2}$ y ${}^4S_{3/2}$, el espectro fue tomado con un equipo CARY Eclipse con los parámetros técnicos: apertura de slit de excitación 5 nm, apertura de slit emisión 5 nm, escaneo de 350 a 600 nm, velocidad de escaneo 120 nm/min, el intervalo de datos fue de 1 nm. con promedio de tiempo de 0.5 segundos.

Los máximos observados son transiciones que corresponden a absorciones de energía que resultan en llevar electrones desde el nivel base ${}^4I_{15/2}$ a estos niveles excitados, posterior relajación hasta el nivel ${}^4F_{9/2}$, de donde decaerán radiativamente al nivel base.

Los niveles energeticos y las longitudes de onda a que corresponden se aprecian en la tabla (7).

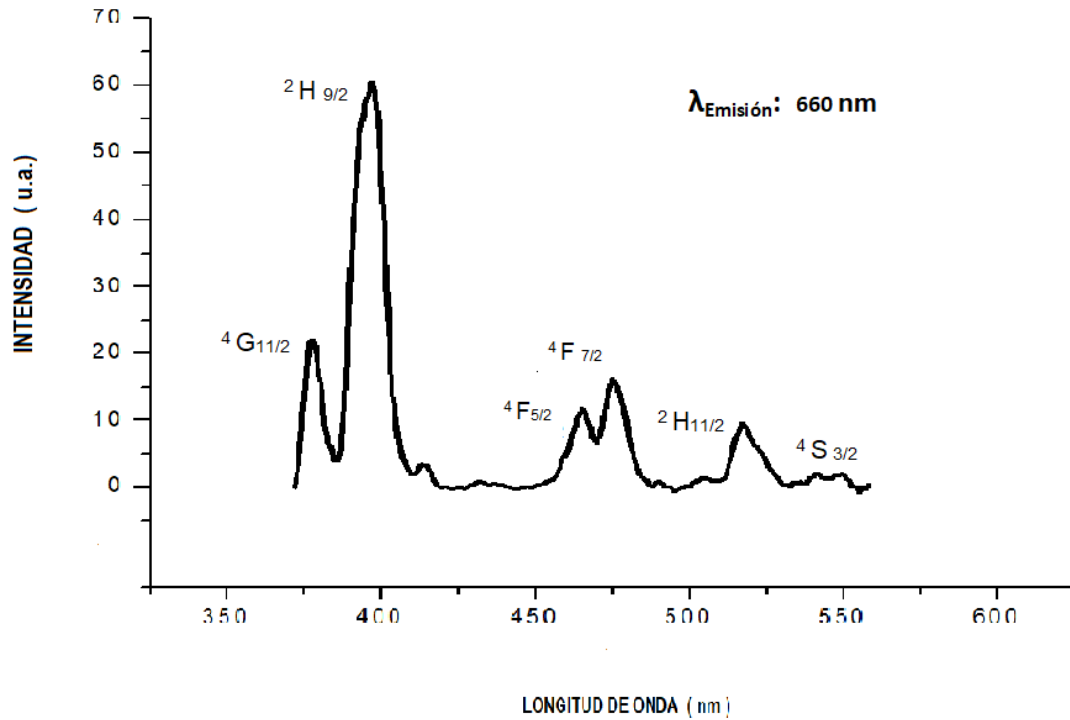


Figura 4.29: Espectro de excitación de la muestra, escaneado entre 375 y 575 nm, monitoreado a $\lambda = 660 \text{ nm}$. Se muestran los máximos caracterizados por el nivel energético correspondiente.

Tabla 7. Máximos monitoreados a $\lambda_{\text{emisión}} = 660 \text{ nm}$ y los niveles energéticos correspondientes.

Longitud de Onda (nm)	Transición
378	${}^4G_{11/2}$
400	${}^2H_{9/2}$
460	${}^4F_{5/2}$
475	${}^4F_{7/2}$
520	${}^2H_{11/2}$
540	${}^4S_{3/2}$

4.3. Caracterización Estructural y Morfológica

4.3.1. Difracción de Rayos X (X.R.D.)

Para el análisis de la fase cristalina del material sintetizado, se utilizó la técnica de Difracción de rayos X, el equipo usado para obtener los difractogramas fue un BRUKER, modelo D8 ADVANCE Eco, figura (4.30), fuente de radiación $Cu - (K_{\alpha})$ y con longitud de onda de 0.154 nm, configuración $\theta - 2\theta$ y potencia 1 KW. En el Difractograma obtenido, figura (4.31), se observa coincidencia con el $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}$ en fase hexagonal JCPDS N° 00-028-1192 (Lineas en azul), con relación molar entre los dopantes de 0.57/0.39/0.04 (Y/Yb/Er).



Figura 4.30: Difractometro BRUKER D8 ADVANCE ECO.

Adicionalmente una fase de $Yb - Y$ cúbico fue reportada (Lineas en rojo), se observa el espectro característico del SiO_2 (En negro) con una región pronunciada centrada en 22° . Lo que sugiere que existen en el material las estructuras $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}$ hexagonal y SiO_2 en forma de microesferas.

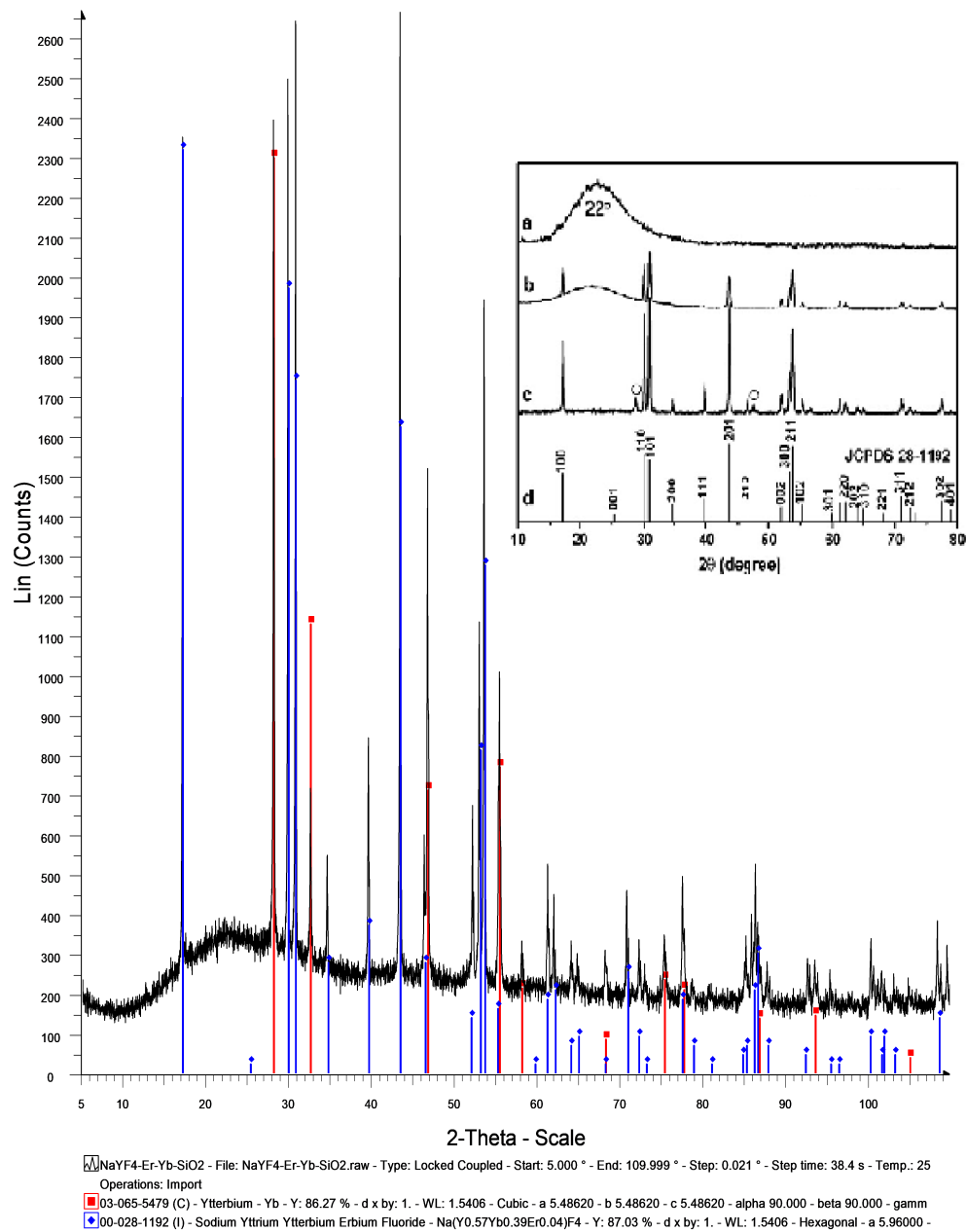


Figura 4.31: Difractograma del material sintetizado. RECUADRO SUPERIOR: Espectro DRX de referencia: SiO_2 microesferas solas (a), Nano cristales de $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}@microesferas SiO_2$ (b), igual que el anterior pero en Bulk (c), Referencia estándar $NaYF_4 : Er^{3+}/Yb^{3+}$ hexagonal (d) [32].

4.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido SEM y EDS

De la microscopía electrónica se obtuvieron imágenes del material a diferentes escalas, figura (4.32) y (4.33), se puede observar las esferas de SiO_2 rodeando las estructuras de $NaYF_4$

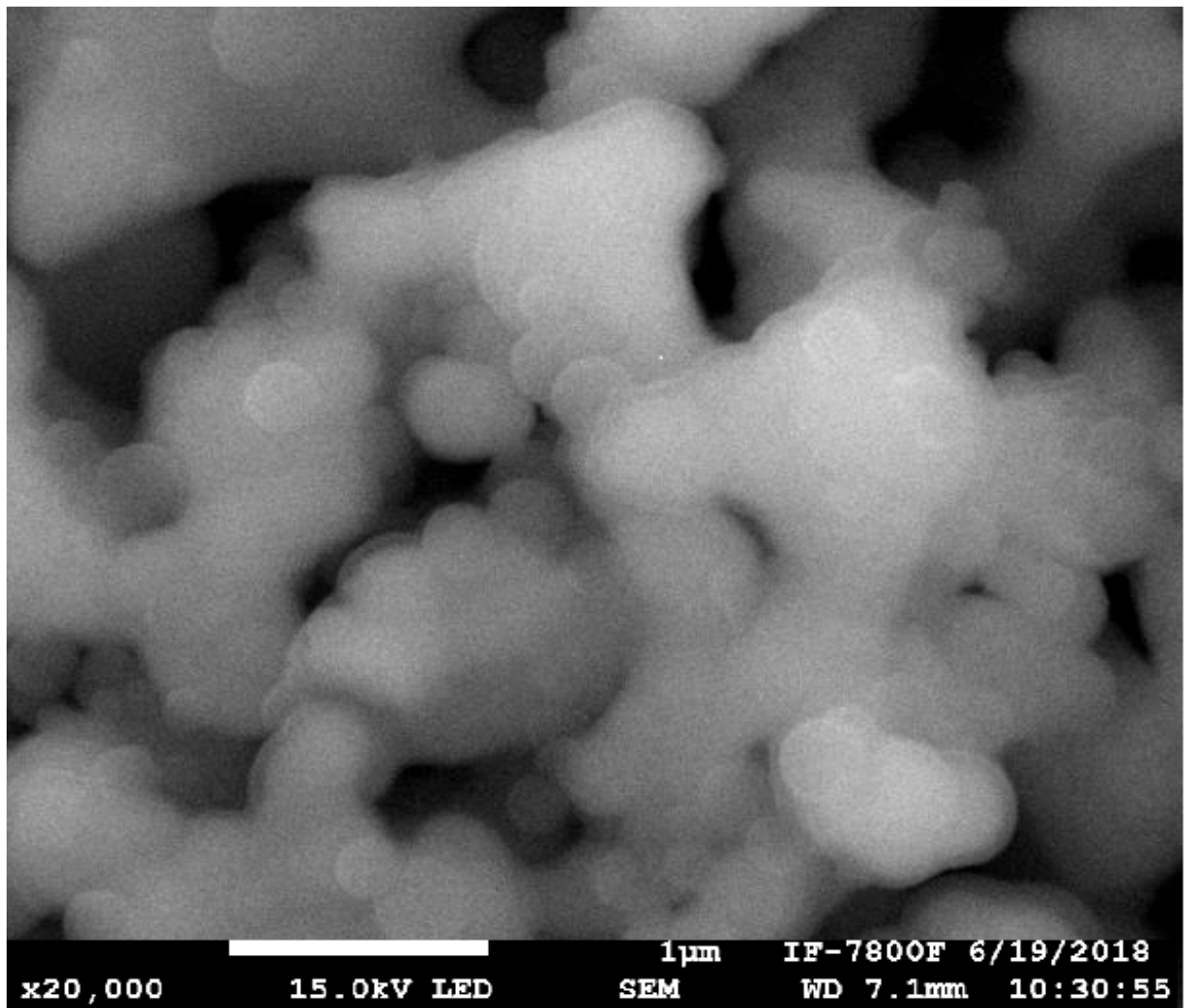


Figura 4.32: Imagen por Microscopía electrónica SEM de las partículas sintetizadas.

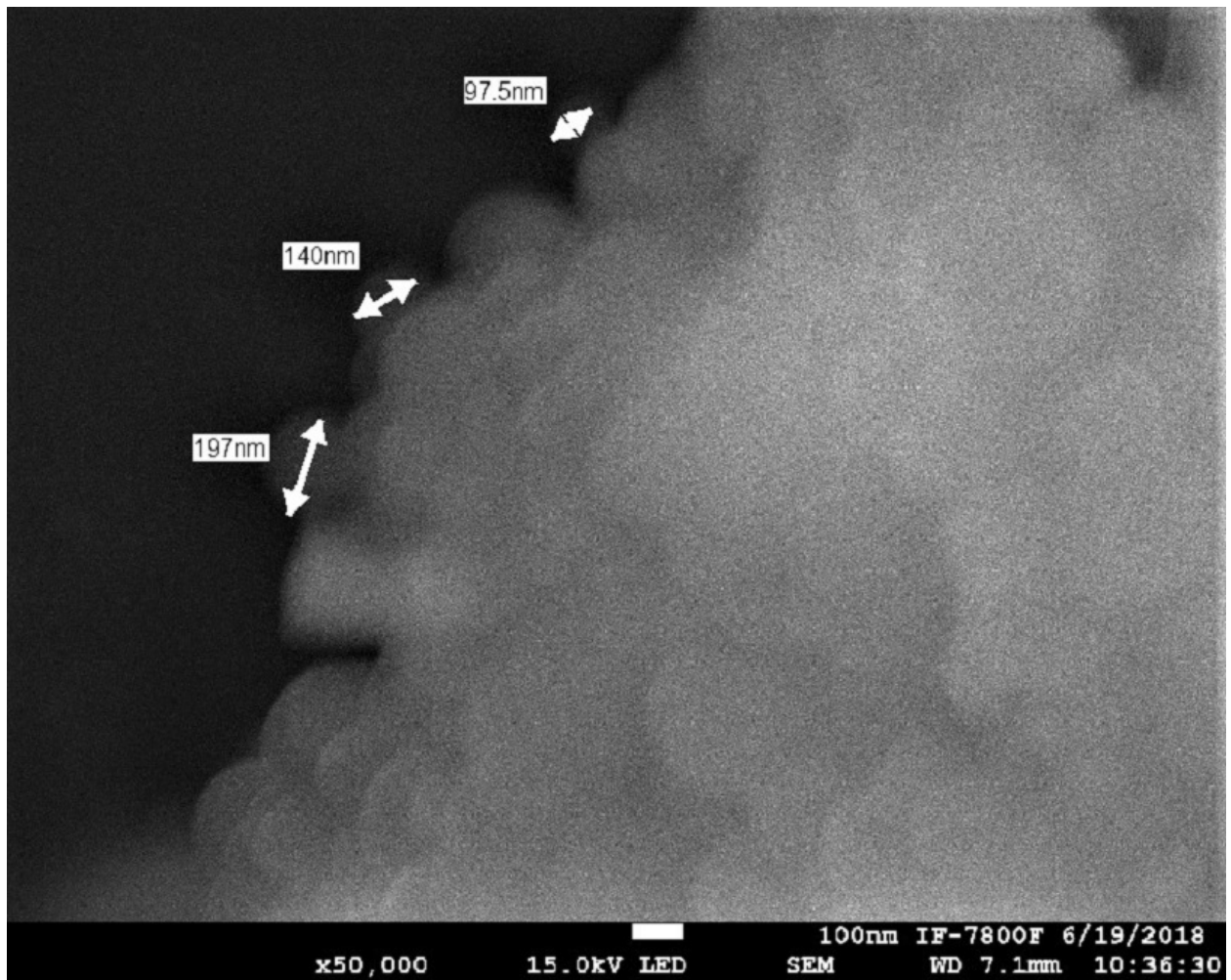


Figura 4.33: Imagen de un sector del material, se aprecian las esferas de SiO_2 recubriendo al material y las medidas de los diámetros de algunas esferas.

Se tomó medidas de los diámetros de las esferas de Silicio, se obtuvieron tamaños submicrométricos que van desde aproximadamente 100 hasta los 300 nm según se aprecia en la figura (4.34)

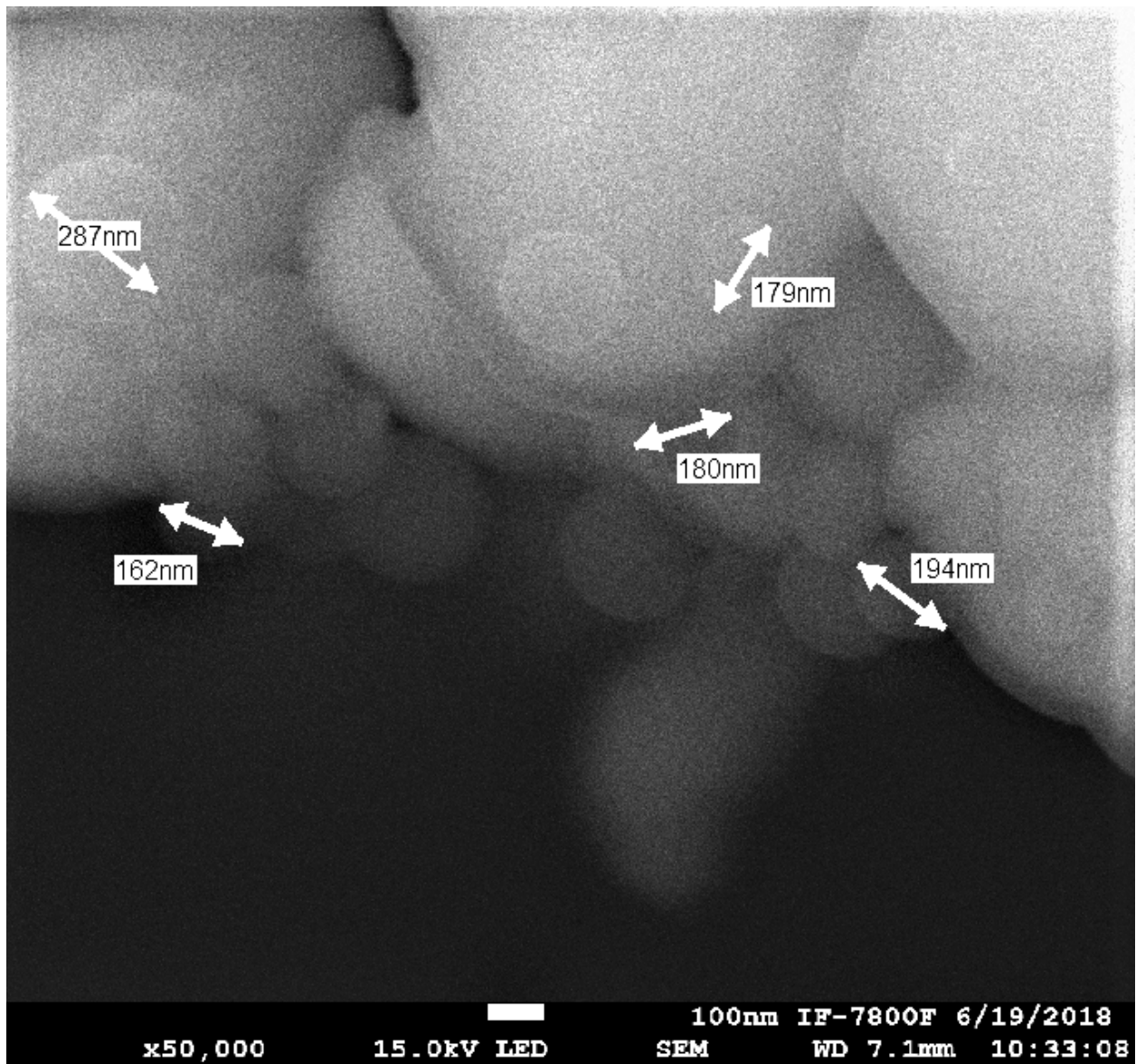


Figura 4.34: Imagen ampliada de un sector del material, se aprecia tamaño medido por el instrumento para las esferas de silicio.

Del análisis por EDS realizado a un sector del material vemos la existencia de átomos de los elementos que componen el material: Na, Y, Yb, Si, F, adicionalmente Si y O, formando SiO_2 . También carbono proveniente de contaminación, figura (4.35).

En la figura (4.36) se presenta el resultado total de la cuantificación por análisis EDS, donde podemos ver los elementos químicos presentes en la muestra, sus concentraciones aparentes, porcentaje en peso de los elementos y el porcentaje en átomos que lo conforman .

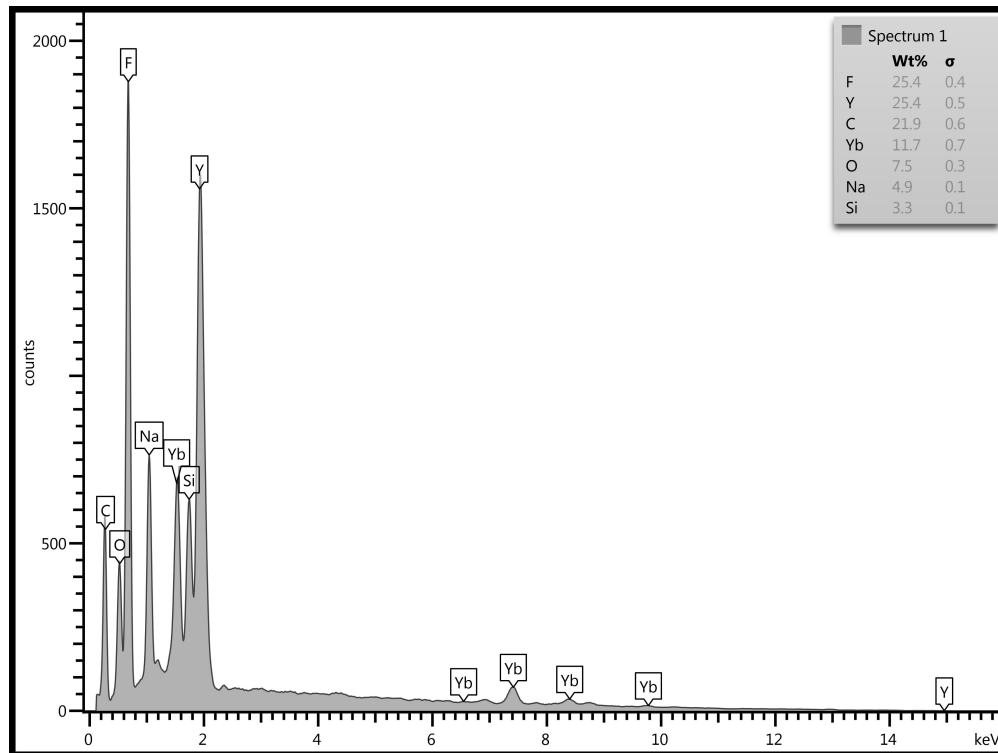


Figura 4.35: Resultado del análisis por EDS, muestra los elementos atómicos constitutivos del material. Inserto, cuadro de resultados de la cuantificación de los elementos químicos en porcentaje del peso.

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label
C	K series	1.36	0.01357	21.89	0.59	42.29	C Vit
O	K series	1.88	0.00631	7.47	0.28	10.83	SiO2
F	K series	13.97	0.02744	25.40	0.42	31.03	CaF2
Na	K series	1.79	0.00754	4.92	0.14	4.97	Albite
Si	K series	0.98	0.00773	3.26	0.12	2.70	SiO2
Y	L series	5.97	0.05970	25.35	0.49	6.62	Y
Yb	L series	2.57	0.02571	11.70	0.74	1.57	YB (v)
Total:				100.00		100.00	

Figura 4.36: Resultados cuantitativos de los elementos constitutivos del material arrojados por el análisis EDS.

CONCLUSIONES

- Se sintetizó con éxito el $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$. La estructura hexagonal del material ha sido confirmada por DRX. La relación (Y/Yb/Er) fue de (0,57/0,39/0,04)
- Se comprobó que el material posee luminiscencia por Upconversion al ser excitado con láser de 980 nm. Ello se desprende de las transiciones radiativas en el visible del espectro de emisión por Upconversion, con longitudes de onda: $\lambda_1 = 410$, $\lambda_2 = 525$, $\lambda_3 = 550$ y $\lambda_4 = 660$ nm.
- Se confirmó la presencia del ión Er^{3+} utilizando espectroscopia de absorción por reflectancia difusa. Se pudo identificar transiciones, pertenecientes a su capa $4f$, todas del nivel base $^4I_{15/2}$ a los niveles energéticos: $^4G_{11/2}$; $^2H_{9/2}$; $^4F_{7/2}$; $^2H_{11/2}$; $^4S_{3/2}$ y $^4F_{9/2}$.
- En la espectroscopia de emisión y excitación se identificó los niveles energéticos $^2P_{3/2}$, $^2G_{7/2}$ y $^4F_{5/2}$ no registrados en el espectro de absorción.
- Se logró incluir en el material con éxito, esferas de SiO_2 de tamaño sub-micrométrico, esto se confirma por DRX, Microscopía SEM y el análisis EDS.
- El análisis EDS mostró la presencia en la muestra de átomos de Na, Y, F, e Yb, además de los átomos de Silicio y Oxígeno formando SiO_2
- Para el futuro se plantea obtener $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ de tamaño nanométrico monodisperso para recubrir con SiO_2 ya sea como microesferas o en capas de espesor nano-

metrico para formar estructuras tipo *Core – Shell – Shell* para aplicarlo a mejora de luminiscencia o en aplicaciones como biomarcadores entre otras.

REFERENCIAS

- [1] Zhang, F. (2015). Photon upconversion nanomaterials (Vol. 416). Berlin, Germany:: Springer.
- [2] Wang, M., Mi, C., Zhang, Y., Liu, J., Li, F., Mao, C., & Xu, S. (2009). NIR-responsive silica-coated NaYbF₄: Er/Tm/Ho upconversion fluorescent nanoparticles with tunable emission colors and their applications in immunolabeling and fluorescent imaging of cancer cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(44), 19021-19027.
- [3] Shalav, A., Richards, B. S., Trupke, T., Krämer, K. W., & Güdel, H. U. (2005). Application of NaYF₄: Er³⁺ up-converting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response. *Applied Physics Letters*, 86(1), 013505.
- [4] Liu, L., Qin, F., Lv, T., Zhang, Z., & Cao, W. (2016). Accurate thermometry based on the red and green fluorescence intensity ratio in NaYF₄: Yb, Er nanocrystals for bioapplication. *Optics letters*, 41(20), 4664-4667.
- [5] Li, B. Y., Zhang, X. L., Zhang, L. Y., Wang, T. T., Li, L., Wang, C. G., & Su, Z. M. (2016). NIR-responsive NaYF₄: Yb, Er, Gd fluorescent upconversion nanorods for the highly sensitive detection of blood fingerprints. *Dyes and Pigments*, 134, 178-185.
- [6] Solé, J., Bausa, L., & Jaque, D. (2005). An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. John Wiley & Sons.
- [7] Prins, P. T. (2016). NaYF₄: Er³⁺/Yb³⁺ nanocrystals for nanothermometry (Master's thesis).
- [8] Morales, M. Q. (2010). Caracterización espectroscópica y aplicaciones de la conversión

- infrarrojo-visible en $LiNbO_3$ y YF_3 activados con iones Tm^{3+} y Er^{3+} (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Madrid).
- [9] Li, X., Zhang, F., & Zhao, D. (2015). Lab on upconversion nanoparticles: optical properties and applications engineering via designed nanostructure. *Chemical Society Reviews*, 44(6), 1346-1378.
- [10] Henderson, B., & Imbusch, G. F. (2006). *Optical spectroscopy of inorganic solids* (Vol. 44). Oxford University Press.
- [11] Patwari, D. R., & Eraiah, B. (2018, February). Luminescence properties of erbium doped sodium barium borate glass with silver nanoparticles. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 310, No. 1, p. 012056). IOP Publishing.
- [12] Dexter, D. L. (1953). A theory of sensitized luminescence in solids. *The Journal of Chemical Physics*, 21(5), 836-850.
- [13] Sorbello, C., & Etchenique, R. (2017). Poor man's two photon imaging: Scanning Laser Upconversion Microscopy. *bioRxiv*, 138909.
- [14] Wegh, R. T., Donker, H., Oskam, K. D., & Meijerink, A. (1999). Visible quantum cutting in $LiGdF_4 : Eu^{3+}$ through downconversion. *Science*, 283(5402), 663-666.
- [15] Ronda, C. R. (Ed.). (2007). *Luminescence: from theory to applications*. John Wiley & Sons.
- [16] Renero-Lecuna, C., Martín-Rodríguez, R., Valiente, R., González, J., Rodríguez, F., Kramer, K. W., & Gudel, H. U. (2011). Origin of the high upconversion green luminescence efficiency in $\beta - NaYF_4 : (2\%) Er^{3+} (20\%) Yb^{3+}$. *Chemistry of materials*, 23(15), 3442-3448.
- [17] SpringerMaterials Release (2016). $NaYF_4$ hexagonal ($Na_{1.5}Y_{1.5}F_6$) Crystal Structure. Recuperado de <https://materials.springer.com/cystallographics/docs/sd-1014349>
- [18] Taboada Gutiérrez, J. (2017). Síntesis, caracterización y propiedades ópticas de nanopartículas de titanato de estroncio dopado con tierras raras.
- [19] Shan, J., Kong, W., Wei, R., Yao, N., & Ju, Y. (2010). An investigation of the thermal

sensitivity and stability of the $\beta - NaYF_4 : Yb, Er$ upconversion nanophosphors. *Journal of Applied Physics*, 107(5), 054901.

[20] Byrappa, K., & Adschiri, T. (2007). Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 53(2), 117-166.

[21] Wang, F., & Liu, X. (2008). Upconversion multicolor fine-tuning: visible to near-infrared emission from lanthanide-doped $NaYF_4$ nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 130(17), 5642-5643.

[22] Qiu, H., Chen, G., Sun, L., Hao, S., Han, G., & Yang, C. (2011). Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)-controlled synthesis of multicolor lanthanide doped $BaYF_5$ upconversion nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*, 21(43), 17202-17208.

[23] Wang, L., Li, P., Li, Y.: Down- and up-conversion luminescent nanorods. *Adv. Mater.* 19, 3304–3307 (2007)

[24] Zhang, F. (2015). Upconversion Nanoparticle-Based Nanocomposites. In *Photon Upconversion Nanomaterials* (pp. 121-157). Springer, Berlin, Heidelberg.

[25] Rosana Holguin Ruiz. *Espectroscopia de Reflectancia Difusa*. Steemit (2018). Recuperado de [http:// WWW.Steemit.Com/Steem-espanol](http://WWW.Steemit.Com/Steem-espanol).

[26] Pou Saboya, Núria. Tesis Doctoral En Xarxa (2002). Barcelona, España. Recuperado de <http://hdl.handle.net/10803/3138>

[27] Zans, Vincent. *Microscopia Electrónica*. SlidePlayer.es (2019). Reuperado de <https://WWW.slideplayer.es/slide/106551>.

[28] Pascal, Nicolas. *Fundamentos de Microscopia Electrónica*. Recuperado de [https://www.um.es/innova/OCW/Microscopia electrónica aplicada a ciencias forences/microscopia/material_clase/presentación](https://www.um.es/innova/OCW/Microscopia_electrónica_aplicada_a_ciencias_forences/microscopia/material_clase/presentación).

[29] Recuperado de: <https://www.pngocean.com/gratis-png-clipart-ncsdq>

[30] Difracción de Bragg. Recuperado de: servicios.fis.cl/rayosx/teoría.html

[31] Puga, R., Palacios, E., Velasco, M., Hernández, J. M., & Loro, H. (2014). Síntesis de

partículas $\alpha - NaYF_4 : Er, Yb$ por el Método Solvotermal para fluorescencia por upconversion.

[32] Tan, Shuyuan & Yang, Piaoping & Niu, Na & Gai, Shili & Wang, Jun & Jing, Xiaoyan & Lin, Jun. (2010). Monodisperse and core-shell structured $NaYF_4 : Ln@SiO_2$ ($Ln = Yb/Er, Yb/Tm$) microspheres: Synthesis and characterization. *Journal of Alloys and Compounds*. 490. 684-689. 10.1016/j.jallcom.2009.10.139.