

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL,  
MORFOLÓGICA Y ÓPTICA DE  $\text{KLu}_3\text{F}_{10}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$   
UCNPs

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN FÍSICA

ELABORADO POR:

**LUIS ENRIQUE SEGURA FLORES**

ASESOR:

**Dr. HECTOR RAÚL LORO RAMÍREZ**

Lima - Perú

2021

*A mi madre Iris, quien ha sido mi gran consejera y ha sabido guiarme con lo mejor de sí para poder seguir el camino correcto en todos los aspectos de mi vida personal. Sus sueños estarán reflejados en los míos.*

*A mi padre Rafael, quien tuvo fe y mucha paciencia conmigo desde el inicio. Su apoyo incondicional y soporte han sido clave para llegar hasta este punto. Él es el mejor maestro que yo tendré y siempre estaré agradecido por ello.*

*A mis abuelos, mis tíos y a mi hermano. Ellos me han visto crecer y seguir el camino de las ciencias brindándome ánimos en los momentos más difíciles. En las buenas y en las malas mi familia estará conmigo.*

*Y a mi tío Manolo, quien ahora debe estar en un lugar mejor, pero sabe que he dado y seguiré dando lo mejor de mí en todos los aspectos de mi vida. Nunca me olvidaré de ti y sé que pronto nos veremos.*

*Todos ellos son parte de mí y siempre los voy a querer con toda el alma.*

# Agradecimientos

Quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que formaron parte de esta gran tarea y que contribuyeron de distintas formas a que mi trabajo fuese posible y culminara de manera satisfactoria:

En primer lugar a la Universidad Nacional de Ingeniería, por permitirme ser parte de esta gran institución y de la Escuela Profesional de Física en la Facultad de Ciencias de la misma. Asimismo, quisiera reconocer el gran apoyo brindado por el Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC), al Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT) y a la escuela de posgrado de la UNI por el programa de maestría y de doctorado, cuya subvención me permitió trabajar con tranquilidad y mucha dedicación.

En segundo lugar al Dr. Héctor Raúl Loro Ramírez, quien es mi asesor y obtuvo la subvención de las becas a nombre de la Facultad de Ciencias de la UNI. Todo ello junto con la confianza, fe y mucha paciencia que él tuvo conmigo, permitieron que yo tuviera la oportunidad de concluir éstos dos años de manera satisfactoria. A la Dra. Carmen Rosa Eyzaguirre Gorvenia, por su gran apoyo y la actitud que ella muestra a diario con nosotros en los laboratorios de Óptica Fotónica (LOF) y de Física de la Materia Condensada (LFMC) de la Facultad de Ciencias de la UNI. Sus esfuerzos se ven reflejados en nosotros, sus alumnos tesisistas.

Además, quisiera agradecer a los compañeros de los laboratorios, de promoción de maestría y a aquellos compañeros de la primera y segunda promoción de la misma que llegué a conocer. Un agradecimiento especial al Lic. Rubén Ciro Puga Correa, quien ha sido la figura de responsabilidad y de trabajo para nosotros; y nos ha guiado a través del mundo de las nanopartículas luminiscentes. Todos ellos estuvieron siempre dispuestos al trabajo en equipo y a brindar el apoyo necesario cuando se les necesitaba. Es por ello que los admiro y respeto de corazón.

Así también, quisiera agradecer a los doctores José Manuel Hernández Alcántara, Dwight Roberto Acosta Najarro, Carlos Javier Villagómez Ojeda y Samuel Tehuacanero Cuapa del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM) por su apoyo en los laboratorios de Luminiscencia y Microscopía, al Dr. Ciro Falcony Guajardo del Departamento de Física del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional de México (CINVESTAV) por su gran ayuda con los espectros de excitación y emisión de

nuestras partículas. Un especial agradecimiento a la Mg. Lituania Pérez Cruz del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM por su tiempo, apoyo y dedicación para con nosotros en el Laboratorio de Luminiscencia de IFUNAM durante nuestra estancia en Ciudad de México.

Es infaltable el inmenso agradecimiento que tengo por todo el personal de la Facultad de Ciencias de la UNI en general, tanto administrativo como laboral, cuyo trabajo constituye ese empuje y el coraje que los alumnos tesistas necesitamos para seguir adelante. Ellos forman parte de la gran familia de la UNI y siempre serán recordados por nosotros, los alumnos de la facultad y de la universidad, tanto de posgrado como pregrado. Otro agradecimiento especial al Sr. Víctor Quinde por los servicios brindados y los equipos fabricados en el Taller Mecánico de la Facultad de Ciencias de la UNI y que han sido de gran ayuda para nosotros.

Además, quiero agradecer a los amigos que he acumulado a lo largo de mis años de vida. Todos ellos han sido y son como hermanos para mí dado que me brindan apoyo moral en los momentos más difíciles. Ellos tienen historias de sacrificio iguales a la mía y es por ello que expreso mi más profunda admiración hacia ellos y dedico algunas líneas de mi trabajo.

Finalmente; agradecer a mis padres, hermano, abuelos, tíos, a mi familia en general. Gracias a sus enseñanzas a lo largo de las etapas de mi vida estoy cumpliendo muchas metas y no pienso retroceder ni defraudarlos. El esfuerzo que ellos me han brindado será recompensado.

# Índice general

Dedicatoria . . . . .	I
Agradecimientos . . . . .	II
Índice de Tablas . . . . .	VI
Índice de Ilustraciones . . . . .	VII
Resumen . . . . .	X
Introducción . . . . .	XII
<b>1. Aspectos generales . . . . .</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes . . . . .	1
1.2. Descripción del problema . . . . .	2
1.3. Formulación del problema de investigación . . . . .	2
1.4. Objetivos e Hipótesis . . . . .	3
1.4.1. Objetivos . . . . .	3
1.4.2. Hipótesis . . . . .	4
1.5. Limitaciones y Delimitaciones . . . . .	4
1.5.1. Limitaciones . . . . .	4
1.5.2. Delimitaciones . . . . .	4
1.6. Justificación e Importancia . . . . .	5
<b>2. Marco Teórico . . . . .</b>	<b>6</b>
2.1. Breve descripción de las tierras raras . . . . .	6
2.1.1. Introducción a los elementos lantánidos . . . . .	6
2.1.2. Configuración de valencia de los lantánidos . . . . .	7
2.1.3. Iones trivalentes de lantánidos y notación espectroscópica . . . . .	8
2.1.4. Degeneración y diagrama de Heinrich-Dieke de lantánidos trivalentes . . . . .	9
2.1.5. Iones de lantánidos en un campo cristalino . . . . .	11
2.2. Introducción a la espectroscopía óptica . . . . .	15
2.2.1. Fenómeno de absorción y su medición . . . . .	17
2.2.2. Fenómeno de luminiscencia y su medición . . . . .	20
2.3. Acerca de las nanopartículas . . . . .	22
2.4. La conversión ascendente de fotones . . . . .	23
2.4.1. Mecanismos de transferencia de energía . . . . .	24
2.5. Materiales luminiscentes por upconversion . . . . .	28

2.5.1. Matriz hospedadora . . . . .	28
2.5.2. Iones dopantes . . . . .	29
2.6. El material $KLu_3F_{10}: Er^{3+}, Yb^{3+}$ . . . . .	32
<b>3. Metodología experimental . . . . .</b>	<b>36</b>
3.1. Preparación de las nanopartículas . . . . .	36
3.1.1. Síntesis por termólisis . . . . .	36
3.1.2. Síntesis por combustión . . . . .	37
3.1.3. Síntesis por sol-gel . . . . .	37
3.1.4. Síntesis por coprecipitación . . . . .	37
3.1.5. Síntesis Solvotermal . . . . .	38
3.1.6. Parámetros de la síntesis . . . . .	38
3.2. Métodos de caracterización de nanopartículas . . . . .	39
3.2.1. Difracción de rayos X . . . . .	39
3.2.2. Microscopía electrónica de transmisión . . . . .	41
3.2.3. Espectroscopía de absorción por reflectancia difusa . . . . .	44
3.2.4. Espectroscopía de fluorescencia . . . . .	47
3.2.5. Los espectros de emisión por upconversion . . . . .	49
<b>4. Desarrollo y resultados experimentales . . . . .</b>	<b>52</b>
4.1. Síntesis de nanopartículas de $KLu_3F_{10}: Er^{3+}, Yb^{3+}$ . . . . .	52
4.1.1. Equipo utilizado para la síntesis . . . . .	53
4.1.2. Antes de sintetizar . . . . .	54
4.1.3. Estequiometría y detalles de la síntesis . . . . .	54
4.2. Caracterización de las nanopartículas . . . . .	60
4.2.1. Difracción de rayos X (DRX) . . . . .	60
4.2.2. Microscopía electrónica de transmisión . . . . .	62
4.2.3. Espectroscopía de absorción por reflectancia difusa . . . . .	66
4.2.4. Obtención del espectro de emisión por upconversion . . . . .	68
4.2.5. Espectroscopía de fluorescencia (fluorimetría) . . . . .	72
<b>5. Conclusiones . . . . .</b>	<b>78</b>

# Índice de cuadros

2.1. Las tierras raras con sus respectivos nombres, símbolos, números atómicos y configuración del estado basal. . . . .	8
2.2. Los iones trivalentes de las tierras raras con sus respectivas configuraciones de estado basal $[Xe]4f^n$ ( $n = 0, \dots, 14$ ) y los términos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$ correspondientes. . . . .	9
2.3. Varios tipos de luminiscencia. Cuadro rediseñado de las referencias [1, 2] . . . .	20
2.4. Esquematización de los caminos energéticos y mecanismos propuestos para las emisiones en verde y rojo del material $KLu_3F_{10}: Er^{3+}, Yb^{3+}$ . . . . .	34
3.1. Tamaños aproximados de algunos objetos comunes y su mínima magnificación $M^*$ requerida para distinguirlas [3]. . . . .	41
4.1. Cantidades estequiométricas para la síntesis de $KLu_3F_{10}: Er^{3+}$ (2%), $Yb^{3+}$ (18%).	55
4.2. Cantidades estequiométricas para la síntesis de $KLu_3F_{10}: Er^{3+}$ (1,5%), $Yb^{3+}$ (18,5%). . . . .	55
4.3. Etapas del calentamiento para la síntesis, donde $T_i$ es temperatura inicial, $T_f$ es temperatura final y $T_{amb}$ es temperatura del ambiente o laboratorio. . . . .	57
4.4. Longitudes de onda de emisión para una excitación con $\lambda_{EXC} = 486nm$ de la muestra de nanopartículas $KLu_3F_{10}: Er^{3+}$ (1,5%), $Yb^{3+}$ (18,5%). . . . .	73
4.5. Longitudes de onda de emisión para una excitación con $\lambda_{EXC} = 486nm$ de la muestra de nanopartículas $KLu_3F_{10}: Er^{3+}$ (2%), $Yb^{3+}$ (18%). . . . .	74
4.6. Longitudes de onda de excitación para una emisión con $\lambda_{EMI} = 543nm$ de la muestra de nanopartículas $KLu_3F_{10}: Er^{3+}$ (1,5%), $Yb^{3+}$ (18,5%). . . . .	75
4.7. Longitudes de onda de excitación para una emisión con $\lambda_{EMI} = 544nm$ de la muestra de nanopartículas $KLu_3F_{10}: Er^{3+}$ (2%), $Yb^{3+}$ (18%). . . . .	76
4.8. Longitudes de onda de excitación para una emisión con $\lambda_{EMI} = 667nm$ de la muestra de nanopartículas $KLu_3F_{10}: Er^{3+}$ (2%), $Yb^{3+}$ (18%). . . . .	77

# Índice de figuras

2.1. Tabla periódica de los elementos. La serie de los elementos lantánidos está resaltada en la parte inferior de la gráfica. Los elementos <i>La</i> , <i>Sc</i> e <i>Y</i> complementan el grupo de tierras raras [4]. . . . .	6
2.2. Diagramas $4f^n$ de energía de los iones de lantánidos trivalentes [5]. . . . .	10
2.3. Esquema del centro ópticamente activo, $AB_6$ [1]. . . . .	11
2.4. Escala de energía de las estructuras electrónicas de los iones de lantánidos [6]. . . . .	13
2.5. Probabilidad de encontrar un electrón a una distancia $r$ del núcleo para varios orbitales del ion $Gd^{3+}$ . Puede visualizarse el apantallamiento de los orbitales $4f$ por los electrones $5s$ y $5p$ [7]. . . . .	14
2.6. Regiones del espectro electromagnético con una subdivisión espectral de la banda de luz visible[8]. . . . .	15
2.7. Esquema de un espectrofotómetro de simple haz (a) y uno de doble haz (b). Figura modificada de la referencia [1]. . . . .	18
2.8. Manifestaciones físicas de la interacción de la luz con la materia. Parte de la radiación absorbida puede ser reemitida como fluorescencia [9]. . . . .	20
2.9. Esquema de los componentes principales de un espectrofluorímetro para medidas de espectros de excitación y emisión. Figura modificada de la referencia [1]. . . . .	21
2.10. Procesos «bottom-up», tienen como eductos a átomos y moléculas, cuyos productos son nanopartículas, nanotubos, películas delgadas o estructuras en capas [10]. . . . .	22
2.11. Esquematización de la generación de segundos armónicos (SHG), absorción simultánea de dos fotones (STPA) y upconversion (UC). Las líneas horizontales discontinuas (sólidas) indican niveles virtuales (discretos)[11]. . . . .	23
2.12. Representación de algunos procesos UC: (a) absorción de estado excitado (ESA), (b) transferencia de energía (ETU), (c) sensibilización cooperativa (CSU), (d) avalancha de fotones (PA), (e) relajación cruzada (CR). La gráfica fue rediseñada de la referencia [12]. . . . .	25
2.13. Diagramas de niveles de energía de los procesos upconversion más usuales de (a) $Er^{3+}$ , (b) $Tm^{3+}$ y (c) $Ho^{3+}$ . Las flechas punteadas hacia arriba, abajo y sólidas representan excitación, relajación multifonón y emisión, respectivamente. La gráfica fue rediseñada de la referencia [13]. . . . .	30
2.14. Diagramas de niveles de energía y esquema upconversion, incluyendo líneas de excitación y emisión para $Er^{3+}$ y $Tm^{3+}$ sensibilizados por el ion $Yb^{3+}$ . Se han considerado todos los posibles caminos aunque no todos ellos son observados en sistemas upconversion [12]. . . . .	31



2.15. Estructura de la matriz $KLu_3F_{10}$ (fase cúbica, JCPDS 27-0462), identificando los iones atómicos de $F$ , $Lu$ y $K$ en la parte izquierda. Gráfica diseñada con el software VESTA. . . . .	32
2.16. Varias fases de los materiales tipo $KLuF$ sintetizados por el método hidrotermal con transiciones de fase al variar la relación $KF/RE^{3+}$ y el tiempo de reacción por calentamiento [14]. . . . .	33
2.17. Mecanismo propuesto para la interacción entre los iones $Er^{3+}$ e $Yb^{3+}$ en la matriz $KLu_3F_{10}$ . Las flechas sólidas, curvadas y verticales punteadas representan procesos de transición (radiativa y no radiativa), transferencia de energía y relajación multifonón, respectivamente [15]. . . . .	34
3.1. Esquematización de la interpretación de Bragg. (a) Difracción de rayos X por un cristal. (b) Reflexión desde sucesivos planos de red [16, 17]. . . . .	40
3.2. Microscopio electrónico de transmisión de dos etapas (derecha) y su equivalente microscopio de luz (izquierda) [18]. . . . .	43
3.3. Esquematización de la reflectancia especular (como en un espejo) y difusa de la luz al incidir sobre una superficie que en general no está pulida (superficie rugosa) [19]. . . . .	44
3.4. (a) Montaje experimental simple usado para medir espectros de reflectancia. (b) Esquema de funcionamiento del accesorio de esfera integradora para medidas espectroscópicas en modo de reflectancia difusa. . . . .	46
3.5. Diseño de un espectrofluorímetro y sus componentes principales [20]. . . . .	47
3.6. Esquemas de niveles de energía y de transición, y posible espectro de luminiscencia de una muestra ideal de tres niveles: (a) espectro de absorción; (b,c) espectros de emisión bajo excitación con luz de energías $h\nu_1$ y $h\nu_2$ respectivamente; (d,e) espectros de excitación monitoreando energías de emisión a $h(\nu_2 - \nu_1)$ y $h\nu_1$ respectivamente. . . . .	48
3.7. Esquema y principio físico de un espectrómetro óptico (también llamado espectroscopio o espectrógrafo) [21]. . . . .	50
3.8. Esquema del camino que sigue la luz al ingresar al espectrofotómetro [21]. . . . .	50
4.1. Equipo principal utilizado en la síntesis de $KLu_3F_{10}: Er^{3+}, Yb^{3+}$ . . . . .	53
4.2. Diagrama de flujo de figuras para obtener la mezcla de reacción. . . . .	56
4.3. Diagrama de flujo de procedimiento para obtener la mezcla de reacción. . . . .	56
4.4. Proceso completo de calentamiento de la síntesis. . . . .	57
4.5. Centrifugadora de la marca BIOBASE, modelo BKC-TH16II. . . . .	58
4.6. Diagrama de flujo de figuras para el lavado y centrifugado. . . . .	58
4.7. Diagrama de flujo de procedimiento para el lavado y centrifugado. . . . .	59
4.8. Muestra en crisol dentro de un horno eléctrico para proceso de secado . . . . .	59
4.9. Difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8 Discover utilizado en el Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas, LAREC-IFUNAM. . . . .	60
4.10. a) Difractograma de la muestra de la síntesis de $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$ . b) Espectro de DRX obtenido de la referencia [22]. . . . .	61
4.11. Microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM 2010FEG del Laboratorio de Central de Microscopía del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (LCM-IFUNAM). . . . .	62
4.12. Microscopio óptico marca Zeiss modelo MC 80 DX del LCM-IFUNAM. . . . .	63

4.13. Imagen TEM de muestra de la síntesis de $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$ a escala de 200nm. . . . .	64
4.14. Imagen TEM de muestra de la síntesis de $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$ a escala de 100nm. Tamaño promedio para 100 medidas (software ImageJ): 20,5nm. . . . .	64
4.15. Imagen TEM de muestra de la síntesis de $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(1,5\%), Yb^{3+}(18,5\%)$ a escala de 50nm. . . . .	65
4.16. Imagen TEM de muestra de la síntesis de $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(1,5\%), Yb^{3+}(18,5\%)$ a escala de 20nm. Tamaño promedio para 100 medidas (software ImageJ): 19,6nm. . . . .	65
4.17. Espectrofotómetro de doble haz marca VARIAN modelo CARY-5000 UV-Vis-NIR (Departamento de Estado Sólido, IFUNAM) . . . . .	66
4.18. Espectros de absorción del ion $Er^{3+}$ (rango UV-VIS: 380-750nm) obtenidos al transformar los correspondientes espectros de reflectancia difusa de las muestras. . . . .	67
4.19. Espectros de absorción del ion $Yb^{3+}$ (rango infrarrojo cercano: 800-1200nm) obtenidos al transformar los correspondientes espectros de reflectancia difusa de las muestras. . . . .	68
4.20. Espectrómetro de fotoluminiscencia marca EDINBURGH modelo FLS980 (Departamento de Física del CINVESTAV). . . . .	69
4.21. Espectro óptico de emisión por upconversion de la muestra de nanopartículas $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$ . Longitud de onda de excitación: 980nm. . . . .	70
4.22. Espectro óptico de emisión por upconversion de la muestra de nanopartículas $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(1,5\%), Yb^{3+}(18,5\%)$ . Longitud de onda de excitación: 980nm. . . . .	71
4.23. Espectro óptico de emisión de la muestra de nanopartículas $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(1,5\%), Yb^{3+}(18,5\%)$ . La excitación fue con una longitud de onda de $\lambda = 486\text{nm}$ (azul). . . . .	72
4.24. Espectro óptico de emisión de la muestra de nanopartículas $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$ . La excitación fue con una longitud de onda de $\lambda = 486\text{nm}$ (azul). . . . .	73
4.25. Espectro óptico de excitación de la muestra de nanopartículas $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(1,5\%), Yb^{3+}(18,5\%)$ . La longitud de onda de emisión se fijó en el valor $\lambda = 543\text{nm}$ (verde). . . . .	75
4.26. Espectro óptico de excitación de la muestra de nanopartículas $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$ . La longitud de onda de emisión se fijó en el valor $\lambda = 544\text{nm}$ (verde). . . . .	76
4.27. Espectro óptico de excitación de la muestra de nanopartículas $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$ . La longitud de onda de emisión se fijó en el valor $\lambda = 667\text{nm}$ (rojo). . . . .	77

## Resumen

Recientemente, se ha generado un gran interés por la cantidad de aplicaciones de los materiales nanoestructurados en distintas ramas. En particular, se vienen estudiando las diversas aplicaciones que podrían alcanzar los materiales basados en compuestos inorgánicos dopados con cationes de lantánidos trivalentes. Todo ello es posible gracias a las propiedades ópticas peculiares que muestran los elementos de tierras raras cuando forman parte de sólidos cristalinos o cuando se convierten en dopantes de aquellas estructuras.

Cuando una matriz basada en elementos de tierras raras es dopada con iones de tierras raras, se produce un fenómeno muy particular denominado upconversion, con el cual es posible la luminiscencia del material. Últimamente se ha reportado al  $NaYF_4$  como una matriz con una eficiencia upconversion alta. Además, se tienen estudios señalando a las matrices  $KLu_2F_7$  y  $KLu_3F_{10}$  como buenos anfitriones en términos de luminiscencia.

En la tesis que a continuación se presenta, se detalla el procedimiento de síntesis de nanopartículas luminiscentes de  $KLu_3F_{10}$  dopadas con iones de erbio ( $Er^{3+}$ ) e iterbio ( $Yb^{3+}$ ) vía el método solvotermal. El éxito de la síntesis de tales nanopartículas se logró al variar las concentraciones de los iones erbio ( $Er^{3+}$ , 1.5 % y 2 %) e iterbio ( $Yb^{3+}$ , 18 % y 18.5 %) que, por supuesto, reemplazaban a los iones de lutecio ( $Lu^{3+}$ ) dentro de la matriz. En éste trabajo, se asegura el prefijo «nano» dado que el tamaño de las partículas es menor a 100nm.

La caracterización por DRX de las muestras nos corrobora la obtención de la fase cúbica pura de nuestra matriz. Además, con la caracterización por TEM nos fue posible afirmar que las nanopartículas se encuentran aglomeradas y poseen un tamaño promedio de 20nm.

Del mismo modo, las caracterizaciones por espectroscopía de absorción por reflectancia difusa y de fluorescencia nos mostraron las transiciones energéticas correspondientes a la interacción entre los iones  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ . Finalmente, el compuesto  $KLu_3F_{10} : Er^{3+}, Yb^{3+}$  muestra el fenómeno de upconversion al ser estimulado por un diodo láser IR de 980nm.

**Palabras clave:** Materiales nanoestructurados, lantánidos trivalentes, tierras raras, dopantes, upconversion, luminiscencia, método solvotermal, DRX, TEM, espectroscopía.

## Abstract

Recently, there has been great interest in the number of applications of nanostructured materials in different branches. In particular, the various applications that might be reached by materials based on inorganic compounds doped with trivalent lanthanide cations are being studied. All of this is possible thanks to the peculiar optical properties that rare earth elements show when they are part of crystalline solids or when they become dopant of those structures.

When a matrix based on rare earth elements is doped with rare earth ions, a very particular phenomenon called upconversion occurs, with which the luminescence of the material is possible. Lately,  $NaYF_4$  has been reported as a matrix with a high upconversion efficiency. Moreover, there are studies pointing to  $KLu_2F_7$  and  $KLu_3F_{10}$  matrices as good hosts in terms of luminescence.

In the thesis that is presented below, the synthesis of luminescent  $KLu_3F_{10}$  upconversion nanoparticles doped with erbium ( $Er^{3+}$ ) and ytterbium ( $Yb^{3+}$ ) ions via the solvothermal method is reported. The synthesis success of such nanoparticles was achieved by varying the concentrations of the erbium ( $Er^{3+}$ , 1.5% and 2%) and ytterbium ( $Yb^{3+}$ , 18% and 18.5%) ions that, of course, replaced the lutetium ions ( $Lu^{3+}$ ) into the matrix. In this work, the prefix «nano» is insured given that the particles' size is less than 100nm.

The XRD samples characterization corroborates the obtaining of the pure cubic phase for our matrix. Furthermore, with the TEM characterization, it was possible to assert that the nanoparticles are agglomerated and have an average size of 20nm.

Likewise, the characterizations by diffuse reflectance absorption and fluorescence spectroscopy showed the energy transitions corresponding to the interaction between  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  ions. Finally, the  $KLu_3F_{10} : Er^{3+}, Yb^{3+}$  compound shows the upconversion phenomenon when stimulated by a 980nm IR laser diode.

**Keywords:** Nanostructured materials, trivalent lanthanides, rare earths, dopants, upconversion, luminescence, solvothermal method, XRD, TEM spectroscopy.

# Introducción

En la actualidad, existe una gama variopinta de aplicaciones para los materiales nanoestructurados [23]. Por ejemplo, algunos de ellos son incorporados en aceros y otras aleaciones como pinturas, lo que mejora su flexibilidad y la resistencia a la corrosión y al impacto [24]. Adicionalmente, los mejores imanes permanentes que hasta el momento se han conseguido vienen dados por aleaciones de tierras raras como el samario y elementos de transición como el cobalto [25, 26], pudiéndose así construir, por ejemplo, motores eléctricos más eficientes.

Así también, los materiales cerámicos superconductores de alta temperatura crítica [27, 28] tienen aplicaciones tanto a gran escala (bobinas de campo intenso, líneas de transmisión y dispositivos de potencia, levitación magnética y resonancia magnética nuclear [29, 30]) como a pequeña escala (uniones Josephson, transistores, patrones de voltaje, apantallamiento electromagnético, etc [31, 32]), entre otros dispositivos que hoy en día son muy utilizados.

Algunos materiales nanoestructurados son aprovechados en aplicaciones en fotónica, farmacología, fotocatalisis, biomedicina, sensores de temperatura, etc [33, 34]. Dentro de dichos materiales se pueden citar a los colorantes orgánicos, las nanopartículas metálicas, los quantum dots (QDs) y últimamente a los tan estudiados compuestos inorgánicos dopados con iones de tierras raras. Una desventaja particular que tienen muchos de estos materiales es su toxicidad; sin embargo, se han hecho algunos esfuerzos para reducir tal inconveniente [35, 36].

Particularmente, los nanomateriales basados en compuestos inorgánicos de iones de tierras raras, capaces de convertir una radiación de cierta longitud de onda en radiación de longitud de onda más corta vía proceso multifotónico (el tan conocido fenómeno de upconversion [37]), han sido extensamente estudiados en virtud a sus potenciales aplicaciones como dispositivos ópticos, pantallas a color, bioimágenes, elementos fotovoltaicos, tratamiento de cáncer, sensores de temperatura, celdas solares, fotocatalisis, entre otros muy variados [13, 38].

El mecanismo upconversion hace posible utilizar dichos materiales con tal diversidad ya que desarrollan la propiedad fotoluminiscencia [39, 40]. Estos materiales están formados por un anfitrión (o host, en inglés) impurificado con iones de tierras raras y se denominan nanopartículas de conversión ascendente (o upconversion nanoparticles, UCNPs). Estos compuestos con propiedades ópticas singulares pueden tener como matriz por ejemplo a «fluoruros de lantánidos»

en los que vamos a enfocar nuestro estudio, tales como el  $NaGdF_4$  o el  $LaF_3$  [13].

Ya es bien conocido que los fluoruros basados en el elemento lutecio ( $Lu$ ), tales como el  $BaLuF_5$ ,  $NaLuF_4$  y  $LiLuF_4$  han captado bastante atención debido a su comportamiento upconversion único y resultados en luminiscencia tan buenos o mejores que sus contrapartes basadas en el elemento itrio  $Y$  ( $BaYF_5$ ,  $NaYF_4$  y  $LiYF_4$ , respectivamente) [41, 42, 43].

Dentro de la familia de los  $KREF$  se han reportado algunos trabajos, entre los que se destacan el de Liu y colaboradores sobre el  $KYb_2F_7$  en fase ortorrómbica debido a la baja pérdida de energía del infrarrojo cuando viaja a lo largo de la red cristalina [44]. Sin embargo, hay pocos reportes relacionados con las propiedades ópticas y cristalográficas de nanopartículas del tipo  $KLuF$ . Dentro de ellos está la síntesis de  $KLu_3F_{10}$  cúbico como matriz cristalina para upconversion [45, 15]; no obstante, existen aún pocos trabajos acerca de este material.

En este caso, se evaluó la posibilidad de sintetizar el host  $KLu_3F_{10}$  dopado con iones de  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  mediante el método solvotermal [46] que ya se ha venido desarrollando en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (FC-UNI), buscando las condiciones óptimas para encontrar la muestra que manifieste un mejor rendimiento upconversion.

Así, la presente tesis se ha dividido en una parte introductoria, tres capítulos del cuerpo de la obra y las conclusiones del trabajo de investigación. A continuación se muestra brevemente la descripción de los capítulos, detallando el cuerpo principal de la obra:

**En el capítulo 1:** Describiremos el planteamiento del problema, los antecedentes, la descripción y formulación del problema de investigación. Así también abordaremos los objetivos e hipótesis, las limitaciones y delimitaciones, justificación e importancia del estudio.

**En el capítulo 2:** Se desarrolla el marco teórico correspondiente a las tierras raras y su rol en las propiedades ópticas del material en estado sólido (el fenómeno multifotónico de upconversion). Luego, describiremos brevemente a la matriz de  $KLu_3F_{10}$ :  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ : sus propiedades y aplicaciones usuales. Discutiremos además sobre los métodos de síntesis (pros y contras); en particular, el método solvotermal. Finalmente, veremos los fundamentos físicos de algunas técnicas de caracterización de materiales.

**En el capítulo 3:** Se describe la metodología de la investigación; en este caso, el desarrollo experimental para la obtención y caracterización de las nanopartículas de  $KLu_3F_{10}$ :  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  sintetizadas por el método solvotermal con variación de la concentración molar de dopantes. Las concentraciones molares variaron al 1.5 % y 2 % en el ión  $Er^{3+}$ .

**En el capítulo 4:** Se detalla el procedimiento y resultados experimentales para la síntesis y caracterización de las nanopartículas con el fin de obtener información acerca de la composición estructural, tamaño y propiedades ópticas del material; en particular, la luminiscencia upconversion de las muestras. Entre las caracterizaciones realizadas tenemos la difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía de absorción por reflectancia difusa, espectroscopía de fluorescencia y obtención de espectros de emisión por upconversion.

# Capítulo 1

## Aspectos generales

### 1.1. Antecedentes

Si bien es cierto desde hace buen tiempo se vienen fabricando diversos materiales nanoestructurados para diversas aplicaciones (los quantum dots, las nanopartículas metálicas, los colorantes orgánicos, etc), se ha probado que muchos de ellos pueden presentar ciertas desventajas [13]. En la actualidad, se siguen realizando esfuerzos ante éstos problemas con los compuestos que hasta ahora se han obtenido [35, 36], pero también se están buscando otras alternativas que presenten mínimos inconvenientes desde su fabricación [38, 46].

La problemática de los efectos no deseados es de suma importancia dado que, de encontrar las mejores soluciones, sería posible alcanzar un número mucho mayor de aplicaciones modificando los compuestos ya fabricados. La gran ventaja de tener una vasta variedad de éstos compuestos es que se podrían sintetizar materiales con ciertos objetivos específicos para enfrentar determinado problema a bajos costos y sin peligro posible.

Particularmente, los materiales luminiscentes por upconversion (UC) son muy importantes para aplicaciones prácticas tales como las fotovoltaicas y bioimágenes debido a su excelente performance óptica, transformando la radiación del infrarrojo cercano en radiación visible y otras con mayores energías siguiendo el fenómeno de emisión anti-Stokes [47].

En campos como la biomedicina, por ejemplo, se encuentran los compuestos inorgánicos dopados con iones de tierras raras. Se tienen buenos resultados no solo por los bajos niveles de toxicidad que éstos presentan, sino también porque poseen varias ventajas con respecto a sus propiedades ópticas; en particular, la luminiscencia (baja pérdida fonónica, excelente estabilidad química, térmica y lumínica, bandas de emisión estrechas, no presentan fotoblanqueo ni fotoparpadeo, vidas medias excepcionales, biocompatibilidad, entre otros) [48, 49, 50, 51].



## 1.2. Descripción del problema

Dadas las características anteriores, encontramos una amplia variedad de estudios relacionados a la matriz anfitriona  $\beta\text{-NaYF}_4$  dopada con combinaciones conocidas de tierras raras [42, 52]. Actualmente se han encontrado otras matrices anfitrionas alternativas, entre las que se encuentran el  $\text{NaGdF}_4$  [53] o el  $\text{KGdF}_4$  [54]. Sin embargo, se ha reportado una cantidad minoritaria de trabajos de los materiales de la familias  $\text{KREF}$  como  $\text{KRE}_2\text{F}_7$  y  $\text{KRE}_3\text{F}_{10}$ .

Dentro de estos últimos tenemos un reporte de Capobianco y colaboradores sobre el primer ejemplo de síntesis de nanopartículas de  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  [55] y de Lin y colaboradores de la síntesis de  $\text{KRE}_3\text{F}_{10}$  ( $\text{RE} = \text{Sm-Lu, Y}$ ) [56]. Recientemente se conoce que el  $\text{KYb}_2\text{F}_7$  en fase ortorrómbica es un excelente anfitrión para luminiscencia por upconversion por su baja pérdida de energía en la emisión cuando la energía de excitación viaja a lo largo de la matriz.

Para la mayoría de estos materiales aun se requiere usar fuentes excitadoras con longitudes de onda que suelen ser dañinas al interactuar con material biológico como la piel humana. Por otro lado, se tienen pocos reportes de las propiedades ópticas y cristalográficas de nanopartículas de la familia  $\text{KLuF}$ , dentro de la cual se encuentra la matriz  $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$ .

## 1.3. Formulación del problema de investigación

En esta tesis se busca fabricar o sintetizar la mejor muestra luminiscente del compuesto  $\text{KLu}_3\text{F}_{10}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  en fase cúbica pura. Para lograrlo, se aplica el método solvotermal sujeto al cambio del parámetro concentración molar de dopantes del mismo.

Dentro de este planteamiento y en base bibliográfica de trabajos previos con la matriz  $\text{KLu}_3\text{F}_{10}$  [45, 15], la síntesis por el método solvotermal ya mencionado específicamente utiliza como precursores a tricloruros hexahidratados de las tierras raras, el solvente etilenglicol, el surfactante polietilenimina, y tanto temperatura como tiempo de reacción bien definidos. El método se escogió debido a su relativamente bajo costo, materiales disponibles y síntesis anteriores que tuvieron éxito para otros materiales en la Facultad de Ciencias de la UNI.

El propósito del estudio es obtener una muestra luminiscente óptima y de características fotofísicas adecuadas controladas por los parámetros del método solvotermal con miras a utilizarse en un futuro en biomedicina [57, 58]. De ser así, el presente trabajo abrirá nuevas puertas para la continuidad del estudio de la matriz con otros dopantes para nuevas aplicaciones.

## 1.4. Objetivos e Hipótesis

### 1.4.1. Objetivos

#### 1. Objetivos Generales

- Fabricación y análisis de nanopartículas luminiscentes por upconversion  $KLu_3F_{10}$  dopadas con iones de  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  ( $KLu_3F_{10}: Er^{3+}, Yb^{3+}$  UCNPs).
- Mejoramiento de las muestras sintetizadas para el máximo rendimiento posible en luminiscencia a través del control del tamaño y la forma de las nanopartículas.

#### 2. Objetivos Específicos

- Síntesis de la fase cúbica pura de  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}, Yb^{3+}$  UCNPs vía el método solvotermal sin tratamiento térmico.
- Observación del cambio en la propiedad luminiscencia y optimización de ésta variando el parámetro concentración molar de dopantes.
- Caracterización estructural por la técnica de difracción de rayos X (DRX) para determinar la fase cristalina.
- Análisis del tamaño promedio de partícula mediante la caracterización de microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Caracterización óptica por espectroscopía de absorción por reflectancia difusa para determinar los niveles energéticos de la capa  $4f$  del ion  $Er^{3+}$ .
- Caracterización óptica por espectroscopía de fluorescencia mediante los espectros de excitación-emisión para determinar niveles complementarios del  $Er^{3+}$ .
- Obtención del espectro de emisión por upconversion de las muestras sintetizadas.

## 1.4.2. Hipótesis

Al disponer de resultados exitosos del proceso de síntesis del  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}, Yb^{3+}$  por el método hidrotermal [45, 15], reportándolo además como un material eficiente en términos de luminiscencia y, por tanto, una alternativa para su posible uso en biomedicina, se determinó la posibilidad de adaptar esta información al método solvotermal que ya se viene utilizando con éxito en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (FC-UNI).

Una vez obtenidas las muestras, se procede a utilizar los equipos para realizar las técnicas de caracterización de las mismas, y montar los experimentos necesarios para la obtención de datos y análisis del material para su correspondiente optimización, respectivamente.

## 1.5. Limitaciones y Delimitaciones

### 1.5.1. Limitaciones

El uso del elemento lutecio ( $Lu$ ), al cual se tenía acceso por el compuesto tricloruro de lutecio hexahidratado ( $LuCl_3 \cdot 6H_2O$ ) era restringido debido a su alto costo. Además, los pocos estudios que se tienen de la matriz dopada  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}, Yb^{3+}$  no determinan una estequiometría fija en los compuestos precursores. Por tanto, el número de pruebas disponibles para variar la concentración de dopantes y obtener un material óptimo era muy limitado.

### 1.5.2. Delimitaciones

Era posible controlar todos los parámetros involucrados en el método solvotermal, tanto los termodinámicos como los temporales. Se contaba con buenos equipos para la caracterización, análisis (y por lo tanto optimización) de las muestras obtenidas.

## 1.6. Justificación e Importancia

El éxito que se ha obtenido en los trabajos de referencia [45, 15] fue posible gracias a la información los métodos que se describen para la síntesis de nanopartículas luminiscentes [59]. El hecho más importante en éste punto es que se usan iones de tierras raras tanto en la matriz como en los dopantes y en cierta proporción con el objetivo de conseguir el fenómeno de upconversion antes mencionado, sin el cual no sería posible la luminiscencia de las muestras.

En particular, cambiando los parámetros en la síntesis del método solvotermal que se planteó utilizar (o realizando algún tratamiento térmico adicional de ser necesario), será posible optimizar las nanopartículas luminiscentes. Sin embargo, dado que mientras más parámetros se tenga se dispondrá de una mayor variedad de posibles síntesis, era necesario recopilar información de estudios anteriores para seguir por un camino correcto y descartar las posibilidades que nos lleven a resultados no deseados.

Ésta investigación es sumamente importante dado que, si se logra primero obtener evidencia del mejoramiento en la luminiscencia, en una etapa de doctorado podríamos enfocarnos en disminuir en lo mayor posible la toxicidad y/o la radiación de excitación de nuestras muestras nanoestructuradas para su aplicación en el cuerpo humano. De este modo, se podría pensar en un futuro en detectar, aislar y eliminar células que producen enfermedades que hasta hoy no son posibles de combatir sin daño colateral, como es el cáncer en sus diversas formas.

# Capítulo 2

## Marco Teórico

### 2.1. Breve descripción de las tierras raras

#### 2.1.1. Introducción a los elementos lantánidos

En la tabla periódica, la serie de lantánidos está comprendida por un grupo de 14 elementos con un número atómico que va desde el 58 (cerio) hasta el 71 (lutecio) (ver figura 2.1). El nombre «lantánidos» sugiere que estos metales tienen propiedades físicas y químicas muy similares a las del elemento lantano (57). Usualmente también se les conoce como elementos de transición interna debido a su ubicación entre los bloques s y d de la tabla periódica [60, 61].

La imagen muestra una tabla periódica de los elementos. Los elementos lantánidos, que son los elementos con números atómicos del 58 al 71, están resaltados en amarillo. Estos incluyen Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu. Además, los elementos La, Sc y Y también se muestran en amarillo, completando el grupo de tierras raras. El resto de la tabla periódica está en blanco con los elementos coloreados por grupo: metales alcalinos (naranja), metales alcalinotérminos (rojo), gases nobles (púrpura), metales de transición (verde), y no metales (azul).

1 H																	2 He	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Uue	110 Uun									
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

**Figura 2.1:** Tabla periódica de los elementos. La serie de los elementos lantánidos está resaltada en la parte inferior de la gráfica. Los elementos *La*, *Sc* e *Y* complementan el grupo de tierras raras [4].

El conjunto recibe el nombre de «tierras raras» (nombre que data de la época en que se creía que la abundancia de estos elementos en la tierra era sumamente baja) cuando a los 15 elementos anteriores<sup>1</sup> se le suman el escandio (*Sc*) y el itrio (*Y*), con números atómicos 21 y 39 respectivamente, que tienen las mismas propiedades químicas que los elementos lantánidos.

Solo por citar algunos usos que se les da a los elementos de tierras raras en el día a día tenemos por ejemplo que el lantano, europio, gadolinio y el terbio se utilizan para darle brillo y color a reflectores, bombillas luminiscentes, televisores y monitores de computadora. Lantánidos como el holmio, erbio y neodimio se mezclan en compuestos para teñir el vidrio. Muchos compuestos de lantánidos aparecen también en cables de fibras ópticas y lentes especiales.

### 2.1.2. Configuración de valencia de los lantánidos

De acuerdo a su número atómico, los lantánidos deberían encajar en los periodos 6 y 7 de la tabla<sup>2</sup>; sin embargo, estos tienen un par de propiedades singulares que los distingue claramente del resto de los metales de transición. Estos elementos rompen un poco las reglas cuando se trata de sus capas de electrones de valencia [62]. Por ejemplo, los metales de transición comparten electrones del orbital «d» en su capa próxima a la capa más externa.

Por otro lado, los electrones de valencia en lantánidos están localizados incluso más cerca de su núcleo, en la tercera capa más próxima a la más externa. Así, los orbitales  $4f$  de estos elementos se llenan siguiendo el principio de construcción de Bohr (más comúnmente conocido como principio de Aufbau) y la regla práctica de ordenamiento de energía de Madelung [63, 64]. Luego, en el estado base de las tierras raras y considerando la configuración de gas noble del elemento xenón  $[Xe]=1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ , los lantánidos (incluyendo al lantano) tienen configuraciones electrónicas como se muestra en el cuadro 2.1.

El hecho de agregar electrones a una capa cercana al núcleo tiene un efecto extraño en los lantánidos. A medida que el número de electrones y protones se hace mayor con cada nuevo lantánido, los átomos de hecho se encogen. Así, el radio atómico de los elementos lantánidos decrece desde el número atómico 58 (cerio) hasta el 71 (lutecio), que resultan ser radios menores de los esperados para los elementos subsecuentes. Dicho fenómeno es conocido como contracción lantánida, y es debido al bajo blindaje de la carga nuclear por los electrones  $4f$ ; los electrones  $6s$  se sienten atraídos hacia el núcleo, lo cual resulta en un radio atómico menor.

<sup>1</sup>Por la descripción anterior, claramente debe incluirse al elemento lantano.

<sup>2</sup>Esto también ocurre con los elementos actínidos, de los cuales no se hablará en este trabajo.

**Cuadro 2.1:** Las tierras raras con sus respectivos nombres, símbolos, números atómicos y configuración del estado basal.

Nombre	Símbolo	Número atómico	Configuración del estado basal
Lantano	La	57	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Cerio	Ce	58	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Praseodimio	Pr	59	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
Neodimio	Nd	60	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
Prometio	Pm	61	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
Samario	Sm	62	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Europio	Eu	63	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
Gadolinio	Gd	64	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Terbio	Tb	65	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>
Disproseo	Dy	66	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
Holmio	Ho	67	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>
Erbio	Er	68	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>
Tulio	Tm	69	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>
Iterbio	Yb	70	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>
Lutecio	Lu	71	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>

Los orbitales 4*f* de éstos elementos están altamente localizados, mientras que los orbitales 5*s* y 5*p* tienen una mayor energía y están más espacialmente extendidos. Por tanto, mientras que los electrones 4*f* transmiten propiedades magnéticas y espectroscópicas interesantes, el comportamiento físico y químico está gobernado por los electrones de valencia 5*d* y 6*s* [65]. Entre los estados de oxidación que presentan los lantánidos, el 3+ genera las configuraciones electrónicas más estables y los dota de sus propiedades ópticas, como veremos más adelante.

### 2.1.3. Iones trivalentes de lantánidos y notación espectroscópica

La configuración electrónica de un átomo polieletrónico en su estado fundamental o excitado viene dada por los símbolos espectroscópicos  $^{2S+1}L_J$ , donde  $2S + 1$  es la multiplicidad de spin,  $S$  es el número cuántico total de spin ( $S = \sum_i s_i$ , siendo  $s_i$  el número cuántico de spin del electrón  $i$ ), y  $L$  es el número cuántico de momento angular orbital total ( $L = \sum_i l_i$ , donde  $l_i$  es el número cuántico de momento angular del electrón  $i$ ). En vez de números,  $L$  es indicado con las letras  $S, P, D, F, G, H, \dots$ , etc para  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ , etc [60].

En el caso de metales pesados (como los lantánidos) se genera un acople entre los momentos angulares  $L$  y  $S$ , y es así que surge un nuevo número cuántico denotado por  $J$  ( $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ ), el número cuántico de acoplamiento spín-órbita o de Russell-Saunders [66]. El cuadro 2.2 muestra a los lantánidos representados en su estado trivalente en configuración electrónica compacta y sus respectivos términos espectroscópicos.

**Cuadro 2.2:** Los iones trivalentes de las tierras raras con sus respectivas configuraciones de estado basal  $[\text{Xe}]4f^n$  ( $n = 0, \dots, 14$ ) y los términos espectroscópicos  $^{2S+1}L_J$  correspondientes.

Nombre	Configuración de $Ln^{3+}$	Términos $^{2S+1}L_J$ para $Ln^{3+}$
Lantano	$[\text{Xe}]$	$^1S_0$
Cerio	$[\text{Xe}]4f^1$	$^2F_{5/2}$
Praseodimio	$[\text{Xe}]4f^2$	$^3H_4$
Neodimio	$[\text{Xe}]4f^3$	$^4I_{9/2}$
Prometio	$[\text{Xe}]4f^4$	$^5I_4$
Samarario	$[\text{Xe}]4f^5$	$^6H_{5/2}$
Europio	$[\text{Xe}]4f^6$	$^7F_0$
Gadolinio	$[\text{Xe}]4f^7$	$^8S_{7/2}$
Terbio	$[\text{Xe}]4f^8$	$^7F_6$
Disproσιο	$[\text{Xe}]4f^9$	$^6H_{15/2}$
Holmio	$[\text{Xe}]4f^{10}$	$^5I_8$
Erbio	$[\text{Xe}]4f^{11}$	$^4I_{15/2}$
Tulio	$[\text{Xe}]4f^{12}$	$^3H_6$
Iterbio	$[\text{Xe}]4f^{13}$	$^2F_{7/2}$
Lutecio	$[\text{Xe}]4f^{14}$	$^1S_0$

#### 2.1.4. Degeneración y diagrama de Heinrich-Dieke de lantánidos trivalentes

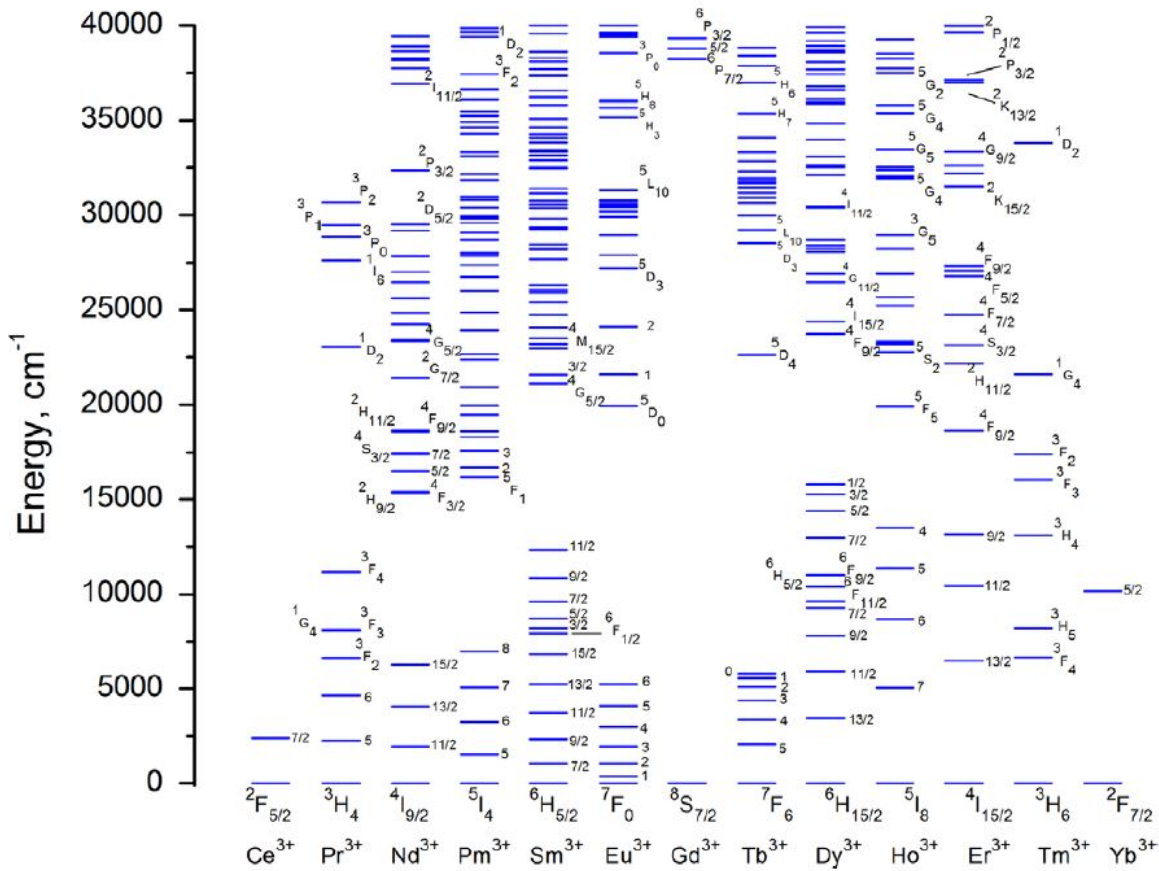
Adicionalmente al estado basal, cada elemento lantánido posee estados, los cuales podrían ser degenerados. En nuestro caso, la degeneración total o número de microestados ( $D$ ) de una configuración electrónica dada para un elemento con configuración  $4f^n$  para el cual el número cuántico de momento angular es  $l = 3$  (lantánidos), viene dada por la siguiente ecuación [60]:

$$D = \frac{(4l + 2)!}{(4l + 2 - n)!(n)!} \stackrel{(l=3)}{=} \frac{14!}{(14 - n)!(n)!} \quad (2.1)$$



Esta degeneración se levanta cuando se consideran interacciones entre electrones así como el acoplamiento de spin-órbita, lo que trae como consecuencia un mayor número de niveles no degenerados para cada lantánido. Las energías de dichos estados pueden ser calculadas y observadas realizando análisis de espectros de absorción de átomos e iones atómicos [67].

Los iones de lantánidos trivalentes tienen una configuración electrónica exterior  $5s^25p^64f^n$ , donde  $n$  varía de 1 ( $Ce^{3+}$ ) a 13 ( $Yb^{3+}$ ), e indica el número de electrones en la capa  $4f$  sin llenar, los cuales son de hecho los responsables de las transiciones ópticas para los niveles de energía  $^{2S+1}L_J$ , que a su vez fueron estudiados por Dieke y sus colaboradores (1968) en un host particular, el tricloruro de lantano ( $LaCl_3$ ). Dichas transiciones se representan gráficamente en la figura 2.2, que es actualmente conocida como el diagrama de Dieke [68, 1].



**Figura 2.2:** Diagramas  $4f^n$  de energía de los iones de lantánidos trivalentes [5].

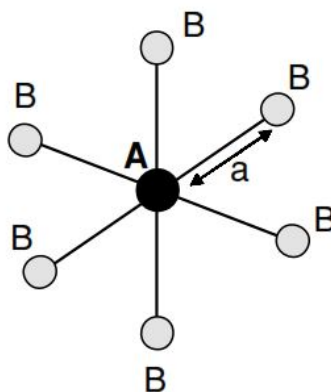
Para detallar un poco la gráfica, el ancho de cada línea en el diagrama indica la magnitud de la división de campo cristalino mientras que el centro geométrico de cada multiplete otorga la ubicación aproximada del correspondiente nivel energético  $^{2S+1}L_J$  del ion libre.

### 2.1.5. Iones de lantánidos en un campo cristalino

Para complementar la justificación de las propiedades ópticas que poseen los lantánidos, veamos una breve introducción a la teoría de campo cristalino. Para ello, debemos empezar mencionando a los iones ópticamente activos, los cuales pueden ser de dos tipos: iones dopantes que se introducen intencionalmente en un cristal durante su proceso de formación<sup>3</sup>; o defectos de red (centros de color), los cuales pueden crearse por varios métodos<sup>4</sup> [1].

Estos centros son capaces de introducir niveles energéticos disponibles dentro del gap de energía de un material, haciendo posible transiciones ópticas a frecuencias menores que la de su correspondiente borde de absorción. Las características ópticas que son consecuencia de este hecho dependen del ion dopante y del host (anfitrión) en el que este se incorpora.

Veamos lo que sucede con los niveles de energía del dopante, como ion libre, al interactuar con el cristal. Consideremos como entorno del ion dopante a los átomos del cristal más cercanos a este (su entorno local). En el caso más sencillo (cuyo análisis se extiende a sistemas más grandes), examinemos al ion dopante *A* (el ion central) localizado en un lugar del cristal, rodeado de 6 iones reticulares *B* (los iones ligados), separados a una distancia «*a*» del ion *A* y localizados en las esquinas de un octaedro como se muestra en la figura 2.3.



**Figura 2.3:** Esquema del centro ópticamente activo,  $AB_6$  [1].

El conjunto así compuesto por el ion central y los iones ligados constituyen la pseudomolécula  $AB_6$ , referida en general como centro y que suele usarse como arreglo octaédrico para analizar sólidos. En el caso particular en que estos arreglos logren producir nuevas bandas ópticas (que no aparecen en cristales puros), se llamarán centros ópticamente activos.

<sup>3</sup>Por ejemplo, con altas presiones y temperaturas, como se verá en el método solvothermal del siguiente capítulo.

<sup>4</sup>En esta tesis no es de nuestro interés el profundizar acerca de los defectos de red.

### 2.1.5.1. Interacción estática

Vamos a modelar idealmente una situación de red rígida, de manera que la distancia  $a$  permanece fija y corresponde a posiciones promedio-temporal para el caso vibracional. Los niveles de energía del ion central se modificarán por el campo electrostático (denominado campo cristalino) producido por los iones ligandos  $B$  de la red en la posición del ion  $A$ . Dichos niveles  $E_i$  serán determinados resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H\psi_i = E_i\psi_i, \quad (2.2)$$

donde  $H$  representa el Hamiltoniano que incluye las posibles interacciones de los electrones de valencia del centro  $AB_6$ , y  $\psi_i$  son las autofunciones o autoestados cuánticos del centro. Desde el punto de vista de la teoría del campo cristalino, los electrones de valencia del centro óptico  $AB_6$  están localizados en el ion  $A$  y la carga de los iones  $B$  no penetra dentro de la región ocupada por tales electrones de valencia. Luego, el Hamiltoniano viene dado por:

$$H = H_{CF} + H_{FI} = \underbrace{\sum_{i=1}^N eV_{(r_i, \theta_i, \phi_i)}}_{\text{parte 1}} + \overbrace{H_0 + H_{ee} + H_{SO}}^{\text{parte 2}}, \quad (2.3)$$

donde  $H_{FI}$  es el Hamiltoniano del ion libre (situación ideal donde los iones  $A$  se encuentran aislados) y  $H_{CF}$  es el Hamiltoniano del campo cristalino, referido a la interacción entre los electrones de valencia de  $A$  con el campo eléctrico creado por los iones  $B$  de la red cristalina.

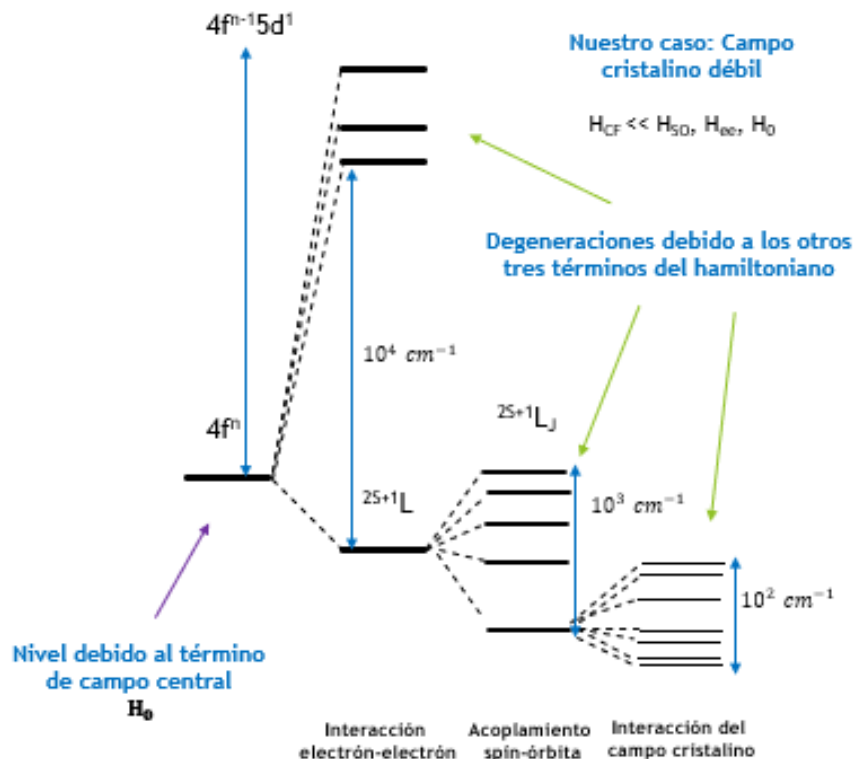
Para detallar los términos de la ecuación 2.3,  $eV_{(r_i, \theta_i, \phi_i)}$  es la energía potencial generada por los iones  $B$  en la posición  $(r_i, \theta_i, \phi_i)$  del  $i$ -ésimo electrón de valencia del ion  $A$ . La suma se extiende sobre el número total  $N$  de electrones de valencia. El término del ión libre ( $H_{FI}$ ) se subdivide en 3 partes para poder aplicar la teoría de perturbaciones independiente del tiempo.

El término de campo central  $H_0$  contempla la interacción tanto del núcleo como de los electrones de las capas interna y externa sobre los electrones de valencia. Además, el término  $H_{ee}$  representa la interacción de Coulomb entre los electrones externos (de valencia). Por último, el término  $H_{SO}$  toma en cuenta la interacción spin-órbita total sobre estos electrones.

De esta manera, dependiendo de la diferencia en magnitud posible entre el término de campo cristalino comparado con cualquiera de los 3 términos del Hamiltoniano del ion libre, podemos aplicar las siguientes aproximaciones para resolver la ecuación 2.2:

- Campo cristalino débil: En este caso,  $H_{CF} \ll H_{SO}, H_{ee}, H_0$  de modo que los niveles de energía del ion libre  $A$  se ven ligeramente perturbados (son desplazados y divididos) por el campo cristalino. Las autofunciones del ion libre entonces se usan como base para aplicar la teoría de perturbaciones, donde  $H_{CF}$  perturba a los estados  $^{2S+1}L_J$ .
- Campo cristalino intermedio: En este caso,  $H_{SO} \ll H_{CF} < H_{ee}$  de modo que el campo cristalino supera a la interacción spin-órbita, pero es aún menor que la interacción entre los electrones de valencia. Así, la notación espectroscópica de los estados cambia a  $^{2S+1}L$ , los cuales son perturbados por el campo cristalino representado por  $H_{CF}$ .
- Campo cristalino fuerte: En este caso,  $H_{SO} < H_{ee} < H_{CF}$  de modo que el término de campo cristalino predomina tanto sobre el término de spin-órbita como el término de interacción de los electrones de valencia, cambiando así el orden de perturbación del problema.

En el caso particular los iones de tierras raras (iones dopantes  $A$ ), los electrones de valencia de la capa  $4f$  son apantallados por los electrones externos  $5s^2 5p^6$  que forman parte de la configuración del gas noble xenón, protegiéndolos parcialmente del campo cristalino creado por los iones  $B$ , que vienen a ser los iones de la matriz en la cual se van a incorporar. Es así que el caso de las tierras raras en la teoría de campo cristalino corresponde a una situación de campo débil, haciendo posible explicar la nomenclatura espectroscópica  $^{2S+1}L_J$  ya utilizada.



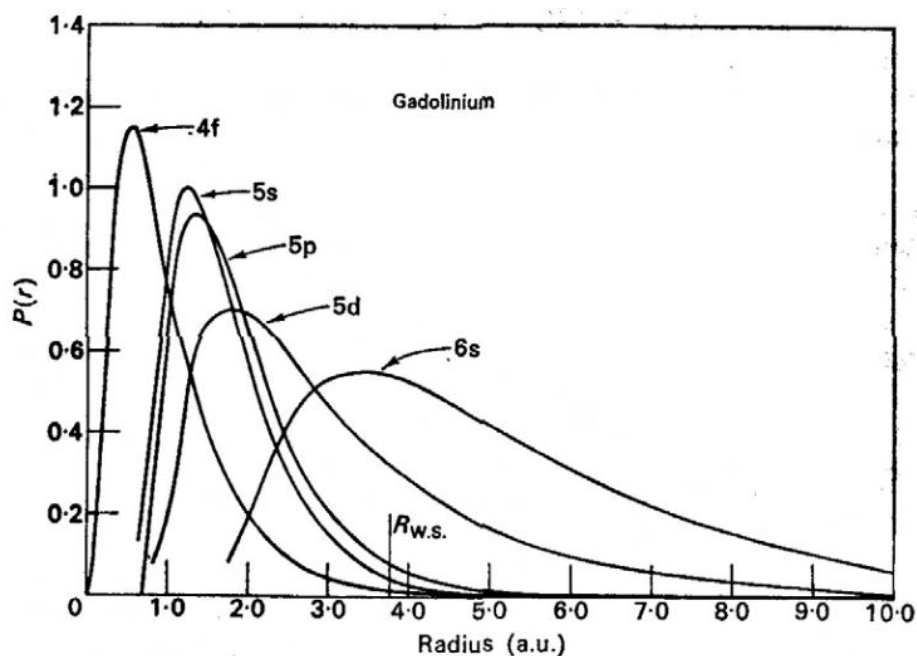
**Figura 2.4:** Escala de energía de las estructuras electrónicas de los iones de lantánidos [6].

Resolviendo el problema de perturbaciones independientes del tiempo en tal situación [38], se encuentra que los niveles de energía están determinados por la siguiente ecuación:

$$E_{2S+1L_J} = \frac{\lambda}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)], \quad (2.4)$$

donde  $\lambda = \pm\mathcal{C}/2S$  y  $\mathcal{C}$  es la constante de acoplamiento spin-órbita, que toma valores desde  $600$  a  $3000\text{cm}^{-1}$  a lo largo de la serie de los lantánidos [6]. Se tomará el signo  $+$  para  $n < 7$  y el signo  $-$  para  $n > 7$  de acuerdo a la regla de Hund. Tales signos en la constante de acoplamiento  $\lambda$  implican que en el estado basal,  $J = L - S$  para  $n < 7$  y  $J = L + S$  para  $n > 7$ .

Como puede verse en la figura 2.4, la influencia del campo cristalino es de un orden de magnitud menor que el efecto del acoplamiento de spin-órbita. Por tanto, las divisiones de energía de los multipletes  $^{2S+1}L_J$  para cada ion de lantánido en diferentes matrices cambian levemente, tal que uno puede calcular o determinar estas divisiones por espectroscopía. De este modo, es totalmente justificable utilizar el diagrama de Dieke para determinar los niveles energéticos de otras matrices diferentes al  $\text{LaCl}_3$  dopadas con iones trivalentes de tierras raras.

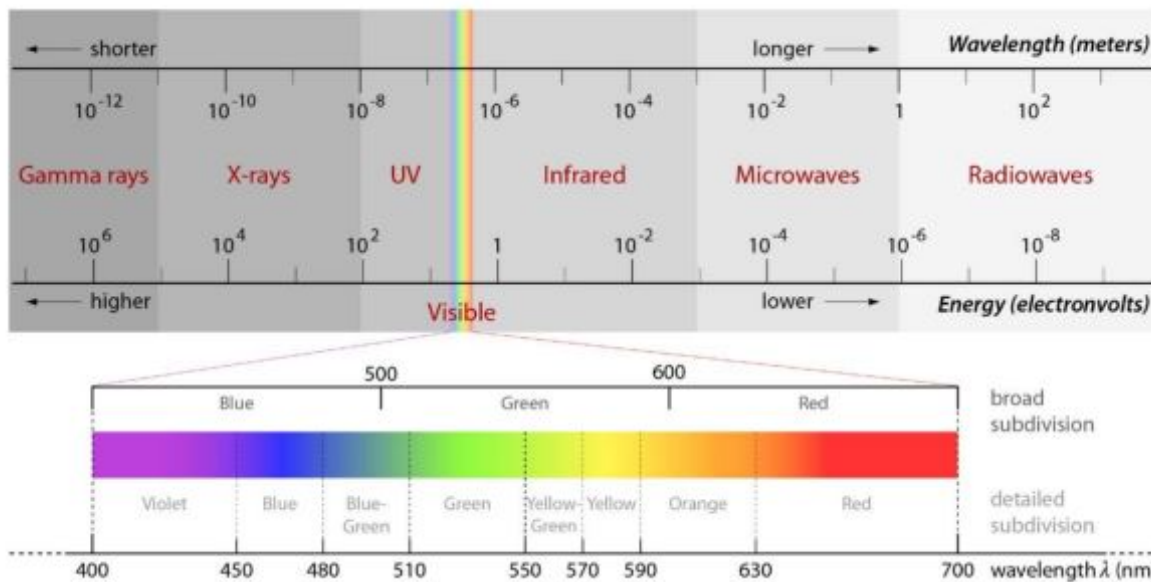


**Figura 2.5:** Probabilidad de encontrar un electrón a una distancia  $r$  del núcleo para varios orbitales del ion  $\text{Gd}^{3+}$ . Puede visualizarse el apantallamiento de los orbitales  $4f$  por los electrones  $5s$  y  $5p$  [7].

Las superposiciones de los orbitales  $5s$  y  $5p$  sobre la capa  $4f$  del ion  $\text{Gd}^{3+}$  en la figura 2.5 finalmente nos muestran el fenómeno de apantallamiento antes mencionado.

## 2.2. Introducción a la espectroscopía óptica

La espectroscopía es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética<sup>5</sup> y la materia. Históricamente, la espectroscopía se originó mediante el estudio de la luz visible dispersada, acorde a su longitud de onda, por un prisma (Newton, 1672). Luego, el concepto fue extendido al estudio de la interacción con cualquier radiación como función de longitud de onda y frecuencia. Este concepto más general de la espectroscopía abarca todas las longitudes de onda que hasta hoy se conocen, y que se muestran en el siguiente espectro electromagnético:



**Figura 2.6:** Regiones del espectro electromagnético con una subdivisión espectral de la banda de luz visible[8].

Durante mucho tiempo se había registrado una gran variedad de espectros, muchos de los cuales no pudieron ser explicados sino hasta la formulación de la mecánica cuántica, cuyas interpretaciones sobre los espectros de los átomos y moléculas eran bastante satisfactorias.

Ahora bien, las interpretaciones de los espectros ópticos de los sólidos, los cuales aparecen como cristales o vidrios, es un poco más compleja que en el caso de los átomos y/o moléculas, ya que implica una comprensión previa de sus estructuras electrónicas y atómicas. Las diferentes técnicas espectroscópicas desarrolladas para la caracterización óptica de los materiales se basa en los fenómenos de absorción, reflexión, emisión y/o dispersión (o scattering, en inglés) de la luz por la materia en un rango de frecuencias y bajo ciertas condiciones [1].

<sup>5</sup>En vez de solos fotones, el concepto se extiende a otras partículas como los hadrones o los electrones.

Los datos espectroscópicos son usualmente representados por un espectro de emisión, una distribución de la respuesta de interés (la intensidad de la radiación emitida por el material desde un estado de cierta energía hasta un estado de menor energía) como función de la longitud de onda o la frecuencia, y la ecuación de cuantización de la energía está dada por:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = h\bar{\nu}, \quad (2.5)$$

donde  $h = 6,62 \times 10^{-34} J.s$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia,  $\lambda$  es la longitud de onda y  $\bar{\nu}$  es el número de onda de la radiación. Así, la energía de la transición fotónica viene dada por la diferencia de energía entre los dos estados cuánticos en cuestión. De la ecuación 2.5, se pueden obtener dos ecuaciones alternativas que involucran las variables anteriores:

$$E(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)} = 1,24 \times 10^{-4} \bar{\nu}(cm^{-1}) \quad (2.6)$$

$$\bar{\nu}(cm^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda(nm)} = 8064,5 E(eV) \quad (2.7)$$

Los equipos y las técnicas espectroscópicas se basan además en el hecho de que cada elemento tiene un espectro de emisión único. Por tanto, puede utilizarse la espectroscopía para identificar los elementos en una muestra de composición inicialmente desconocida. La espectroscopía tiene una amplia gama de aplicaciones en varias disciplinas científicas [69].

Particularmente, los niveles energéticos de los electrones de valencia de los átomos involucran transiciones que caen en un rango de aproximadamente 1-6eV. Es así que las fuentes de excitación deben operar con radiación UV, visible, e incluso el infrarrojo cercano en un rango de entre 200nm a 3000nm. Este rango es conocido como el rango óptico, que da lugar a la «espectroscopía óptica», necesaria para analizar los espectros de nuestro material.

### 2.2.1. Fenómeno de absorción y su medición

La absorción óptica ocurre cuando la radiación es retenida por la materia al ser esta iluminada, convirtiéndose en uno de los procesos de la atenuación de la luz. Esto sucede si la frecuencia de la radiación incidente es resonante con alguna transición energética entre el estado basal y algún estado excitado de los átomos de la muestra de nuestro estudio. De la intensidad de la radiación absorbida, una fracción es usualmente emitida (generalmente a una frecuencia menor que la frecuencia de excitación) y otra parte se pierde en procesos no radiativos (calor).

Los otros dos procesos de atenuación de la luz al incidir en un sólido vienen a ser la reflexión (parte de la luz regresa a su medio de origen) y la dispersión o scattering (propagación de la luz en varias direcciones debido a dos tipos de procesos: elásticos, a la misma frecuencia de la luz incidente; o inelásticos, a frecuencias menores o mayores que la de la luz incidente).

#### 2.2.1.1. Representación fisico-matemática de la absorción

Para tener una idea cuantitativa, si identificamos con  $dI$  a la atenuación en la intensidad de la luz entrante al atravesar un espesor diferencial  $dx$ , experimentalmente se tiene que:

$$dI = -\alpha I dx, \quad (2.8)$$

donde  $I$  es la intensidad de la luz a una distancia  $x$  en el interior del medio y  $\alpha$  es un factor representativo de la cantidad de reducción en intensidad debido a la naturaleza del material. Sea  $I_0$  la intensidad de la luz de entrada al material, al integrar la ecuación 2.8, tenemos:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.9)$$

La interpretación física de la ecuación 2.9 es que, al absorberse una luz con una intensidad de entrada  $I_0$  ( $I_0$  es la diferencia entre las intensidades incidente y reflejada de la luz) una distancia  $x$  en el interior de un sólido, dicha intensidad sufre una caída exponencial representada por el coeficiente de absorción<sup>6</sup>  $\alpha$ , el cual es una constante y representa una propiedad particular de cada material. Dicha ecuación es mejor conocida como la ley de Lambert-Beer.

---

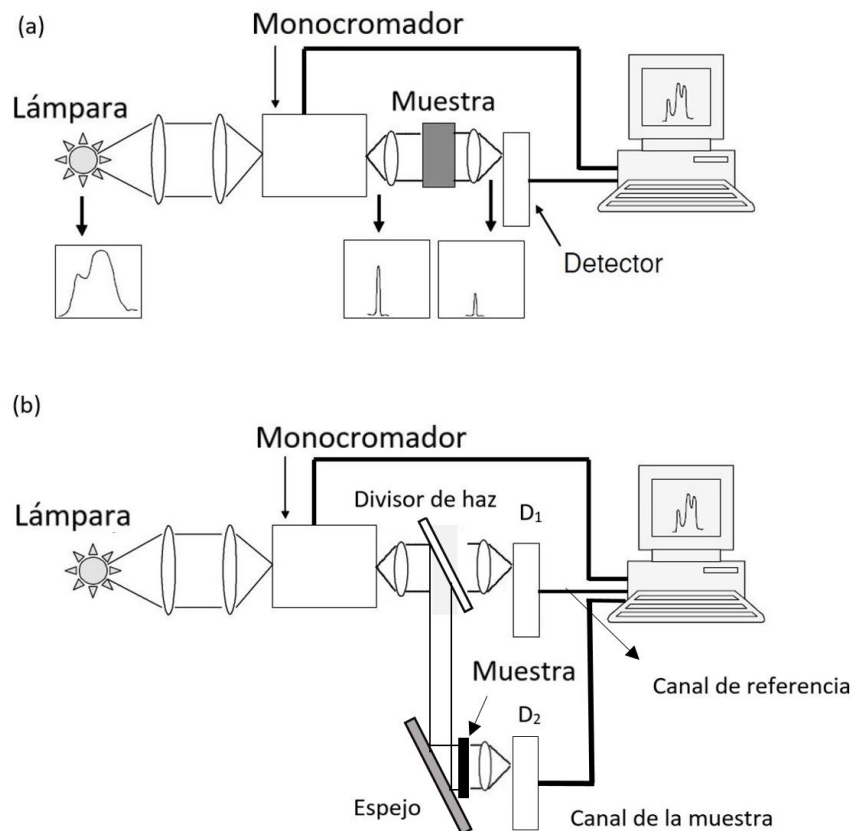
<sup>6</sup>Este es el nombre que se le da a  $\alpha$  solo si dejamos de considerar la dispersión de la luz.



### 2.2.1.2. Evaluación de la absorción (El espectrofotómetro)

Dispositivo utilizado para medir espectros de absorción y transmisión de una muestra (la absorbancia y la transmitancia respectivamente, como función de la longitud de onda, la frecuencia o el número de onda). El equipo consta de los siguientes componentes:

- Fuentes de luz, usualmente dos lámparas (una de deuterio para el rango UV y una de tungsteno para los rangos VIS e IR).
- Monocromador, selecciona y escanea la longitud de onda o la frecuencia.
- Portamuestra.
- Detectores de luz, una celda de *SPb* (sulfuro de plomo) para el rango IR y un fotomultiplicador para el rango UV-VIS.
- Computador, muestra y graba el espectro de absorción.



**Figura 2.7:** Esquema de un espectrofotómetro de simple haz (a) y uno de doble haz (b). Figura modificada de la referencia [1].

Sean  $I_0$  e  $I$  respectivamente las intensidades antes y después de ingresar a la muestra, relacionadas por la ley de Lambert-Beer 2.9, se define la densidad óptica (DO) como sigue:

$$DO = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (2.10)$$

Usando la ley antes mencionada, tenemos:

$$DO = \log \left( \frac{I_0}{I_0 e^{-\alpha x}} \right) = \log (e^{\alpha x}) \quad (2.11)$$

Así pues, obtenemos lo siguiente:

$$\alpha = \frac{DO}{x \log(e)} = \frac{2,303(DO)}{x}, \quad (2.12)$$

donde  $x$  es el espesor de la muestra y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción. Con la densidad óptica se pueden calcular las cantidades transmitancia y absorbancia de la siguiente manera:

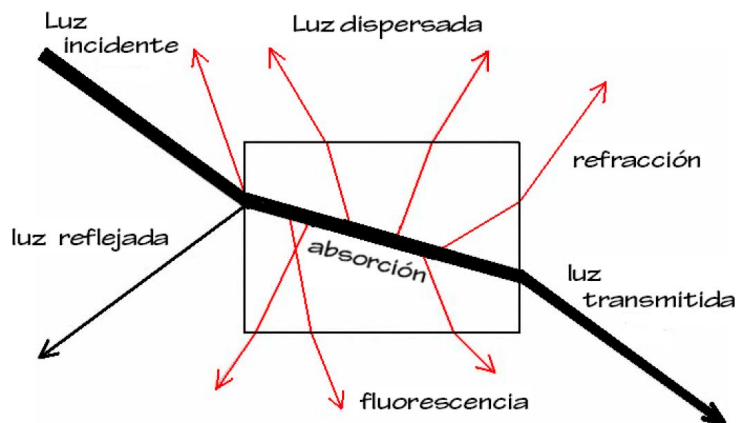
$$T \equiv \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha x} = 10^{-DO}, \quad A \equiv 1 - T = 1 - 10^{-DO}, \quad (2.13)$$

De este modo, la absorbancia  $A$  puede graficarse vs la longitud de onda  $\lambda$  y se obtiene así el espectro de absorción. Así también, el espectrofotómetro se puede configurar en modo de densidad óptica, cuyos espectros suelen ser más sensibles, ya que proporcionan un contraste mayor que los espectros de absorbancia o transmitancia [1].

Existen dos tipos de espectrofotómetros: uno de simple haz (donde el espectro propio de la lámpara y la respuesta del monocromador generan variaciones espectrales, y además la estabilidad de la lámpara genera variaciones temporales y todo junto afecta al espectro final de la muestra) y uno de doble haz (donde las variaciones afectan tanto al haz de referencia como al haz de la muestra de intensidades  $I_0$  e  $I$ , siendo los efectos minimizados en el espectro de absorción resultante), y ambos se muestran esquemáticamente en la figura 2.7.

## 2.2.2. Fenómeno de luminiscencia y su medición

Si un sólido absorbe parte de una radiación incidente, los estados electrónicos excitados de sus átomos tienden a regresar a su estado basal mediante procesos de relajación, que pueden ser: radiativos (emisión espontánea de fotones, o luminiscencia) y no radiativos (emisión de fonones, vibraciones colectivas de la red que generan calor) [70]. En términos generales, la luminiscencia es la emisión de luz de un sistema que es excitado<sup>7</sup> con alguna forma de energía.



**Figura 2.8:** Manifestaciones físicas de la interacción de la luz con la materia. Parte de la radiación absorbida puede ser reemitida como fluorescencia [9].

**Cuadro 2.3:** Varios tipos de luminiscencia. Cuadro rediseñado de las referencias [1, 2]

Nombre	Mecanismo de excitación	Aplicación
Fotoluminiscencia	Luz	Colorantes fotoluminiscentes en detergentes
Catoluminiscencia	Electrones	Estudio de especímenes
Radioluminiscencia	Rayos $X$ , $\alpha$ , $\beta$ o $\gamma$	Contadores de centelleo
Termoluminiscencia	Calor	Datación de minerales y cerámicos antiguos
Electroluminiscencia	Campos eléctricos o corriente	Paneles de luz nocturna
Triboluminiscencia	Energía mecánica	Cintas adhesivas
Sonoluminiscencia	Ondas de sonido en líquidos	Microreactores de implosión
Quimioluminiscencia y bioluminiscencia	Reacciones químicas	Concentraciones de contaminantes

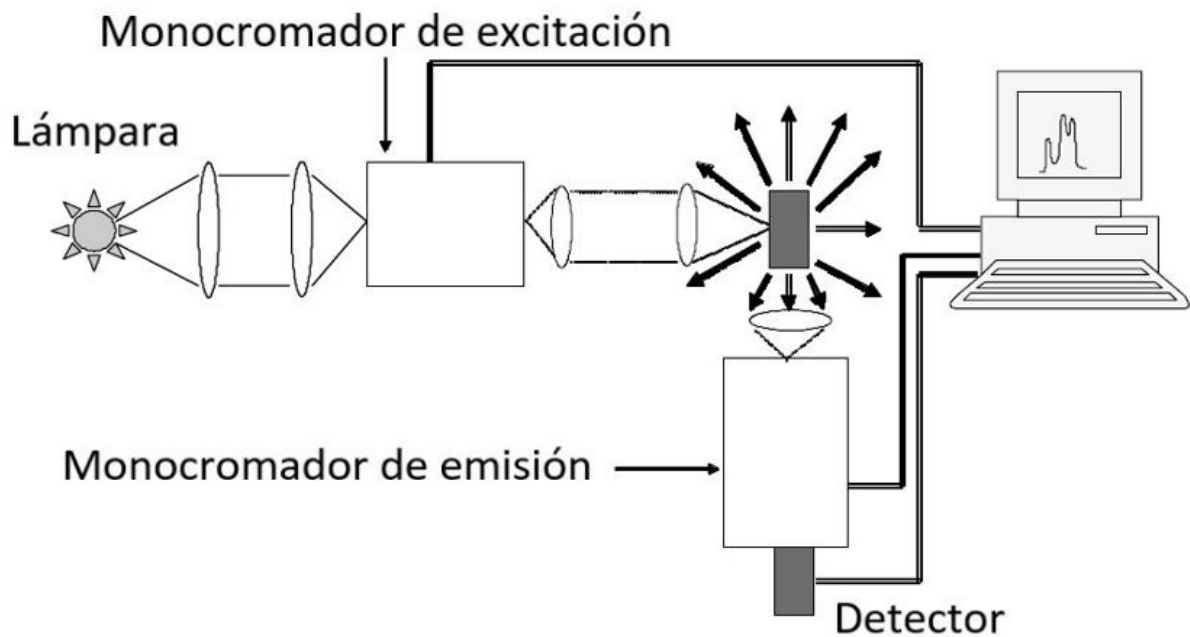
De las diferentes formas de luminiscencia que pueden existir (ver cuadro 2.3), el fenómeno de interés en el que se enfoca nuestra labor es la fotoluminiscencia, cuya fuente de excitación tiene longitudes de onda del rango óptico. Particularmente, se quieren hacer medidas de fluorescencia, que tiene lugar únicamente mientras dura el estímulo que la provoca [71, 72].

<sup>7</sup>La absorción es solo uno de los múltiples mecanismos por el cual un sistema puede ser excitado.

### 2.2.2.1. Evaluación de la fluorescencia (El espectrofluorímetro)

Instrumento utilizado para medir espectros de emisión y excitación de una muestra determinada con respecto a la longitud de onda. Los componentes del aparato están dibujados en la figura 2.9. La muestra es excitada con una lámpara, la cual es seguida por un monocromador de excitación o haz de láser. La luz emitida se colecta por lentes de enfoque y analizada por medio de un segundo monocromador (denominado monocromador de emisión) para luego llegar a un detector adecuadamente conectado a un computador por un puerto USB.

- Espectro de emisión: Se fija la longitud de onda en el monocromador de excitación y la intensidad de la luz emitida se mide para diferentes longitudes de onda por escaneo del monocromador de emisión.
- Espectro de excitación: El monocromador de emisión se fija a cierta longitud de onda mientras que la longitud de onda de excitación es escaneada en cierto rango espectral para medir la respectiva intensidad de la luz.

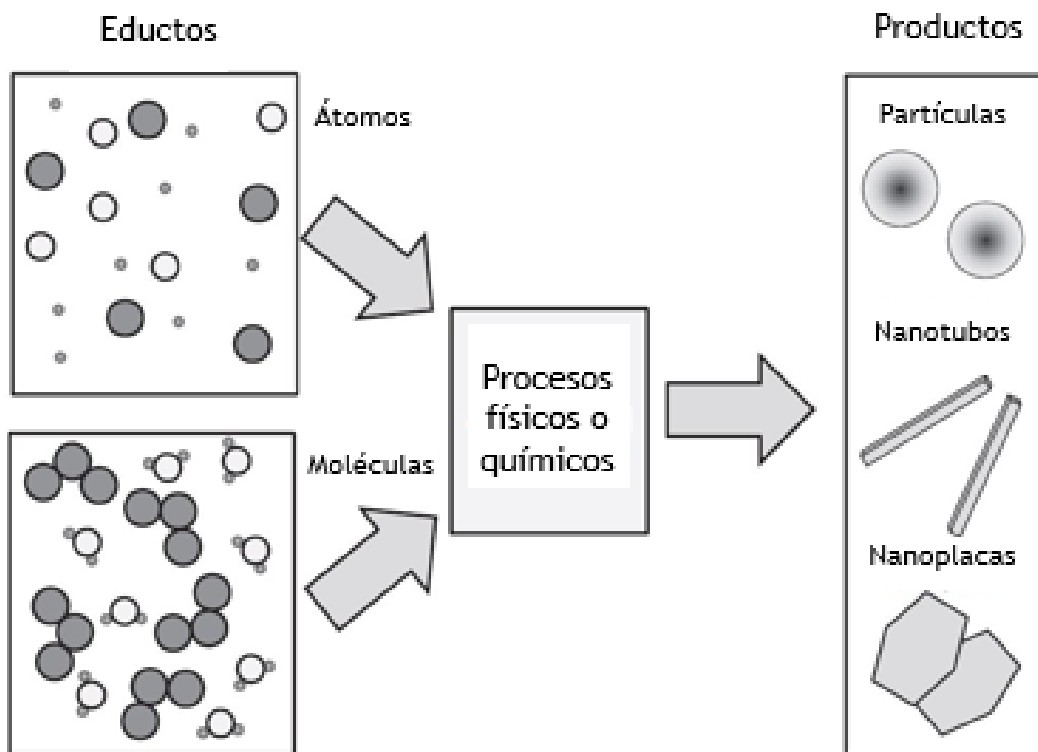


**Figura 2.9:** Esquema de los componentes principales de un espectrofluorímetro para medidas de espectros de excitación y emisión. Figura modificada de la referencia [1].

### 2.3. Acerca de las nanopartículas

En un sentido amplio, decimos que los nanomateriales son aquellos cuyos elementos tienen tamaños menores a 100nm al menos en una de las tres dimensiones espaciales. Desde un enfoque más restrictivo, definimos a los nanomateriales como aquellos cuyas propiedades dependen<sup>8</sup> inherentemente del tamaño de partícula [10]. Por citar un ejemplo, ciertos materiales pueden aumentar su magnetización, reducir su coercitividad, cambiar su magnetorresistencia y resistividad al cambiar el tamaño dentro del rango nanométrico, cosa que no sucede si se evalúan las propiedades de dichos materiales en un rango micrométrico [73].

Para producir nanomateriales y generar nanotecnología se usan procesos tipo «bottom-up», aquellos que empiezan con átomos y moléculas como elementos de construcción para producir nanopartículas, nanotubos o nanobarras, películas delgadas o estructuras en capas. Usando la dimensionalidad para hacer una clasificación, estos materiales pueden ser tipo cero-, uni-, o bidimensionales. La figura 2.10 esquematiza estos procesos físicos o químicos:



**Figura 2.10:** Procesos «bottom-up», tienen como eductos a átomos y moléculas, cuyos productos son nanopartículas, nanotubos, películas delgadas o estructuras en capas [10].

<sup>8</sup>Esto no solo quiere decir que las propiedades cambian, la definición además implica que pueden aparecer nuevas propiedades que antes el material no poseía a otra escala.

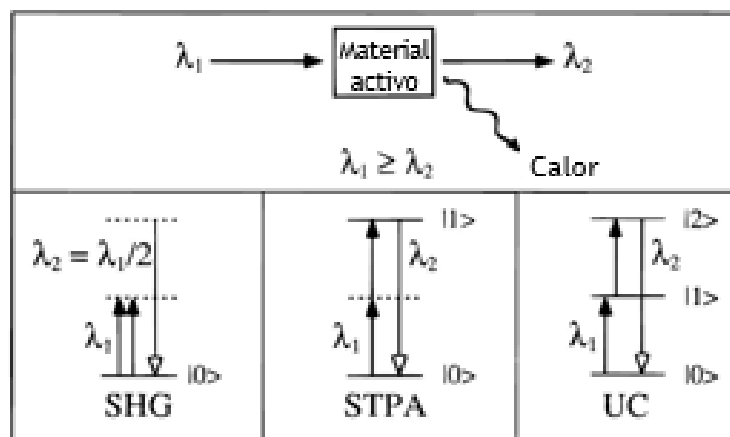
Una clase muy interesante de estos productos puede ser descrita como clusters (agrupaciones) de partículas extremadamente pequeñas. Sin embargo, para producir estos nanocompuestos a granel, o «bulk nanocomposites», el problema central es una distribución perfecta de la fase particular en la matriz, la cual posee la propiedad peculiar deseada. Más adelante veremos los diversos métodos de síntesis apropiados para producir nuestros compuestos.

El tipo de nanopartículas de nuestro interés son aquellas del tipo tridimensional o nanocristales, ampliamente estudiados por sus propiedades ópticas. Particularmente, el fenómeno óptico que queremos estudiar (el upconversion) será discutido a continuación.

## 2.4. La conversión ascendente de fotones

Los materiales luminiscentes pueden ser divididos en dos grupos: materiales tipo Stokes (quantum dots, colorantes orgánicos, etc) y materiales tipo anti-Stokes (compuestos inorgánicos dopados con lantánidos, etc). Los primeros cumplen justamente la denominada ley de Stokes, la cual implica que la energía de los fotones excitadores es mayor que la energía de los fotones emitidos por el material, y la pérdida de energía se llama corrimiento Stokes.

Se ha demostrado que los procesos anti-Stokes pueden ocurrir de 3 maneras: absorción simultánea de dos fotones, generación de segundos armónicos y upconversion. El fenómeno de conversión ascendente (o upconversion) es un proceso que pertenece a la óptica no lineal [74], donde una absorción de luz (usualmente en el infrarrojo cercano, NIR) trae como consecuencia la emisión de luz de una longitud de onda más corta que la longitud de onda de excitación [13].



**Figura 2.11:** Esquematización de la generación de segundos armónicos (SHG), absorción simultánea de dos fotones (STPA) y upconversion (UC). Las líneas horizontales discontinuas (sólidas) indican niveles virtuales (discretos)[11].

La luz que emiten ciertos materiales bajo este proceso suele tener longitudes de onda en el ultravioleta o el visible. Este fenómeno es del tipo «absorción secuencial» de dos o más fotones, y suele ser más eficiente que los procesos de «absorción simultánea», los cuales requieren de luz coherente y/o de alta intensidad (SHG), o tienen únicamente un estado excitado real (STPA).

El mínimo requisito para que un material produzca luminiscencia por upconversion es la existencia de dos estados excitados metaestables<sup>9</sup>: el primero que sirva como un reservorio de excitación, y el segundo como el estado emisor. Justamente los iones de tierras raras previamente estudiados son muy adecuados para satisfacer tal requisito, ya que presentan una serie de estados excitados f-f luminiscentes en virtud a su extrema insensibilidad hacia su entorno.

### 2.4.1. Mecanismos de transferencia de energía

Ciertamente, el fenómeno de upconversion se desarrolla por mecanismos que son más complicados que el esquema presentado en la figura 2.11. A continuación, se explicarán algunos de estos mecanismos, los cuales están esquematizados en la figura 2.12.

#### 2.4.1.1. Absorción del estado excitado (ESA)

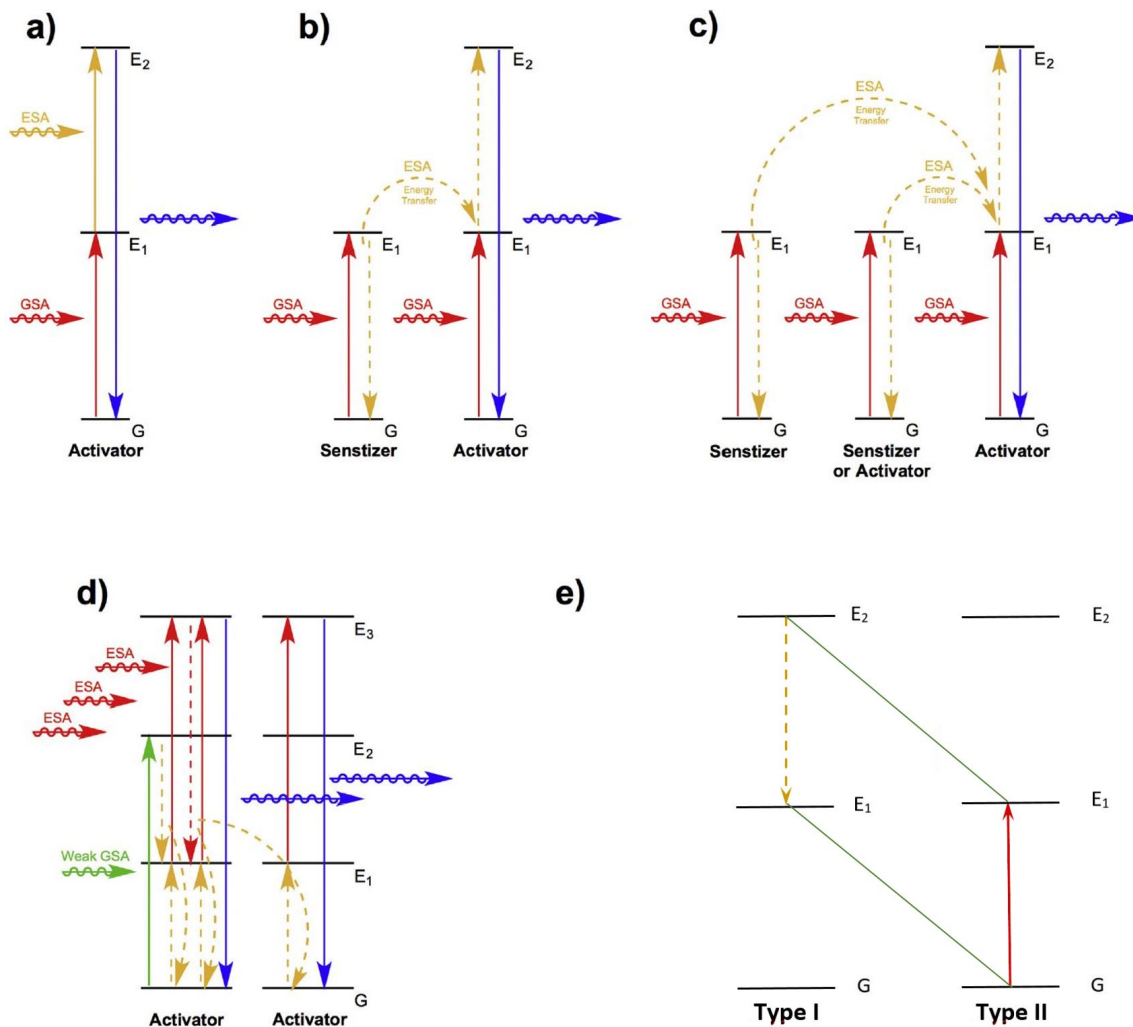
Este proceso necesita de un solo ion, el cual absorbe sucesivamente (al menos) dos fotones. El diagrama de energía de esta transición electrónica se presenta en la figura 2.12a. Inicialmente, los electrones del ion absorbente están dispuestos en la configuración electrónica de su estado base,  $G$ . Bajo condiciones de resonancia, se absorbe un primer fotón.

El electrón que absorbe este fotón es energizado hacia el primer estado excitado metaestable,  $E_1$ , y dicha transición se denomina «absorción del estado base» (GSA). La larga duración de este estado metaestable hace posible la absorción de un segundo fotón (bajo condiciones de resonancia), promoviendo así al electrón ya excitado a un estado más energético,  $E_2$ .

Esta transición se designa como «absorción del estado excitado» (ESA). Luego, el electrón energético se relaja radiativamente hacia el estado  $G$ , emitiendo en consecuencia un fotón más energético que los fotones que fueron previamente absorbidos. Si las diferencias de energía entre  $G$  con  $E_1$  y  $E_1$  con  $E_2$  son iguales, se puede lograr la excitación usando una fuente monocromática en tanto la condición de resonancia para cada transición electrónica sea idéntica.

---

<sup>9</sup>Un estado metaestable es un estado de poca duración, ie, de estabilidad débil.



**Figura 2.12:** Representación de algunos procesos UC: (a) absorción de estado excitado (ESA), (b) transferencia de energía (ETU), (c) sensibilización cooperativa (CSU), (d) avalancha de fotones (PA), (e) relajación cruzada (CR). La gráfica fue rediseñada de la referencia [12].

Para lograr una ESA altamente eficiente se requiere de una disposición en forma de escalera de los niveles de energía de los iones de lantánidos, tal como ocurre con  $Nd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  y  $Er^{3+}$ , cuyas longitudes de onda de excitación además coinciden con las longitudes de salida de los diodos láser comercialmente disponibles (a 808nm y/o 975nm aproximadamente) [75].

#### 2.4.1.2. Transferencia de energía (ETU)

Es un proceso similar al anterior ya que necesita la absorción sucesiva de dos fotones de excitación resonante para poblar el estado excitado metaestable  $E_2$ . La diferencia entre dichos



procesos es que el ESA requiere de un ion mientras que el ETU involucra dos iones vecinos que se transfieren energía de manera no radiativa, tal y como puede verse en la figura 2.12b.

Inicialmente en el estado  $G$ , dos iones vecinos pueden ser excitados al primer estado excitado metaestable  $E_1$ , mediante GSA. Uno de los iones (denominado «activador») puede excitarse nuevamente hacia un nivel superior  $E_2$  mediante una transferencia de energía no radiativa por parte de su ion vecino (el «sensibilizador»), el cual se relaja al nivel  $G$ . Este mecanismo ocurre:

- (a) Si la diferencia de energía entre  $G$  con  $E_1$  del sensibilizador es resonante con la transición de  $E_1$  a  $E_2$  del activador, donde el sensibilizador cae radiativamente al nivel  $G$ .
- (b) Si tales diferencias de energía no coinciden, y se requiere de una previa asistencia de fonones para lograr la condición de resonancia exigida en el mecanismo de transferencia.

La eficiencia upconversion de un proceso ETU suele ser de dos órdenes de magnitud mejor que el mecanismo ESA, y depende de la distancia promedio entre el sensibilizador y el activador vecino, que a su vez viene determinada por las concentraciones de dopantes [76].

#### **2.4.1.3. Sensibilización cooperativa (CSU)**

A diferencia de los procesos anteriores, el mecanismo CSU requiere de tres iones (donde dos de ellos son del mismo tipo) como puede notarse en la figura 2.12c. Inicialmente en el estado  $G$ , los tres centros son llevados al primer estado metaestable  $E_1$ , mediante GSA. Uno de los iones activadores (o el único que hay) recibe una transferencia de energía de los otros dos mediante ESA, para poblar el estado superior  $E_2$  mientras los otros dos regresan a  $G$ .

Este proceso es más usual en muestras en la escala del metro o del centímetro, como vidrios dopados con  $Yb^{3+}$  y  $Tb^{3+}$  [77]. Sin embargo, ya se ha mostrado que a altas concentraciones de dopantes (aproximadamente hasta 75%), la eficiencia CSU es alta para materiales en la nanoescala [78]. En la mayoría de los casos de nanopartículas, el CSU es menos eficiente que el ESA o el ETU debido a que las transiciones electrónicas son de segundo orden.

#### **2.4.1.4. Avalancha de fotones (PA)**

Es el mecanismo upconversion más complicado, pues se basa en los procesos ESA, ETU y requiere de al menos cuatro niveles para lograr las emisiones (ver figura 2.12d). Este proce-

so puede ser caracterizado generalmente por tres comportamientos no lineales: transmisión, emisión y tiempo de subida, siendo el último dependiente de la potencia de excitación.

Al inicio, un electrón en  $G$  es llevado a  $E_2$  mediante un GSA no resonante y débil. Luego, este se relaja a  $E_1$  con dos posibles resultados: otro electrón en  $G$  del mismo ion se promueve a  $E_1$ , o que eso le ocurra a un electrón del ion vecino mediante un proceso de transferencia de energía de relajación de pares iónicos [79]. Iones con electrones en  $E_1$  absorberán la energía de la radiación incidente si esta es resonante con la transición de  $E_1$  a  $E_3$ .

El electrón en  $E_3$  entonces se relaja no radiativamente hacia  $E_1$ , lo que conlleva a una transferencia de energía de relajación de pares iónicos, promoviendo dos electrones  $G$  del mismo ion o de iones vecinos a  $E_1$ . Un ESA resonante con la radiación incidente lleva estos electrones excitados de  $E_1$  de vuelta a  $E_3$ . Este proceso se repite una y otra vez, generando un crecimiento exponencial en la población del estado excitado  $E_3$ , hasta que una relajación radiativa de  $E_3$  a  $G$  resulta finalmente en una emisión upconversion.

Los sistemas que emiten por el mecanismo PA muestran generalmente bajos tiempos de respuesta (ie, emisión upconversion retrasada hasta por varios segundos), y exhiben una dependencia con la fuente excitadora debido a tantos procesos cíclicos simultáneos.

#### 2.4.1.5. Relajación cruzada

Con frecuencia, el fenómeno de relajación cruzada ha sido considerado como un proceso perjudicial en materiales luminiscentes durante su investigación en las últimas décadas. Es un mecanismo no radiativo muy particular de interacción entre iones, en el cual uno de los iones (previamente en un estado excitado) le transfiere parte o toda su energía a un segundo ion que se encuentra en su estado base, como puede visualizarse en la figura 2.12e.

En general, los dos iones pueden ser iguales o diferentes, e incluso el segundo ion puede estar en algún estado excitado en ciertos casos. Si los dos iones son iguales, la relajación cruzada origina un mecanismo de «extinción de concentración» (o «concentration quenching», en inglés), el cual sofoca la intensidad de emisión. La frecuencia de eventos de relajación cruzada suele aumentar cuando los iones se encuentran muy próximos, así como también aumenta con el incremento de la concentración de dopantes [38, 40, 46, 75].

A pesar de sus desventajas, la relajación cruzada logra ciertos beneficios, y puede usarse intencionalmente en materiales de color ajustable u originar mecanismos PA eficientes [13].

## 2.5. Materiales luminiscentes por upconversion

Un material upconversion está compuesto generalmente de dos constituyentes: una matriz anfitriona (o host, hospedadora) y los iones impurificantes o dopantes. Se puede obtener una diversidad de estos materiales variando el host o los iones en la red. Una matriz por sí sola usualmente no ilumina a temperatura ambiente, pero cuando los iones dopantes reemplazan algunos elementos en ella en ciertas proporciones, las propiedades ópticas son exhibidas [80].

### 2.5.1. Matriz hospedadora

Las propiedades del host, así como su interacción con los dopantes, influyen en gran magnitud los procesos upconversion, dado que este determina la distancia entre los dopantes, su posición espacial relativa, números de coordinación y el tipo de iones que los rodean.

Por tanto, una adecuada selección de la matriz es esencial en el diseño de las nanopartículas upconversion con favorables propiedades ópticas tales como color de emisión regulable o altas eficiencias luminiscentes. Entre las características más importantes que deben tener los compuestos anfitriones para sintetizar un buen material luminiscente, deben resaltar:

1. Bajas energías fonónicas de la red: Principalmente fluoruros, que tienen valores intermedios ( $\sim 350\text{cm}^{-1}$ ) entre los haluros (cloruros, bromuros, ioduros con energías de  $\sim 300\text{cm}^{-1}$  pero son hidrofílicos) y a los óxidos (estabilidad alta, pero con energías de  $\sim 500\text{cm}^{-1}$ ). También se han propuesto a los nanocristales semiconductores, pero aún es debatible si dopar homogéneamente o solo en las capas cristalinas más externas.
2. Mínima discordancia con los dopantes: Compuestos inorgánicos basados en iones trivalentes de lantánidos, ya que estos iones presentan radios iónicos y propiedades químicas similares. Si adicionalmente, como parte de la matriz se tienen a cationes como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Y}^{3+}$ , de radio iónico similar a dichos iones, se pueden prevenir formaciones de defectos de cristal o tensiones de red, lo que a su vez genera una mayor estabilidad química.
3. Estructura poco simétrica: Una determinada matriz puede presentar varias fases cristalinas (hexagonal, cúbica, ortorrómbica, etc) de diferentes simetrías. Hosts con baja simetría en general corresponden a campos cristalinos de componentes impares alrededor de los dopantes, comparados con sus contrapartes altamente simétricos. Los componentes impares intensifican el acoplamiento electrónico entre los niveles  $4f$  y configuraciones superiores, aumentando así las probabilidades de transición  $f-f$  de los dopantes.

4. Cationes pequeños: Las matrices cuyo volumen de celda unitaria (o tamaño de los cationes) sea bajo, generan campos cristalinos más fuertes alrededor de los iones dopantes, lo que a su vez incrementa la eficiencia upconversion del material luminiscente.

Por ejemplo, el  $NaYF_4: Er^{3+}, Yb^{3+}$  supera a otras matrices como  $La_2O_3: Er^{3+}, Yb^{3+}$  o  $La_2(MoO_4)_3: Er^{3+}, Yb^{3+}$  (características 1 y 2), y presenta dos fases cristalinas: la fase cúbica ( $\alpha-NaYF_4$ ) y la fase hexagonal ( $\beta-NaYF_4$ ), siendo esta última aún más eficiente (característica 3). Además, el  $NaYF_4: Er^{3+}, Yb^{3+}$  supera al  $NaLaF_4: Er^{3+}, Yb^{3+}$  (característica 4).

## 2.5.2. Iones dopantes

Ya hemos visto que una de las características importantes de un buen material upconversion es el tener como matriz protectora a un compuesto altamente estable. Además de ello, la matriz necesita iones dopantes eficientes como centros de luminiscencia. En el caso particular de luminiscencia sensibilizada, son necesarios dos iones dopantes: aquel que emite la radiación, llamado ion «activador» y aquel que dona la energía, denominado ion «sensibilizador».

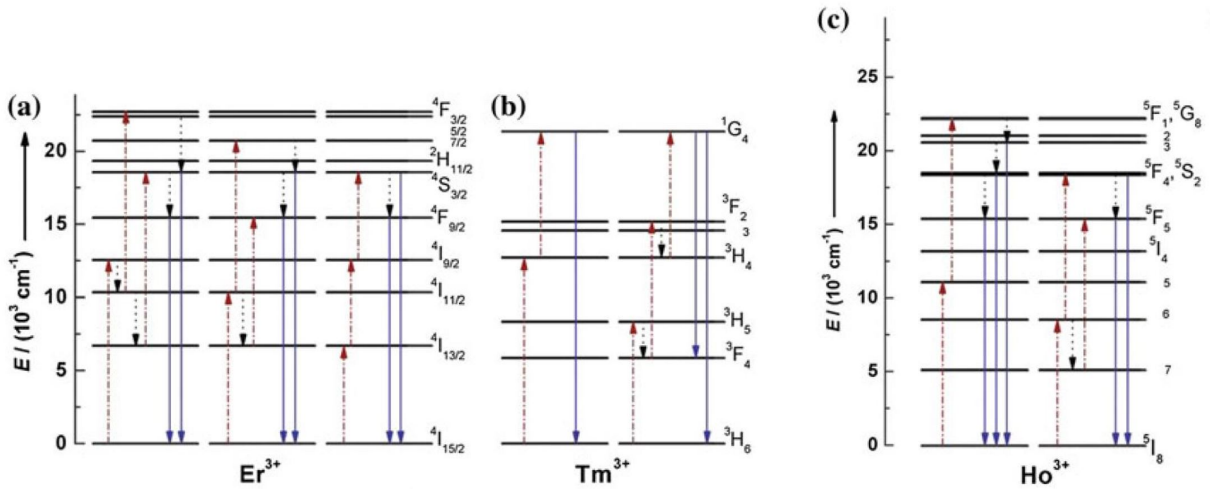
### 2.5.2.1. El ion activador

Para lograr una emisión upconversion útil, las diferencias de energía entre cada estado excitado y su nivel intermediario inferior deben ser lo suficientemente cercanas para facilitar la absorción fotónica y los caminos de transferencia de energía involucrados en los procesos upconversion ya estudiados. Esta fuerte restricción deja a tan solo unos cuantos iones trivalentes de lantánidos como candidatos a ser activadores; a saber, los emisores más comunes son  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  y  $Ho^{3+}$ , cuyos niveles de energía están dispuestos en forma de escalera.

La absorción de la luz excitadora puede mejorarse en general aumentando la concentración de dopantes; sin embargo, puede ocurrir una desexcitación no radiativa por relajación multifonón (MR). De hecho, la tasa de relajación multifonón entre niveles de energía constituye un factor importante que gobierna la población de niveles intermediarios y de emisión, siendo determinante para la eficiencia del proceso upconversion. La constante de rapidez de relajación multifonón para los niveles  $4f$  de los iones de lantánidos, denotada por  $k_{nr}$ , viene dada por:

$$k_{nr} = \alpha e^{\left(-\beta \frac{\Delta E}{\hbar \omega_{max}}\right)} \quad (2.14)$$

En la ecuación 2.14,  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes empíricas de la matriz<sup>10</sup>,  $\Delta E$  es el gap de energía entre el nivel poblado y el siguiente nivel de energía más bajo del ion de lantánido, y  $\hbar\omega_{max}$  es el modo vibracional de energía más alto de la matriz. La denominada «ley del gap de energía» nos dice que la constante de rapidez de relajación multifonón decrece exponencialmente a medida que el gap de energía del activador crece. En concordancia con la ecuación 2.14, los materiales upconversion más eficientes tienen a  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  y  $Ho^{3+}$  como activadores.



**Figura 2.13:** Diagramas de niveles de energía de los procesos upconversion más usuales de (a) $Er^{3+}$ , (b) $Tm^{3+}$  y (c) $Ho^{3+}$ . Las flechas punteadas hacia arriba, abajo y sólidas representan excitación, relajación multifonón y emisión, respectivamente. La gráfica fue rediseñada de la referencia [13].

Otra consecuencia del aumento desmesurado de la concentración de dopantes es que las distancias iónicas entre estos decrecería, aumentando así la probabilidad de desexcitación mediante relajación cruzada. Se ha reportado que el límite superior para la concentración de activadores es de 3% para  $Er^{3+}$  y 0.5% para  $Tm^{3+}$  [81, 82]. Sin embargo, esta concentración tan baja de iones activadores deja muy pocos materiales para aplicaciones prácticas.

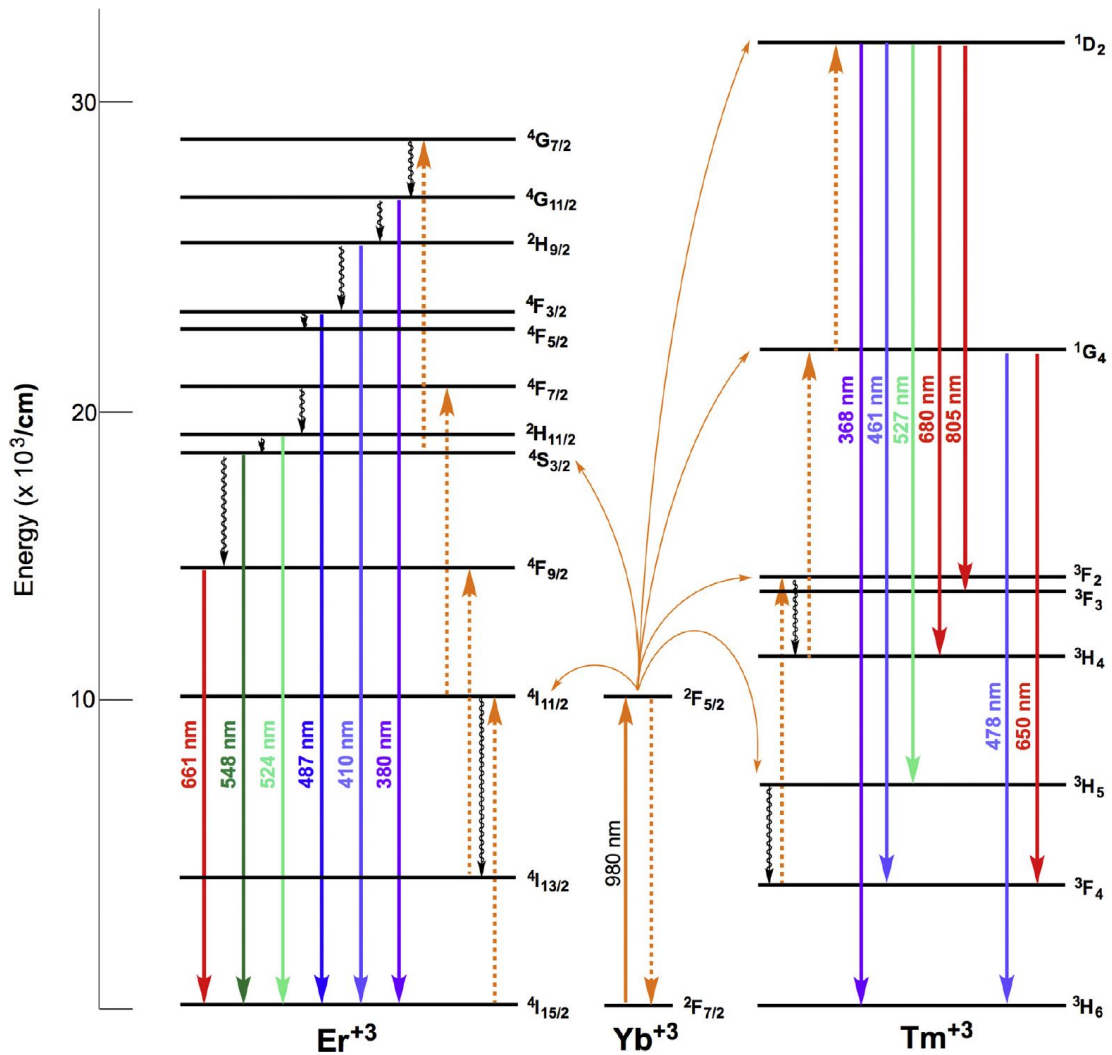
### 2.5.2.2. El ion sensibilizador

Dentro de los parámetros a considerar respecto a la eficiencia upconversion, se tienen la sección transversal de absorción de los iones dopantes así como la distancia entre iones dentro del cristal. Por otro lado, la mayoría de iones  $Ln^{3+}$  tienen valores de sección transversal de absorción muy bajos en la región espectral NIR. La eficiencia de los procesos upconversion puede verse favorecida en gran magnitud si se aprovecha el mecanismo ETU [83].

<sup>10</sup>Las constantes  $\alpha$  y  $\beta$  no dependen de los iones trivalentes de lantánidos.

Esto último implica la adición de un ion de una especie diferente al activador, que va a transferirle a este la energía por interacción multipolar eléctrica. Este ion se denomina sensibilizador, el cual tiene una sección transversal de absorción suficiente en la región NIR. El sensibilizador es usualmente codopado junto con el activador para tomar ventaja del proceso ETU entre estos dos iones dentro de la matriz y producir así una buena luminiscencia upconversion.

Al codopar un material con dos iones de esa manera, se elimina el problema de la pobre absorción y asu vez se mantiene una distancia adecuada entre los dopantes para minimizar efectos de enfriamiento asociados a la relajación cruzada. Un sensibilizador ampliamente usado como codopante de los iones  $Er^{3+}$  y  $Tm^{3+}$  es el ion  $Yb^{3+}$ , el cual posee un esquema simple de niveles de energía con un único nivel  $4f$  excitado, de notación  $^2F_{5/2}$  (ver figura 2.14).

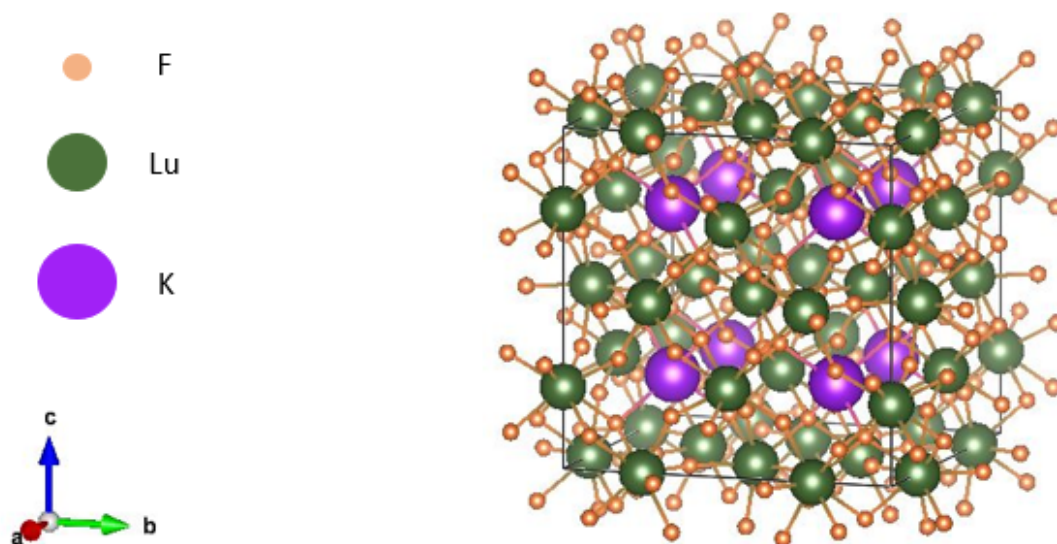


**Figura 2.14:** Diagramas de niveles de energía y esquema upconversion, incluyendo líneas de excitación y emisión para  $Er^{3+}$  y  $Tm^{3+}$  sensibilizados por el ion  $Yb^{3+}$ . Se han considerado todos los posibles caminos aunque no todos ellos son observados en sistemas upconversion [12].

La transición energética  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  del ion  $Yb^{3+}$  es resonante, es decir, coincide bien con las transiciones  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  y  ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  del ion  $Er^{3+}$ , lo que permite un ETU eficiente entre estos dopantes. El mismo razonamiento puede aplicarse a los iones  $Tm^{3+}$  y  $Ho^{3+}$ , haciendo del  $Yb^{3+}$  un adecuado sensibilizador. Habitualmente, las concentraciones molares del  $Yb^{3+}$  tienen valores de entre 18% y 20%, mientras que los activadores se mantienen en valores menores al 2%, minimizando así las pérdidas por relajación cruzada [79, 81].

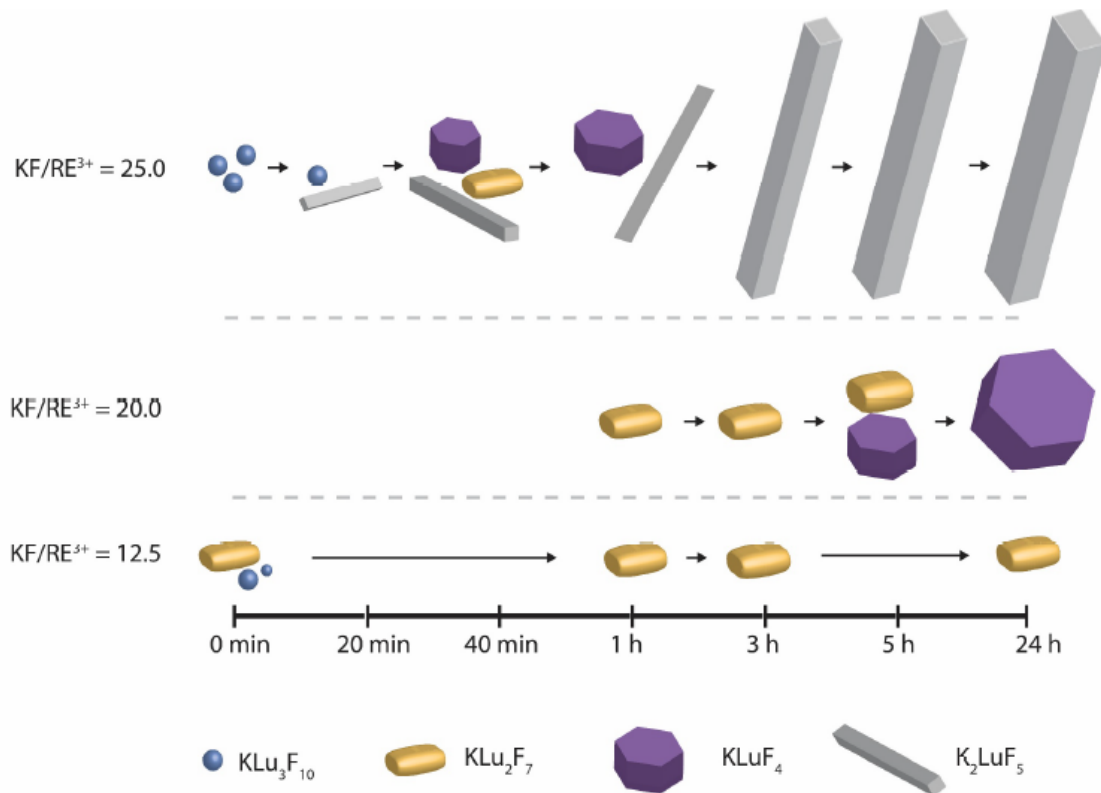
## 2.6. El material $KLu_3F_{10}$ : $Er^{3+}, Yb^{3+}$

Para este trabajo, se tomó como host a la matriz  $KLu_3F_{10}$  y como dopantes a los iones  $Er^{3+}$  (activador) e  $Yb^{3+}$  (sensibilizador). El estudio de este material es minoritario dado que, en general, los materiales estudiados de la familia  $KLuF$  presentan más de dos fases que necesitan de ciertos cambios de parámetro en la transición de una fase a otra. Además, son muy pocos los trabajos realizados de estas matrices como nanopartículas [45, 15, 55].



**Figura 2.15:** Estructura de la matriz  $KLu_3F_{10}$  (fase cúbica, JCPDS 27-0462), identificando los iones atómicos de  $F$ ,  $Lu$  y  $K$  en la parte izquierda. Gráfica diseñada con el software VESTA.

Muy recientemente se ha logrado determinar información estructural sobre algunas de las fases de los materiales tipo  $KLuF$ , a saber, el  $K_2LuF_5$  ortorrómbico ( $Pnma$ ), el  $KLuF_4$  trigonal ( $P3_121$ ), el  $KLu_2F_7$  ortorrómbico ( $Pna2_1$ ) y el  $KLu_3F_{10}$  cúbico ( $Fm3m$ ), materiales que fueron sintetizados como microcristales por el método hidrotermal [14]. A continuación se muestran las distintas fases de los materiales tipo  $KLuF$  mencionados anteriormente:



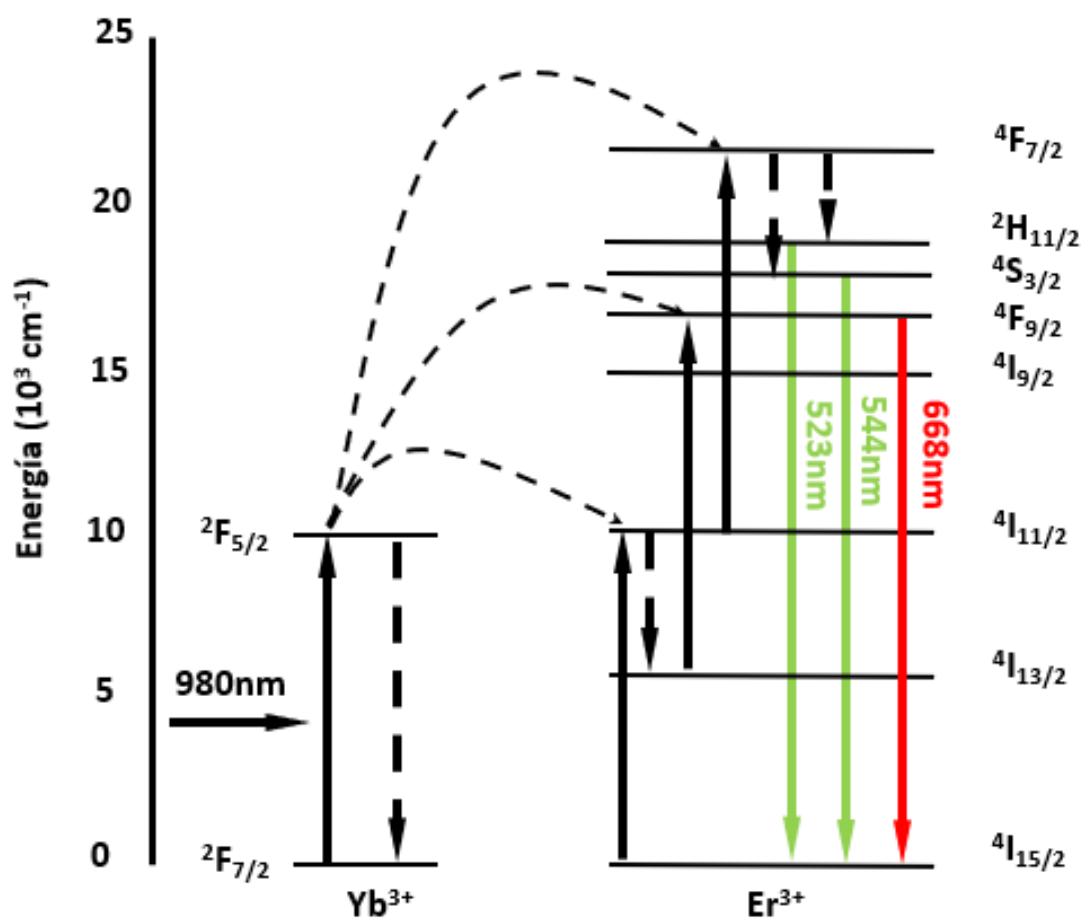
**Figura 2.16:** Varias fases de los materiales tipo  $KLuF$  sintetizados por el método hidrotérmico con transiciones de fase al variar la relación  $KF/RE^{3+}$  y el tiempo de reacción por calentamiento [14].

De acuerdo con la teoría, una estructura menos simétrica y desordenada correspondería a un campo cristalino de componentes impares, los cuales intensificarían el acoplamiento electrónico entre los niveles  $4f$  y las configuraciones superiores, consecuentemente aumentando las probabilidades de transición  $f-f$  de los dopantes. La matriz  $KLu_3F_{10}$ , al ser cúbica ( $a = b = c = 11,305 \text{ \AA}$ ), es centro-simétrica y sería el host menos eficiente.

Debemos recordar; sin embargo, que las impurezas también juegan un rol sumamente importante en la eficiencia upconversion de un material. Otro aspecto dentro de ese punto de vista es que se están comparando matrices basadas solo en átomos de  $K$ ,  $Lu$  y  $F$ , pero para comparar por ejemplo al  $KLu_3F_{10}$  con el  $NaYF_4$  debemos considerar más aspectos.

Si bien es cierto existen muchas posibles configuraciones para los distintos mecanismos que se puedan dar entre los iones  $Er^{3+}$  (activador) e  $Yb^{3+}$  (sensibilizador) como se ha mostrado previamente (ver figura 2.14), hasta ahora solo se ha propuesto un esquema para el material  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}, Yb^{3+}$ , que se presenta en el siguiente «diagrama de niveles de energía»:





**Figura 2.17:** Mecanismo propuesto para la interacción entre los iones  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  en la matriz  $KLu_3F_{10}$ . Las flechas sólidas, curvadas y verticales punteadas representan procesos de transición (radiativa y no radiativa), transferencia de energía y relajación multifonón, respectivamente [15].

En la figura 2.17 podemos observar las transiciones energéticas correspondientes para las emisiones de nuestro material. Se muestran dos típicas emisiones en verde de  $523nm$  y  $544nm$  debido a las transiciones  ${}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  y una emisión en rojo de  $668nm$  correspondiente a la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  respectivamente, que se resume en el siguiente cuadro:

**Cuadro 2.4:** Esquematzación de los caminos energéticos y mecanismos propuestos para las emisiones en verde y rojo del material  $KLu_3F_{10}$ :  $Er^{3+}, Yb^{3+}$ .

Color	Camino del ion $Er^{3+}$	Mecanismos	Fotones absorbidos
Verde	${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$	ET, MR	2 (c/u)
Rojo	${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$	MR, ET	2

Con el fin de aclarar los caminos en la tabla recordemos que, mediante absorción de estado base (GSA), un fotón es absorbido por el ion  $Yb^{3+}$  ( $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ ). Cada absorción de estado excitado (ESA) que aparece en la tabla para el ion  $Er^{3+}$  corresponde a una transferencia de energía (ET) por parte del ion  $Yb^{3+}$ , el cual se relaja a su estado base ( $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ).

Para detallar los procesos, empecemos señalando que, estimulado por un láser de  $980nm$  como sensibilizador, el estado basal  $^2F_{7/2}$  del ion  $Yb^{3+}$  se excita hacia el estado  $^2F_{5/2}$ . Subsecuentemente, ocurre una transferencia de energía del estado excitado  $^2F_{5/2}$  al nivel energético  $^4I_{11/2}$  del ion  $Er^{3+}$ . Los iones excitados en  $^4I_{11/2}$  luego se relajan al estado  $^4I_{13/2}$ .

Mientras tanto, seguido de la absorción de energía de un fotón incidente (GSA del  $Yb^{3+}$ ) y otro proceso de transferencia de energía en los iones  $Yb^{3+}$  vecinos, electrones del estado  $^4I_{11/2}$  de los iones  $Er^{3+}$  son llevados al estado  $^4F_{7/2}$ . Una transición similar (por GSA y ET) ocurre entre los estados energéticos  $^4I_{13/2}$  y  $^4F_{9/2}$  de los iones  $Er^{3+}$ .

Luego acontece un decaimiento no radiativo del nivel  $^4F_{7/2}$  a los niveles  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  del ion  $Er^{3+}$ . Las emisiones verdes en  $523nm$  y  $544nm$  corresponden a las transiciones de los niveles  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  al estado basal  $^4I_{15/2}$  respectivamente. Alternativamente, se observan las emisiones en rojo del estado  $^4F_{9/2}$  al estado base  $^4I_{15/2}$  del ion  $Er^{3+}$ .

## Capítulo 3

# Metodología experimental

### 3.1. Preparación de las nanopartículas

Los compuestos de las familias  $AREF_4$ ,  $AE_2F_7$ ,  $AE_3F_{10}$ , etc son entidades de coordinación inorgánicas basadas en cationes metálicos centrales ( $RE^{3+}$ ) rodeados de átomos ligandos ( $A^+$ ,  $F^-$ ). Estos compuestos complejos deben ser estables para los propósitos del upconversion eficiente, por lo que la estrategia de síntesis constituye un factor importante, y que además determina el tamaño, la morfología, la formación de otros productos, entre otros.

Por supuesto, ya existen varios métodos para esta tarea, que se pueden clasificar en dos grandes grupos: los tipo «top-down», en los que se usan frecuentemente métodos físicos y eductos a escala macro, y los tipo «bottom-up», que pueden ser también procesos físicos pero la mayoría son rutas químicas que utilizan átomos y moléculas como eductos.

A continuación, se describirán los más usuales métodos de síntesis tipo bottom-up por reacciones químicas para la formación de las nanopartículas upconversion, detallando además sus principales virtudes e inconvenientes. Dejaremos para el final una breve explicación del método solvotermal, el cual se escogió para la síntesis del  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}, Yb^{3+}$  [13, 84].

#### 3.1.1. Síntesis por termólisis

Método que emplea precursores metálicos orgánicos, los cuales son descompuestos en solventes también orgánicos de alta temperatura de ebullición. Este procedimiento origina partículas monodispersas con buena cristalinidad y propiedades ópticas excepcionales para bioaplicaciones (es necesaria previamente una modificación hidrofílica de superficie) debido a los tipos de grupos funcionales que poseen los solventes y surfactantes que se usan en él.

El problema de esta ruta de síntesis es que suele ser muy inasequible, los metales que se usan como eductos son fácilmente oxidables y se generan productos tóxicos no deseados.

### **3.1.2. Síntesis por combustión**

Es una estrategia de ahorro energético para sintetizar nanocristales upconversion tipo óxidos y oxisulfúricos que no necesita calentamiento por un tiempo prolongado de horas para obtener las muestras, ya que las reacciones altamente exotérmicas por explosión controlada (500°C-3000°C), características de esta técnica, producen el material requerido en minutos.

### **3.1.3. Síntesis por sol-gel**

Método químico caracterizado por la hidrólisis y policondensación de compuestos alcóxidos y precursores basados en haluros o meta acetatos para la fabricación de redes extensas con esqueletos óxidos. Los compuestos sintetizados por esta estrategia suelen ser aplicados como películas delgadas y materiales de vidrio, aunque también pueden producirse UCNPs.

Sin embargo, el procedimiento sol-gel presenta algunas limitaciones, como por ejemplo la agregación de partículas cuando se dispersan en soluciones acuosas para ciertas aplicaciones. La eficiencia upconversion de estos materiales aumenta con la cristalinidad, que a su vez puede controlarse con tratamientos térmicos posteriores a la síntesis de las muestras.

### **3.1.4. Síntesis por coprecipitación**

Es una técnica conveniente para sintetizar nanocristales ultra pequeños dopados con lantánidos. Una ventaja de este método es que los equipos para desarrollar las síntesis no son muy costosos y los procedimientos no son realmente complicados. Además, la metodología conlleva a que el crecimiento de estos se realice rápidamente y, dependiendo del tipo de material a sintetizar, a veces hay necesidad de una etapa de calcinación o de post-recocción.

Al igual que la ruta sol-gel, la síntesis por coprecipitación suele originar la agregación de los productos, cuyo tamaño puede ser controlado y estabilizado si se agregan ligandos limitantes como polivinilpirrolidona (PVP), polietilenimina (PEI) o ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).

### 3.1.5. Síntesis Solvotermal

Método que describe una reacción química heterogénea en presencia de solventes bajo condiciones de temperatura y presión altas (si el solvente es el agua, se denomina síntesis hidrotérmal) con el fin de disolver y recristalizar materiales que son relativamente insolubles bajo condiciones ordinarias. Para ello, una solución reactiva se mezcla exhaustivamente y se transfiere a un autoclave de acero inoxidable con revestimiento interno de teflón, el cual es sellado y llevado a un horno a temperaturas superiores al punto de ebullición del solvente.

Este método ofrece la ventaja de crear fases altamente cristalinas y dimensiones bien controladas (tamaño y forma) a costos relativamente bajos y sin necesidad de calcinación; sin embargo, dicha técnica imposibilita la visualización del cristal conforme este va creciendo.

Para realizar una síntesis solvotermal se utilizan precursores (o reactantes, que son los compuestos químicos indispensables para la formación del producto) y los aditivos: un solvente (que separa a los precursores en sus partes iónicas) y un surfactante (un agente activo de superficie que genera un descenso en la tensión superficial entre las fases condensadas) [60].

### 3.1.6. Parámetros de la síntesis

Para establecer las características de las nanopartículas, es necesario manipular su proceso de formación mediante el cambio de los parámetros involucrados en el método solvotermal, que pueden ser: termodinámicos (temperatura, presión, volumen, etc), fisicoquímicos (la naturaleza química y las propiedades fisicoquímicas tanto de los aditivos como los precursores, cantidades molares, concentraciones, etc), o temporales (tiempo de mezcla entre los precursores y aditivos, tiempo de reacción en el horno, tiempo de tratamiento térmico, etc) [85].

Otros factores involucrados en el éxito del procedimiento incluyen las tecnologías empleadas, como pueden ser las microondas, la electroquímica, campos magnéticos externos, ultrasonidos, entre otros. En los últimos años, incluso se ha observado que los métodos mixtos de alta temperatura en el tratamiento térmico son un factor beneficioso para el método solvotermal. Todo ello juega un rol sumamente importante en las características del producto final.

En nuestro caso se utilizó como solvente al etilenglicol, el cual es un compuesto orgánico capaz de modificar la coordinación de las especies solvatadas para inducir la formación de nuevas estructuras, como es el caso del complejo o compuesto de coordinación  $KLu_3F_{10}$ . Además, este solvente promueve la dispersión de la solución para que la mezcla se realice

más homogéneamente, lo que origina un menor tamaño de partícula, buena cristalinidad y fases secundarias en una menor proporción. Su punto de ebullición es de 197°C [86].

Por otro lado, se utiliza como surfactante a la polietilenimina, que es un polímero ramificado (líquido), el cual permite obtener nanopartículas altamente solubles en el agua. Este polímero se cubre en la superficie del compuesto haciéndolo hidrofílico, y actuando como un ligando limitante para estabilizar las nanopartículas evitando su agregación [46].

## 3.2. Métodos de caracterización de nanopartículas

### 3.2.1. Difracción de rayos X

La caracterización DRX es una técnica experimental no destructiva, utilizada para estudiar la estructura, composición y propiedades de los materiales cristalinos. Está basada en el fenómeno de difracción de rayos X por cristales<sup>1</sup> (materia ordenada). Los haces difractados se propagan en ciertas direcciones, las cuales dependen del tipo de red cristalina. Desde hace varios años se vienen estudiando las bases y aplicaciones de este fenómeno [87].

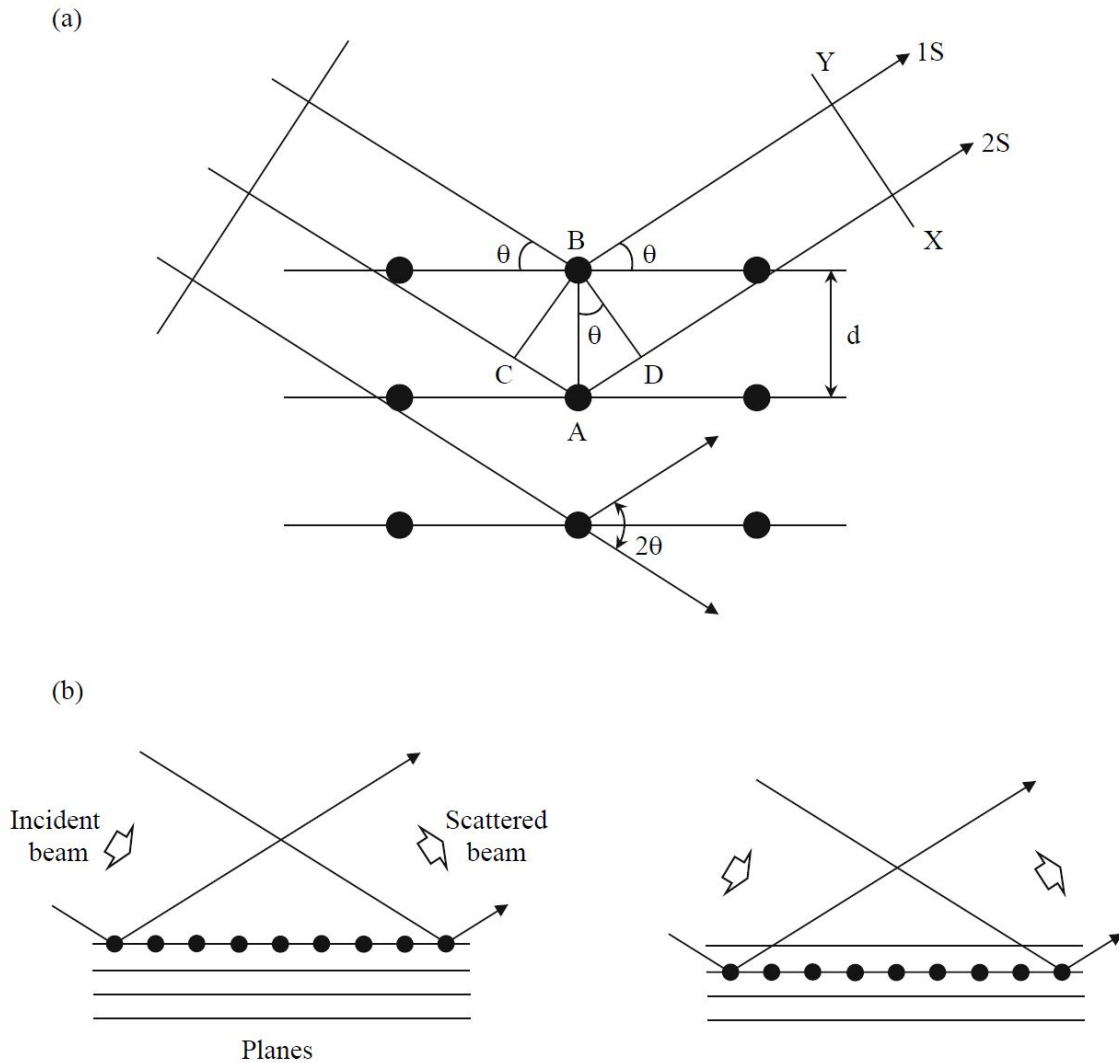
En física del estado sólido se tiene una formulación matemática de la teoría electromagnética en el análisis de von Laue sobre la desviación de los rayos X por todos los átomos de un sólido cristalino, la cual nos lleva a las tan conocidas ecuaciones de Laue.

Tal formulación puede ser simplificada tomando en cuenta un hecho muy importante que se deduce de la periodicidad tridimensional de una estructura cristalina: un cristal puede considerarse, sin pérdida de generalidad, como cualquier familia de planos cristalinos igualmente espaciados y que contienen idénticas disposiciones atómicas, los cuales actúan como si fuesen espejos semitransparentes cuando interaccionan con los rayos X.

Al ocurrir ello, se manifiesta una de las características de la reflexión de la luz por un espejo plano, es decir, los ángulos de incidencia y de reflexión son iguales [88]. Supongamos un haz incidente sobre una familia de estos planos, el cual forma un ángulo  $\theta$  con ellos. El haz reflejado formará entonces un ángulo  $\theta$  con el mismo conjunto. Dado que existen muchos planos paralelos implicados en la dispersión de los rayos X, las reflexiones procedentes de los sucesivos planos interferirán entre sí. En la figura 3.1 se muestra un esquema de la formulación de Bragg:

---

<sup>1</sup>En general, los rayos X pueden interaccionar con la materia de dos formas: mediante dispersiones elásticas (difracción de rayos X) o dispersiones inelásticas con aumento de temperatura de la muestra (fluorescencia).



**Figura 3.1:** Esquematzación de la interpretación de Bragg. (a) Difracción de rayos X por un cristal. (b) Reflexión desde sucesivos planos de red [16, 17].

Si la diferencia de recorrido óptico es proporcional a un múltiplo entero  $n$  de la longitud de onda incidente (denotada por  $\lambda$ ), las ondas llegarán en fase e interferirán constructivamente. Llevando este último enunciado a su forma matemática obtenemos la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (3.1)$$

donde  $d \equiv d_{hkl}$  es la distancia interplanar, caracterizada por los índices de Miller ( $h, k, l$ ) de los planos de la red cristalina de la muestra, y  $n$  es el denominado «orden de reflexión» [17].

Por ejemplo, para el caso de una red ortorrómbica como la del  $KLu_2F_7: Er^{3+}, Yb^{3+}$  o del  $\alpha-KYb_2F_7: Er^{3+}, Yb^{3+}$ , se tiene que la distancia interplanar  $d \equiv d_{hkl}$  viene dada por:

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{1}{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}, \quad (3.2)$$

donde  $a, b, c$  son los parámetros de la red cristalina. En nuestro caso de redes cúbicas como la del  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}, Yb^{3+}$  o del  $\gamma-KYb_3F_{10}: Er^{3+}, Yb^{3+}$  tenemos que  $a = b = c$ , luego:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.3)$$

### 3.2.2. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía es el estudio de objetos que son demasiado pequeños para ser examinados a simple vista, y cuyos tamaños son usualmente expresados con submúltiplos de la unidad internacional, por ejemplo: el micrómetro o micra, el nanómetro, el Angstrom, etc. Los diámetros de algunos objetos pequeños de interés científico o general se presentan en el cuadro 3.1:

**Cuadro 3.1:** Tamaños aproximados de algunos objetos comunes y su mínima magnificación  $M^*$  requerida para distinguirlos [3].

Objeto	Diámetro típico $D$	$M^* = 75\mu m/D$
Grano de arena	$1mm = 100\mu m$	Ninguna
Cabello humano	$150\mu m$	Ninguna
Glóbulo rojo	$10\mu m$	7,5
Bacteria	$1\mu m$	75
Virus	$20nm$	4000
Molécula de ADN	$2nm$	40000
Átomo típico	$0,2nm = 200pm$	400000

Para ver estos objetos, necesitamos de un dispositivo óptico con un factor de magnificación  $M (> 1)$ ; en otras palabras, un microscopio. En el caso de un objeto de diámetro  $D$ , tenemos:



$$M^* = \frac{\Delta R}{D} \quad (3.4)$$

, donde  $\Delta R$  es la resolución del instrumento óptico. Para el ojo humano  $\Delta R \approx 75\mu m$ , de modo que para distinguir una imagen el diámetro magnificado ( $M^*D$ ) debe ser igual a la resolución del ojo. Algunos valores de  $M^*$  han sido calculados en el cuadro 3.1.

A principios del siglo XX, se descubrió que las partículas tales como los electrones poseen un carácter ondulatorio. En analogía con la descripción fotónica de Einstein de la radiación electromagnética, Louis de Broglie propuso que la longitud de onda  $\lambda$  asociada a un electrón de masa  $m$ , velocidad  $\vec{v}$  y momento lineal  $\vec{p} = m\vec{v}$  viene dada por:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}, \quad (3.5)$$

donde  $h = 6,626 \times 10^{-34} J.s$  es la constante de Planck y, por supuesto, la masa del electrón es  $m = 9,1 \times 10^{-31} kg$ . Para electrones emitidos al vacío desde un filamento caliente y acelerados por una diferencia de potencial de  $50V$ , tenemos que  $v = 4,2 \times 10^6 m/s$  y  $\lambda = 0,17nm$ .

Dado que tal longitud de onda es del orden de las dimensiones atómicas, estos electrones “lentos” son fuertemente difractados desde un arreglo regular de átomos presentes en la superficie de un cristal, tal y como lo observaron Davisson y Germer en 1927.

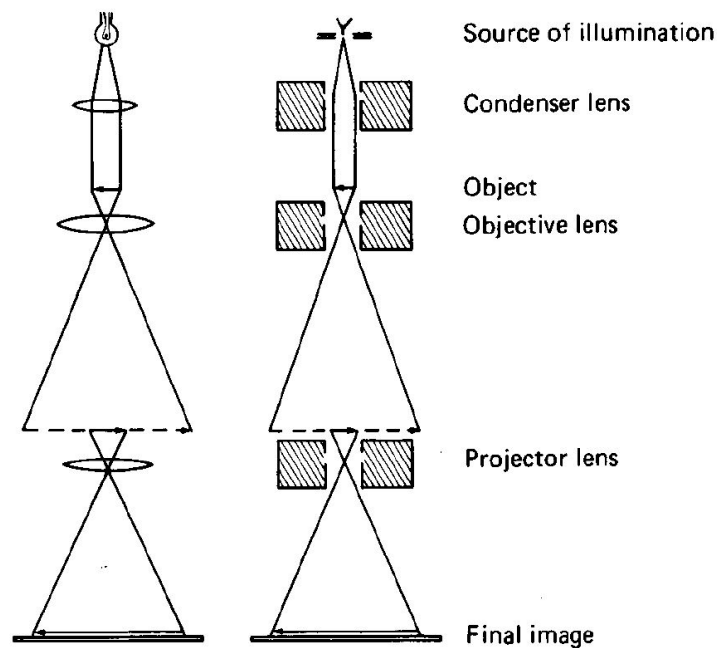
Aumentando la diferencia de potencial a  $50kV$ , la longitud de onda asociada del electrón disminuye al orden de  $5pm$  ( $0,005nm$ ) y estos electrones altamente energéticos pueden penetrar distancias de varias micras ( $\mu m$ ) dentro de un sólido. Si el sólido es cristalino, los electrones son difractados por planos de átomos dentro del material (tal como ocurre con los rayos X), y es posible formar un patrón de difracción de los electrones de transmisión que han pasado a través<sup>2</sup> del espécimen delgado, como fue demostrado primero por Thomson en 1927.

Luego, se llegó a la conclusión de que si los electrones transmitidos podían ser enfocados, sus longitudes de onda corta permitirían fotografiar al espécimen con una resolución espacial severamente mayor que la de un microscopio óptico de luz. Esto es posible dado que los electrones, al comportarse también como partículas cargadas, pueden ser desviados por campos eléctricos y/o magnéticos, principio utilizado en los primeros tubos de rayos catódicos. En un microscopio electrónico de transmisión, los electrones penetran una muestra delgada y son luego fotografiados por un sistema óptico apropiado a la escala a la que se quiere estudiar.

<sup>2</sup>De ahí el nombre de esta técnica de caracterización morfológica: «microscopía electrónica de transmisión».

Para el caso del nivel nanométrico, la técnica TEM es particularmente única para brindarnos una imagen espacial real de la distribución atómica en los nanocristales y sobre su superficie, imágenes de red con resolución atómica, e información química a una resolución espacial de  $1nm$  o mejor, permitiéndonos la identificación directa de un solo nanocristal [13].

Un microscopio electrónico de transmisión está compuesto de un sistema de iluminación, un escenario para la muestra, un sistema de lentes objetivo, un sistema de recopilación de datos y un sistema de análisis químico. Se puede decir que el sistema de lentes objetivo es el corazón del microscopio, pues la formación de la imagen depende de la calidad de este. En la figura 3.2 se muestra un esquema básico de un microscopio electrónico de transmisión:



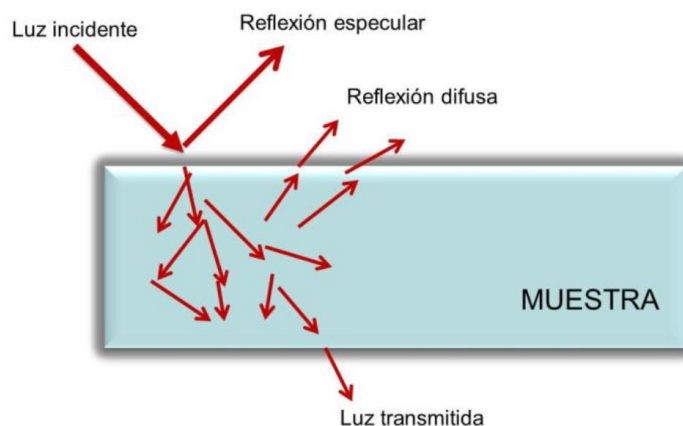
**Figura 3.2:** Microscopio electrónico de transmisión de dos etapas (derecha) y su equivalente microscopio de luz (izquierda) [18].

Uno de los aspectos más importantes a considerar en un microscopio electrónico de transmisión, una vez determinada la escala de la muestra en investigación, es la resolución del equipo, la cual viene limitada por algunos parámetros dependientes entre sí.

En general, se pueden considerar 4 parámetros limitantes: la sección transversal del haz (el «lápiz» con el que se dibuja la imagen), el volumen de interacción (qué tanto penetra el haz en la muestra y qué tanto se esparce), la razón señal/ruido (no podremos ver nada si el ruido de fondo es considerable respecto a la señal de interés) y las vibraciones mecánicas (mientras más estático se encuentre el sistema, la obtención de la imagen será lo mejor posible).

### 3.2.3. Espectroscopía de absorción por reflectancia difusa

Como ya se ha estudiado en el capítulo anterior, existen varios tipos de interacción entre la luz y la materia. La reflexión, que es una de ellas, se puede clasificar en dos tipos: especular y difusa. La reflexión especular es la misma que conocemos de la óptica geométrica para espejos semitransparentes, donde un rayo incidente se refleja en un solo ángulo. En la reflexión difusa; por su parte, un rayo incidente en general es reflejado en muchos ángulos. Sin embargo, en ambos casos se sigue cumpliendo que los ángulos de incidencia y reflexión son iguales.



**Figura 3.3:** Esquemización de la reflectancia especular (como en un espejo) y difusa de la luz al incidir sobre una superficie que en general no está pulida (superficie rugosa) [19].

En realidad, todo material que interacciona con la luz sufre ambos tipos de reflexiones, ya que en la naturaleza no existen superficies perfectamente reflectantes. Por supuesto, la mayoría de las partes de la muestra experimentarán reflexión difusa (por las irregularidades de esta). Lo que ocurre en la reflexión difusa es que la luz incide en el material pero no se refleja inmediatamente, sino que es absorbida por un tiempo. A medida que esto ocurre, parte de la luz absorbida se dispersa en el interior del material y otra parte emerge en todas direcciones.

En términos prácticos, podemos decir que la luz que se refleja especularmente nos devuelve características superficiales de la muestra, mientras que la luz que se refleja de manera difusa nos devuelve características de su interior (información más completa del material).

El espectro de reflexión es una herramienta de información similar y/o complementaria del espectro de absorción ya visto anteriormente. Por ejemplo, ciertas características que solo pueden ser obtenidas usando muestras muy delgadas en modo de absorbancia, pueden también ser obtenidas usando muestras a granel (muestras más gruesas) en el modo de reflectancia.

La reflectancia  $R$  se define como:

$$R \equiv \frac{I_R}{I_0}, \quad (3.6)$$

donde  $I_R$  es la intensidad de la luz reflejada e  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente. Para dar una idea aproximada de la obtención de la absorbancia  $A$  en términos de la reflectancia  $R$  se debe considerar que, al interactuar la luz con la materia, se cumple la igualdad:

$$I_0 = I_A + I_R + I_T \quad (3.7)$$

donde  $I_A$  es la intensidad de la luz absorbida e  $I_T$  es la intensidad de la luz transmitida. Para materiales poco pulidos u opacos se tiene que  $I_T \rightarrow 0$  y por tanto:

$$I_0 \approx I_A + I_R. \quad (3.8)$$

A partir de la reflectancia  $R$  definida en 3.6 podemos definir una cantidad  $r$  y realizar un cambio de variable como se muestra a continuación:

$$r = \log \frac{I_0}{I_R} \quad \Rightarrow \quad \frac{I_R}{I_0} = 10^{-r} \quad \Rightarrow \quad I_R = I_0 \cdot 10^{-r} \quad (3.9)$$

Si consideramos que el material es poco absorbente,  $r$  es lo suficientemente pequeño como para realizar la aproximación por polinomios de Taylor  $10^{-r} \approx 1 - r$ . Luego, usando las ecuaciones 3.8 y 3.9, la absorbancia  $A$  quedaría determinada por:

$$A \equiv \frac{I_A}{I_0} = \frac{1}{I_0}(I_0 - I_R) = \frac{1}{I_0}(I_0 - I_0 \cdot 10^{-r}) = 1 - 10^{-r} \approx r = \log \frac{I_0}{I_R}. \quad (3.10)$$

Finalmente, la relación buscada viene dada por:

$$A = \log \frac{1}{R}. \quad (3.11)$$

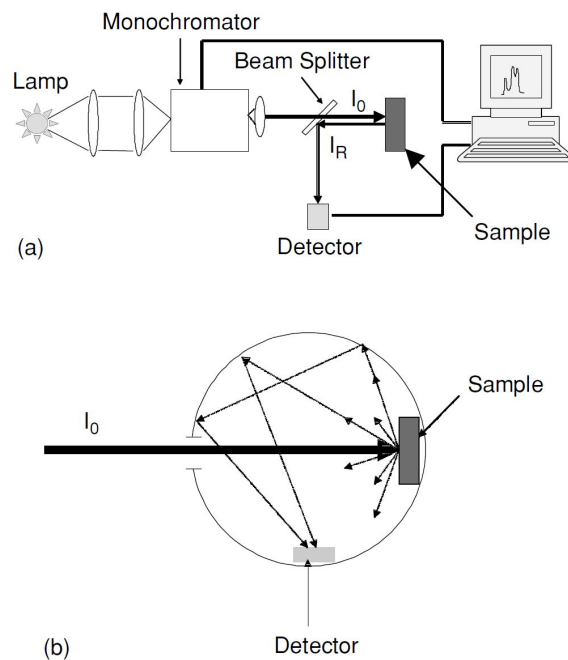
Los espectros de reflectancia se pueden obtener en los modos siguientes:

### 3.2.3.1. Reflectancia directa

Este primer modo de operación se realiza con muestras bien pulidas e incidencia normal de la luz. En este caso, una luz monocromática (producida por una lámpara y un monocromador) pasa a través de una lámina semitransparente (ver la figura 3.4a), la cual desvía la luz reflejada en la muestra hacia un detector.

### 3.2.3.2. Reflectancia difusa

Por su parte, este modo se realiza para muestras sin pulir o en polvo. Además, se requiere de una esfera integradora (una esfera con una superficie interna completamente reflectante, ver la figura 3.4b), la cual tiene un agujero pequeño a través del cual toda la luz ingresa y es transmitida a través de la muestra. La luz reflejada finalmente alcanza al detector luego de múltiples reflexiones en la superficie interior de la esfera. Las esferas integradoras pueden ser incorporadas como instrumentación adicional en espectrofotómetros convencionales.



**Figura 3.4:** (a) Montaje experimental simple usado para medir espectros de reflectancia. (b) Esquema de funcionamiento del accesorio de esfera integradora para medidas espectroscópicas en modo de reflectancia difusa.

### 3.2.4. Espectroscopía de fluorescencia

El espectro de excitación de fluorescencia caracteriza la distribución electrónica de la molécula en su estado basal. La excitación es, en principio y para una molécula pura, equivalente a la absorción. El espectro de excitación de fluorescencia se obtiene fijando la longitud de onda de emisión e implementando el monocromador de excitación del espectrofluorímetro [20].

El espectro de excitación se ve técnicamente perturbado por dos problemas:

- La intensidad de la luz de la lámpara de excitación, que varía con la longitud de onda.
- La intensidad de la luz tras la detección, que también depende de la longitud de onda.

Se pueden establecer correcciones usando un compuesto de referencia cuya radiación sea proporcional a la intensidad de excitación independientemente de las longitudes de onda de excitación. Por tanto, la excitación de la referencia dará lugar al espectro de excitación de fluorescencia que caracteriza el espectro de excitación de la lámpara. Para obtener el espectro de excitación real de la muestra, el espectro registrado debe ser dividido por el espectro obtenido de la referencia, proceso que se hace automáticamente en el espectrofluorímetro.

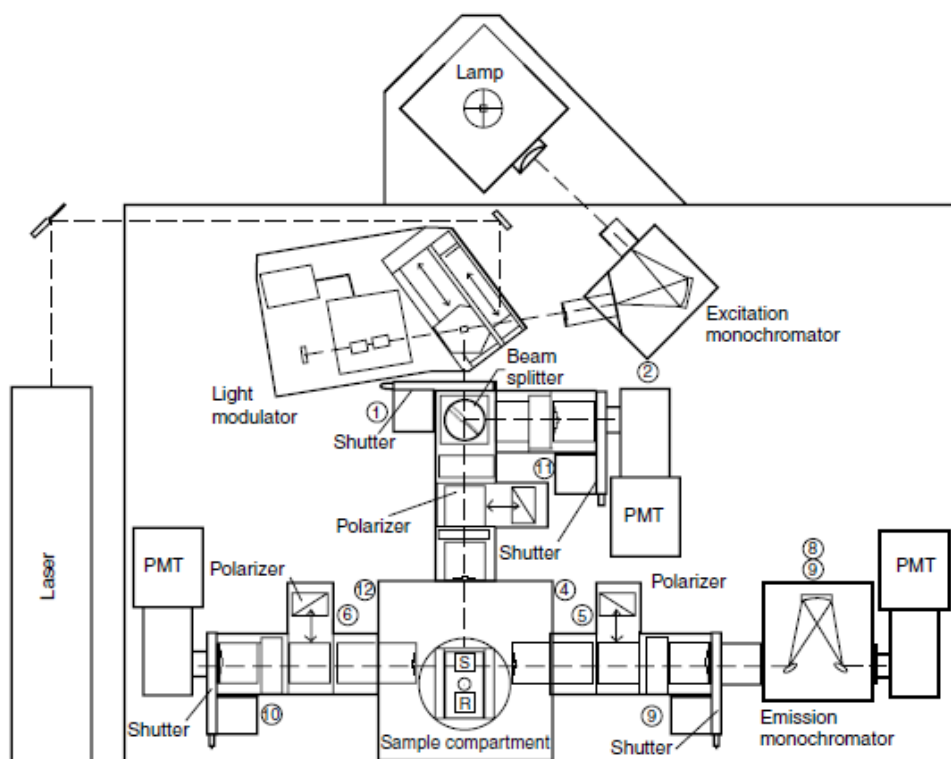
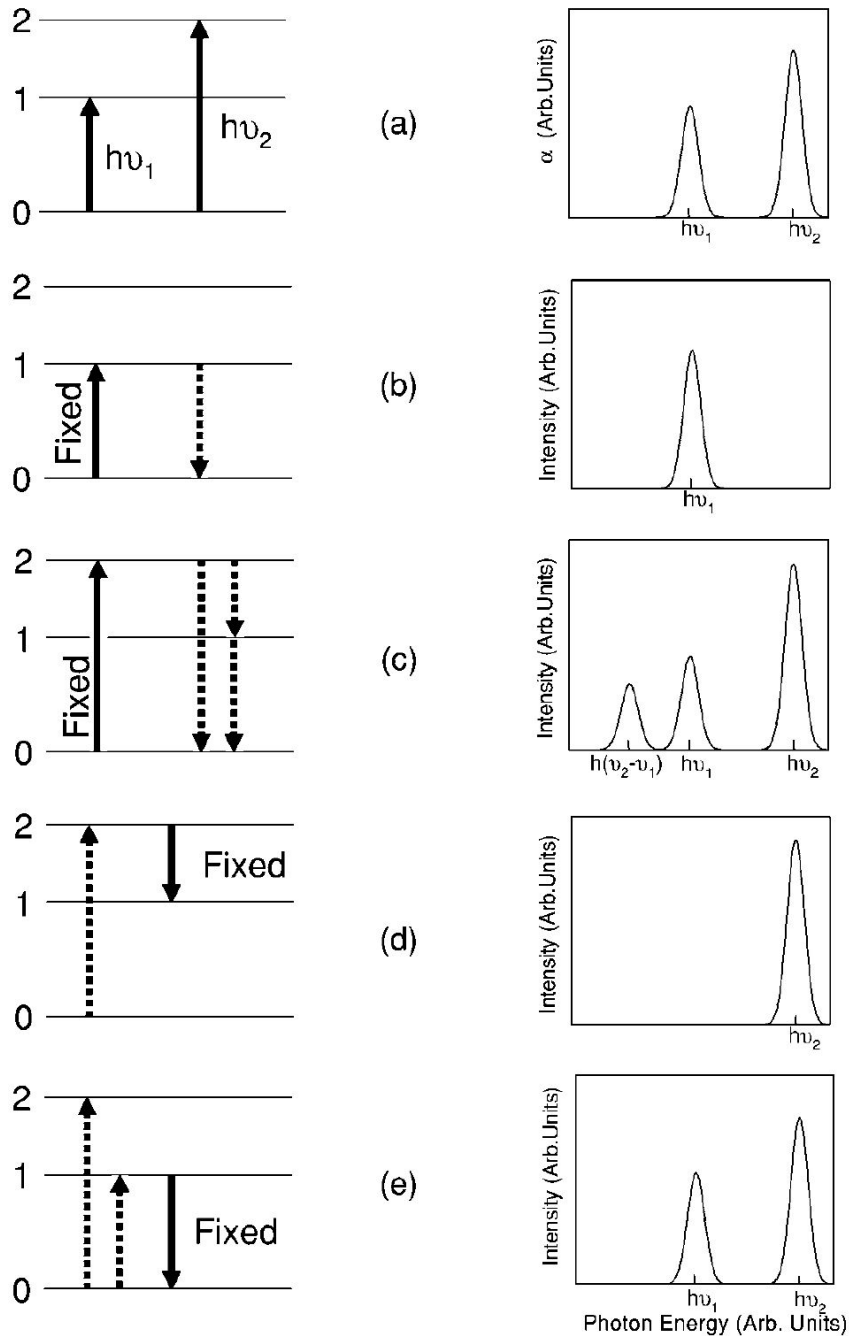


Figura 3.5: Diseño de un espectrofluorímetro y sus componentes principales [20].

Por su parte, el espectro de emisión de fluorescencia se obtiene fijando la longitud de onda de excitación e implementando el monocromador de emisión. Los elementos principales de un espectroflúorímetro pueden visualizarse en la figura 3.5. Las diferencias entre los espectros de excitación y emisión de fluorescencia se podrán entender mejor en el siguiente ejemplo:



**Figura 3.6:** Esquemas de niveles de energía y de transición, y posible espectro de luminiscencia de una muestra ideal de tres niveles: (a) espectro de absorción; (b,c) espectros de emisión bajo excitación con luz de energías  $h\nu_1$  y  $h\nu_2$  respectivamente; (d,e) espectros de excitación monitoreando energías de emisión a  $h(\nu_2 - \nu_1)$  y  $h\nu_1$  respectivamente.

Consideremos una muestra luminiscente ideal con un esquema de tres niveles de energía de iguales probabilidades de transición y un espectro de absorción como se muestra en la figura 3.6(a). Dicho espectro muestra dos bandas centradas en las energías  $h\nu_1$  y  $h\nu_2$ , que corresponden a las transiciones  $0 \rightarrow 1$  y  $0 \rightarrow 2$  respectivamente. Primeramente, la excitación de la muestra con luz de energía  $h\nu_1$  lleva a los electrones del estado 0 al estado excitado 1.

Luego, como se muestra en la figura 3.6(b), el espectro de emisión cuando se fija la energía de excitación a  $h\nu_1$  consiste de una banda simple centrada en la misma energía fotónica,  $h\nu_1$ . Por otro lado, cuando la energía de excitación se fija al valor  $h\nu_2$ , el estado 2 es poblado y se puede producir un espectro de emisión como aquel que se muestra en la figura 3.6(c). Este espectro muestra tres bandas con picos de intensidad centrados en las energías  $h(\nu_2 - \nu_1)$ ,  $h\nu_1$  y  $h\nu_2$ , relacionadas a las transiciones  $2 \rightarrow 1$ ,  $1 \rightarrow 0$  y  $2 \rightarrow 0$  respectivamente.

Dado que ya hemos analizado los espectros de emisión, si ahora más bien implementáramos el monocromador de emisión a la energía fija  $h(\nu_2 - \nu_1)$  y escaneamos el monocromador de excitación, obtendríamos un espectro de excitación como aquel que se ve en la figura 3.6(d), pues esta emisión solo puede obtenerse bajo una excitación de luz con energía  $h\nu_2$ .

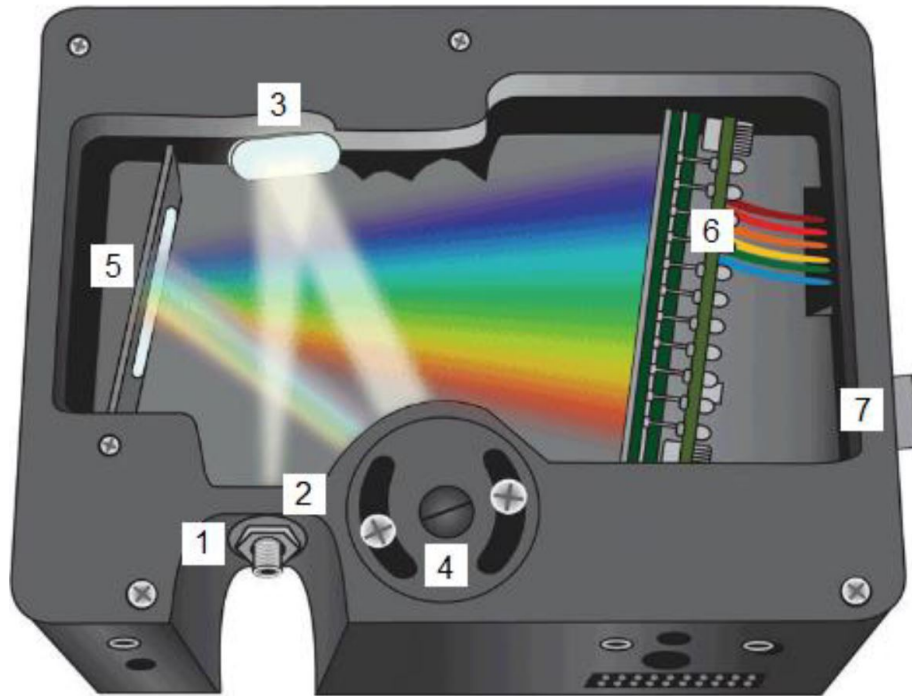
Por último, tal y como se muestra en la figura 3.6(e), el espectro de excitación para una energía de emisión  $h\nu_1$  (la transición  $1 \rightarrow 0$ ) se parece al espectro de absorción (figura 3.6(a)). Esto se debe a que la emisión  $1 \rightarrow 0$  se puede producir bajo excitación en cualquiera de las bandas de absorción, sea poblando el estado 1 directa o indirectamente (esto último vía el estado excitado 2 seguido de un decaimiento hacia el estado 1).

Siguiendo argumentos similares, puede inferirse que el espectro de excitación para una energía de emisión de  $h\nu_2$  sería similar (aunque probablemente con una intensidad diferente) a aquel mostrado en la figura 3.6(d). Los espectros de excitación/emisión nos permiten obtener información del esquema de niveles de energía de la muestra estudiada.

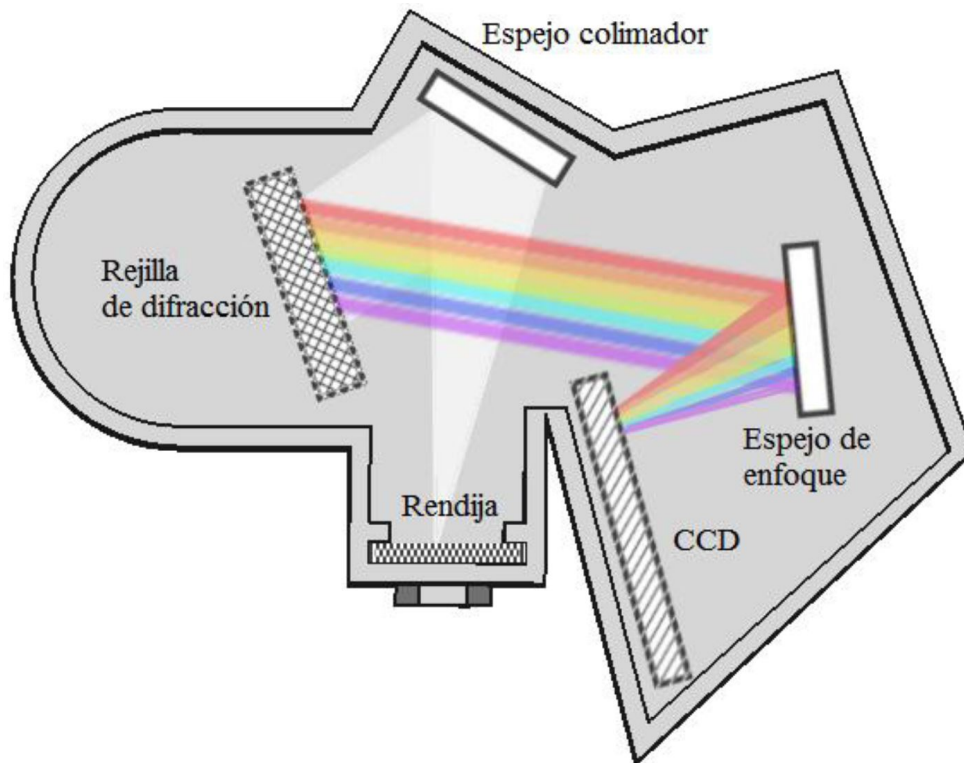
### **3.2.5. Los espectros de emisión por upconversion**

Los materiales que presentan el fenómeno de upconversion pueden caracterizarse con un espectro que muestre las emisiones para las longitudes de onda de excitación a las cuales se origina dicho fenómeno. El espectrómetro es un equipo utilizado para medir propiedades ópticas de los materiales a partir de la descomposición espectral de la luz en un rango dentro del espectro electromagnético y puede ser utilizado para obtener el espectro upconversion de cierto material. En la figura 3.7 se representa el esquema más simple de un espectrómetro.





**Figura 3.7:** Esquema y principio físico de un espectrómetro óptico (también llamado espectroscopio o espectrógrafo) [21].



**Figura 3.8:** Esquema del camino que sigue la luz al ingresar al espectrofotómetro [21].

Partes de un espectrofotómetro compacto y principio físico:

1. Conector SMA<sup>3</sup>: La luz que se desea estudiar es guiada usando un cable de fibra óptica, esta ingresa por un extremo y sale por el otro, el cual está sujeto al conector, ingresando de esta manera al espectrómetro. Un parámetro importante del cable es su apertura numérica, la cual determina su capacidad de captar la luz.
2. Rendija de entrada fija: La rendija es fundamental para la buena operatividad del dispositivo, pues determina la cantidad de luz que ingresa al banco óptico y es parcialmente responsable de establecer la resolución espectral del sistema.
3. Espejo colimador: El espejo debe empatar la apertura numérica de la fibra para capturar toda la luz, la cual se refleja en este como un haz colimado (para homogeneizar las trayectorias de los haces y que tengan las mismas propiedades) hacia la rejilla de difracción.
4. Rejilla de difracción: Descompone la luz en sus diversas longitudes de onda y parcialmente la resolución óptica que se puede obtener.
5. Espejo de enfoque: Este espejo enfoca sobre el plano del detector el espectro de primer orden proveniente de la rejilla de difracción.
6. Detector: Un detector de arreglo lineal CCD (dispositivo de carga acoplada, o charge-coupled device en inglés) de elementos. Cada pixel responde a la longitud de onda con la que entra en contacto.
7. Puerto USB: El espectrómetro requiere de una fuente de poder para hacer funcionar la electrónica del mismo, además de un canal de comunicación para enviar la información espectral hacia un ordenador personal, lo cual logra mediante un puerto USB.

Por supuesto, existen espectrómetros más sofisticados con los que se pueden obtener los espectros de emisión por upconversion. Para nuestro caso, se trabajó con un espectrómetro de fotoluminiscencia que, además del espectro de emisión por upconversion, tiene la capacidad de determinar espectros de excitación/emisión por fluorescencia.

---

<sup>3</sup>SMA: SubMiniature version A, por sus siglas en inglés.

## Capítulo 4

# Desarrollo y resultados experimentales

El desarrollo y los resultados de la investigación se en presentan dos pilares. El primero de ellos esquematiza el procedimiento para la obtención o síntesis de las nanopartículas de  $KLu_3F_{10}$  por el método solvotermal sin tratamiento térmico, donde algunos iones de  $Lu^{3+}$  son reemplazados por iones dopantes de  $Er^{3+}$  (1,5 % y 2 %) e  $Yb^{3+}$  (18 % y 18,5 %).

El segundo pilar presenta los procesos de caracterización: estructural (difracción de rayos X), morfológica (microscopía electrónica de barrido) y óptica (espectroscopía de absorción por reflectancia difusa, espectrometría de fluorescencia y obtención del espectro de emisión por upconversion) de las nanopartículas obtenidas.

### 4.1. Síntesis de nanopartículas de $KLu_3F_{10}$ : $Er^{3+}$ , $Yb^{3+}$

Para obtener el material requerido, se implementó el método solvotermal sin tratamiento térmico usando etilenglicol como solvente y polietilenimina como surfactante. Se presentan los compuestos utilizados para adaptar el método, obtenidos de la abastecedora Sigma Aldrich:

- (a)  $KOH$  - Potassium Hydroxide - 500g - 99.9 % de pureza.
- (b)  $LuCl_3 \cdot 6H_2O$  - Lutetium(III) chloride hexahydrate - 1g - 99.9 % de pureza.
- (c)  $NH_4F$  - Ammonium Fluoride - 250g - 99.9 % de pureza.
- (d)  $ErCl_3 \cdot 6H_2O$  - Erbium(III) chloride hexahydrate - 10g - 99.9 % de pureza.
- (e)  $Yb.Cl_3 \cdot 6H_2O$  - Ytterbium(III) chloride hexahydrate - 10g - 99.9 % de pureza.
- (f)  $(C_2H_5N)_n$  - Polyethylenimine, branched - 100 ml
- (g)  $C_2H_6O_2$  - Ethylene Glycol - 500ml

#### 4.1.1. Equipo utilizado para la síntesis

Para poder realizar la síntesis solvotermal de nuestras nanopartículas, se utilizaron los equipos que fueron suministrados por el laboratorio de Óptica Fotónica y del laboratorio de Física de la Materia Condensada de la Facultad de ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería:

- (a) Balanza analítica: Balanza Ohaus Explorer modelo EX224 para medidas analíticas.
- (b) Barra de agitación: Pastilla magnética para mezcla de un solvente y uno o más solutos.
- (c) Agitador magnético: Placa electrónica Kyntel modelo TS-8S con magneto rotatorio.
- (d) Cápsula de teflón: Recipiente cilíndrico con tapa para contener la mezcla de reacción (fabricado en el Taller Mecánico de la Facultad de Ciencias de la UNI).
- (e) Autoclave: Para controlar la reacción a altas temperaturas e inactivar virus y bacterias (fabricado en el Taller Mecánico de la Facultad de Ciencias de la UNI).
- (f) Mufla: Horno eléctrico Eurotherm para llevar a la mezcla a la temperatura de reacción.
- (g) Centrifugadora: Centrifugadora Biobase modelo BKC-TH16II para separación de sedimento, líquidos y sólidos.
- (h) Otros: Vasos, cucharillas, cuchillas, crisoles, tubos para centrífuga y microcentrífuga, tubos eppendorf, entre otros.



**Figura 4.1:** Equipo principal utilizado en la síntesis de  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}, Yb^{3+}$ .

#### 4.1.2. Antes de sintetizar

Para evitar la aparición de contaminantes no deseados en lo mayor posible, se siguió con un procedimiento de descontaminación de los vasos, los crisoles, las cucharillas y las cuchillas que se iban a utilizar con el siguiente protocolo de limpieza:

##### 4.1.2.1. Para vasos y cucharillas

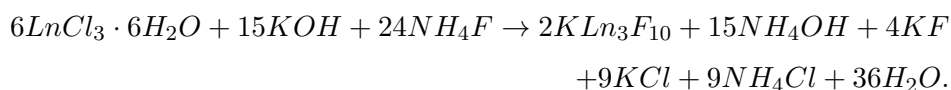
Se usó primero detergente, se enjuagó con agua de caño y luego con agua destilada. Una vez hecho esto, se secó con papel toalla y se enjuagó con alcohol isopropílico. Al final, se lavó con acetona y se esperó hasta que esta se evapore o se vuelve a secar con papel toalla si se necesitaba el utensilio con mucha urgencia. Estos utensilios fueron luego cubiertos.

##### 4.1.2.2. Para crisoles

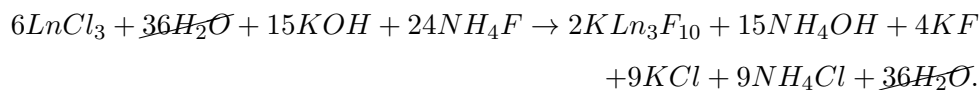
Solo se lavó con alcohol isopropílico y acetona y se esperó hasta que se evaporen o se sequen con papel toalla si se necesitaban usar con suma urgencia. Una vez descontaminados los utensilios, se dispuso a enrollar todo con un plástico de laboratorio dejando todos los instrumentos cubiertos hasta el momento en que se necesitaran usar durante la síntesis.

#### 4.1.3. Estequiometría y detalles de la síntesis

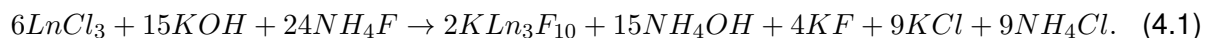
Para obtener las nanopartículas de  $KLu_3F_{10}$ :  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ; se adaptaron los compuestos disponibles al método solvotermal antes estudiado y se tomaron como base las proporciones molares de la referencia [22], de donde se propone la siguiente ecuación estequiométrica:



En la ecuación anterior,  $Ln$  hace referencia a  $Lu$  (en la matriz),  $Er$ , o  $Yb$  (ambos dopantes). Es claro que cuando la solución pasa a la etapa de calentamiento en el horno mufla para completar la síntesis, las moléculas de agua se separan del compuesto del lantánido y se evaporan, lo cual matemáticamente se puede expresar de la siguiente manera:



Así, la ecuación estequiométrica resumida se reportará como:



Sin embargo, si se quiere usar por ejemplo 1mmol de  $LnCl_3$  se debe calcular la masa correspondiente a la molécula hexahidratada, ya que en realidad eso es lo que se tiene como insumo. La estequiometría de ambas síntesis se muestra a continuación:

**Cuadro 4.1:** Cantidades estequiométricas para la síntesis de  $KLu_3F_{10}$ :  $Er^{3+}$  (2%),  $Yb^{3+}$  (18%).

Compuesto	$\langle M \rangle$ (g/mol)	$n$ (mmol)	$M_t$ (g)	$FM$	$M_{t,f}$ (g)	$M_r$ (g)	Error (g)
$ErCl_3,6H_2O$ (V1)	381.73	0.02	0.00763	0.75	0.00572	0.00558	0.00014
$YbCl_3,6H_2O$ (V1)	387.51	0.18	0.06975	0.75	0.05231	0.05133	0.00098
$LuCl_3,6H_2O$ (V1)	389.44	0.8	0.31155	0.75	0.23366	0.23038	0.00328
$KOH$ (V1)	56.11	2.5	0.14028	0.75	0.10521	0.10425	0.00096
$NH_4F$ (V3)	37.05	4	0.14820	0.75	0.11115	0.11048	0.00067

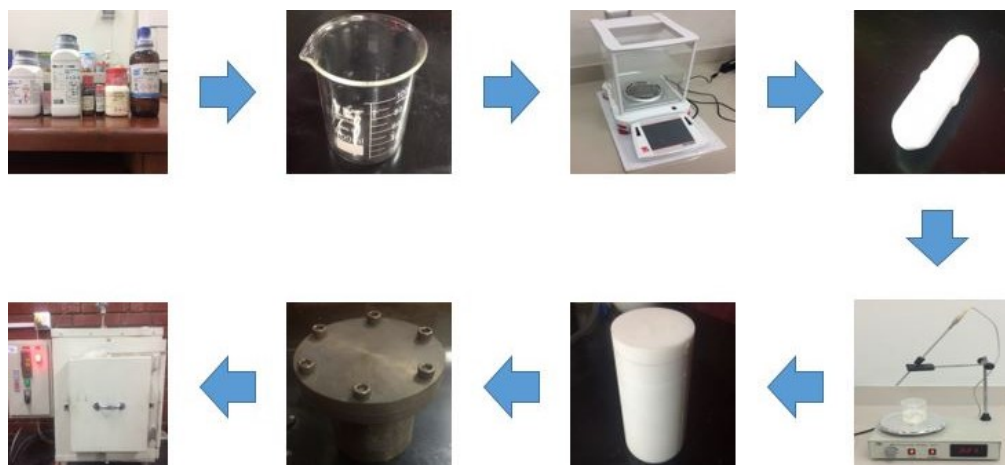
**Cuadro 4.2:** Cantidades estequiométricas para la síntesis de  $KLu_3F_{10}$ :  $Er^{3+}$  (1,5%),  $Yb^{3+}$  (18,5%).

Compuesto	$\langle M \rangle$ (g/mol)	$n$ (mmol)	$M_t$ (g)	$FM$	$M_{t,f}$ (g)	$M_r$ (g)	Error (g)
$ErCl_3,6H_2O$ (V1)	381.73	0.015	0.00573	0.75	0.00430	0.00428	0.00002
$YbCl_3,6H_2O$ (V1)	387.51	0.185	0.07169	0.75	0.05377	0.05145	0.00232
$LuCl_3,6H_2O$ (V1)	389.44	0.8	0.31155	0.75	0.23366	0.23176	0.00190
$KOH$ (V1)	56.11	2.5	0.14028	0.75	0.10521	0.10513	0.00008
$NH_4F$ (V3)	37.05	4	0.14820	0.75	0.11115	0.11021	0.00094

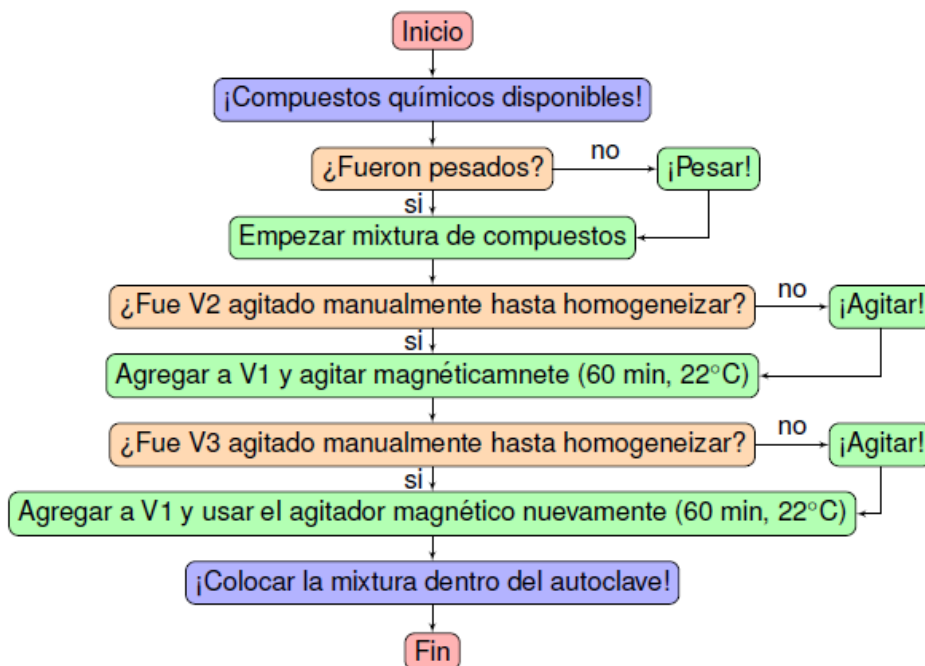
En los cuadros 4.1 y 4.2,  $\langle M \rangle$  es la masa molecular promedio,  $n$  es el número de moles utilizados,  $M_t$  es la masa teórica,  $FM$  es el factor multiplicador,  $M_{t,f}$  es la masa teórica final, y  $M_r$  es la masa real medida en el laboratorio. El error en masa es por supuesto calculado a

partir de los valores absolutos de las diferencias entre las cantidades teórica y real, donde los errores totales obtenidos fueron de 0.00603g y 0.00526g respectivamente.

Se calculó una masa correspondiente de surfactante polietilenimina, la cual fue 0.32878g para la primera síntesis y se redujo a la mitad para la segunda. Las cantidades reales obtenidas se colocaron en 3 diferentes vasos etiquetados como V1, V2 y V3 (ver cuadros 4.1 y 4.2). Los diagramas de flujo de figuras y procedimiento que se muestran a continuación describen la primera parte de ambas síntesis para obtener una solución acuosa antes del calentamiento:



**Figura 4.2:** Diagrama de flujo de figuras para obtener la mezcla de reacción.



**Figura 4.3:** Diagrama de flujo de procedimiento para obtener la mezcla de reacción.

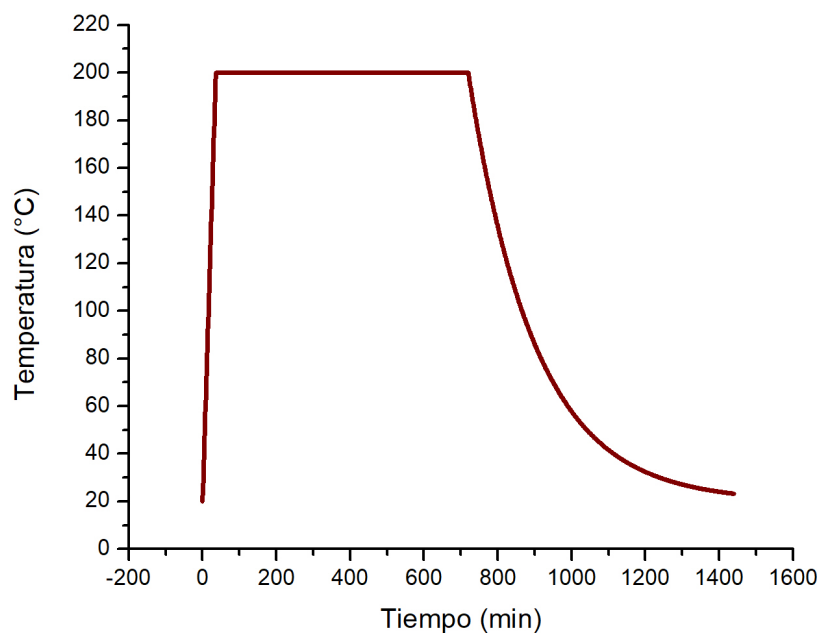
#### 4.1.3.1. Calentamiento en el horno mufla

Basándonos en la referencia [22], se decidió calentar por 12 horas a una temperatura de 200°C. La temperatura del paper es justamente conveniente al método solvotermal con etilenglicol como solvente, dado que su temperatura de ebullición es de 197°C.

El proceso de calentamiento de síntesis consta de 3 etapas (en la programación del horno se etiquetan como 3 segmentos) tal como se muestra en el cuadro 4.3 y en la figura 4.4, los cuales muestran la dinámica del proceso:

**Cuadro 4.3:** Etapas del calentamiento para la síntesis, donde  $T_i$  es temperatura inicial,  $T_f$  es temperatura final y  $T_{amb}$  es temperatura del ambiente o laboratorio.

Etapa o segmento	Programación	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
1	Tipo: Rampa, Ratio: 5°C/min	35	$T_i = 26, T_f = 200$
2	Dwell=720min	720	200
3	End-Stop	—	$T_i = 200, T_f = T_{amb}$



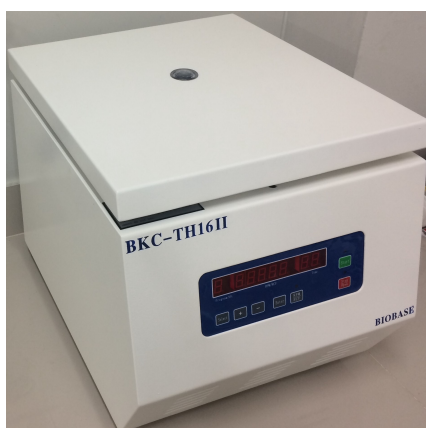
**Figura 4.4:** Proceso completo de calentamiento de la síntesis.



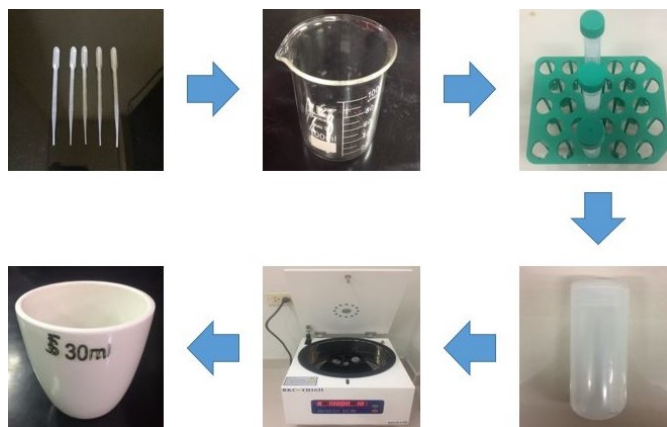
En la etapa de rampa, la temperatura aumenta gradualmente a razón de 5°C/min hasta que llega a la temperatura sobre la cual se va a generar la reacción. En la etapa de permanencia (o dwell, en inglés), la temperatura de reacción se mantiene constante por el periodo de tiempo al cual fue programada la mufla. En la etapa final, se detiene el programa automáticamente y la temperatura decae exponencialmente siguiendo la ley de enfriamiento de Newton [89].

#### 4.1.3.2. Lavado y centrifugado

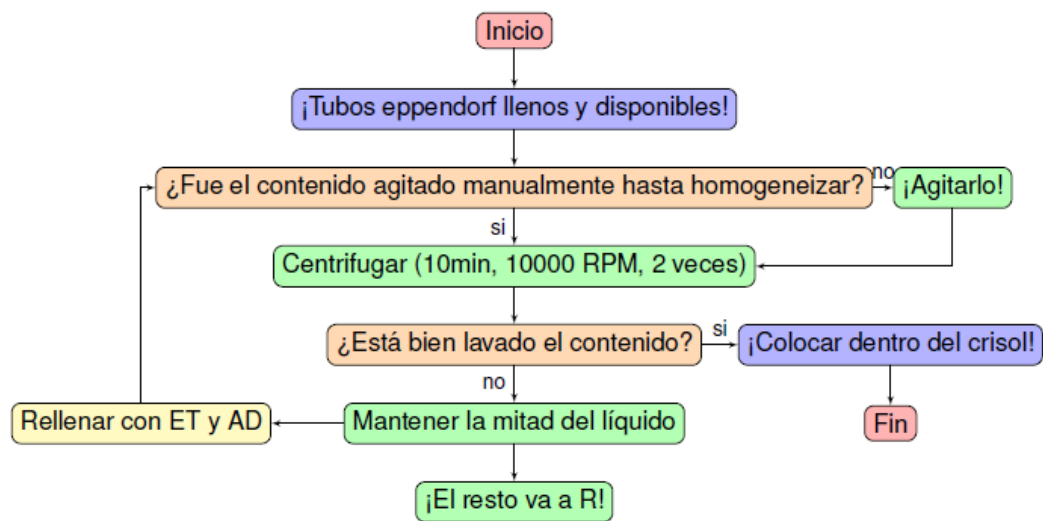
Se retiró la síntesis del horno y se lavaron, etiquetaron y sellaron vasos para la solución acuosa con compuesto puro (CP), el agua destilada (AD), el etanol (ET), agua de caño (AC) y el residuo (R), así como tubos de microcentrifuga (eppendorf), tubos de centrifuga (cada uno con su propia pipeta marcada) y un crisol. Luego, se utilizó el equipo de centrifugación (ver fig. 4.5) y se procedió de acuerdo a los diagramas de flujo mostrados a continuación:



**Figura 4.5:** Centrifugadora de la marca BIOBASE, modelo BKC-TH16II.



**Figura 4.6:** Diagrama de flujo de figuras para el lavado y centrifugado.



**Figura 4.7:** Diagrama de flujo de procedimiento para el lavado y centrifugado.

**Nota de aclaración:** El bucle continúa con la agregación de etanol y agua destilada incluso cuando se ha acabado el compuesto puro, y termina en cuanto el líquido se ve casi cristalino, donde se han eliminado posibles contaminantes y compuestos hidrofílicos no deseados.

#### 4.1.3.3. Secado

Una vez terminada la centrifugación, se pasó la muestra a un crisol y se iba picando con una cuchilla limpia antes del secado. Luego, se dejó el material en un horno eléctrico a unos 65°C por 5 horas aproximadamente, observando y triturando con la cuchilla cada 15 minutos cuidando que este no se quemara. El objetivo era evaporar más rápidamente el etanol y el agua destilada remanentes ya que había mucho líquido y poco material. Se decidió retirar la muestra cuando se vio que el material se mostraba como un polvo uniforme y no se pegaba.



**Figura 4.8:** Muestra en crisol dentro de un horno eléctrico para proceso de secado .

## 4.2. Caracterización de las nanopartículas

### 4.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

#### 4.2.1.1. Equipo experimental

Para realizar la caracterización estructural de la muestra, se utilizó un difractómetro de la marca Bruker, modelo D8 Discover con fuente de radiación de  $Cu-(K_{\alpha})$  con longitud de onda de 0.154nm, un goniómetro de alta precisión con rango angular de  $360^{\circ}$ , trabajando en configuración  $\theta-2\theta$ . El tubo de rayos X opera a una potencia que va desde 1.2 a 18KW.

El experimento estuvo a cargo del ingeniero químico Alejandro Herrera González del Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas (LAREC) del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM). En la figura 4.9 se muestra el equipo de difracción de rayos X utilizado para la búsqueda de fases cristalinas:



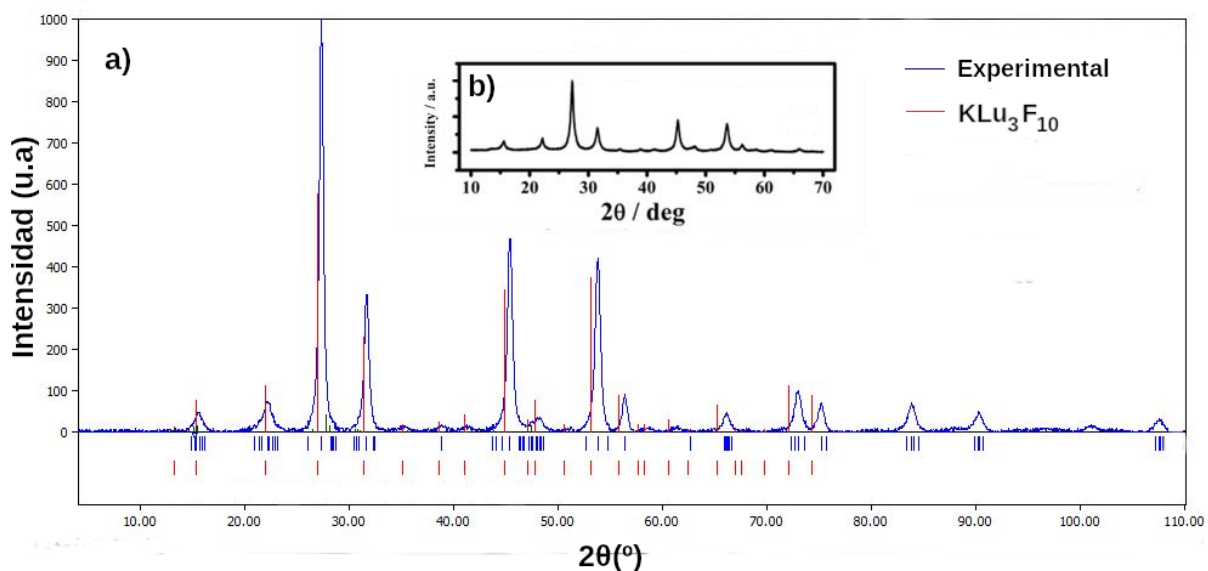
**Figura 4.9:** Difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8 Discover utilizado en el Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas, LAREC-IFUNAM.

#### 4.2.1.2. Procedimiento y resultados

Se esparció una pequeña cantidad de material de la síntesis en un portamuestras zero background, especialmente diseñado para que cuando el haz de luz proveniente del tubo de rayos X toque tanto a la pequeña muestra como al portamuestras, solo pueda verse el espectro de difracción de rayos X del material en polvo.

Se colocó el portamuestras en su posición dentro del difractómetro, protegiéndose esta zona con su accesorio polimérico para evitar la contaminación. Finalmente, se escogió el programa de funcionamiento del equipo para obtener el espectro de las muestras en polvo.

En la figura 4.10a) se observa el difractograma de la muestra de la síntesis solvotermal de la fase cúbica  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$  sin tratamiento térmico, la cual fue analizada por el software Match. Además, en la figura insertada 4.10b) se presenta el espectro DRX obtenido de [22], donde se observa una muy buena coincidencia entre ambos espectros.



**Figura 4.10:** a) Difractograma de la muestra de la síntesis de  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$ . b) Espectro de DRX obtenido de la referencia [22].

## 4.2.2. Microscopía electrónica de transmisión

### 4.2.2.1. Equipo experimental

Con el objetivo de realizar la caracterización morfológica del material obtenido, se utilizó como equipo un microscopio electrónico de transmisión de la marca JEOL modelo JEM 2010FEG con escaneo TEM convencional del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (LCM-IFUNAM).

El experimento estuvo a cargo de los doctores Dwight Acosta Najarro y Samuel Tehuacane-ro Cuapa. El equipo tiene una resolución de  $1,4\text{\AA}$  para la red y  $1,94\text{\AA}$  punto a punto, un voltaje de aceleración desde  $80\text{kV}$  hasta  $200\text{kV}$ , y un sistema de refrigeración con nitrógeno líquido.

El TEM además está provisto de dos sistemas ópticos: un sistema de iluminación que incluye un cañón de electrones y un subsistema de lentes condensadores; y un sistema de formación de imágenes que incluye una lente objetiva, 2 lentes intermediarias y una lente proyectiva. La pieza de lentes objetivas analíticas en este microscopio se utiliza para muestras inclinadas arriba de 30 grados, aun manteniendo una resolución de punto a punto de  $0.25\text{nm}$ .

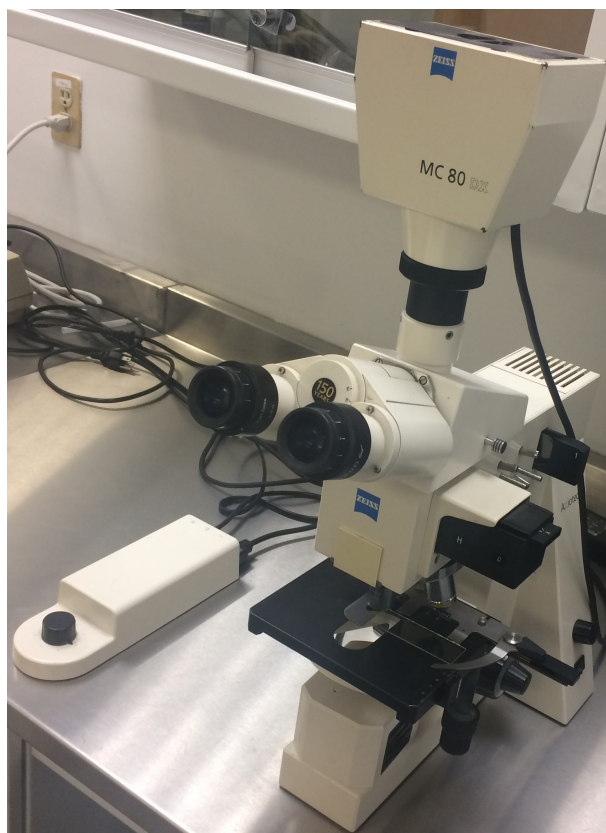


**Figura 4.11:** Microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM 2010FEG del Laboratorio de Central de Microscopía del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (LCM-IFUNAM).

#### 4.2.2.2. Procedimiento y resultados

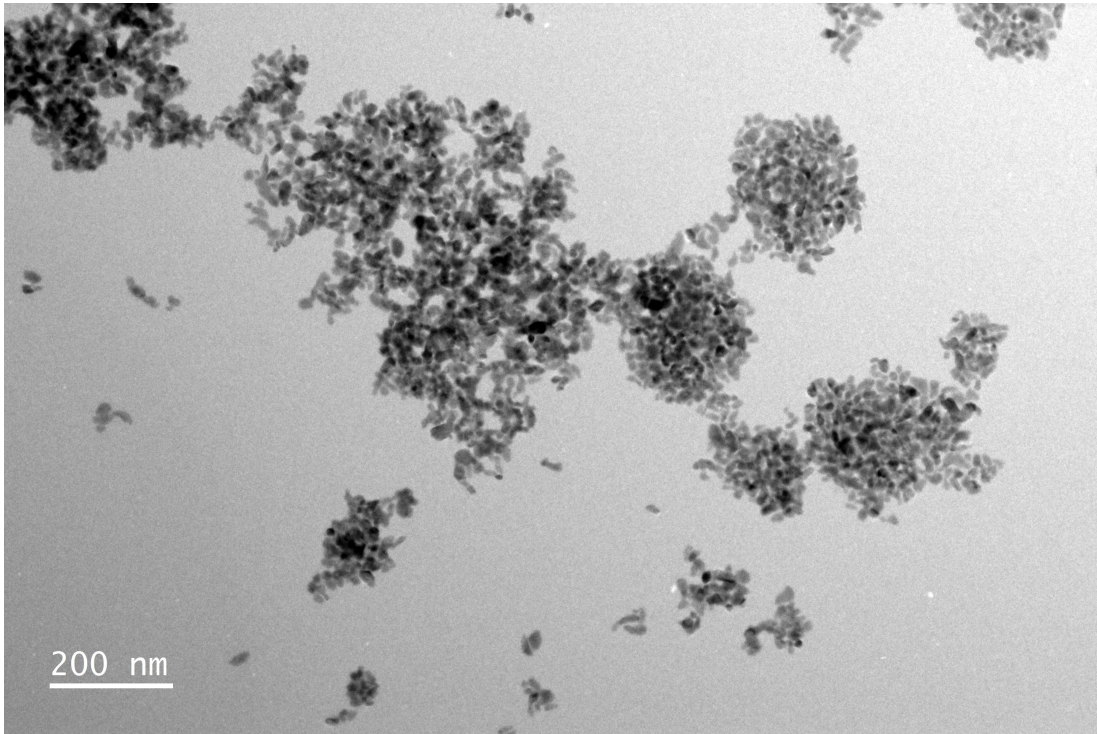
Al inicio se trató de triturar la muestra en un mortero de ágata para prepararla en seco; sin embargo, esta se comportaba como una pasta (no se llegó a secar por completo en la síntesis), por lo que se decidió prepararla en solución con alcohol etílico (etanol) como solvente.

El líquido pasó luego a un frasco pequeño para su correspondiente limpieza por ultrasonido con el objetivo de dispersar las partículas en líquido lo más posible, lo cual se verificó con un microscopio óptico marca Zeiss modelo MC 80 DX que se muestra en la figura 4.12:

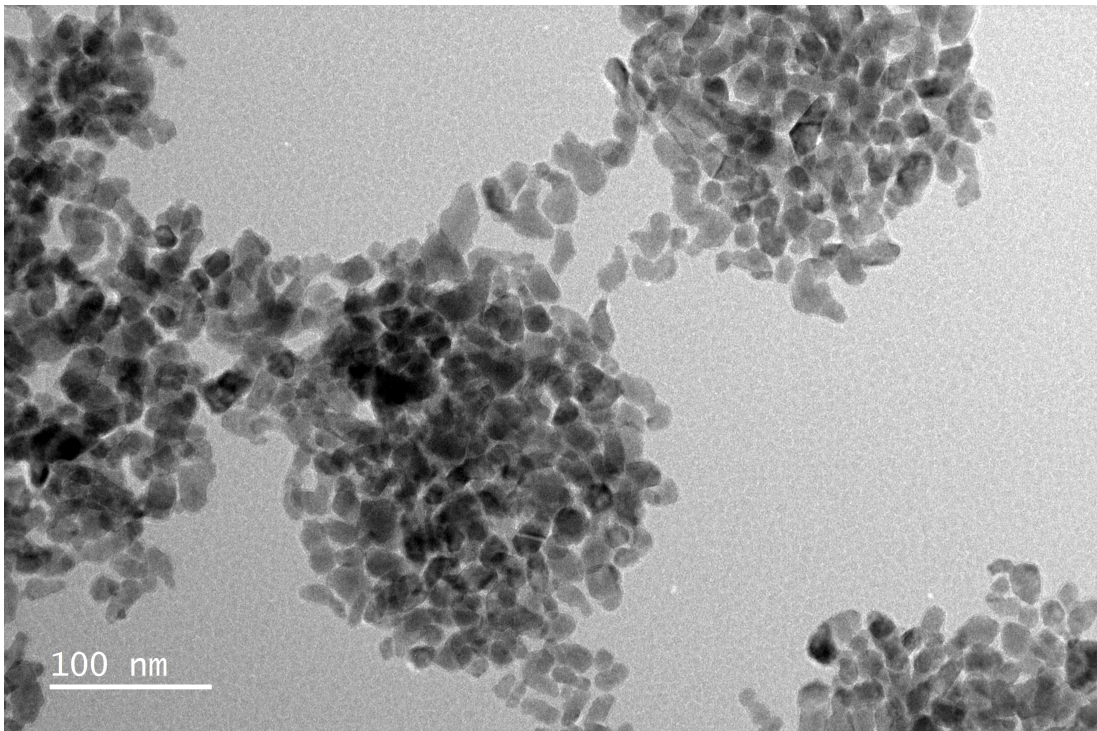


**Figura 4.12:** Microscopio óptico marca Zeiss modelo MC 80 DX del LCM-IFUNAM.

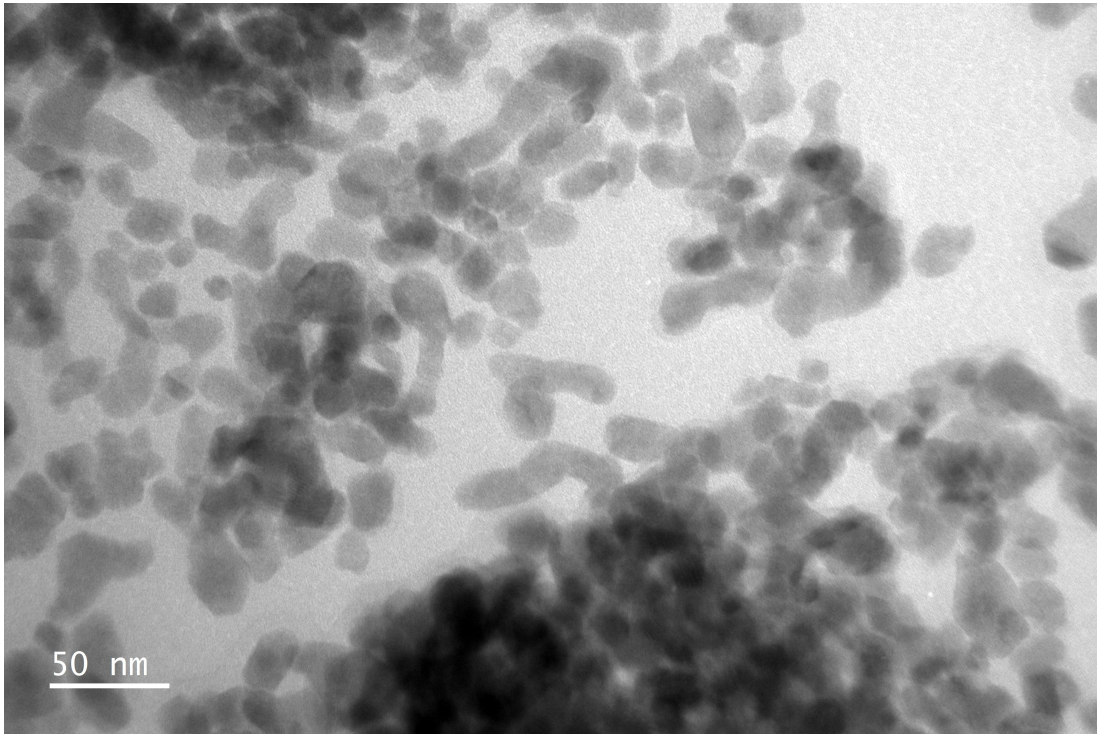
En las figuras siguientes, se muestran las imágenes TEM de las muestras de  $KLu_3F_{10}$ :  $Er^{3+}$  (2%),  $Yb^{3+}$  (18%) y  $KLu_3F_{10}$ :  $Er^{3+}$  (1,5%),  $Yb^{3+}$  (18,5%) sintetizadas por el método solvotermal sin tratamiento térmico a diferentes escalas en el rango hasta los 200nm. Usando el software ImageJ, se obtuvo para la primera muestra un tamaño promedio (calculado con 100 medidas) de 20,5nm, y para la segunda muestra (calculado con 100 medidas) de 19,6nm.



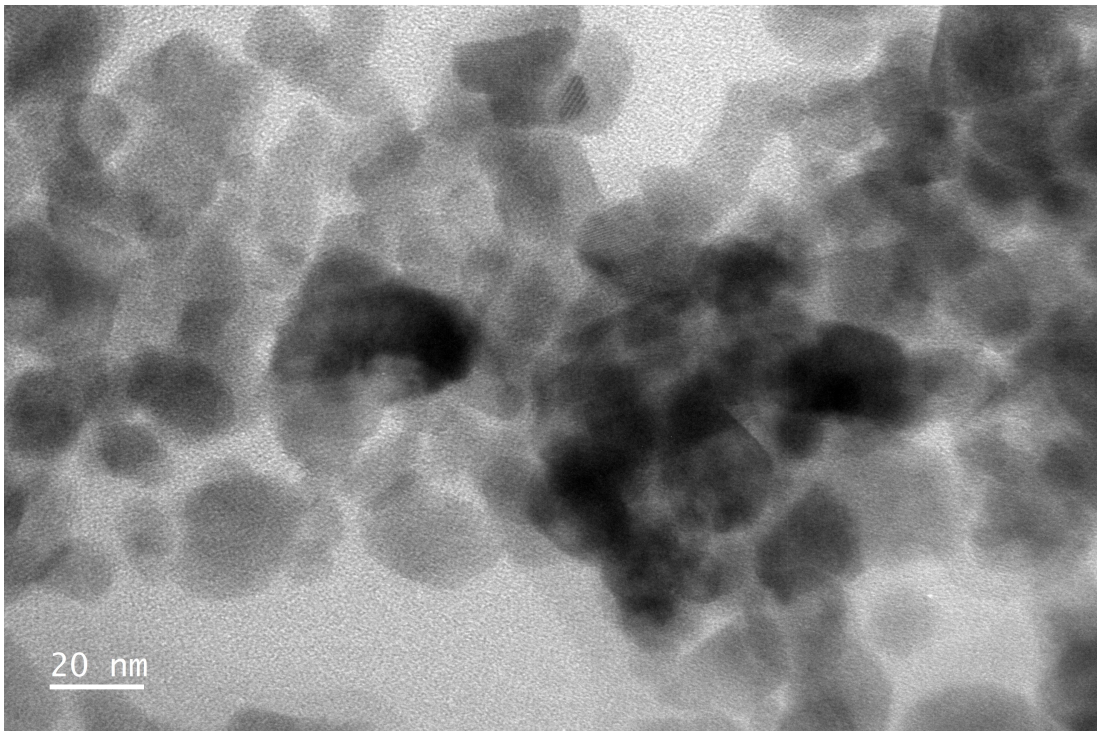
**Figura 4.13:** Imagen TEM de muestra de la síntesis de  $KLu_3F_{10}:Er^{3+}(2\%),Yb^{3+}(18\%)$  a escala de 200nm.



**Figura 4.14:** Imagen TEM de muestra de la síntesis de  $KLu_3F_{10}:Er^{3+}(2\%),Yb^{3+}(18\%)$  a escala de 100nm. Tamaño promedio para 100 medidas (software ImageJ): 20,5nm.



**Figura 4.15:** Imagen TEM de muestra de la síntesis de  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(1,5\%), Yb^{3+}(18,5\%)$  a escala de 50nm.



**Figura 4.16:** Imagen TEM de muestra de la síntesis de  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(1,5\%), Yb^{3+}(18,5\%)$  a escala de 20nm. Tamaño promedio para 100 medidas (software ImageJ): 19,6nm.



### 4.2.3. Espectroscopía de absorción por reflectancia difusa

#### 4.2.3.1. Equipo experimental

Se utilizó un espectrofotómetro marca VARIAN modelo CARY-5000 UV-Vis-NIR con un rango de trabajo entre 175nm y 3300nm y está equipado con un detector PbSmart para rango fotométrico extendido, un conjunto de accesorios para el estudio de materiales que incluye reflectancia espectral y difusa, anchos de endidura variables y una esfera integradora para la facilidad de medición de luz en muestras sólidas en modo de reflectividad difusa.

Las operaciones del equipo están controladas por el software WinUV versión 3.0, el cual cuenta con análisis de potencia y capacidades mejoradas de transferencia y exportación de informes. El experimento estuvo a cargo del doctor José Manuel Hernández Alcántara. La figura 4.17 muestra el espectrofotómetro utilizado en el Departamento de Estado Sólido del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM):

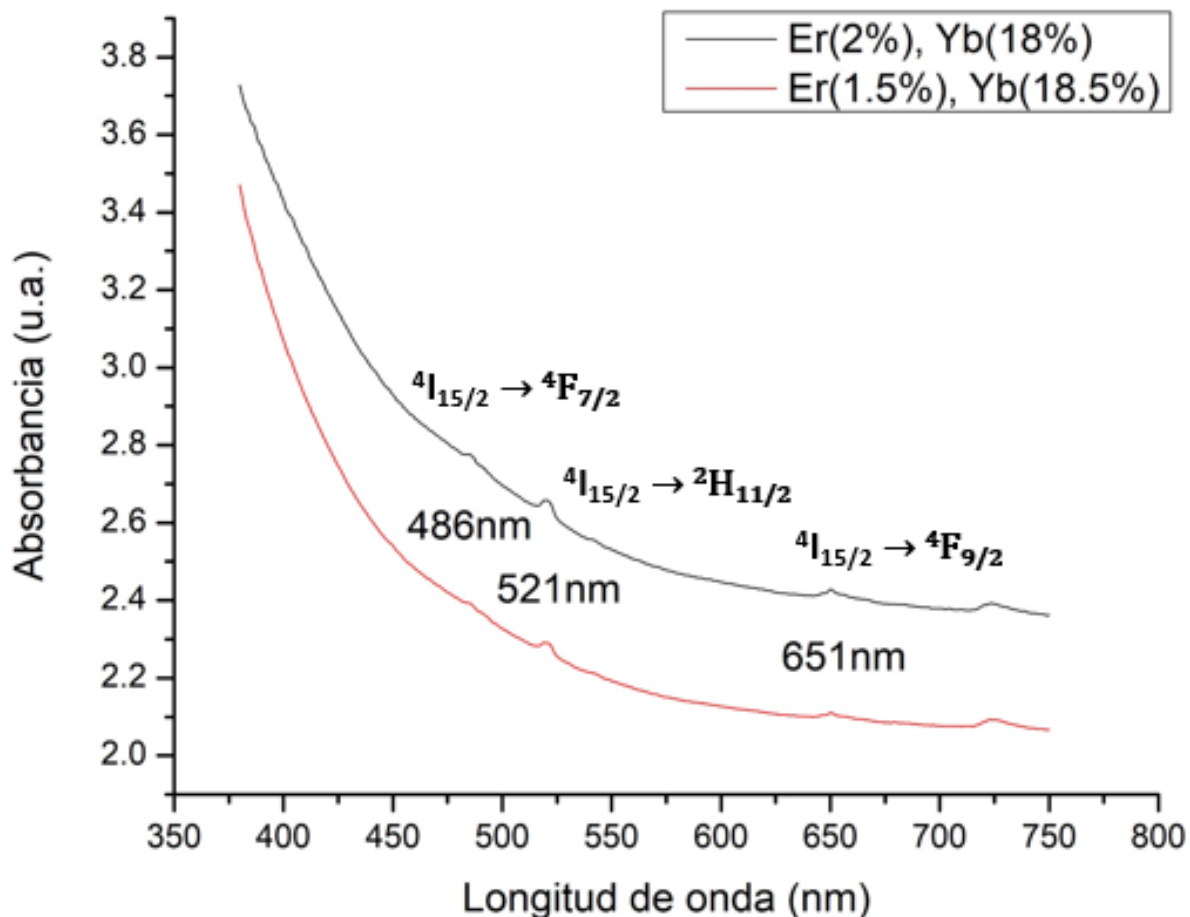


**Figura 4.17:** Espectrofotómetro de doble haz marca VARIAN modelo CARY-5000 UV-Vis-NIR (Departamento de Estado Sólido, IFUNAM) .

#### 4.2.3.2. Procedimiento y resultados

Las muestras en polvo fueron empastilladas con una prensa hidráulica para pasar luego a un portamuestras cilíndrico, el cual se colocó en el interior del accesorio esfera integradora DRA 2500 del espectrofotómetro, de manera que la luz que ingresaba se transmitía a través de

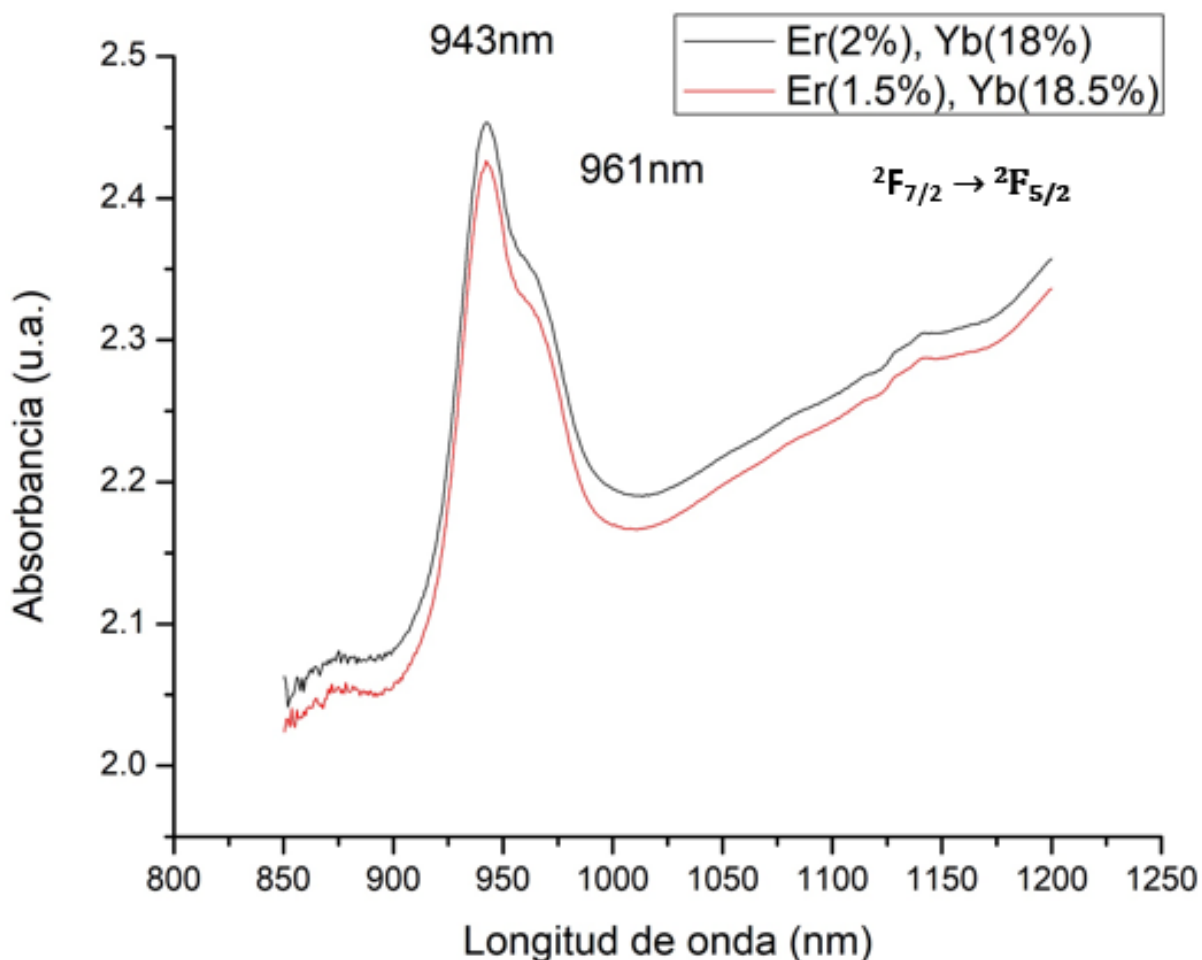
la muestra. Al ser la superficie interior de la esfera totalmente reflectante, la luz reflejada por la muestra en pastilla sufría múltiples reflexiones y se concentraba (o integraba) para finalmente pasar a un detector y graficar los espectros de reflexión. Aplicando un comando del software Cary WinUV, este transformaba los espectros de reflectancia difusa en absorbancia.



**Figura 4.18:** Espectros de absorción del ion  $Er^{3+}$  (rango UV-VIS: 380-750nm) obtenidos al transformar los correspondientes espectros de reflectancia difusa de las muestras.

En la figura 4.18 se muestran en específico las longitudes de onda a las cuales el ion  $Er^{3+}$  de las muestras sintetizadas absorbe energía, donde cada una de ellas está en el rango UV-Visible. Dichas longitudes de onda además vienen acompañadas de sus correspondientes transiciones energéticas del estado basal  $^4I_{15/2}$  a los estados  $^4F_{7/2}$  (486nm),  $^2H_{11/2}$  (521nm) y  $^4F_{9/2}$  (651nm) en notación espectroscópica, respectivamente.

Además, en la figura 4.19 que se muestra a continuación se pueden observar las longitudes de onda de absorción del ion  $Yb^{3+}$ , ambas correspondientes a la única transición posible de dicho ion según el diagrama de Dieke [1], de su estado base  $^2F_{7/2}$  al estado excitado  $^2F_{5/2}$ .



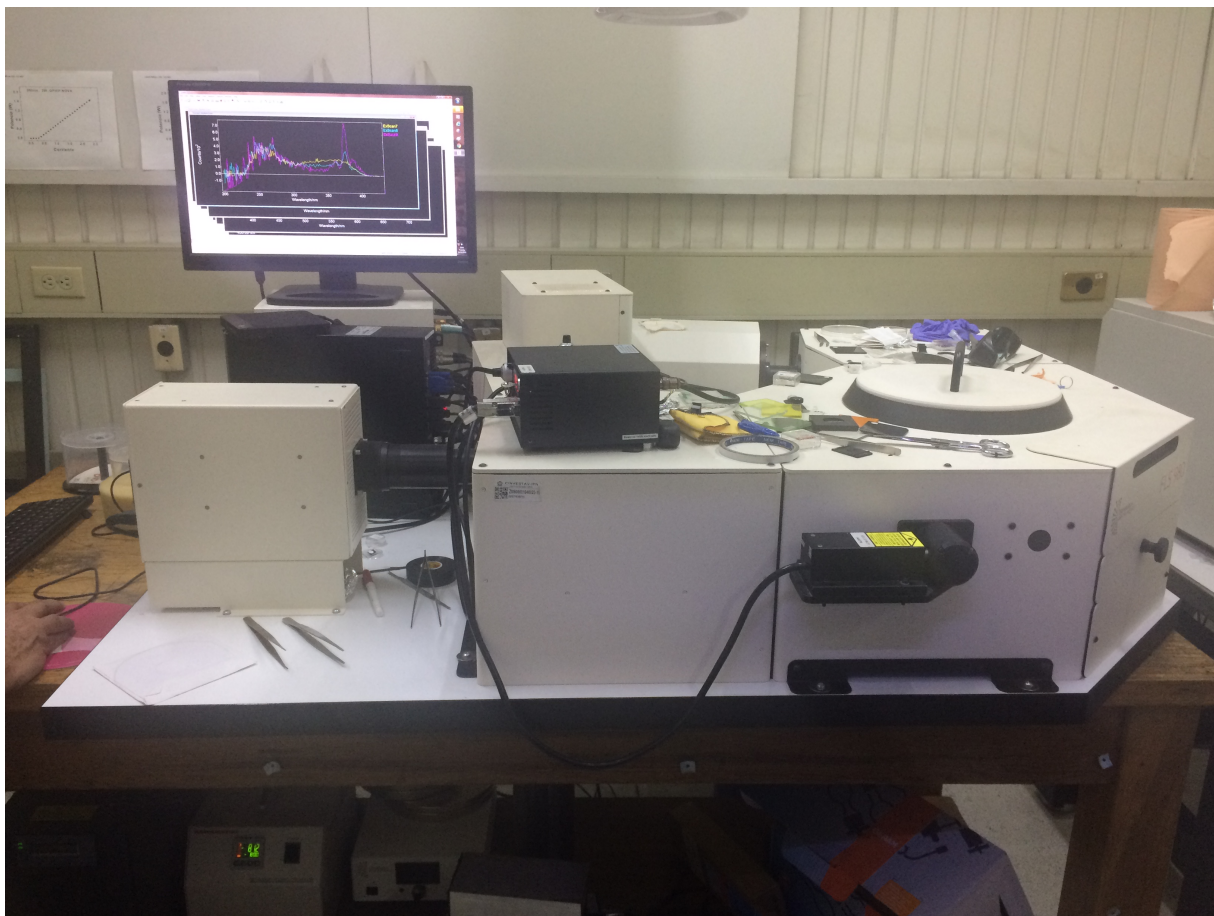
**Figura 4.19:** Espectros de absorción del ion  $Yb^{3+}$  (rango infrarrojo cercano: 800-1200nm) obtenidos al transformar los correspondientes espectros de reflectancia difusa de las muestras.

#### 4.2.4. Obtención del espectro de emisión por upconversion

##### 4.2.4.1. Equipo experimental

Para obtener el espectro upconversion de las muestras se utilizó un espectrómetro de fotoluminiscencia marca EDINBURGH modelo FLS980 del Departamento de Física del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional de México (CINVESTAV). El equipo está provisto de monocromadores de torreta con rejilla triple controlados por computadora, con hasta tres rejillas diferentes instaladas permanentemente, contadores de fotones individuales PMT que trabajan en el rango de longitudes de onda de 200nm a 1700nm y detectores analógicos que extienden el rango hasta longitudes de onda mayores a 5000nm.

El equipo tiene una interfaz USB y todos los posibles modos de operación están controlados por un sistema de toma de datos y el software de análisis F980 para el procesamiento de estos. La fuente de luz, el detector, la rejilla, las rendijas y los polarizadores son controlados por computadora para mediciones de buena precisión. El experimento estuvo a cargo del doctor Ciro Falcony Guajardo. A continuación se muestra el espectrómetro en cuestión:



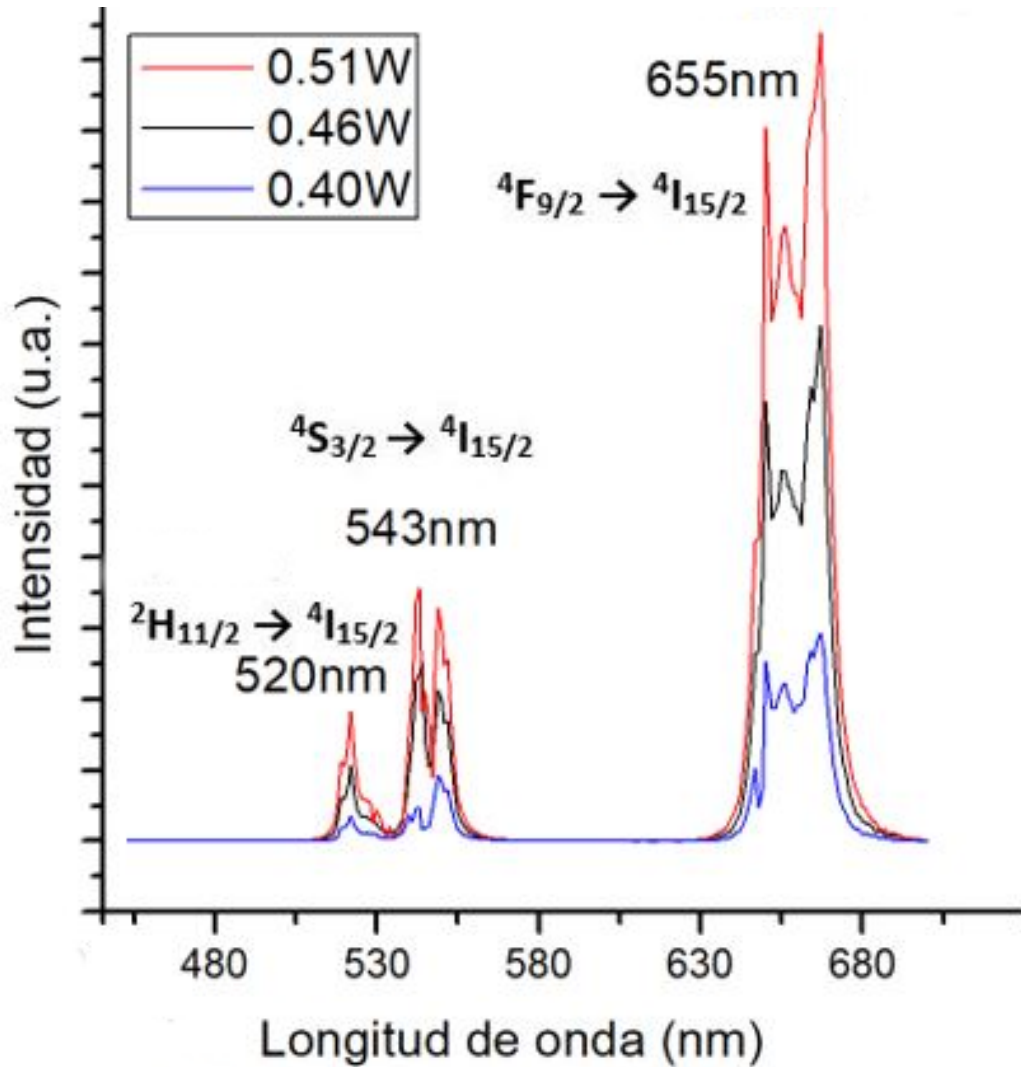
**Figura 4.20:** Espectrómetro de fotoluminiscencia marca EDINBURGH modelo FLS980 (Departamento de Física del CINVESTAV).

#### 4.2.4.2. Procedimiento y resultados

Las muestras fueron previamente empastilladas con una prensa hidráulica y pasaron al portamuestras interno del espectrómetro para ser excitadas posteriormente por un láser de 980nm de potencia variable. La luz que emite la muestra por el fenómeno de upconversion pasa por lentes, se filtra y polariza para pasar luego a un monocromador que selecciona las longitudes de onda a analizar. La luz atraviesa una rendija para ser separada en sus componentes espectrales y es enfocada de manera que la señal tomada por el detector pasa al módulo de

adquisición de datos y es finalmente digitalizada por la interfaz USB.

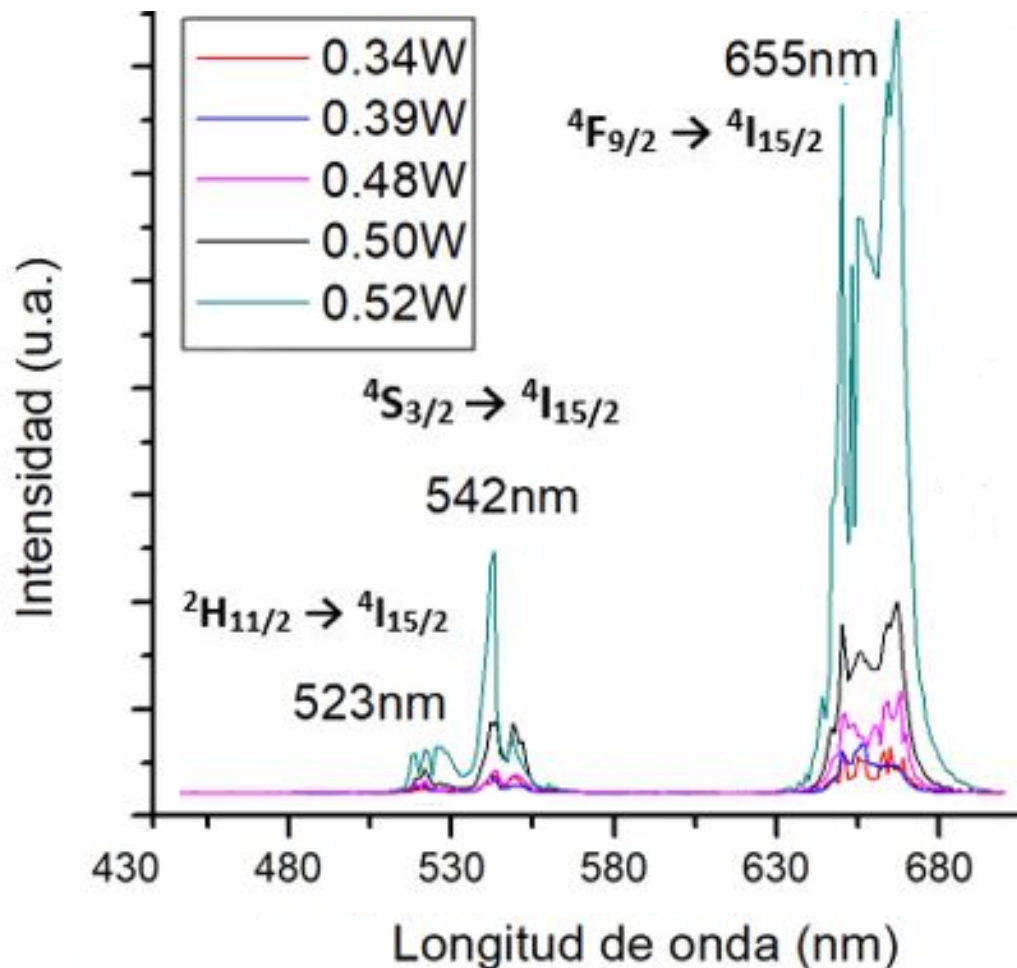
Al finalizar el procesamiento de datos por el software F980, la intensidad de la luz es colocada en función de la longitud de onda en un rango de trabajo formándose así los espectros de emisión por upconversion que se muestran a continuación:



**Figura 4.21:** Espectro óptico de emisión por upconversion de la muestra de nanopartículas  $KLu_3F_{10}$ :  $Er^{3+}$  (2%),  $Yb^{3+}$  (18%). Longitud de onda de excitación: 980nm.

Como puede verse en la figura 4.21, las longitudes de onda de emisión por upconversion del material  $KLu_3F_{10}$ :  $Er^{3+}$  (2%),  $Yb^{3+}$  (18%) son de 520nm, 543nm y 655nm, donde las intensidades del espectro aumentan con el incremento de la potencia de excitación del diodo láser infrarrojo (las potencias de excitación fueron de 0.40W, 0.46W y 0.51W).

Nótese además que ocurre un comportamiento muy similar con los espectros de emisión por upconversion del material  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(1,5\%), Yb^{3+}(18,5\%)$ , mostrados en la figura 4.22, donde las potencias de excitación fueron de 0.34W, 0.39W, 0.48W, 0.50W y 0.52W.



**Figura 4.22:** Espectro óptico de emisión por upconversion de la muestra de nanopartículas  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(1,5\%), Yb^{3+}(18,5\%)$ . Longitud de onda de excitación: 980nm.

Cabe mencionar que en el equipo con el que se hizo el experimento la potencia del láser no estaba estabilizada, de manera que el ruido generado en los espectros dependía en gran magnitud de la condición del láser, el cual debe ser modulado.

Al no tener una forma de generar frecuencias moduladas (también se dice compatibles), no se tiene el control necesario sobre el ruido generado, de modo que las gráficas que se presentan en realidad no corresponden a la estructura de bandas exacta del material en estudio.

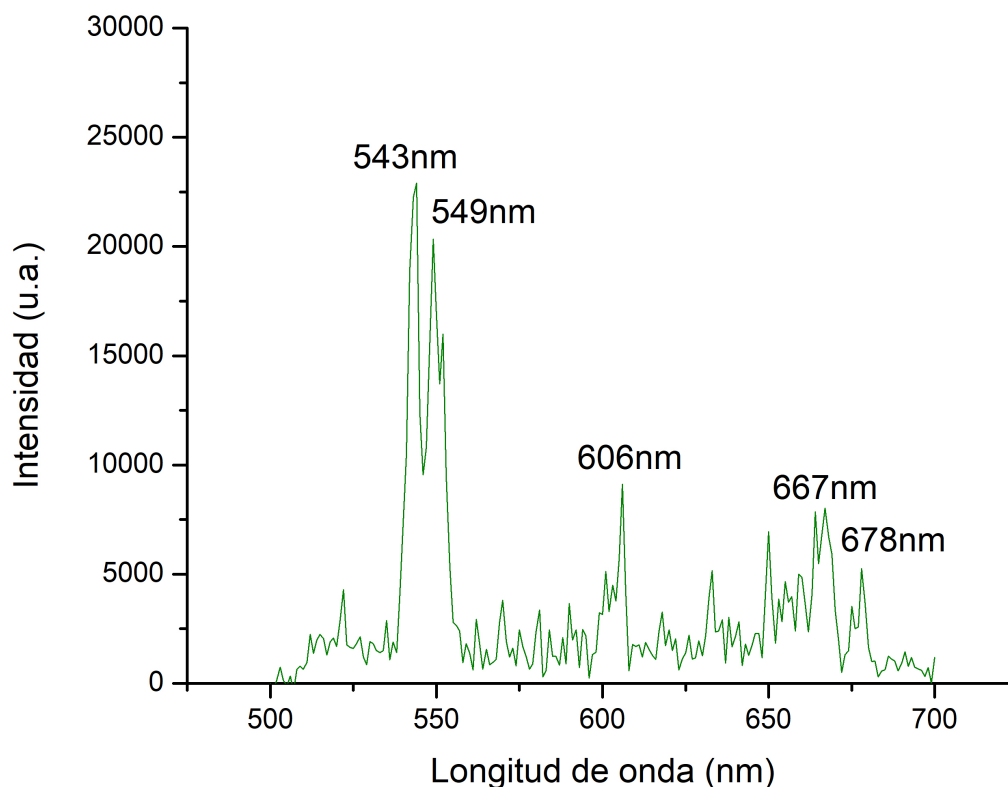
## 4.2.5. Espectroscopía de fluorescencia (fluorimetría)

### 4.2.5.1. Equipo experimental

Se utilizó nuevamente el espectrómetro marca EDINBURGH modelo FLS980 del CINVESTAV, experimento que estuvo también a cargo del doctor Ciro Falcony Guajardo.

### 4.2.5.2. Espectros de emisión para una excitación con $\lambda_{EXC} = 486nm$ .

Las muestras fueron empastilladas con una prensa hidráulica y se colocaron en el portamuestras del equipo. Se excitó primero el material con una longitud de onda fija de  $\lambda_{EXC} = 486nm$  y el software dibujó la intensidad de luz emitida para diferentes longitudes de onda escaneadas en el monocromador de emisión, obteniendo el siguiente espectro de emisión:

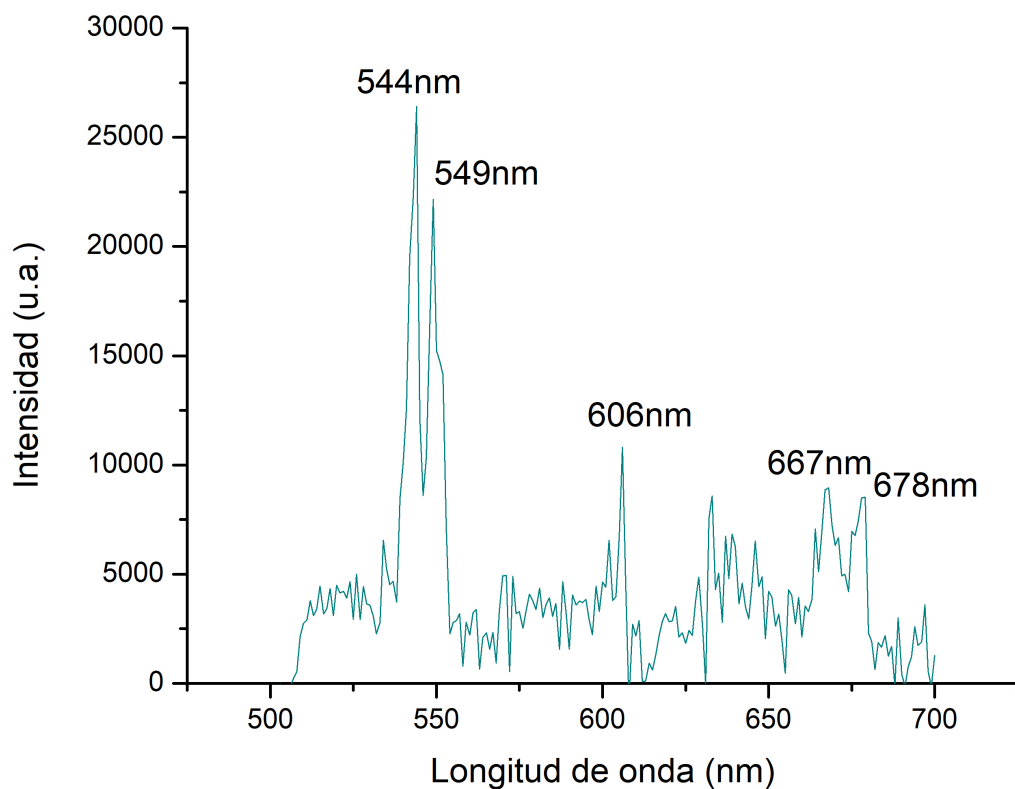


**Figura 4.23:** Espectro óptico de emisión de la muestra de nanopartículas  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(1,5\%), Yb^{3+}(18,5\%)$ . La excitación fue con una longitud de onda de  $\lambda = 486nm$  (azul).

La figura 4.23 muestra las bandas correspondientes al ion  $Er^{3+}$ , donde se han identificado los picos principales. Puede verse preferentemente picos de verde entre 500nm y 550nm con picos poco intensos de rojo entre 645nm y 700nm. En el cuadro 4.4 se muestran las longitudes de onda de dichos picos y sus transiciones energéticas correspondientes:

**Cuadro 4.4:** Longitudes de onda de emisión para una excitación con  $\lambda_{EXC} = 486nm$  de la muestra de nanopartículas  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(1,5\%), Yb^{3+}(18,5\%)$ .

Transición energética	Longitud de onda (nm)
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	543
	549
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	606
	667
	678



**Figura 4.24:** Espectro óptico de emisión de la muestra de nanopartículas  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$ . La excitación fue con una longitud de onda de  $\lambda = 486nm$  (azul).



De la misma forma, se procedió con el material  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$ , de donde se obtuvo la siguiente tabla con las longitudes de onda de emisión y sus transiciones:

**Cuadro 4.5:** Longitudes de onda de emisión para una excitación con  $\lambda_{EXC} = 486nm$  de la muestra de nanopartículas  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$ .

Transición energética	Longitud de onda (nm)
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	544
	549
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	606
	667
	678

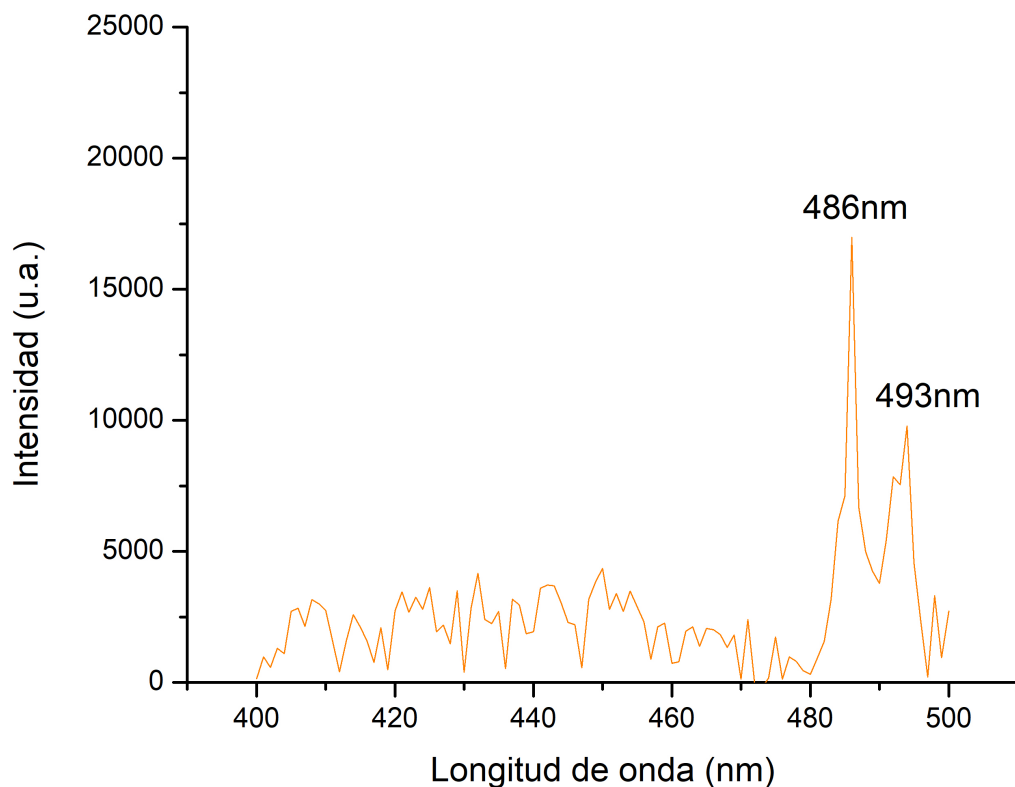
Debemos recordar que las longitudes de onda que se escogen para la excitación de la muestra deben corresponder a los espectros de absorción del material obtenidos anteriormente. Justamente se escogió  $\lambda = 486nm$  del espectro de la figura 4.18. En la figura 4.24 se muestra el correspondiente espectro de emisión para el  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$  donde podemos notar que el espectro es muy parecido al del  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(1,5\%), Yb^{3+}(18,5\%)$ .

#### 4.2.5.3. Espectros de excitación para emisiones con $\lambda_{EMI} = 543nm, 544nm, 667nm$ .

A partir de los espectros anteriores, se escaneó la longitud de onda de excitación para el  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(1,5\%), Yb^{3+}(18,5\%)$ , fijando el monocromador de emisión en  $\lambda_{EMI} = 543nm$ . La figura 4.25 de hecho muestra el espectro de excitación así obtenido para este material, donde se pueden visualizar los picos centrados en 438nm, 462nm, 486nm y 493nm. El cuadro 4.6 muestra además las transiciones correspondientes a esas longitudes de onda.

En contraste con los espectros de emisión vistos previamente, los picos de este espectro de excitación están vinculados a absorciones de energía como consecuencia de la población de niveles excitados a partir del estado base  $^4I_{15/2}$ . Luego de ello ocurre la relajación al nivel  $^4S_{3/2}$  y la correspondiente desexcitación no radiativa al nivel basal del ion  $Er^{3+}$  ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ).

Como puede observarse en esta gráfica, se tiene una banda ancha entre 400nm y 480nm, un pico intenso en  $\lambda = 486nm$  y otro un poco más bajo en  $\lambda = 493nm$ . Dado que en las escalas de intensidad de estos espectros los picos suelen llegar a valores 10 veces mayores que lo que se muestra, decimos que la luminiscencia de nuestro material aún no es la deseada.

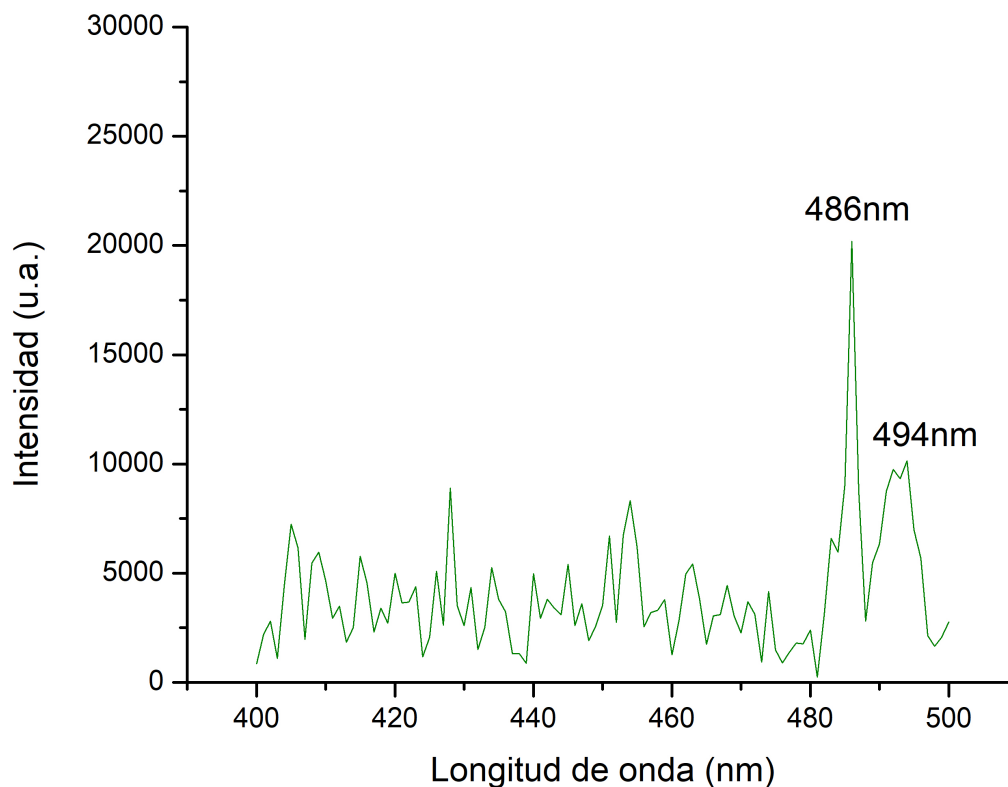


**Figura 4.25:** Espectro óptico de excitación de la muestra de nanopartículas  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(1,5\%), Yb^{3+}(18,5\%)$ . La longitud de onda de emisión se fijó en el valor  $\lambda = 543nm$  (verde).

**Cuadro 4.6:** Longitudes de onda de excitación para una emisión con  $\lambda_{EMI} = 543nm$  de la muestra de nanopartículas  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(1,5\%), Yb^{3+}(18,5\%)$ .

Transición energética	Longitud de onda (nm)
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	486
	493

Se procedió de igual manera con el material  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$  para intentar encontrar otras transiciones energéticas. Se obtuvieron los siguientes espectros ópticos de excitación y tablas con las longitudes de onda de absorción y sus transiciones respectivas:

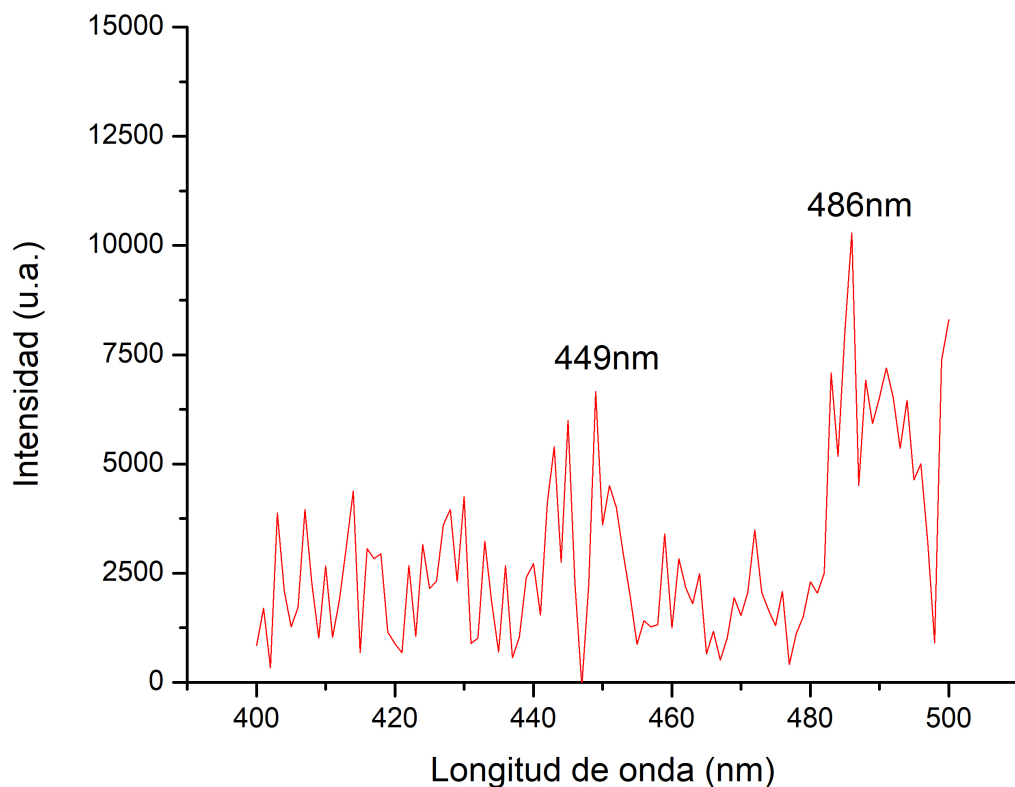


**Figura 4.26:** Espectro óptico de excitación de la muestra de nanopartículas  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$ . La longitud de onda de emisión se fijó en el valor  $\lambda = 544nm$  (verde).

**Cuadro 4.7:** Longitudes de onda de excitación para una emisión con  $\lambda_{EMI} = 544nm$  de la muestra de nanopartículas  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$ .

Transición energética	Longitud de onda (nm)
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	486
	494

Al fijar el monocromador de emisión en  $\lambda_{EMI} = 544nm$  (dentro del rango verde) sobre dicha muestra, se encuentra nuevamente la transición  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ , que corresponde a las longitudes de onda 486nm y 494nm. Nótese que anteriormente hemos visto que tanto el estado basal como los niveles excitados están degenerados, lo cual explica el por qué a diferentes longitudes de onda le pueden corresponder una misma transición energética.



**Figura 4.27:** Espectro óptico de excitación de la muestra de nanopartículas  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$ . La longitud de onda de emisión se fijó en el valor  $\lambda = 667nm$  (rojo).

**Cuadro 4.8:** Longitudes de onda de excitación para una emisión con  $\lambda_{EMI} = 667nm$  de la muestra de nanopartículas  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}(2\%), Yb^{3+}(18\%)$ .

Transición energética	Longitud de onda (nm)
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$	449
${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$	486

Por último, cuando fijamos el monocromador de emisión en  $\lambda_{EMI} = 667nm$  (correspondiente al rango del rojo), encontramos una transición complementaria dada por  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$  donde la longitud de onda de excitación según el cuadro 4.8 viene dada por  $\lambda = 449nm$ .

# Capítulo 5

## Conclusiones

- Se ha logrado sintetizar con éxito el material  $KLu_3F_{10}: Er^{3+}, Yb^{3+}$  por el método solvotermal sin tratamiento térmico utilizando polietilenimina como quelante. La estructura cúbica de la matriz se verifica por DRX. La relación ( $Lu, Er, Yb$ ) fue de (40, 1, 9).
- Además, a partir de las imágenes por TEM aseguramos en la síntesis de nuestro material el término «nanopartículas», con un tamaño promedio de 20.5 nm (software ImageJ).
- Comprobamos también la incorporación de los dopantes en la matriz mediante los espectros de absorción por reflectancia difusa de las muestras. Específicamente, encontramos las transiciones características del  $Er^{3+}$ :  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$  (486 nm),  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  (521 nm) y  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$  (651 nm); así como la transición del  $Yb^{3+}$ :  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  (943 nm).
- Gracias a los espectros de emisión por upconversion del material, se pudo corroborar dicho fenómeno con picos de intensidad centrados en 520(523) nm, 543(542) nm y 655 nm, correspondientes a las emisiones  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  del  $Er^{3+}$  confirmando además que las intensidades aumentan con la potencia del láser.
- De los espectros ópticos de emisión se pueden reconfirmar las transiciones  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (a 543 y 549 nm) y  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (a 606, 667 y 678 nm) del ion  $Er^{3+}$  (no se encontraron transiciones complementarias).
- De los espectros ópticos de excitación se reconfirma la transición  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$  (a 486 y 493 nm) y se reconoce la transición adicional  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$  (a 449 nm), la cual complementa información a los espectros de absorción de las muestras estudiadas.
- Si bien es cierto las intensidades de los espectros de absorción y emisión revelan que la luminiscencia aún no es la deseada, se ha conseguido la matriz en su fase cúbica pura. A partir de aquí se abre un camino para mejorar la luminiscencia y funcionalizar el material en investigaciones futuras para aplicarse en diversas ramas.

# Bibliografía

- [1] J. Solé, L. Bausa, y D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Wiley, 2005. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=c6pkqC50QMgC>
- [2] B. Gielen, J. Jordens, J. Janssen, H. Pfeiffer, M. Wevers, L. Thomassen, L. Braeken, y T. V. Gerven], “Characterization of stable and transient cavitation bubbles in a milliflow reactor using a multibubble sonoluminescence quenching technique,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 25, pp. 31 – 39, 2015, selected papers from the 14th Meeting of the European Society of Sonochemistry, Avignon, France, June 2014. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417714002831>
- [3] R. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer International Publishing, 2016. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=HhWfDAAQBAJ>
- [4] S. Sainz Burón, “Estudio para la instalación de una planta de beneficio de tierras raras en el complejo del monte galiñeiro (pontevedra, galicia),” Master’s thesis, 10 2016. [En línea]. Disponible: <http://hdl.handle.net/10902/9570>
- [5] C.-G. Ma, M. Brik, D.-X. Liu, B. Feng, Y. Tian, y A. Suchocki, “Energy level schemes of fn electronic configurations for the di-, tri-, and tetravalent lanthanides and actinides in a free state,” *Journal of Luminescence*, vol. 170, pp. 369 – 374, 2016, sl: Lanthanide spectroscopy. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231315004585>
- [6] S.-D. Jiang, B.-W. Wang, y S. Gao, *Advances in Lanthanide Single-Ion Magnets*, 06 2014, vol. 164.
- [7] A. Barth, “Magnetic and structural properties of the gd/ni-bilayer-system,” Ph.D. dissertation, 09 2015.
- [8] G. Verhoeven, “The reflection of two fields - electromagnetic radiation and its role in (aerial) imaging,” vol. 55, pp. 13–18, 10 2017.
- [9] A. A. Castillo, “Codopaje de  $tb^{3+}$  y  $eu^{3+}$  trivalente para emisión verde y roja en  $hfO_2$ ,” 2012.

- [10] D. Vollath, *Nanoparticles - Nanocomposites – Nanomaterials: An Introduction for Beginners*. Wiley, 2013. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=yAYbAgAAQBAJ>
- [11] D. R. Gamelin y H. U. Güdel, “Design of luminescent inorganic materials: new photophysical processes studied by optical spectroscopy,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 33, no. 4, pp. 235–242, Apr 2000. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/ar990102y>
- [12] M. V. DaCosta, S. Doughan, Y. Han, y U. J. Krull, “Lanthanide upconversion nanoparticles and applications in bioassays and bioimaging: A review,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 832, pp. 1 – 33, 2014. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267014004681>
- [13] F. Zhang, *Photon Upconversion Nanomaterials*, ser. Nanostructure Science and Technology. Springer Berlin Heidelberg, 2014. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=mybUBQAAQBAJ>
- [14] X. Xia, A. Pant, X. Zhou, E. Dobretsova, A. Bard, M. Lim, J. Y. Roh, D. R. Gamelin, y P. Pauzauskie, “Hydrothermal Synthesis and Solid-State Laser Refrigeration of Ytterbium-Doped Potassium Lutetium Fluoride (KLF) Microcrystals,” 6 2020. [En línea]. Disponible: [https://chemrxiv.org/articles/preprint/Hydrothermal\\_Synthesis\\_and\\_Solid-State\\_Laser\\_Refrigeration\\_of\\_Ytterbium-Doped\\_Potassium\\_Lutetium\\_Fluoride\\_KLF\\_Microcrystals/12330737](https://chemrxiv.org/articles/preprint/Hydrothermal_Synthesis_and_Solid-State_Laser_Refrigeration_of_Ytterbium-Doped_Potassium_Lutetium_Fluoride_KLF_Microcrystals/12330737)
- [15] W. Bian, T. Wang, Y. Guo, X. Yu, X. Xu, y J. Qiu, “Visible and near-infrared upconversion photoluminescence in lanthanide-doped klu3f10 nanoparticles,” *CrystEngComm*, vol. 17, pp. 7332–7338, 2015. [En línea]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CE01040C>
- [16] B. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, ser. Addison-Wesley series in metallurgy and materials. Addison-Wesley Publishing Company, 1978. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=WpxpAAAAMAAJ>
- [17] M. Lee, *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications*. Apple Academic Press, 2017. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=fWxdDgAAQBAJ>
- [18] I. Watt, *The Principles and Practice of Electron Microscopy*. Cambridge University Press, 1997. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=Y6-sE4gUX-QC>
- [19] J. Camacho-Tamayo, “Uso de la reflectancia difusa - nir en la determinación de características físicas y químicas de un oxisol carimagüa - meta,” Ph.D. dissertation, 09 2013.

- [20] J. Albani, *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy*. Wiley, 2008. [En línea]. Disponible: [https://books.google.com.pe/books?id=QGuTIdHfi\\_sC](https://books.google.com.pe/books?id=QGuTIdHfi_sC)
- [21] E. T. Azuara Juárez, “Prototipo de espectrómetro compacto ajustable,” Master’s thesis, 02 2018. [En línea]. Disponible: <http://www.fc.uaslp.mx/pca/tesis/2018Maestria/AzuaraJu%C3%A1rezEsdrasTerranova-Maestr%C3%ADa201872.pdf>
- [22] D. Xu, L. Yao, H. Lin, S. Yang, y Y. Zhang, “Crystal growth and upconversion luminescent properties of  $\text{KLuF}_7:\text{Yb},\text{Er}$  nanocrystals,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 490, pp. 41 – 45, 2018. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002202481830109X>
- [23] B. Zhou, B. Shi, D. Jin, y X. Liu, “Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications,” *Nature Nanotechnology*, vol. 10, pp. 924 EP –, Nov 2015, review Article. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.251>
- [24] M. Behzadnasab, S. Mirabedini, K. Kabiri, y S. Jamali, “Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles on mild steel in 3.598, 2011. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X10004579>
- [25] R. Sáez-Puche, C. Cascales, P. Maestro, y P. Porcher, “Tierras raras: materiales avanzados,” *Anales de la Real Sociedad Española de Química, ISSN 1575-3417, Nro 4, 2000, pags. 11-26, 12 2018.*
- [26] N. Poudyal y J. P. Liu, “Advances in nanostructured permanent magnets research,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, no. 4, p. 043001, dec 2012. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1088%2F0022-3727%2F46%2F4%2F043001>
- [27] R. Baquero Parra, “La superconductividad: sus orígenes, sus teorías, sus problemas candentes hoy.” *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, vol. 38, 11 2014.
- [28] F. Araujo-Moreira, W. Ortiz, y O. Lima, “Exponential critical state model applied to ac susceptibility data for the superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,” *Journal of Applied Physics*, vol. 80, pp. 3390 – 3395, 10 1996.
- [29] C. Poole y F. Owens, *Introduction to Nanotechnology*, ser. A John Wiley & Sons, Inc., publication. Wiley, 2003. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=gPK-DwAAQBAJ>
- [30] S. Verma, Won-jong Kim, y Jie Gu, “Six-axis nanopositioning device with precision magnetic levitation technology,” *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, vol. 9, no. 2, pp. 384–391, June 2004.



- [31] D. Micheli, C. Apollo, R. Pastore, R. B. Morales, S. Laurenzi, y M. Marchetti, "Nanostructured composite materials for electromagnetic interference shielding applications," *Acta Astronautica*, vol. 69, no. 9, pp. 747 – 757, 2011. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0094576511001809>
- [32] S. Piano, J. W. A. Robinson, G. Burnell, y M. G. Blamire, "0- $\pi$  oscillations in nanostructured nb/fe/nb josephson junctions," *The European Physical Journal B*, vol. 58, no. 2, pp. 123–126, Jul 2007. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1140/epjb/e2007-00210-8>
- [33] S. W. Harun, M. Yasin, A. Hamzah, H. Arof, y H. Ahmad, "Temperature sensor based on lifetime measurement of erbium fluorescence," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 13, pp. 75–77, 01 2011.
- [34] R. Adhikari, "Applications of upconversion nanoparticles in nanomedicine," *Journal of Nanomedicine and Nanotechnology*, vol. 7, 01 2016.
- [35] R.-S. L. (eds.), *Phosphors, Up Conversion Nano Particles, Quantum Dots and Their Applications: Volume 1*, 1st ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2017. [En línea]. Disponible: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=44D9D59D1EB2714D165DCF2D0FCB6C19>
- [36] R.-S. Liu, *Phosphors, Up Conversion Nano Particles, Quantum Dots and Their Applications: Volume 2*, 1st ed. Springer, 2016. [En línea]. Disponible: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=C5CDE9873BA5C16C8D0C6AC100007A2B>
- [37] T. N. Singh-Rachford y F. N. Castellano, "Photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 254, no. 21, pp. 2560 – 2573, 2010, 18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds Sapporo, 2009. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854510000093>
- [38] A. de Bettencourt-Dias, *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials*. Wiley, 2014. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=L9JEDwAAQBAJ>
- [39] C. Rubén Mallqui, R. Puga, D. Acosta, J. M. Hernandez, y H. Loro, "Synthesis of  $na_yf_4$  :  $yb$ ,  $tm$  nanoparticles by solvothermal method and characterization by upconversion visible radiation fluorescence," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1143, p. 012024, 12 2018.
- [40] A. Nadort, J. Zhao, y E. Goldys, "Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: Fundamentals and optical properties," *Nanoscale*, vol. 8, 03 2016.
- [41] T. Grzyb, S. Balabhadra, D. Przybylska, y M. Weclawiak, "Upconversion luminescence in  $bayf_5$ ,  $bagdf_5$  and  $baluf_5$  nanocrystals doped with  $yb_3+/ho_3+$ ,  $yb_3+/er_3+$  or  $yb_3+/tm_3+$

- ions,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 649, pp. 606 – 616, 2015. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583881530548X>
- [42] D. Yin, K. Song, Y. Ou, C. Wang, B. Liu, y M. Wu, “Synthesis of nayf<sub>4</sub>, naluf<sub>4</sub> and nagdf<sub>4</sub>-based upconversion nanocrystals with hydro (solvo) thermal methods,” *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 13, pp. 4162–7, 06 2013.
- [43] J. Liu, H. Rijckaert, M. Zeng, K. Haustraete, B. Laforce, L. Vincze, I. Van Driessche, A. M. Kaczmarek, y R. Van Deun, “Simultaneously excited downshifting/upconversion luminescence from lanthanide-doped core/shell fluoride nanoparticles for multimode anticounterfeiting,” *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 17, p. 1707365, 2018. [En línea]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201707365>
- [44] J. Wang, R. Deng, M. A. MacDonald, B. Chen, J. Yuan, F. Wang, D. Chi, T. S. Andy Hor, P. Zhang, G. Liu, Y. Han, y X. Liu, “Enhancing multiphoton upconversion through energy clustering at sublattice level,” *Nature Materials*, vol. 13, no. 2, pp. 157–162, Feb 2014. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1038/nmat3804>
- [45] X. Xu, Z. Wang, P. Lei, X. Liu, Y. Su, L. Dong, S. Yao, L. Zhou, S. Song, J. Feng, y H. Zhang, “Cubic klu<sub>3</sub>f<sub>10</sub> nanocrystals: Mn<sup>2+</sup> dopant-controlled synthesis and upconversion luminescence,” *Dalton Trans.*, vol. 44, pp. 17 286–17 292, 2015. [En línea]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/C5DT02751A>
- [46] C. Altavilla, *Upconverting Nanomaterials: Perspectives, Synthesis, and Applications*, ser. Nanomaterials and their Applications. CRC Press, 2016. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=Ex4NDgAAQBAJ>
- [47] F. Auzel, “Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids,” *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 1, pp. 139–174, Jan 2004. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/cr020357g>
- [48] A. Gnach y A. Bednarkiewicz, “Lanthanide-doped up-converting nanoparticles: Merits and challenges,” *Nano Today*, vol. 7, no. 6, pp. 532 – 563, 2012. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013212001223>
- [49] X. Li, F. Zhang, y D. Zhao, “Highly efficient lanthanide upconverting nanomaterials: Progresses and challenges,” *Nano Today*, vol. 8, no. 6, pp. 643 – 676, 2013. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013213001151>
- [50] M. Lin, Y. Zhao, S. Wang, M. Liu, Z. Duan, Y. Chen, F. Li, F. Xu, y T. Lu, “Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biomedical applications,” *Biotechnology Advances*, vol. 30, no. 6, pp. 1551 – 1561, 2012, special issue on ACB 2011. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975012000857>

- [51] J. Shen, L. Zhao, y G. Han, “Lanthanide-doped upconverting luminescent nanoparticle platforms for optical imaging-guided drug delivery and therapy,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 65, no. 5, pp. 744 – 755, 2013, inorganic nanoparticle platforms. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X12001883>
- [52] K. W. Krämer, D. Biner, G. Frei, H. U. Güdel, M. P. Hehlen, y S. R. Lüthi, “Hexagonal sodium yttrium fluoride based green and blue emitting upconversion phosphors,” *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 7, pp. 1244–1251, Apr 2004. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/cm031124o>
- [53] F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen, y X. Liu, “Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles,” *Nature Materials*, vol. 10, no. 12, pp. 968–973, Dec 2011. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1038/nmat3149>
- [54] L. W. Yang, Y. Y. Zhang, J. J. Li, Y. Li, J. X. Zhong, y P. K. Chu, “Magnetic and upconverted luminescent properties of multifunctional lanthanide doped cubic kgdf4 nanocrystals,” *Nanoscale*, vol. 2, pp. 2805–2810, 2010. [En línea]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/C0NR00326C>
- [55] V. Mahalingam, F. Vetrone, R. Naccache, A. Speghini, y J. A. Capobianco, “Structural and optical investigation of colloidal  $\text{In}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{K}_2\text{F}_6$  nanocrystals,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, pp. 3149–3152, 2009. [En línea]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/B900300B>
- [56] C. Li, Z. Xu, D. Yang, Z. Cheng, Z. Hou, P. Ma, H. Lian, y J. Lin, “Well-dispersed  $\text{K}_2\text{F}_6$  (re = sm-lu, y) nanocrystals: solvothermal synthesis and luminescence properties,” *CrystEngComm*, vol. 14, pp. 670–678, 2012. [En línea]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/C1CE06087B>
- [57] H. Wen y F. Wang, *Lanthanide-Doped Nanoparticles. Synthesis, Property, and Application.*, 01 2014, pp. 121–160.
- [58] C. Kumar, *Biofunctionalization of Nanomaterials*, ser. Nanotechnologies for the Life Sciences. Wiley, 2005. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=xZpTAAAAMAAJ>
- [59] X. Zhu, J. Zhang, J. Liu, y Y. Zhang, “Recent progress of rare-earth doped upconversion nanoparticles: Synthesis, optimization, and applications,” *Advanced Science*, vol. 6, no. 22, p. 1901358, 2019. [En línea]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/advs.201901358>
- [60] D. Atwood, *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*, ser. EIC Books. Wiley, 2013. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=Mc-R90gp5B4C>

- [61] M. Halka y B. Nordstrom, *Lanthanides and Actinides*, ser. Periodic table of the elements. Facts on File, 2011. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=uM1ePgAACAAJ>
- [62] B. Ham, *The Periodic Table*, ser. Essential chemistry. Facts On File, Incorporated, 2009. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=qemsEdmafYEC>
- [63] V. N. OSTROVSKY, "Physical explanation of the periodic table," *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 988, no. 1, pp. 182–192, 2003. [En línea]. Disponible: <https://nyaspubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1749-6632.2003.tb06097.x>
- [64] E. Madelung, *Die Mathematischen Hilfsmittel Des Physikers*. Creative Media Partners, LLC, 2019. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=-IfOvgEACAAJ>
- [65] G. L. G.R. Choppin, L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. vol.17 Lanthanides-Actinides: Physics I*, ser. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. [En línea]. Disponible: <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=9EDED19087631920DB58864E0476CEEA>
- [66] G. Liu y B. Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, ser. Springer Series in Materials Science. Springer Berlin Heidelberg, 2006. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=XEARxM4rPv0C>
- [67] P. Peijzel, A. Meijerink, R. Wegh, M. Reid, y G. Burdick, "A complete 4f<sub>n</sub> energy level diagram for all trivalent lanthanide ions," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, no. 2, pp. 448 – 453, 2005, f-element Spectroscopy and Coordination Chemistry. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002245960400427X>
- [68] Y. Liu, D. Tu, H. Zhu, y X. Chen, "Lanthanide-doped luminescent nanoprobe: controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, pp. 6924–6958, 2013. [En línea]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/C3CS60060B>
- [69] D. Skoog, F. Holler, y S. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning, 2017. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=D13EDQAAQBAJ>
- [70] B. Bartolo, *Luminescence of Inorganic Solids*. Springer US, 2012. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=EqjbBwAAQBAJ>
- [71] A. McNaught, A. Wilkinson, A. Jenkins, I. U. of Pure, y A. Chemistry, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*. International Union of Pure and Applied Chemistry, 2006. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=P5fOjwEACAAJ>

- [72] S. Schulman, R. Belcher, y H. Freiser, *Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy: Physicochemical Principles and Practice*. Elsevier Science, 2017. [En línea]. Disponible: [https://books.google.com.pe/books?id=j9o\\_DQAAQBAJ](https://books.google.com.pe/books?id=j9o_DQAAQBAJ)
- [73] K. Navin y R. Kurchania, “The effect of particle size on structural, magnetic and transport properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  nanoparticles,” *Ceramics International*, vol. 44, no. 5, pp. 4973 – 4980, 2018. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217327979>
- [74] R. Boyd y D. Prato, *Nonlinear Optics*. Elsevier Science, 2008. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=uoRUI1Yb7ooC>
- [75] G. Chen, H. Qiu, P. Prasad, y X. Chen, “Upconversion nanoparticles: Design, nanotechnology, and applications in theranostics,” *Chemical reviews*, vol. 114, pp. 5161–5214, 03 2014.
- [76] F. Auzel, “Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids,” *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 1, pp. 139–174, Jan 2004. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/cr020357g>
- [77] M. Vermelho, P. [dos Santos], M. Araújo, A. Gouveia-Neto, F. Cassanjes, S. Ribeiro, y Y. Messaddeq, “Thermally enhanced cooperative energy-transfer frequency upconversion in terbium and ytterbium doped tellurite glass,” *Journal of Luminescence*, vol. 102-103, pp. 762 – 767, 2003, proceedings of the 2002 International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231302006385>
- [78] X. Wang, S. Xiao, X. Yang, y J. W. Ding, “Highly efficient cooperative up-conversion of  $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{NaYF}_4$ ,” *Journal of Materials Science*, vol. 43, no. 4, pp. 1354–1356, Feb 2008. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2266-6>
- [79] F. Wang y X. Liu, “Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, pp. 976–989, 2009. [En línea]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/B809132N>
- [80] D. Xu, F. Xie, L. Yao, Y. Li, H. Lin, A. Li, S. Yang, S. Zhong, y Y. Zhang, “Enhancing upconversion luminescence of highly doped lanthanide nanoparticles through phase transition delay,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 815, p. 152622, 2020. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583881933868X>
- [81] M. Haase y H. Schafer, “Upconverting nanoparticles,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 26, pp. 5808–5829, 2011. [En línea]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201005159>

- [82] F. Wang, D. Banerjee, Y. Liu, X. Chen, y X. Liu, "Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy," *Analyst*, vol. 135, pp. 1839–1854, 2010. [En línea]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/C0AN00144A>
- [83] M. Lin, Y. Zhao, S. Wang, M. Liu, Z. Duan, Y. Chen, F. Li, F. Xu, y T. Lu, "Recent advances in synthesis and surface modification of lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biomedical applications," *Biotechnology Advances*, vol. 30, no. 6, pp. 1551 – 1561, 2012, special issue on ACB 2011. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975012000857>
- [84] G. Sharma, P. Sehgal, y A. Narula, *Luminescent Lanthanide Sensors and Lanthanide Doped Upconversion Nanoparticles: Current Status and Future Expectations*, 01 2016, vol. 8, pp. 269–299.
- [85] D. Gérard, *znb*, 2019 2010, vol. 65, ch. Review. Solvothermal Processes: Definition, Key Factors Governing the Involved Chemical Reactions and New Trends, p. 999, 8. [En línea]. Disponible: <https://www.degruyter.com/view/j/znb.2010.65.issue-8/znb-2010-0805/znb-2010-0805.xml>
- [86] L. Rodriguez-Martinez y N. Omar, *Emerging Nanotechnologies in Rechargeable Energy Storage Systems*, ser. Micro and Nano Technologies. Elsevier Science, 2017. [En línea]. Disponible: [https://books.google.com.pe/books?id=MXF\\_CwAAQBAJ](https://books.google.com.pe/books?id=MXF_CwAAQBAJ)
- [87] J. Bijvoet, W. Burgers, y G. Hägg, *Early Papers on Diffraction of X-rays by Crystals: Volume 2*. Springer US, 2012, no. v. 2. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=xs4FCAAAQBAJ>
- [88] M. Faraldos, C. Goberna, y C. S. de Investigaciones Científicas (España), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, ser. Biblioteca de ciencias. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2011. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=3oCrMwEACAAJ>
- [89] C. Hall, *Laws and Models: Science, Engineering, and Technology*. CRC Press, 2018. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=EEhpsf6L09gC>