

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS
NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺”**

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

ELABORADO POR

DAYGORD MENDOZA ROJAS

ASESORA

DRA. CARMEN ROSA EYZAGUIRRE GORVENIA

LIMA – PERÚ

2021

Dedicado a mi padre Raúl y mi tío Teodoro.

Gracias por su apoyo constante.

Agradecimientos

Agradezco a mi asesora la Dra. Carmen Eyzaguirre Gorvenia por su constante apoyo en todo este tiempo que se realizó esta investigación, al Dr. Héctor Loro Ramírez por brindarme el apoyo en el manejo de los equipos del laboratorio de Física de la materia Condensada (LFMC), también quiero agradecer a Rubén Puga Corra y al grupo de investigación de este laboratorio.

Al Dr. José Manuel Hernández investigador del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IF-UNAM), por brindarme el acceso al Instituto de Física y poder realizar las caracterizaciones del material en investigación de esta tesis.

También un especial agradecimiento al consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC), que, por el Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT) he podido realizar esta investigación gracias a su beca de estudios de maestría pude culminar esta investigación.

Agradezco a la Universidad Nacional de Ingeniería por brindarme sus instalaciones, así como a todos los profesores y amigos que me brindaron conocimiento en toda la etapa de esta maestría, y me ayudaron a crecer profesionalmente. Estaré siempre eternamente agradecido.

RESUMEN

Las nanopartículas de conversión ascendente (UC) dopadas con lantánidos, han atraído gran interés por su uso en los materiales luminiscentes, debido a que estas al ser excitadas por una longitud de onda larga con baja densidad de potencia obtienen una excelente biocompatibilidad, usándose como biomarcadores en la medicina o materiales fosforescentes, obteniéndose imágenes biológicas con alto contraste. También últimamente se están utilizando estos materiales para poder mejorar la eficiencia de las celdas solares de silicio amorfo.

Uno de los materiales novedosos es el $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$, este material cuenta con grandes eficiencias de emisiones en el rango visible de 541 nm y 644 nm, y se producen al ser excitadas en el infrarrojo a 980 nm, debido al fenómeno de upconversion (UC), produciéndose transferencia de energía del ion absorbente Yb^{3+} al ion emisor del Ho^{3+} .

Para sintetizar las partículas en este trabajo se usó el método solvotermal, con las concentraciones de 20% (0.4 mmol) de Yb^{3+} y 2% (0.04 mmol) de Ho^{3+} definiendo la concentración como (2/20), además se usó 78% (1.56 mmol) de Y, para que luego estas sean sometidas a diferentes tratamientos térmicos de 500, 550, 600 y 700 °C variando el tiempo entre 2, 4 y 5 horas.

Se reportan espectros de emisión en las bandas con longitudes de onda centradas en 485nm, 541nm, 644 nm y 751nm, además se observó espectros de absorción del Ho^{3+} y el Yb^{3+} , y se determinó los espectros de fluorescencia. También las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX) para confirmar la presencia del NaYF_4 presentando una estructura cubica (α) y hexagonal (β) en el tratamiento térmico que fue sometido a 600 °C por 5 horas y 600 °C y 700 °C por 4 horas, finalmente se realizó microscopia electrónica de barrido (SEM) observando partículas sub-micrométricas.

ABSTRACT

The upstream nanoparticles (UC) doped with lanthanides have attracted great interest in their use in luminescent materials, because these are the ones excited by a long wavelength with low power density, a compatibility compatible with excellent biocompatibility, being used as biomarkers in medicine or phosphorescent materials, obtaining biological images with high contrast. These materials are also being used lately to improve the efficiency of amorphous silicon solar cells.

One of the novel materials is $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$. This material has high emission efficiencies in the visible range of 541 nm and 644 nm, and they are produced when excited in the infrared at 980 nm, due to the upconversion phenomenon (UC), producing energy transfer of the absorbing ion Yb^{3+} to emitter ion of Ho^{3+} .

To synthesize the particles in this work the solvothermal method was used, with the concentrations of 20% (0.4 mmol) of Yb^{3+} and 2% (0.04 mmol) of Ho^{3+} defining the concentration as (2/20), in addition 78 % (1.56 mmol) of Y, so that these are then subjected to different heat treatments of 500, 550, 600 and 700 ° C, varying the time between 2, 4 and 5 hours.

Emission spectra are reported in bands with wavelengths centered at 485nm, 541nm, 644nm and 751nm, in addition, absorption spectra of Ho^{3+} and Yb^{3+} were observed, and fluorescence spectra were determined. The samples were also analyzed by X-ray diffraction (DRX) to confirm the presence of NaYF_4 presenting a cubic (α) and hexagonal (β) structure in the heat treatment that was subjected to 600 °C for 5 hours and 600 °C and 700 °C for 4 hours, scanning electron microscopy (SEM) was finally performed observing submicrom images.

Índice General

Agradecimientos	III
RESUMEN	IV
ABSTRACT	V
Índice General	VI
Lista de figuras	VIII
Lista de tablas	XIII
Introducción.....	1
Objetivos	5
Objetivo General	5
Objetivos Específicos	5
CAPÍTULO I	6
FUNDAMENTO TEÓRICO.....	6
1.1 Tierras raras	6
1.2 Estructura electrónica de los lantánidos	6
1.3 El NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Ho ³⁺	11
1.4 Dispersión inelástica de fotones	14
1.4.1 Corrimiento Stokes:	14
1.4.2 Corrimiento anti-Stokes:	14
1.5 Upconversion (UC).....	15
1.5.1 Dopaje simple:	15
1.5.2 Co –Dopaje:	16
1.5.3 Mecanismos de upconversion UC	16
CAPÍTULO II.....	19
TECNICAS EXPERIMENTALES.....	19
2.1 Método de síntesis solvotermal.....	19
2.2 Técnicas de Caracterización.....	21
2.2.1 Espectroscopia de Absorción óptica	21
2.2.2 Espectroscopia por reflectancia difusa.....	22
2.2.3 Espectroscopia de Fluorescencia (Emisión y Excitación)	24

2.2.4	Técnica por Difracción de Rayos X (DRX)	26
2.2.5	Técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM)	28
CAPÍTULO III:		30
RESULTADOS EXPERIMENTALES		30
3.1	Síntesis de las nanopartículas de NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Ho ³⁺	30
3.1.1	Preparación de materiales:	31
3.1.2	Proceso de la Síntesis solvotermal del NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Ho ³⁺ (20/2)	34
3.1.3	Tratamientos Térmicos del NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Ho ³⁺	39
3.2	Caracterización del NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Ho ³⁺	45
3.2.1	Espectros de emisión por Upconversion (UC)	45
3.2.2	Espectros de Absorción	51
3.2.3	Espectros por Fluorescencia	55
3.2.4	Difracción de rayos X	58
3.2.5	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	64
CONCLUSIONES		67
Bibliografía		68

Lista de figuras

- Figura 1. 1: Diagrama de Dieke, obtenido experimentalmente considerando el espectro óptico de cada uno de los iones dopados en matrices cristalinas de LaF_3 [20]..... 10**
- Figura 1. 2: Transformación de la fase del $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$: (a) Representación de la fase cubica, contiene los cationes en números iguales $F -$ y sus vacantes, (b) representación de la fase hexagonal presenta una matriz ordenada y los iones $F -$ comprenden dos tipos de sitios uno por el Na^+ y otro por el TR^{3+} . [24] 13**
- Figura 1. 3: Tipos de dispersión inelástica: (a) Corrimiento Stokes, se produce desde el estado excitado por absorción de un fotón, y luego vuelve a remitir un fotón (b) Corrimiento anti – Stokes, sistema de cuatro niveles donde la absorción secuencial de dos fotones es menor a la de emisión. [20] 14**
- Figura 1. 4: Arquitectura general que muestra la absorción de luz infrarroja en 980 nm, produciendo emisiones en azul, verde y rojo. [4]..... 16**
- Figura 1. 5: Mecanismos de upconversion UC: a) ESA, b) ETU, c) PA, que representan los diagramas de niveles de energía simplificados. 17**
- Figura 1. 6: Diagrama de los mecanismos de upconversión, indicando la trasferencia de energía de los dopantes del Yb^{3+} y Ho^{3+} , tomando como sensibilizador al Yb^{3+} con 980 (NIR), mostrando la trasferencia de energía (ETU), avalancha de fotones (PA) produciéndose relajaciones no radiativas y relajación cruzada (CR). [6] 18**
- Figura 2. 1: Proceso solvotermal: a) teflón, b) autoclave, c) horno donde se realizó la síntesis, modelo EUROTHEM 2408 F. 20**
- Figura 2. 2: Absorbancia debido al material (Muestra), por consecuencia $I < I_0$ 21**
- Figura 2. 3: Espectros de absorción del $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ con 5% de concentración de Ho^{3+} , a) Espectro de absorción (UV-Visible), b) Espectro de absorción infrarrojo, con diferentes concentraciones de Ho^{3+} . [6] 22**

Figura 2. 4: Reflexión y transmitancia de un haz de luz.....	23
Figura 2. 5: Diagrama de Jabloski, expresando los niveles de energía para un espectro de emisión y excitación.....	25
Figura 2. 6: Diagrama esquemático de un espectrofluorimetro, y sus procesos principales... 	26
Figura 2. 7: Esquema geométrica de la ley de Bragg, difractados por planos paralelos, separados ente una distancia d. [42].....	27
Figura 2. 8: Principales componentes de un microscopio electrónico de barrido (SEM). [44]	29
Figura 3. 1: Esquema del proceso experimental de la síntesis y tratamiento térmico de las nanopartículas de NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺.....	30
Figura 3. 2: Equipos y Materiales usados en la síntesis: (1) Teflón con una capacidad de 60 ml, (2) Autoclave, (3) Horno marca EUROTHERM, (4) Balanza digital y (5) Horno eléctrico....	31
Figura 3. 3: Rampa de calentamiento de la síntesis NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺.....	36
Figura 3. 4: Preparación de la síntesis: (1) Pesado de los compuestos, (2) Mezclado de los compuestos, (3) Muestra mezclada vaciada en el teflón, (4) Teflón colocado en la autoclave donde será ajustado, (5) y (6) Autoclave puesta en el horno y luego programada a 205 °C por un tiempo de 8 horas.	37
Figura 3. 5: Proceso de Lavado, Centrifugado y secado: (1) y (2) Sacamos el teflón de la autoclave y la síntesis del teflón, (3) y (4) Lavamos la síntesis formada con agua destilada y etanol, (5) Centrifugamos para que se precipiten las nanopartículas, (6) y (7) Extraemos las nanopartículas y luego lo secamos en el horno, (8) Pesamos la cantidad obtenida.	38
Figura 3. 6: Proceso de los Tratamientos térmicos: (1) Pesado, (2) Puesta al horno, (3) Retirado del Horno, (4) y (5) Colocada al eppendorf calculando el peso neto obtenida.....	40
Figura 3. 7: Comparación a simple vista, de muestras con tratamientos térmicos y sin tratamiento térmico.....	41

Figura 3. 8: Muestra del tratamiento térmico de 600 °C con un tiempo de 5 horas, de la síntesis del NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺.	42
Figura 3. 9: Proceso de empastillado de la muestra del NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺: a) muestra molida con un mortero de ágata, b) Prensa marca Perkin Elmer, c) pastilla.	45
Figura 3. 10: Florímetro de marca FloroMax con un software DataMax, con un láser de 980 nm x 0.3 watts.	46
Figura 3. 11: Espectro de emisión excitado a 980nm, muestras sin tratamientos térmicos. ...	47
Figura 3. 12: Espectros de emisión producidos por upconversion (excitados con diodo laser de 980nm con potencia de 0.3 watts) de NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺, de las muestras M2 y M3.	48
Figura 3. 13: Espectros de emisión producidos por upconversion (excitados con diodo laser de 980nm con potencia de 0.3 watts) de NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺, M9 emite en 541 nm intenso con un T.Térmico a 700 °C con 4 horas, y el M7 con un T.Térmico a 550°C con 4 horas su intensidad es menor.	49
Figura 3. 14: Espectros de emisión producidos por upconversion (excitados con diodo laser de 980nm con potencia de 0.3 watts) de NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺, M9 emite en verde intenso con un T.Térmico a 700 °C con 4 horas, y el M3 con un T.Térmico a 500°C con 5 horas.	50
Figura 3. 15: Diagrama de nivel de energía del Yb³⁺ y el Ho³⁺ y el mecanismo de transferencia de energía. [2]	51
Figura 3. 16: La imagen de la izquierda es el espectrofotómetro (UV-Vis) y (NIR) marca Cary 5000, el de la derecha es la porta muestra donde se colocan las muestras empastilladas.	51
Figura 3. 17: Espectro de absorción de la síntesis NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺, entre el rango de 350nm a 750nm, de las muestras con tratamiento térmico M2, M3, M7, M9.	52
Figura 3. 18: Espectro de absorción en luz visible de la síntesis de NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺, de las muestras M3, M7, M9 realizadas entre el rango de 350 nm a 700 nm.	53

Figura 3. 19: Espectro de absorción en luz visible de la síntesis de NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺, de las muestras con y sin tratamiento térmico (M4 y M9), realizadas entre el rango de 350 nm a 700 nm.	54
Figura 3. 20: Espectro de absorción en la región infrarroja (IR), de la síntesis de NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺, de las muestras M2, M5, M6 y M7 en un rango de 900 nm a 1100 nm.	55
Figura 3. 21: Espectrofotómetro modelo Cary Eclipse.....	56
Figura 3. 22: Portamuestras del espectrofotómetro modelo Cary Eclipse.....	56
Figura 3. 23: Espectro de emisión producido por fotoluminiscencia de la síntesis de NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺, excitada a $\lambda_{ex} = 396$ nm, respecto a tres muestras (M3, M7, M9) de tratamientos térmicos.....	57
Figura 3. 24: Espectro de excitación producido por fotoluminiscencia de la síntesis de NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺, excitada a $\lambda_{EM} = 541$ nm, respecto a tres muestras (M3, M7, M9) de tratamientos térmicos.....	58
Figura 3. 25: (1) Difractómetro de rayos X, Buker modelo D8 DISCOVER, (2) DRX, modelo Aeris Research, de la marca MALVERN PANALYTICAL.	59
Figura 3. 26: Patrones de difracción de rayos X de las matrices del (NaYF₄ – α) y (NaYF₄ – β).	59
Figura 3. 27: Espectros de difracción de rayos X de la síntesis de NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ comparación en (1) sin tratamiento térmico, (2), (3), (4) con tratamiento térmico de 5h con 500, 600, 700 °C respectivamente y (4), (5), (6) a 4 h con una temperatura de 550, 600, 700 °C respectivamente.....	61
Figura 3. 28: Espectro de difracción de rayos X de la síntesis del NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺, con un tratamiento térmico de 500 °C con un tiempo de 5 horas, muestra analizada en polvo.....	62
Figura 3. 29: Espectro de difracción de rayos X y sus respectivos planos cristalinos para sus patrones de difracción, muestra con tratamiento térmico de 600 °C a 5 horas.....	63
Figura 3. 30: Equipos Field Emission Scanning Electron Microscope de marca JSM-7800F. .	64

Figura 3. 31: Imagen SEM de la síntesis $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ con un tratamiento térmico de 500 °C por 5 horas, con una distribución de tamaño de partículas medio..... 65

Figura 3. 32: Imagen SEM de la muestra en polvo de la síntesis del $\text{NaYF}_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ con un tratamiento térmico de 600 °C a 5 horas “M5”..... 66

Lista de tablas

Tabla 1. 1: Tabla de los números atómicos, configuración electrónica y su estado fundamental de sus términos espectroscópicos de las tierras raras (TR).	9
Tabla 1. 2: Comparación de síntesis con diferentes materiales dopados con Ln³⁺ (Yb³⁺, Ho³⁺), y sus diferentes transiciones electrónicas involucradas. [21].	11
Tabla 1. 3: Matriz del NaYF₄ dopadas con algunos iones de tierras raras, temperatura de síntesis y transición electrónica involucradas por cada matriz excitadas a 980 nm.[21]	13
Tabla 2. 1: Tabla de resultados de la síntesis solvotermal obtenidas en algunas investigaciones, con diferentes matrices. [34].	20
Tabla 3. 1: Cuadro de datos obtenidos de la relación estequiométrica, cantidad de moles y cantidades.	33
Tabla 3. 2: Cuadro de porcentaje de la relación con respecto a la cantidad de mol.	33
Tabla 3. 3: Datos obtenidos en el laboratorio	35
Tabla 3. 4: Cuadro de la secuencia de la programación de la rampa de calentamiento.	36
Tabla 3. 5: Cantidades obtenidas en las síntesis realizadas.	39
Tabla 3. 6: Cantidades obtenidas en las síntesis, con cuadro de códigos de todas las muestras y las especificaciones de las variaciones de los tratamientos térmicos.	44
Tabla 3. 7: Tamaño medio de las partículas del espectro de DRX del NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ sintetizadas por el método solvotermal.	64

Introducción

El uso de las nanopartículas dopadas con lantánidos inorgánicos (NPs) para generar emisión visible en el infrarrojo cercano (NIR) últimamente se ha convertido en una de las aplicaciones más importantes para superar la baja relación (señal-ruido) o los llamados quantum dots (QDs) para de esta manera evitar la autofluorescencia en aplicaciones de bioimagen y biosensores, en comparación con las etiquetas usadas convencionalmente como son los colorantes orgánicos y los puntos cuánticos (QDs). [1]

Las nanopartículas dopadas con lantánidos (NPs) por upconversion (UC) presenta la ventaja de generar emisión en una banda estrecha y también lograr largas duraciones de luminiscencia y la estabilidad fotoquímica, sin embargo, presenta un principal inconveniente que es el bajo rendimiento cuántico (QY), que está dado de 2 a 3 órdenes de magnitud menor, que en el caso de los colorantes orgánicos o puntos cuánticos (QDs).[2] [3]

Todo esto ha conllevado a dedicar grandes esfuerzos en mejorar los (NPs) de upconversion (UC), mejorando la intensidad de emisión y el bajo rendimiento cuántico, donde se busca una matriz eficiente, con baja energía de fonón, optimizando el tamaño de las nanopartículas (NPs), como también estudiando su síntesis, donde se espera una buena correspondencia con respecto a su estructura, buscando también la concentración de los pares de iones para el co-dopaje efectivo. [4]

La estructura y fase del cristal influye en la intensidad de emisión por upconversion (UC), donde cada sitio del cristal disponibles actúa como los sensibilizadores (S) de los lantánidos (Ln^{3+}), también como iones activadores (A), la distancia entre los iones S-A en el entorno local, incluyendo los movimientos vibratorios de la matriz propia de los ligandos y las moléculas solventes influyen en obtener una mejor emisión. [5]

Entonces al aumentar las concentraciones de iones sensibilizadores (S) aumenta la sección transversal de absorción, pero también disminuye la extinción y el acortamiento de vida luminiscente, para poder compensar este problema se requiere un buen estabilidad entre los dopantes para equilibrar adecuadamente en los pares S-S, S-A o A-S. [6]

Estos estudios ya se han realizado detalladamente en los pares de Er^{3+} , Yb^{3+} y Tm^{3+} , Yb^{3+} de iones ópticamente activos, mientras que poco esfuerzo se ha dedicado por la combinación de iones entre el Yb^{3+} , Ho^{3+} .

Se conoce que los iones de Holmio (Ho^{3+}) son muy interesantes debido a que su rango abarca desde el rango ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo (NIR), y obtiene una fuerte luminiscencia por upconversion (UC), además los iones de Ho^{3+} se sensibilizan con los iones de Yb^{3+} , teniendo ambos una combinación perfecta para generar emisión visible.[7]

Ya se han realizado trabajos de investigación como el de R. Naccache et. [5], que sintetizó $\text{NaGdF}_4: \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ donde se observó emisión en las longitudes de onda centradas en 486 nm y 541 nm, que se le asignaron las transiciones respectivas en ${}^5\text{F}_3 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ y ${}^5\text{F}_4 + {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ que son las transiciones encontradas del Ho^{3+} , también se observó la luminiscencia cercana al NIR en 647 nm y 751 nm teniendo las siguientes transiciones energéticas entre ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ y ${}^5\text{F}_4 + {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ respectivamente. [6] [8]

También X.Luo [8] investigaron en el $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ demostrando que el brillo producido por el fenómeno el upconversion (UC) era mucho más intenso que los pares de $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, G.A Kumar et al. estudió el rendimiento cuántico (QY) de $\text{M}_2\text{O}_3: \text{Yb}, \text{Ho}$ (M: Gd, Y, La) y observó cómo los pares de los iones $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ obtenía un valor alto de 0.12% para una emisión en 756nm. [9]

Sin embargo W. Gao. et al. [10] sintetizaron $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ observaron una emisión producida por upconversion (UC) excitándolos con luz infrarroja (NIR), determinando que la luminiscencia de UC se podría ajustar controlando el poder de excitación, teniendo así emisión de rojo a verde, que posteriormente también fue demostrado por N.Nivel .al [11], donde aumento ligeramente la concentración del Yb^{3+} .

A.Pilch, D. Wawrzynesyk sintetizaron $\text{NaYF}_4\text{-}\beta$ dopadas con un 20% de iones de Yb^{3+} y 0.1 %, 0.2 %, 0.5 %, 1 %, 1.5 %, 2 %, 3 %, 4 % y 5%, en las concentraciones de iones de Ho^{3+} [6], usando el NaYF_4 como la matriz anfitriona, dado a que esta estructura cristalina ofrecen distribuciones homogéneas de forma y tamaño, en este trabajo también fueron caracterizadas con difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de absorción, espectroscopia de luminiscencia y tiempo de vida, encontrándose la concentración óptima de los iones del Ho^{3+} , analizando las posibilidades de transferencia de energía y también las eficiencias cuantitativas. [11]

Estas investigaciones ya han inspirado a muchos en publicar una tesis, como por ejemplo la tesis de Rubén Mallqui [12], quien sintetizó por el método solvotermal el $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ para obtener emisión por upconversion, caracterizando el material obteniendo eficiencia en

las emisiones de 450 nm y 500nm y variando concentraciones de 0.5 %, 1%, 1,5% y 2% en el ion del Tm^{3+} , también en la tesis de Luis Acosta [13], sintetizo nanopartículas de $LaF_3: Er^{3+}, Yb^{3+}$ por el método Wet Chemistry, donde realizo tratamientos térmicos a temperaturas de 400 °C, 500 °C y 600 °C, caracterizando el material y obteniendo emisión en 525 nm, 546nm y 668 nm, y en la tesis de David Puma [14], sintetizo por el método solvotermal el $NaYF_4: Er^{3+}, Yb^{3+}$ realizando un tratamiento térmico de 500 °C por 5 horas, donde obtuvo emisión en 543 nm, 655 nm y 1550 nm, este trabajo fue usado para aplicación en nanotermómetros, estudiando detalladamente las técnicas experimentales como la espectroscopia de absorción por reflectancia difusa y la espectrofluorometría.

Tomando como base muchas de estas investigaciones, en este trabajo se decide realizar una síntesis usando el método solvotermal para el material del $NaYF_4: Yb^{3+}, Ho^{3+}$ usando concentraciones de 78% en Ytrio y 20% de Yterbio (Yb^{3+}) y 2% de Holmio (Ho^{3+}) en la relación de (2/20) de estos iones usados como dopantes, para que posteriormente se realicen diferentes tratamientos térmicos, buscando la mayor eficiencia luminiscente [15][16], para posteriormente realizar la caracterización del material usando difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (SEM) y de esta manera observar la morfología de las partículas.

Este trabajo se divide en cuatro capítulos que tienen por consiguiente explicar ordenadamente los fundamentos teóricos, las técnicas experimentales, los resultados experimentales y se discute los resultados para llegar finalmente a las conclusiones.

En el **Capítulo I** se brinda los conceptos teóricos de las tierras raras, y se explica la relación con sus estructuras electrónicas de los lantánidos, se describe la matriz $NaYF_4: Yb^{3+}, Ho^{3+}$, y como se produce el fenómeno de Upconversion (UC), mencionando sus mecanismos de Upconversion (UC), enfatizando la eficiencia luminiscente, de estos lantánidos en especial en Yb^{3+} y el Ho^{3+} .

En el **Capítulo II** se explica el método de la síntesis solvotermal, que serán usadas en la formación de partículas $NaYF_4: Yb^{3+}, Ho^{3+}$ que tendrá una concentración molar de 2% de Ho^{3+} y 20% de Yb^{3+} , para luego ser sometidas a diferentes tratamientos térmicos variando temperatura y tiempo, en este capítulo también se brinda información de las técnicas de caracterización que serán usadas en el siguiente capítulo.

En el **Capítulo III** se describe el proceso de la síntesis del $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ mostrando paso a paso su proceso como sus concentraciones molares explicadas respectivamente en las concentraciones molares (2 /20), con sus respectivos tratamientos térmico, y finalmente se muestra la caracterización del material realizando espectros de emisión, absorción, fluorescencia, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM).

En el **Capítulo IV** se presenta las conclusiones de los resultados obtenidos en el capítulo anterior.

Objetivos

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar partículas de NaYF₄ dopados con las tierras raras de Yb³⁺ y Ho³⁺, utilizando el método solvotermal, posteriormente realizar tratamientos térmicos y verificar la eficiencia luminiscente mediante las técnicas de caracterización.

Objetivos Específicos

- Sinterizar las partículas de NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺.
- Realizar tratamientos térmicos a la síntesis obtenida, y verificar su eficiencia luminiscente excitándolas con una longitud de onda de 980 nm.
- Caracterizar las partículas de NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ realizando espectroscopia de emisión, espectroscopia de absorción, espectroscopia por fluorescencia, para identificar las características ópticas, y difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases existentes en el material.
- Determinar mediante las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) la morfología de las partículas de los tratamientos térmicos obtenidos.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTO TEÓRICO

En este capítulo estudiaremos el aspecto teórico de las tierras raras, especialmente el Holmio (Ho^{3+}) y el Yterbio (Yb^{3+}), y se estudiarán los conceptos físicos relacionados con el fenómeno de Upconversion.

1.1 Tierras raras

Las tierras raras (TR) pertenecen al grupo de los lantánidos que están conformados por 15 elementos químicos de la tabla periódica ubicadas en el grupo III-B que se encuentran en los bloques d y f de la tabla periódica. [17]

Estas tierras raras (TR) tienen la capacidad de poseer propiedades electrónicas, ópticas y energéticas, debido a su estructura electrónica, estas tierras raras son llamadas también lantánidos por encontrarse entre los bloques S y Q que comprenden desde el lantano (La) hasta el lutecio (Lu), Ytrio (Y) y escandio (Sc), encontrándose en el subnivel electrónico 4f [18], esta capa no se encuentra llena por lo que presenta distintas disposiciones de los electrones en los niveles 4f teniendo como resultado la generación de distintos tipos de energía, es por esta causa se generan espectros de absorción y emisión debido por las transiciones electrónicas.[19]

Las tierras raras cuentan con una gran importancia en el uso de aplicaciones de tecnologías de ciencia de los materiales y han ido creciendo desde la década de 1960, estas tierras raras (TR) nos ofrecen grandes potenciales en la tecnología luminiscente, ya que cuentan con niveles energéticos más superiores a los comunes. [20]

1.2 Estructura electrónica de los lantánidos

La estructura electrónica de los lantánidos lo conforman quince elementos químicos que son llamados tierras raras, estos quince elementos poseen similar configuración electrónica encontrándose ubicados en los bloques d y f de la tabla periódica, y su transición electrónica se caracteriza por el llenado de la subcapa 4f, siendo la capa 4f la capa ópticamente activa en los iones trivalentes de tierras raras, produciéndose por baja conducción de energía que presentan los orbitales 4f, por ejemplo, en el Iterbio ($[\text{Xe}]6s^2 4f^{14}5d^0$) observamos que los electrones del orbital 6s son los que se pierden, dejando inactivo a la capa f^{14} , representándose para los lantánidos en especies químicas y valencia 3+, entonces la

configuración electrónica será $[\text{Xe}]6s^2 4f^n$, demostrando que los electrones de valencia no son los más externos sino que están apantallados por la capa $6s^2$. [19][21]

La configuración electrónica de los elementos de tierras raras del Yb^{3+} y el Ho^{3+} se define:

$${}_{70}\text{Yb}^{3+}: [\text{Xe}] 4f^{13} \quad {}_{67}\text{Ho}^{3+}: [\text{Xe}] 4f^{10} \quad \mathbf{1.1}$$

En los elementos de tierras raras observados en **1.1**, se observa que sus capas están completas únicamente en los electrones de la capa $4f^n$ esto se produce porque en esta aproximación los electrones tienen la misma energía, y sus números cuánticos para cada electrón están dadas por $n = 4, l = 3, 0 \leq ml \leq 3, s = \pm 1/2$.

Tomando la descripción cuántica de los estados electrónicos de un átomo aplicado, la degeneración por nivel será el operador hamiltoniano (H), utilizando los diagramas de energía de un ion lantánido que viene representado por:

$$H = H_o + H_C + H_{so} \quad \mathbf{1.2}$$

Donde H_o está representado por:

$$H_o = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \quad \mathbf{1.3}$$

En **1.3** Z es el número atómico, e es la carga del electrón, \hbar la constante de Planck, y m la masa del electrón, describiendo en el primer término la energía cinética de los electrones, además observamos la interacción atractiva entre el núcleo y los electrones, en el segundo término, sin embargo esta ecuación no puede describir la estructura de los iones de los lantánidos [21], lo que en la ecuación **1.2** se describe como una interacción repulsiva entre los electrones que se expresa de la siguiente manera [20]:

$$H_{ee} = \sum_{i \neq j}^N \frac{Ze^2}{r_{ij}} \quad \mathbf{1.4}$$

Volviendo en **1.2** el término H_o describe la interacción de coulomb entre el electrón, el núcleo y los electrones que se encuentran en los orbitales más cercanos, el H_C representa el hamiltoniano de interacción electrostática entre los electrones, esta interacción se expande en los polinomios de Legendre y se aplica al teorema de adición esférico-armónico, obteniendo la forma de tensor [20]:

$$H_C = - \sum_i \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{(r_j - r_i)} \quad 1.5$$

Describiendo el formalismo de la mecánica cuántica, los valores energéticos en cada estado de los iones de tierras raras serán conformados tal como se muestra en (1.2), en las tierras raras la importancia relativa será:

$$H_o \gg H_C, H_{so} \quad 1.6$$

Desarrollando esta perturbación la descripción de los estados cuánticos del átomo se lleva a través del vector momento angular L , y el momento del spin total S , de tal forma que los estados tienen la forma ^{2s+1}L , por lo que se resuelve que esta perturbación, teniendo la solución de esta, se permite romper la degeneración de los niveles 4f en los niveles 4s, 4d y 4f.

En el término de interacción espín-orbita H_{so} describe el electrón con el campo magnético que se representa en la ecuación 1.7:

$$H_{so} = \sum_i \xi_i S_i \cdot l_i \quad 1.7$$

En la ecuación 1.7 se expresa a ξ como una constante que depende de la posición del electrón, S es el espín del electrón y l es el momento angular del electrón, este efecto desdobra los términos de la ecuación 1.2, introduciendo el número cuántico J donde $J = L+S$, con esto la degeneración de cada nivel energético será $2J+1$, de esta manera se completa el ion aislado de las tierras raras (TR) usando la notación $^{2s+1}L_J$ obteniendo los estados posibles del ion. [22]

En la **tabla 1.1** se muestran las tierras raras pertenecientes a los lantánidos que comparten con el Xenón [Xe] su configuración electrónica, con sus electrones de valencia tal como lo definió Bohr y su estado trivalente con sus términos espectroscópicos.

Tabla 1. 1: Tabla de los números atómicos, configuración electrónica y su estado fundamental de sus términos espectroscópicos de las tierras raras (TR).

<i>Nombre</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Numero Atómico (Z)</i>	<i>Configuración del estado fundamental</i>	<i>Configuración del estado fundamental de Ln³⁺</i>	<i>Estado fundamental en términos espectroscópicos</i>
Lantano	La	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]	¹ S ₀
Cerio	Ce	58	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	² F _{5/2}
Praseodimio	Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	³ H ₄
Neodimio	Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	⁴ I _{9/2}
Prometio	Pm	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	⁵ I ₄
Samario	Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	⁶ H _{5/2}
Europio	Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	⁷ F ₀
Gadolinio	Gd	64	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	³ S _{7/2}
Terbio	Tb	65	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	⁷ F ₆
Disprosio	Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	⁶ H _{15/2}
Holmio	Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	⁵ I ₈
Erbio	Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	⁴ I _{15/2}
Tulio	Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	³ H ₆
Yterbio	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	² F _{7/2}
Lutecio	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	¹ S ₀

En la **tabla 1.1** y en la **figura 1.1** se representan los diagramas de Dieke y se analiza con mayor énfasis los niveles de energía, lo que permite observar las diversas formas para obtener emisión por upconversion (UC) esto debido a la absorción secuencial de dos a mas fotones, que nos lleva a la asociación de las bandas de absorción óptica que serán estudiadas en los siguientes capítulos de este trabajo, el diagrama de Dieke nos permite observar las transiciones de las distintas tierras raras dentro de una matriz cristalina. [23]

También en la **tabla 1.2** muestra diferentes materiales dopados con los iones Yb³⁺ y Ho³⁺, mostrando la excitación a diferentes longitudes de onda que nos dan como resultado diferentes transiciones energéticas en diferentes longitudes de onda, esto debido a un debido tratamiento de concentración de los materiales y la síntesis que fue realizada, en nuestro caso a estudio el material de NaYF₄: Ho³⁺, Yb³⁺ presenta transiciones energéticas en ⁵F₅→⁵I₈ (Ho³⁺) / ⁵F₄, ⁵S₂→⁵I₈ (Ho³⁺) que producen emisión en las longitudes de onda de 644 / 541

nm respectivamente, esto debido a que el material fue excitado en infrarrojo en una longitud de onda de 980 nm. [20]

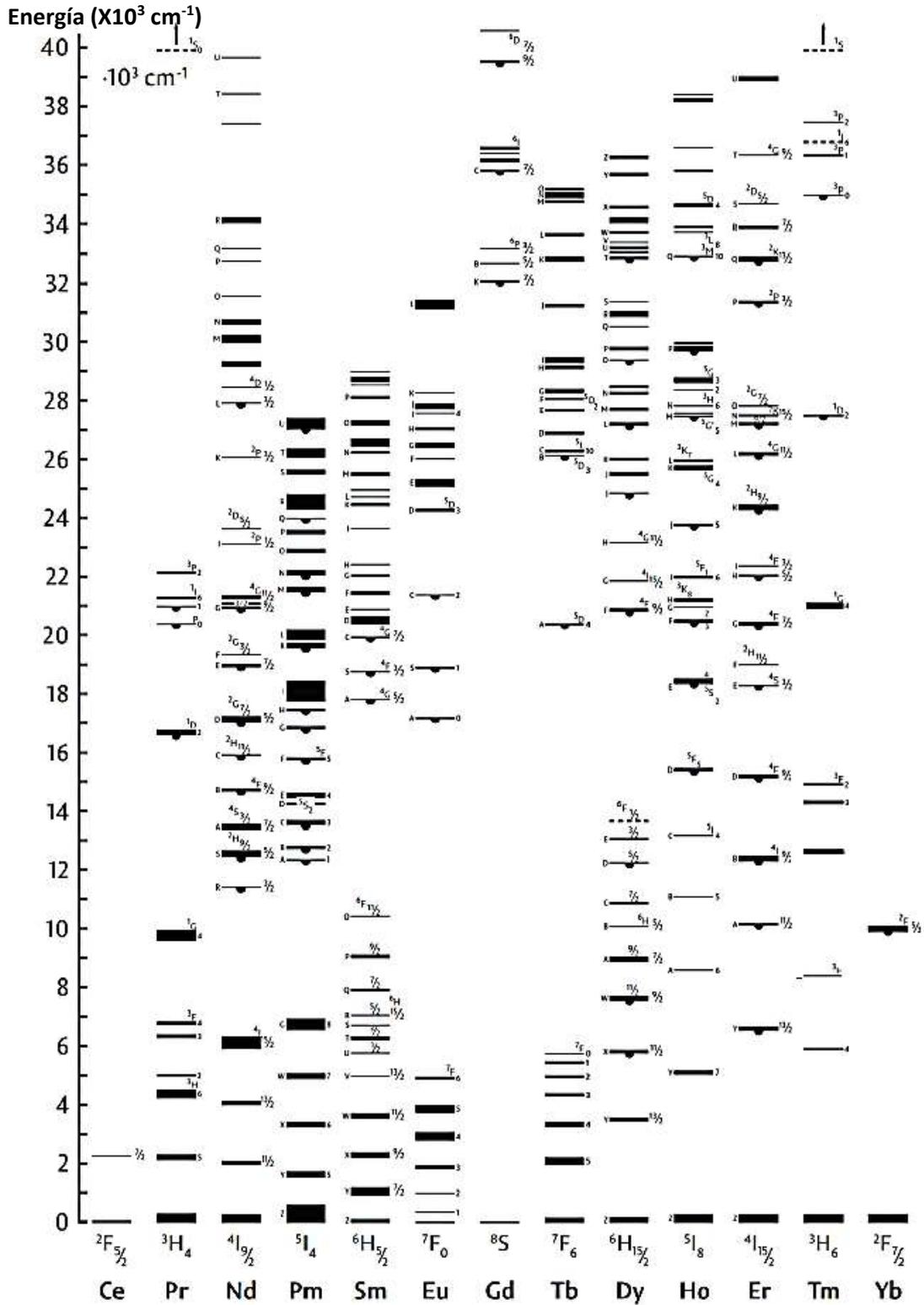


Figura 1. 1: Diagrama de Dieke, obtenido experimentalmente considerando el espectro óptico de cada uno de los iones dopados en matrices cristalinas de LaF_3 [20]

Tabla 1. 2: Comparación de síntesis con diferentes materiales dopados con Ln³⁺ (Yb³⁺, Ho³⁺), y sus diferentes transiciones electrónicas involucradas. [21]

Material	Rango de temperatura °C	Excitación de longitud de onda (nm)	Transición electrónica involucrada - relación de longitudes de onda (nm)
Y ₂ O ₃ : Yb ³⁺ , Ho ³⁺	10 - 300	978	⁵ F ₄ , ⁵ S ₂ → ⁵ I ₈ (Ho ³⁺) / ⁵ F ₄ , ⁵ S ₂ → ⁵ I ₇ (Ho ³⁺), 536/772 – 536 / 764, 536 / 758.
Y ₂ O ₃ : Ho ³⁺ , Tm ³⁺ , Yb ³⁺	30 - 430	980	¹ G ₄ → ³ H ₆ (Tm ³⁺) / ⁵ F ₃ → ⁵ I ₈ (Ho ³⁺) – 477 / 488 nm
KLuW: Yb ³⁺ , Ho ³⁺	24 - 420	980	⁵ F ₅ → ⁵ I ₈ (Ho ³⁺) / ⁵ S ₂ , ⁵ F ₄ → ⁵ I ₈ (Ho ³⁺) – 540 / 650
Y ₂ O ₃ : Ho ³⁺ , Yb ³⁺ , Zn ³⁺	25 - 400	980	³ K ₈ → ⁵ I ₈ (Ho ³⁺) / ⁵ F ₃ → ⁵ I ₈ (Ho ³⁺) – 465 / 491
NaYF ₄ : Ho ³⁺ , Yb ³⁺	20 - 60	980	⁵ F ₅ → ⁵ I ₈ (Ho ³⁺) / ⁵ S ₂ → ⁵ I ₈ (Ho ³⁺) – 644/541

1.3 El NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺

Los materiales basados en NaYF₄: TR (TR: tierras raras por lo general), se estudia el Yb³⁺ (yterbio) como sensibilizador y el Ho³⁺ (holmio) como activador, este material de NaYF₄ tiene la capacidad de cristalizar en dos fases, en la fase α (cúbica) y la fase β (hexagonal), que ofrecen una mayor eficiencia en los procesos de Upconversion (UC), mostrando una mayor eficiencia en la fase β (hexagonal). [23]

La fase α (cúbica) presenta una estructura de tipo fluorita (CaF₂) con el grupo espacial Fm3m (JCPDS No. 77-2042) [23], el sitio de Ca²⁺ se sitúa en el sitio (4a) que está ocupado al azar por ½ Y³⁺ y ½ Na⁺, los iones vecinos más cercanos alrededor del Y³⁺ ocupa los sitios 6 Na³⁺ y 6 Y³⁺. [24]

Esto dependerá de las condiciones de la síntesis, quien definirá si existirá una modificación de la fase dependiente de la temperatura, en ambas modificaciones en la fase α , su arquitectura se construye en cubos debido a cierta simetría de sitio catiónico (Na / Y: TR) F1₈, C_{3v} u O_h esto debido a la modificación de la temperatura, que se producirá debido a una disminución de la relación entre Na/Y: TR durante el calentamiento, donde el NaF se

evaporaría, debido al dominio del Y: TR³⁺ que sería mayor sobre el Na⁺, que en este caso sería el desplazamiento de los cationes en la red (**figura 1.2(a)**). [25]

En contraste surge una controversia sobre qué grupo espacial describiría mejor la fase β (hexagonal): P6 o P6₃/m lo cual no se puede distinguir debido a las mínimas diferencias en el patrón de las investigaciones de DRX. [25] [26]

Si observamos vemos que en P6 hay tres sitios de cationes, mientras que en un sitio está estadísticamente ocupado por Na⁺ y Y:TR³⁺ con aproximadamente un 50% de ocupación mientras que los dos otros sitios se ordenan con Y:TR³⁺ para un sitio Na⁺ para el otro sitio y dos sitios F. [25]

En contraste P6₃/m tiene solo un sitio F y dos tipos de sitios de cationes de simetría que son relativamente baja, un sitio de cationes es nueve veces coordinado y ocupa aleatoriamente sitios de Na⁺ y Y:TR³⁺ (sitio 2c, simetría de C_{3h}, que se encuentra coordinado por nueve F⁻ iones vecinos en forma de prisma trigonal con discapacidad y 2Na⁺ Y 6Y:TR³⁺ en la segunda capa vecina más cercana), otro sitio coordinado seis veces está ocupado por Na⁺ y las vacantes (sitio 2b). (**figura 1.2b**).[23] [25]

El cambio de estructura de la fase α (cúbica) a la fase β (hexagonal) es el resultado de una distorsión mínima de electrones en los cationes, recientemente diversos estudios de investigación que utilizan espectros de excitación de luminiscencia del sitio y espectros de absorción polarizados concluyen que β -NaYF₄ se podría describir por el grupo espacial P6₃/m. [23]

La transformación de la fase cristalina de la fase cubica a la fase hexagonal se acompaña de una fase más densa que es una unidad empaquetada (83 Å³ a 72 Å³) y distancias TR-TR más cortas, además la composición de NaYF₄:TR es cercana a la estequiometrica, mientras que las dos fases α están enriquecidas con TR y por lo tanto necesitan iones de fluoruro adicionales para poder equilibrar las cargas, en general se esperan menos defectos de red o ubicaciones de falla en la red hexagonal. [23]

En la **tabla 1.3** se muestra la matriz del NaYF₄ dopadas con iones de algunas tierras raras (TR³⁺), y la temperatura en la que logran sintetizarse, como también las transiciones electrónicas producidas al ser excitadas en una longitud de onda infrarroja de 980 nm.

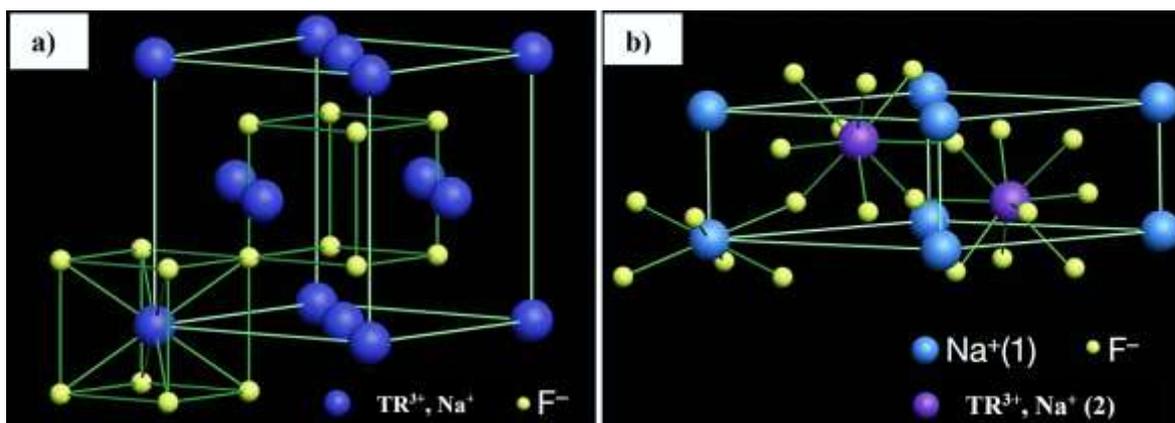


Figura 1. 2: Transformación de la fase del $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$: (a) Representación de la fase cubica, contiene los cationes en números iguales F^- y sus vacantes, (b) representación de la fase hexagonal presenta una matriz ordenada y los iones F^- comprenden dos tipos de sitios uno por el Na^+ y otro por el TR^{3+} . [24]

Tabla 1. 3: Matriz del NaYF_4 dopadas con algunos iones de tierras raras, temperatura de síntesis y transición electrónica involucradas por cada matriz excitadas a 980 nm.[21]

Matriz	Temperatura de síntesis (°C)	Excitación de longitud de onda (nm)	Transición electrónica involucrada, relación de longitudes de onda
$\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	65 - 180	920	${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (\text{Er}^{3+}), {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (\text{Er}^{3+}) - 525 / 678 \text{ nm.}$
$\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	59 - 120	980	${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (\text{Er}^{3+}) / {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (\text{Er}^{3+}) - 656 / 541 \text{ nm}$
$\text{NaYF}_4 @ \text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	20 - 200	980	${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (\text{Er}^{3+}) / {}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} (\text{Er}^{3+}) - 541/523 \text{ nm}$
$\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$	59 - 120	980	${}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^3\text{H}_6 (\text{Tm}^{3+}) / {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6 (\text{Tm}^{3+}) - 695/475 \text{ nm}$
$\text{NaYF}_4: \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	65 - 190	980	${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8 (\text{Ho}^{3+}) / {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8 (\text{Ho}^{3+}) - 656/541 \text{ nm}$

1.4 Dispersión inelástica de fotones

Se produce una perturbación cuando un fotón se acerca a una molécula, esto se debe a la interacción entre dos campos eléctricos, y están asociados uno al fotón – molécula, este fenómeno nos lleva a la absorción del fotón, debido a que el fotón transfiere energía a la molécula, cambiando su estructura electrónica y a la vez configurando los electrones moleculares en su estado basal, esto se interpreta como la interacción fonon-fotón que es la absorción de fotones. [27]

Estos procesos se clasifican en dos categorías que son los procesos radiativos y no radiativos, es decir se produce la dispersión elástica de fotones, este efecto absorbe energía de la radiación incidente, estas al ser remitidas se devuelven sin absorberla, existiendo dos tipos de dispersión inelástica de fotones que son:

1.4.1 Corrimiento Stokes:

Es la rápida relajación vibracional en el estado excitado que lleva a niveles más bajos del estado electrónico excitado, produciéndose la relajación radiativa que posee menor energía que la radiación de bombeo de absorción del estado excitado (ESA) tomando esta ruta para luego ir hacia un nivel del emisor. (figura 1.3a). [27]

1.4.2 Corrimiento anti-Stokes:

En este sistema el fotón pierde energía debido a la absorción secuencial de fotones, esto es debido a que el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, debido a que antes de la interacción se encontraba en un estado mayor de energía y luego se produce una transferencia de energía. (Figura 1.3b)

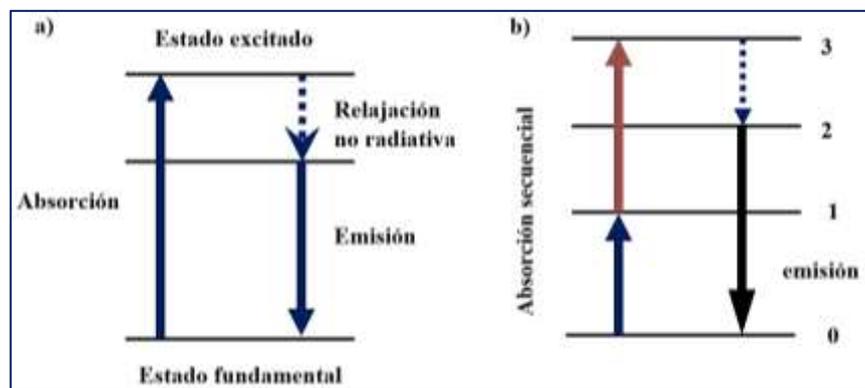


Figura 1. 3: Tipos de dispersión inelástica: (a) Corrimiento Stokes, se produce desde el estado excitado por absorción de un fotón, y luego vuelve a remitir un fotón (b) Corrimiento anti – Stokes, sistema de cuatro niveles donde la absorción secuencial de dos fotones es menor a la de emisión. [20]

1.5 Upconversion (UC)

El upconversion (UC) o la conversión ascendente es un proceso óptico no lineal donde la excitación para reducir los niveles de radiación de baja energía se convierte en una emisión de mayor energía. [1]

El proceso de upconversion requiere la absorción de al menos dos fotones para poder brindar una energía adecuada en el proceso de emisión, tomando las tierras raras (TR^{3+}) como los iones que producen emisión por upconversion (UC), ya que estas tierras raras poseen como ventaja en poder usarse como aplicaciones biofónicas y fotónicas. [28]

Existen una variedad de redes de hospedantes como el óxido, el fluoruro y el fosfato que también se han encontrado apropiados para el proceso de upconversion (UC), las propiedades de la red hospedadora y las interacciones con los iones dopantes tienen una gran influencia en el proceso de upconversion (UC), la luminiscencia de las nanopartículas dopadas con tierras raras se produce por las transiciones electrónicas f-f de los electrones que se localizan en los orbitales atómicos de los iones, utilizando en su base a iones activadores que por lo general son Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} y como sensibilizador al Yb^{3+} . [28]

1.5.1 Dopaje simple:

Se usa comúnmente los iones de Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} como activadores y Yb^{3+} como sensibilizador, estos iones lantánidos absorben al menos dos fotones secuencialmente para alcanzar estados excitados más altos, esto debido a que la onda infrarroja (NIR) de 980 nm, incidiendo con la transmisión de absorción entre el estado fundamental y el primer nivel excitado, produciéndose cuando se bombea el átomo excitado desde el primer nivel excitado hasta el segundo nivel excitado.

La concentración del dopaje tiene una gran importancia en el cambio de la longitud de onda de la emisión de upconversion (UC) de verde a rojo, también es importante tener en cuenta la variación en la estructura local o el campo cristalino alrededor de los sitios de iones de tierras, ya que en los nanocristales se produce una división distinta de la banda de emisión. [29]

Para contar con emisión en la longitud de onda en verde es mayor cuando se produce el proceso de absorción de estado excitado (ESA), para poder entender el estudio de intensidad de emisión versus la intensidad de la bomba (potencia de bomba) es necesario saber cómo

funciona el mecanismo de excitación en materiales de conversión ascendente o upconversion (UC) dopadas con tierras raras. [15][29]

1.5.2 Co –Dopaje:

El co-dopaje influye en el ajuste de la eficiencia de emisión de Upconversion (UC), teniendo a los iones de Yb^{3+} como buenos sensibilizadores para la emisión del Ho^{3+} con una excitación de 980 nm, esto se debe a la alta sección transversal de absorción y la transferencia de energía de los iones de Ho^{3+} . [4][15]

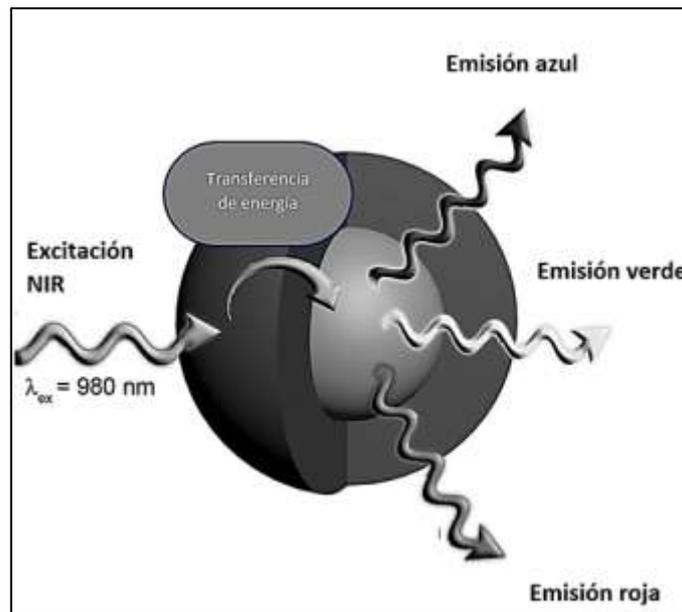


Figura 1. 4: Arquitectura general que muestra la absorción de luz infrarroja en 980 nm, produciendo emisiones en azul, verde y rojo. [4]

1.5.3 Mecanismos de upconversion UC

Se tiene diferentes mecanismos en el proceso de upconversion (UC), entre ellos están la absorción del estado excitado (ESA), la conversión ascendente de transferencia de energía (ETU) y la avalancha de fotones (PA).

En la (**figura 1.5**) se muestran estos mecanismos de upconversion (UC), en el proceso de absorción del estado excitado (ESA), la excitación para una sucesiva absorción de fotones es producida por el bombeo de un ion, tal como se muestra en la (**Figura 1.5a**).

En el proceso de transferencia de energía (ETU) se produce la absorción secuencial de dos fotones en un ion tal como se presenta en la (**Figura 1.5b**), de esta manera se puede diferenciar el ESA/ETU, ya que el nivel de la población luminiscente en el proceso ETU requiere una transferencia de energía entre dos iones [30], y el proceso ESA solo da lugar a

iones individuales de Ln^{3+} , como ejemplo podría ser el Ho^{3+} . En cambio, en el proceso ETU aprovecha la mayor sección transversal de absorción de un sensibilizador, por ejemplo, el Yb^{3+} , este proceso sería el más eficiente en aplicaciones prácticas.

En el proceso de avalancha de fotones (PA), este presenta un mecanismo de bombeo inusual lo que requiere una densidad de bombeo mayor al umbral, tal como se muestra en la (**Figura 1.5c**), esta proceso es poblado en un nivel intermedio por el estado de absorción del estado fundamental débil (GSA), seguido por el ESA y producido por la transferencia de energía de otro ion excitado ETU, de esta forma se poblara el nivel luminiscente que ocurre en el fenómeno de upconversion (UC), luego de esta primera etapa se producirá la relajación cruzada (CR) que es eficiente ante el ion excitado y otro ion adyacente en el estado fundamental que se obtiene como resultado el depósito de dos iones. [31][32]

Para aumentar la población del reservorio y los niveles luminiscentes exponencialmente, se producirá un bucle de retroalimentación de ESA, ETU y CR produciendo la avalancha de fotones (PA), la desventaja de este proceso es que el GSA es débil, lo que limitan sus aplicaciones comerciales. [33]

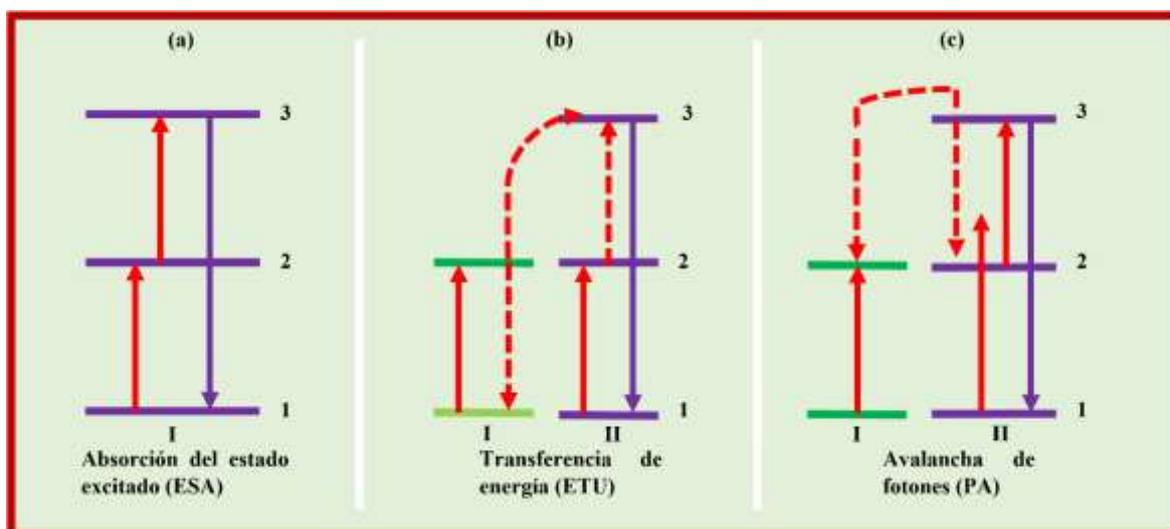


Figura 1. 5: Mecanismos de upconversion UC: a) ESA, b) ETU, c) PA, que representan los diagramas de niveles de energía simplificados.

En la (**figura 1.6**) se muestran todos los procesos ETU, emisión y relajación cruzada (CR) posibles, mostrando el $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ donde los iones del Ho^{3+} y Yb^{3+} ingresan como dopantes y el NaYF_4 como host, además los iones de Yb^{3+} e Ho^{3+} actúan como sensibilizador y activador respectivamente en el proceso de upconversion (UC), estos contribuyen varios procesos en los niveles de energía del Yb^{3+} y el Ho^{3+} observándose que estas poseen

longitudes de onda más intensas centradas en 540 nm (verde), y 650 nm (rojo) producida por la excitación infrarroja de 980 nm.

Además, la **(figura 1.6)** muestra la transferencia de energía de los iones Yb^{3+} que excitan a los iones de Ho^{3+} que parten del estado fundamental $^5\text{I}_8$ al estado $^5\text{I}_6$ que provinieron del estado $^5\text{S}_2 + ^5\text{F}_4$ usando la transferencia de energía (ETU) de los iones excitados del Yb^{3+} observándose emisiones en verdes e infrarrojas (NIR), que son causadas gracias a la degradación radiativa que se produce en el estado fundamental $^5\text{I}_8$ y en el estado $^5\text{I}_7$.

Este proceso se puede despoblar el nivel $^5\text{S}_2 + ^5\text{F}_4$ de holmio (Ho^{3+}) mediante un proceso de relajación no radiativo de multi – fonones al estado $^5\text{F}_5$ obteniéndose la emisión en rojo por el fenómeno upconversion (UC), además los iones de Ho^{3+} en el estado $^5\text{I}_6$ también pueden poblarse en el nivel $^5\text{I}_7$ mediante el proceso no radiativo de multi – fotones. [6] [33]

También se observa que en la transferencia de energía los iones de Yb^{3+} excitados promueven al ion de Ho^{3+} del estado $^5\text{I}_7$ al estado $^5\text{F}_5$ produciéndose emisión por upconversion (UC) en rojo, teniendo así que las relajaciones no radiativas del estado $^5\text{S}_2 + ^5\text{F}_4$ o $^5\text{F}_5$ que también pueden emitir en rojo. [33]

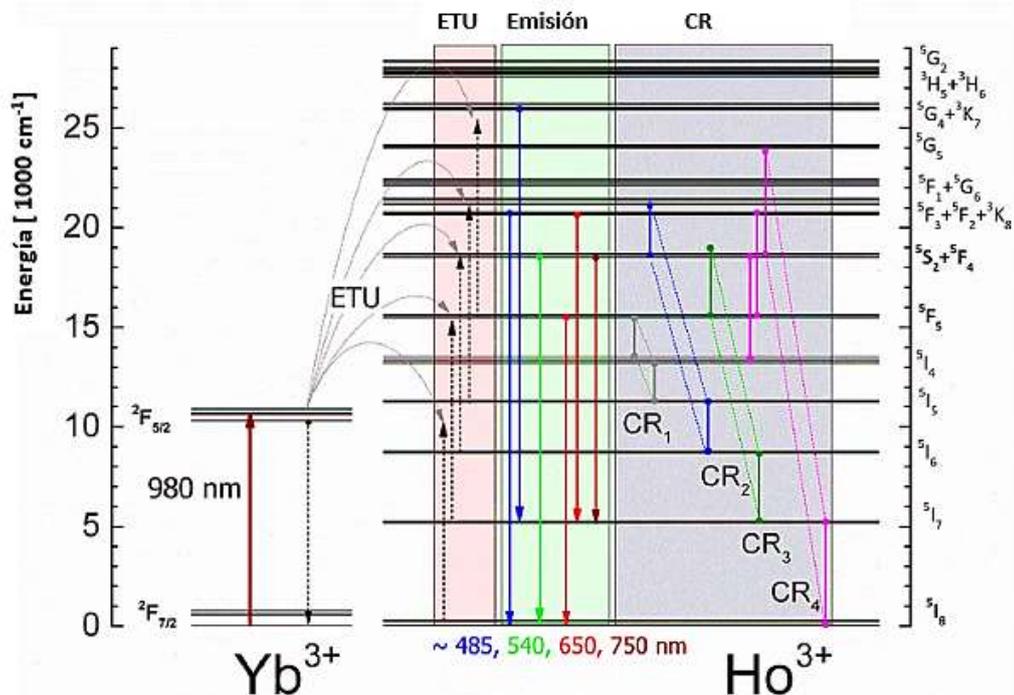


Figura 1. 6: Diagrama de los mecanismos de upconversión, indicando la transferencia de energía de los dopantes del Yb^{3+} y Ho^{3+} , tomando como sensibilizador al Yb^{3+} con 980 (NIR), mostrando la transferencia de energía (ETU), avalancha de fotones (PA) produciéndose relajaciones no radiativas y relajación cruzada (CR). [6]

CAPÍTULO II

TECNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presentan las técnicas utilizadas en este trabajo, como es el método solvotermal, así mismo las técnicas de caracterización óptica y estructural.

2.1 Método de síntesis solvotermal

La síntesis de estas nanopartículas por upconversion (UC) logra controlar la luminiscencia, el tamaño de la partícula y la estabilidad coloidal, uno de los materiales usados como matriz huésped para la síntesis de nanopartículas de upconversion es el NaYF₄, esta matriz es mucho más eficiente en el proceso de upconversion en comparación a otras mostradas en la **tabla 2.1**, obteniendo buenos resultados de intensidad de luminiscencia. Se han desarrollado una serie de técnicas de síntesis diferentes a la solvotermal, como la síntesis de descomposición térmica, coprecipitación, sol-gel, combustión. [34]

La síntesis usada en este trabajo es la solvotermal, esta técnica nos ofrece productos de baja toxicidad y además requieren temperaturas bajas, esta síntesis requiere en su proceso una autoclave donde se almacena un teflón, que contendrá los solventes polares a presiones y temperaturas superiores a sus puntos críticos de ebullición menores a 230 ° C. [35]

En este trabajo se usaron los iones de Yb³⁺ y Ho³⁺ como los dopantes, en conjunto con la mezcla de la matriz NaYF₄, sabiendo que el YCl₃ reemplaza al NaCl en conjunto con en NH₄F, estas estando balanceadas mediante un balance esquetiometrico de los aditivos orgánicos, además se usa el etilenglicol que actúa como agente catalizador durante la síntesis.

Al finalizar el proceso de la síntesis solvotermal se mantendrá a temperatura ambiente hasta la autoclave se pueda tocar, para que posteriormente sea lavada con agua destilada, y centrifugada para que las partículas se precipiten al fondo, finalmente estas partículas serán extraídas para luego pasar a un proceso de secado, obteniendo una muestra en polvo.

En la **figura 2.1** se muestra el proceso de la síntesis solvotermal, mostrando la autoclave, el teflón además y el horno donde se sintetizó el material del NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺.



Figura 2. 1: Proceso solvotermal: a) teflón, b)autoclave, c) horno donde se realizó la síntesis, modelo EUROTHEM 2408 F.

También en la **tabla 2.1** se muestra las matrices hospedadoras usadas en investigaciones anteriores, mostrando su fase cristalina, diámetro de la partícula y la temperatura de reacción que es la temperatura con la fueron sintetizadas estos materiales, realizadas en la síntesis solvotermal.[36][37]

Tabla 2. 1: Tabla de resultados de la síntesis solvotermal obtenidas en algunas investigaciones, con diferentes matrices. [34]

Método de síntesis	Precursor	Diámetro de partícula (nm)	H ₂ O dispersable	Temperatura de reacción (°C)	Fase cristalina	Matriz
Solvotermal	LnCl ₃	11	SI	190	Cubica	CaF ₄
	LnCl ₃	20	NO	200	Cubica	NaY(Mn)F ₄
	Ln(NO ₃) ₃	40	SI	200	Tetragonal	YVO ₄
	LnCl ₃	55	SI	200	Hexagonal	NaYF ₄
	LnCl ₃	5	SI	160	Cubica	NaYF ₄
	LnCl ₃	65	SI	200	Ortorrómbica	GdF ₃
	Ln(NO ₃) ₃	13	SI	200	Cubica	SrYbF ₅
	LnCl ₃	10	NO	160	Cubica	BaYbF ₅
	LnCl ₃	350 x 950	NO	193	Hexagonal	NaYb(Gd)F ₄

2.2 Técnicas de Caracterización

2.2.1 Espectroscopia de Absorción óptica

Esta técnica brinda información óptica de espectros de absorción en la región ultravioleta visible (UV-Vis) y también la infrarroja, que se utiliza para caracterizar un material en estudio, esta técnica mide la absorbancia de la cantidad de luz absorbida en la zona ultravioleta, visible e infrarroja del espectro como función de la longitud de onda utilizada de la radiación, producida por la absorción secuencial de fotones, ya que estas son las que promueven a los estados excitados, ocurriendo de esta forma la disipación o pérdida de energía por la excitación de un electrón de un estado menor de energía a uno mayor, utilizando la ley de Lambert-Beer. **(Figura 2.2)** [38]

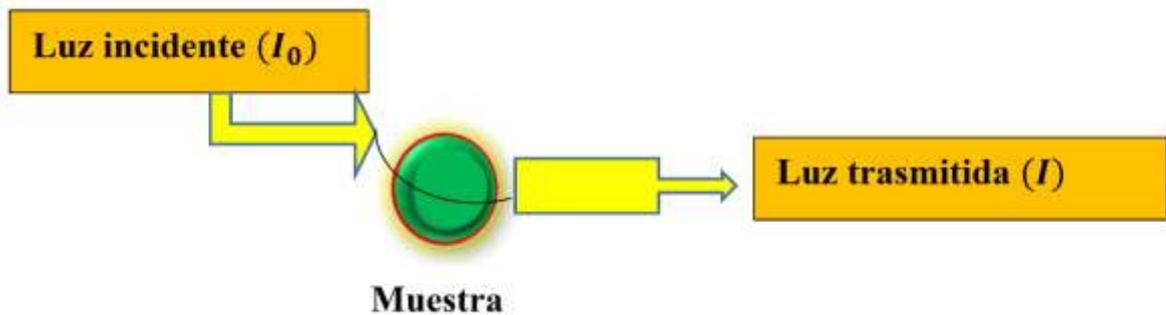


Figura 2. 2: Absorbancia debido al material (Muestra), por consecuencia $I < I_0$.

La intensidad transmitida se expresa en la ecuación 2.1, donde la intensidad incidente (I_0) es menor que la intensidad transmitida (I), expresándose así:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 2.1$$

T expresa la intensidad transmitida de un haz de luz al pasar por el material en estudio, observando experimentalmente la atenuación del haz de luz. Un diferencial de intensidad dI después de pasar un espesor de diferencial dx se representa:

$$dI = -\alpha I_0 dx \quad 2.2$$

Donde I dependerá de α que es el coeficiente de absorción de la muestra a tratar, integrando la ecuación 2.2, tendremos:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad 2.3$$

Obteniéndose una ley de atenuación exponencial relacionando la intensidad de la luz

entrante I_0 , un espesor x de la muestra. Esta ley se conoce como la ley de Lambert-Beer, basándose en dicha ley se expresa la absorbancia de la siguiente forma:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad 2.4$$

De la concentración los iones dopantes de tierras raras dependerán el aumento de luz emitida, en este trabajo utilizaremos Ho^{3+} como ion ópticamente activo, absorbiendo la energía emitida por el ion Yb^{3+} que actúa como sensibilizador. [38]

Por ejemplo en la **figura 2.3** se muestran espectros de absorción característicos de la literatura del $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ [6], que nos brinda información sobre los espectros de absorción en la región (UV-Vis), observando que mediante los ensanchamientos de las bandas y los desplazamientos de las mismas, esta nos dice que cuando el tamaño de las nanopartículas aumenta el ancho de la banda y las longitudes de onda también se desplazara hacia longitudes de ondas mayores, esto dependerá de la composición del material, o las concentraciones en el caso mostrado tanto en la **figura 2.3 (a)** que muestra una concentración del 5% de Ho^{3+} y se observa que está en la región UV del 300 nm a 380 nm, y en el visible del 380 nm al 700 nm, mostrando resultados de las transiciones electrónicas de los electrones 4f y 5f, formando picos característicos del Ho^{3+} , además en la **figura 2.3 (b)** se observa la región infrarroja en el rango del 900 nm a 1050 nm, forma un pico característico del Yb^{3+} .

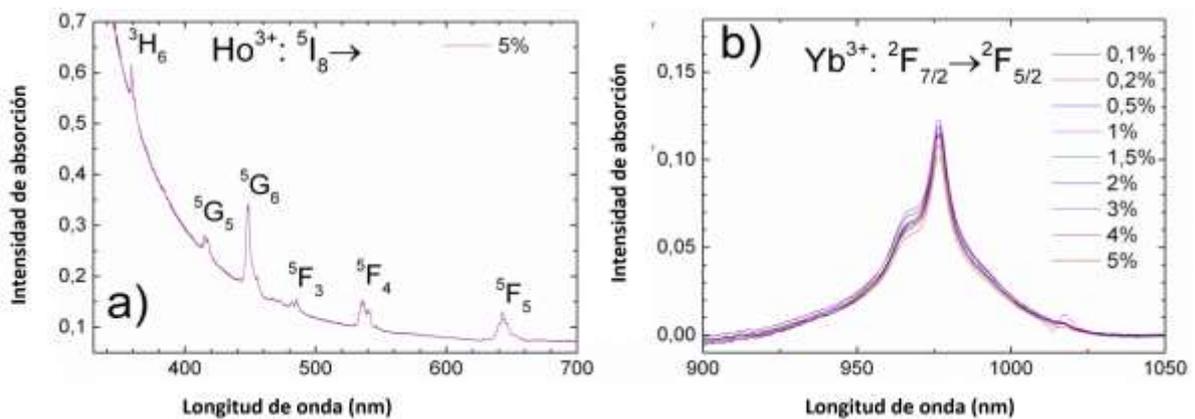


Figura 2. 3: Espectros de absorción del $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ con 5% de concentración de Ho^{3+} , a) Espectro de absorción (UV-Visible), b) Espectro de absorción infrarrojo, con diferentes concentraciones de Ho^{3+} . [6]

2.2.2 Espectroscopia por reflectancia difusa

Esta técnica tiene gran importancia en el comportamiento óptico, la reflectancia se produce cuando se tiene dos medios con diferentes índices de difracción de esta manera es atravesada

por un haz de luz, donde un haz de luz devuelve o se refleja al primer medio, y el resto del haz pasa el medio transmitido o refractado produciendo un cambio en su dirección de propagación, el espectrofotómetro de reflectancia difusa mide la porción del haz de luz reflejada de una superficie, como función de las longitudes de onda y de esta forma producir un rango de espectro de reflectancia. [38]

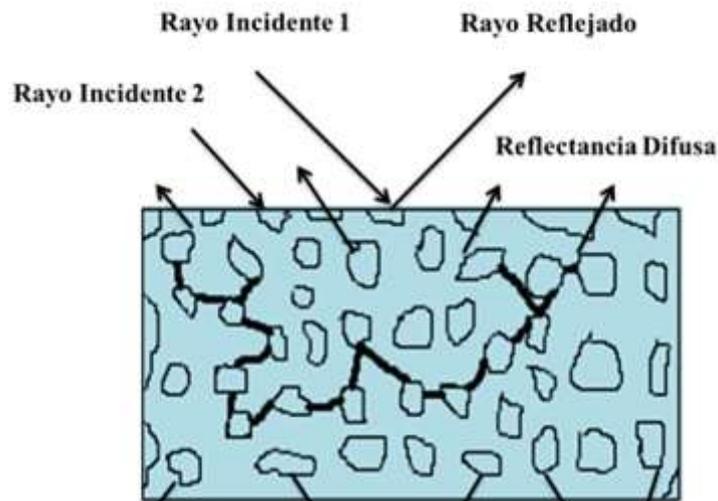


Figura 2. 4: Reflexión y transmitancia de un haz de luz.

Como producto de la absorción y dispersión, la reflectancia difusa tiene lugar en todas direcciones, esta técnica nos permite medir muestras pequeñas, los datos obtenidos por reflectancia difusa será similar a los datos de absorción, y se relacionan por la reflectividad en cada frecuencia que será definida por:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad 2.5$$

La ecuación 2.5 expresa la relación entre las intensidades de radiación reflejadas de manera difusa, los datos se obtendrán si se considera que el haz de luz incidente no será transmitido por la muestra que tiene el espectro de absorción, y esta podrá obtenerse indirectamente por un espectro de reflexión.

Esta técnica se usa especialmente en materiales porosos y nanocristalinos, los factores que están relacionados con la alta calidad espectral de la reflectancia difusa consiste en la dilución de la muestra con una matriz no absorbente quien se encargara de asegurar una penetración más profunda del haz incidente en la muestra, lo que aumentara la contribución del componente disperso en el espectro y minimiza el componente de reflexión especular y las

partículas más pequeñas mejoraran la calidad de espectros.[39]

2.2.3 Espectroscopia de Fluorescencia (Emisión y Excitación)

La fluorescencia es un caso particular de luminiscencia, esta técnica se comporta como un cronometro molecular observándose sucesos submicroscopicos, en este caso los observables serán la intensidad de fluorescencia a las longitudes de onda de emisión y excitación, ya que esta es producto de una solución excitada con un haz de luz polarizada linealmente y se calculan mediante la expresión de Jablonski. [40]

Un espectro de emisión nos brinda información de las intensidades relativas de emisión que corresponde a la banda de absorción del material analizado, obteniendo datos de longitudes de emisión fijada a una onda de excitación registrando diferentes intensidades de fluorescencia.

Sin embargo, el espectro de excitación nos brinda información de diferentes intensidades de emisión por motivo que la longitud de onda de excitación permanece centrada a una banda de emisión, este proceso se forma por la población de estados excitados, esto quiere decir que la manera directa de transferir un electrón es cuando la muestra absorbe un fotón de energía requerida, esta diferencia de energía entre dos estados corresponde a la energía del fotón absorbido dadas por:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad 2.6$$

Dadas las condiciones donde h será la constante de Planck, y c la velocidad de la luz, y λ la longitud de onda de la luz.

Para poder poblar el nivel del estado S_1 se sabe que la diferencia de energía entre los estados S_0 y S_1 es muy grande, por esta razón no se usa calor sino luz, excitando de esta manera cada uno de los estados excitados que tendrá diferentes niveles vibraciones, que se presentan al absorber pequeños incrementos de energía, y manteniendo la misma configuración electrónica, estas expresadas mejor en los diagramas de Jablonski. (Ver **Figura 2.5**)

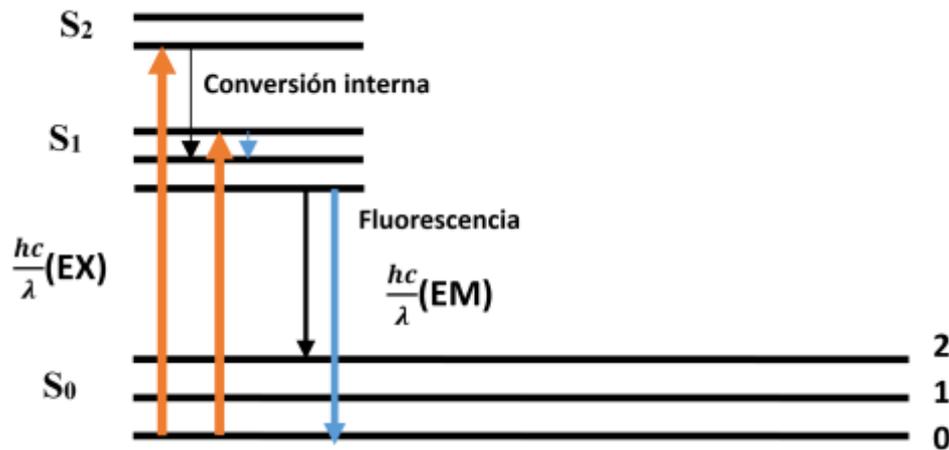


Figura 2. 5: Diagrama de Jablonski, expresando los niveles de energía para un espectro de emisión y excitación.

En nuestro estudio las longitudes de onda de excitación se han elegido del espectro de excitación registrando la muestra de los iones de Ho^{3+}

La sección transversal de la emisión estimulada es σ_e y se calcula de la siguiente forma:

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} A_r \quad 2.7$$

Donde λ_p^4 es la longitud de onda máxima de la fluorescencia, $\Delta\lambda_{eff}$ será el ancho de banda efectiva, n es el refractivo índice, c la velocidad de la luz y A_r es la probabilidad de emisión espontánea.[41]

Los componentes principales del espectrofluorimetro usados en esta técnica, son la fuente principal de luz, el selector o monocromador de onda, la celda para la muestra, un aislador de fluorescencia emitida que es un segundo selector y el detector.

La radiación de excitación pasa a través de un primer monocromador para luego incidir sobre la muestra lo cual absorbe una parte de la luz incidente produciéndose la fluorescencia que es emitida en todas direcciones y a su vez el segundo monocromador escanea la banda del espectro de emisión, lo cual la emisión se mantendrá constante y finalmente se ira registrando los datos. Este proceso es representado en la **figura 2.6**.

Esta medida generalmente estará en un ángulo de 90° con relación a la luz de excitación y será el causante de definir la intensidad de fluorescencia que será relativa con la geometría del equipo. [40]

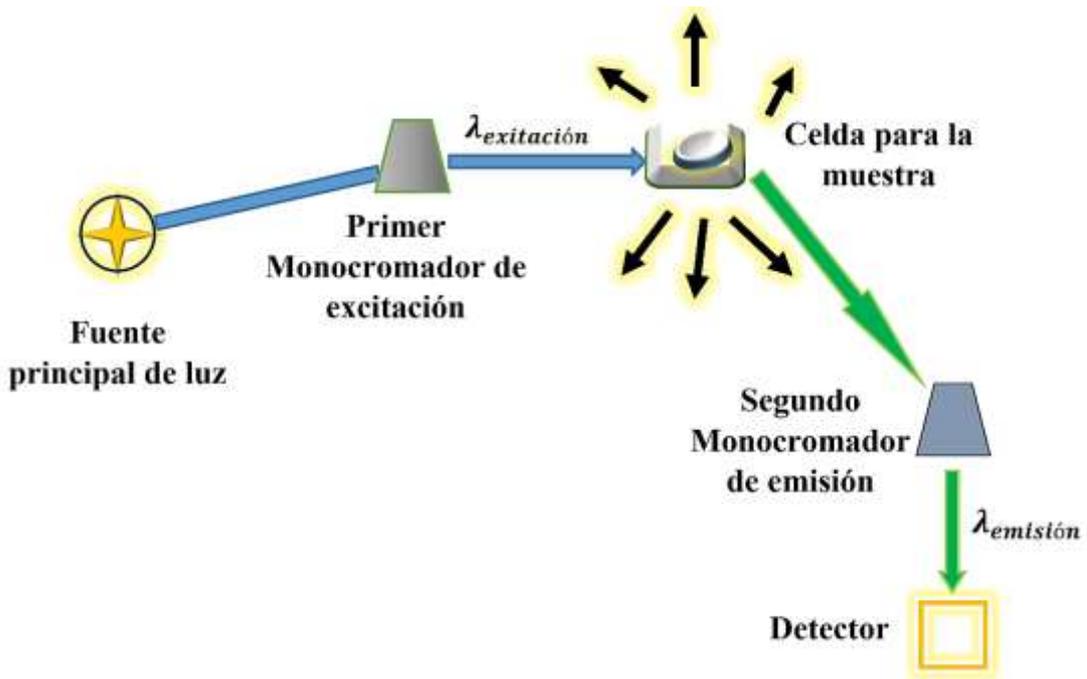


Figura 2. 6: Diagrama esquemático de un espectrofluorímetro, y sus procesos principales.

2.2.4 Técnica por Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica se utiliza para estudiar la estructura de materiales cristalinos. Se basa en la difracción producida cuando un haz de rayos X es difractado por los átomos del material cristalino, las ondas dispersadas interactúan de forma constructiva en ciertas direcciones, generándose el patrón de difracción.

Este patrón de interferencia constructiva en determinadas direcciones de reflexión θ_{hkl} , representara la intensidad del difractograma, frente al ángulo de reflexión, la relación entre interferencia constructiva y consecuente se le conoce como la ley de Bragg (ecuación 2.8):[42]

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta_{hkl}) \quad 2.8$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d_{hkl} es la distancia interplanar de separación entre los planos atómicos y θ_{hkl} el ángulo de incidencia.

La difracción de cada familia de planos h, k, l , ocurre en un ángulo de θ_{hkl} de difracción que es característico, y de acuerdo a esta condición el detector debe girar un ángulo de $2\theta_{hkl}$, para mantener la condición de Bragg y de esta manera obtener picos de difracción producidos por distintos planos cristalinos, tal como se observan en la **figura 2.7**, donde dos planos

paralelos poseen mismos índices de Miller (h, k, l), están separados por una distancia d_{hkl} , se incide una longitud de onda λ sobre los planos con un ángulo θ , para producir dispersión por radiación electromagnética de los átomos A y B originando los rayos $1''$ y $2''$ con un ángulo θ correspondiente a cada plano, estando estas en fase, cumpliendo los rayos X la condición de Bragg. [42]

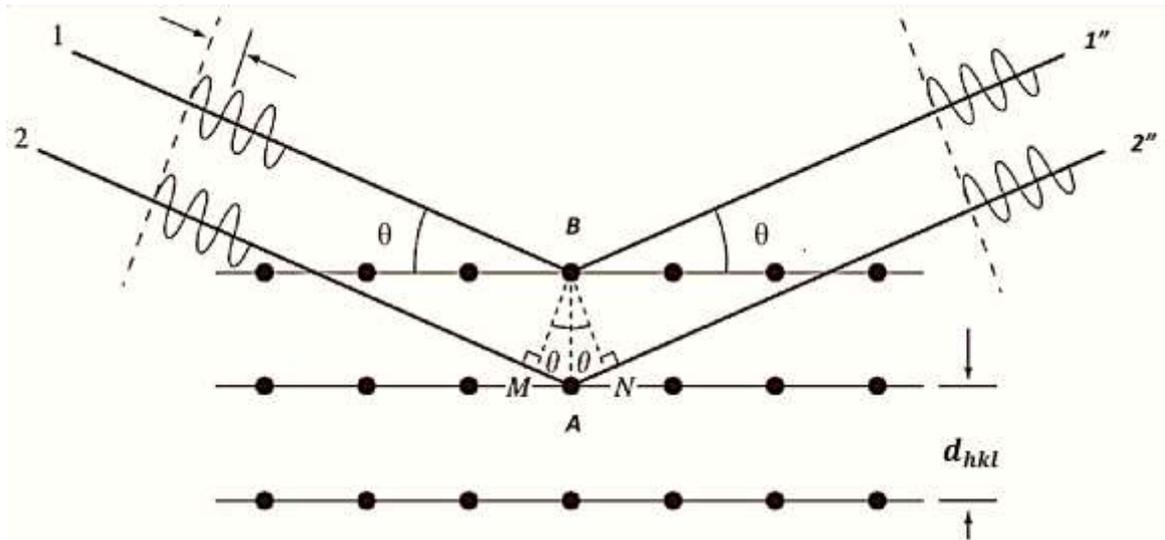


Figura 2. 7: Esquema geométrica de la ley de Bragg, difractados por planos paralelos, separados ente una distancia d . [42]

Esta técnica nos permite caracterizar estructuralmente un material obteniendo información sobre la celda unitaria, determinar el número de fases presentes, adicionalmente mediante el difractograma se puede evaluar el tamaño medio de las partículas, estudiando el ensanchamiento y las intensidades de los picos registrados, y así usar las condiciones de *Sherrer*, encontrando una relación entre el ensanchamiento de pico de difracción y el tamaño de medio, obteniendo la siguiente relación:

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos\theta} \quad 2.9$$

Donde k es la constante de *Sherrer*, θ es la posición del centro del pico, λ es la longitud de onda de los rayos X, B es la línea que ensancha a la mitad de la intensidad y t es el tamaño inicial promedio del cristal. [43]

2.2.5 Técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido, conocido por sus siglas en inglés como (SEM), utiliza en su funcionamiento electrones que en lugar de luz esta incide sobre la muestra a analizar, generando distintas señales formando una imagen que posee información estructural de materiales orgánicos e inorgánicos, conociendo a más detalle la topología de la textura, composición química y estructura cristalina.[44]

El microscopio electrónico de barrido (SEM) generalmente se encuentra equipado por un filamento incandescente, donde se genera un haz de electrones con una energía de entre (5-30kV), este haz de electrones pasara a través de lentes condensadoras y el lente objetivo, para ser barrido a lo largo de la muestra, pasando por las bobinas de barrido generando interacción con la superficie de la muestra para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, además en la **figura 2.8** se muestra los componentes de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Los detectores registran las señales originadas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra, que son procesadas y visualizadas en el sistema final de observación (monitor o pantalla de computadora).

Actualmente existen diferentes tipos de cañones electrónicos como el sistema original de filamento de tungsteno, en algunos casos está siendo reemplazado por el cátodo de LaB6 y el cátodo frío de emisión de campo (FEG), donde varían algunas etapas del diseño.[45]

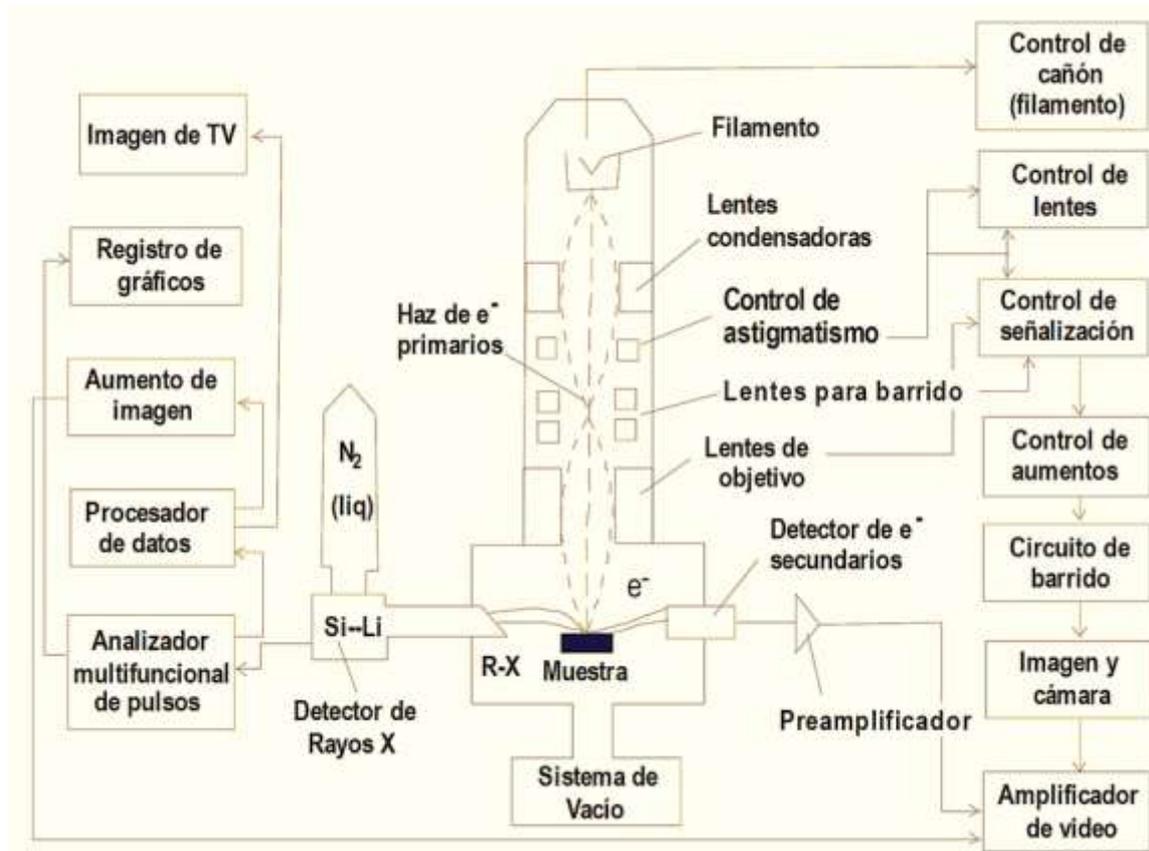


Figura 2. 8: Principales componentes de un microscopio electrónico de barrido (SEM). [44]

CAPÍTULO III:

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo los resultados experimentales se han dividido en dos partes:

En primer lugar, se presentan los resultados obtenidos en el proceso de la síntesis de las partículas de NaYF₄ y el intercambio del dopante Y por los dopantes de los iones de Yb³⁺ y Ho³⁺, tomando una concentración específica en 20% de Yb³⁺, 2% de Ho³⁺, 78% de Y [15], y duplicando la estequiometría para obtener más material, para que finalmente sean sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

La segunda parte, se realizaron las respectivas caracterizaciones ópticas de la síntesis realizada obteniendo resultados de espectros de emisión por upconversión (UC) excitados a 980nm, espectros de absorción, espectros de fluorescencia, y también las caracterizaciones estructurales obteniendo resultados de Difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.1 Síntesis de las nanopartículas de NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺

Se han logrado sintetizar las partículas de NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ usando el método solvotermal, con el proceso de la síntesis que se muestra la **figura 3.1**, se empezó con la preparación de los materiales, donde se pesaron los compuestos químicos de acuerdo al cálculo estequiométrico, posteriormente se siguió con el proceso solvotermal, usándose una capsula de teflón para que esta sea colocada en un recipiente de autoclave, posteriormente se realizó el lavado, centrifugado y secado de la síntesis obtenida, para que finalmente de la síntesis obtenida sean sometidas a diferentes tratamientos térmicos variando la temperatura y el tiempo.



Figura 3. 1: Esquema del proceso experimental de la síntesis y tratamiento térmico de las nanopartículas de NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺.

La síntesis utilizó un horno de fabricación local, con la capacidad de calentar hasta una temperatura máxima de 800°C, este horno cuenta con un controlador automatizable

EUROTHERM 2408 F, usado para controlar la temperatura por rampas, también se fabricó un teflón con una capacidad de 60 ml, este teflón tiene la capacidad de usarlo a altas temperaturas de hasta 270 °C, al final también se usó un autoclave de fabricación local que tiene la capacidad de concentrar la presión dentro del horno, luego se usó un centrifugador marca Gemmy modelo PLC-012E y otra centrifugadora BIOBA, modelo TH12II, con una balanza marca OHAUS, finalmente se usó un horno eléctrico para realizar el secado de las partículas, todos estos instrumentos son procedentes del laboratorio de física de materia condensada, que se representan en la **figura 3.2**.

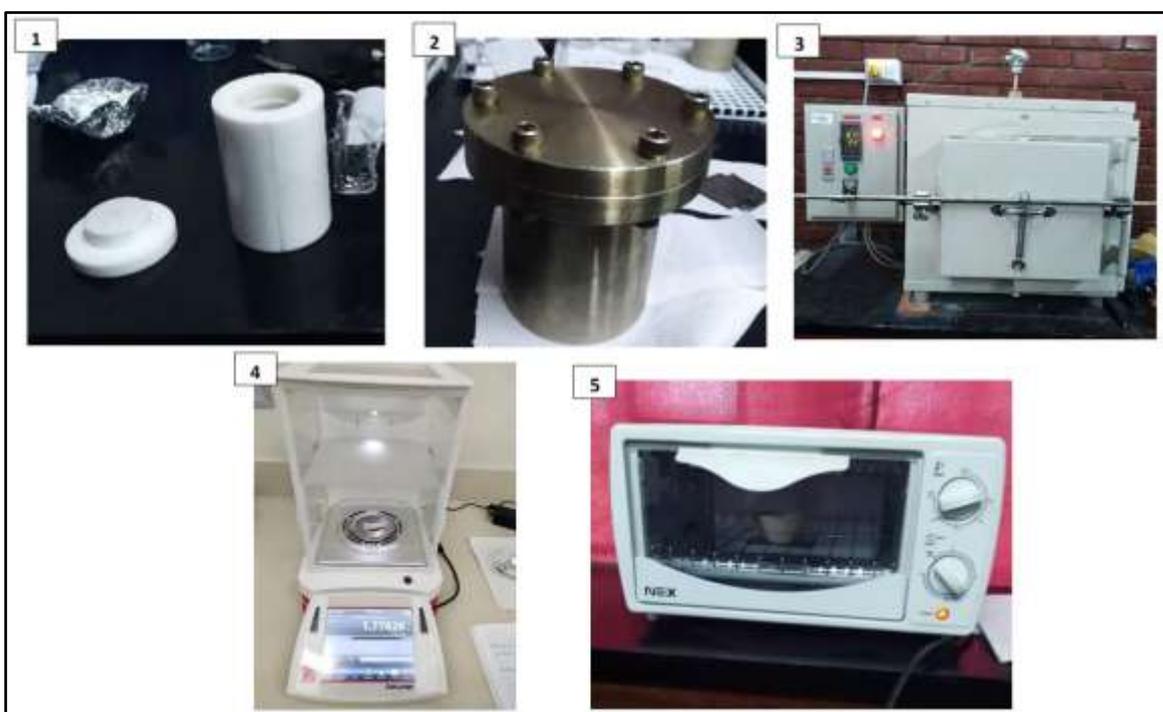


Figura 3. 2: Equipos y Materiales usados en la síntesis: (1) Teflón con una capacidad de 60 ml, (2) Autoclave, (3) Horno marca EUROTHERM, (4) Balanza digital y (5) Horno eléctrico.

3.1.1 Preparación de materiales:

La metodología consiste en los siguientes pasos:

Para poder encontrar la formación del $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ se utilizará el método Solvotermal, con los siguientes compuestos químicos y materiales:

- ❖ Compuestos químicos:
 - NaCl (Sigma Aldrich)
 - $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich)

- Yb. Cl₃.6H₂O (Sigma Aldrich)
- Ho. Cl₃.6H₂O (Sigma Aldrich)
- NH₄F (Sigma Aldrich)
- Polietilenimina.
- Etilenglicol.

❖ Materiales:

- Capsula de teflón
- Autoclave.
- Balanza.
- Cucharillas, vasos precipitados.
- Pastilla magnética.
- Tubos, Eppendorf.
- Laser de 980 nm x 0.8 w.

Antes de empezar con el proceso de pesado se calculó la estequiometria, y de esta forma obtener la concentración de los moles para realizar la síntesis posteriormente, usando lo siguiente:



Se duplica y triplica la estequiometria, tomando la siguiente cantidad de las referencias [1][2], los datos utilizados son 3,6 mmol de NaCl, 1.56 mmol de YCl₃.6H₂O, 0.4 mmol de Yb. Cl₃.6H₂O, 0.04 mmol de Ho. Cl₃.6H₂O, con respecto a las referencias [2][3] que nos plantea la cantidad de los dopantes en proporción de 2% en el ion Ho³⁺, 20% en el ion Yb³⁺, y 78% en Y (Itrio), en nuestro trabajo se usa la solución de etilenglicol con polietileminina para mezclarlo con NH₄F, formándose un líquido que posteriormente será vaciado a la capsula de teflón y puesto en la autoclave para romper las moléculas de agua mediante la técnica de la síntesis solvotermal.

Tabla 3. 1: Cuadro de datos obtenidos de la relación estequiométrica, cantidad de moles y cantidades.

Compuestos químicos	Número de moles	Peso Molecular (g/mol)	Número de gramos	Proporción duplicada (gr)	Proporción triplicada (gr)
NaCl	3.6	58.442	0.210	7.2	10.8
YCl₃.6H₂O	1.56	303.3552	0.473	3.2	4.68
Yb.Cl₃.6H₂O	0.4	387.4902	0.154	0.8	1.2
Ho.Cl₃.6H₂O	0.04	379.3805	0.015	0.08	0.12
NH₄F	7.2	37.0356	0.266	14.4	21.6

Para calcular el porcentaje tomamos como referencias las cantidades de los componentes del NaCl y NH₄F, las cantidades en gramos son 0.210 gr y 0,266 gr respectivamente, tomando estos valores calcularemos las masas correspondientes del Yb³⁺, Ho³⁺ y Y, sabiendo el número total de moles al 100% se calcula el porcentaje y se determina de la siguiente relación:

$$\% \text{compuesto} = \frac{\text{mol}_{\text{compuesto}} \times 100\%}{\text{mol}_{\text{total}}}$$

Tomando 2.0% mmol como el 100% de los valores porcentuales de cada compuesto que reportaremos en la **tabla 3.2**.

Tabla 3. 2: Cuadro de porcentaje de la relación con respecto a la cantidad de mol.

COMPUESTOS	Número de (mmol)	Porcentaje
YCl₃.6H₂O	1.56	78%
Yb.Cl₃.6H₂O	0.4	20%
Ho.Cl₃.6H₂O	0.04	2%

Luego de obtener la estequiometria se realizará el pesado, para luego llevarla al horno donde se realizará el proceso solvotermal, cabe indicar que el porcentaje de las concentraciones deben estar bien calculadas para que se produzca el proceso de la síntesis requerida.

3.1.2 Proceso de la Síntesis solvotermal del NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ (20/2)

➤ Síntesis del NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺

El número de moles se calcula considerando el 2,0 mmol, tomando el 100% como el número total de moles formando las cantidades correspondientes del Yb³⁺, Ho³⁺ y Y, para calcular el número de moles se realiza el siguiente proceso:

$$mol_{compuesto} = \frac{2.0 \text{ mmol} \times \text{concentracion}\%_{compuesto}}{100\%}$$

$$masa_{compuesto} = mol_{compuesto} \times \text{peso molecular}_{compuesto}$$

de esta forma se obtiene los valores requeridos para calcular la masa:

– YCl₃.6H₂O

$$mol_{YCl_3 \cdot 6H_2O} = \frac{2.0 \text{ mmol} \times 78\%}{100\%} = 1.56 \text{ mmol}$$

$$masa_{compuesto} = 1.56 \text{ mmol} \times 303.3552 \frac{g}{mol} = 0.47323 \text{ g}$$

– Yb. Cl₃.6H₂O

$$mol_{YbCl_3 \cdot 6H_2O} = \frac{2.0 \text{ mmol} \times 20\%}{100\%} = 0.4 \text{ mmol}$$

$$masa_{compuesto} = 0.4 \text{ mmol} \times 387.4902 \frac{g}{mol} = 0.15499 \text{ g}$$

– Ho. Cl₃.6H₂O

$$mol_{HoCl_3 \cdot 6H_2O} = \frac{2.0 \text{ mmol} \times 2\%}{100\%} = 0.04 \text{ mmol}$$

$$masa_{compuesto} = 0.04 \text{ mmol} \times 379.3805 \frac{g}{mol} = 0.01517 \text{ g}$$

Posteriormente se procede con los siguientes pasos, de limpieza y pesado:

1°Paso: Proceso de Limpieza

El proceso de limpieza se considera muy importante, para no contaminar la muestra, los pasos de limpieza para los vasos y cucharillas son en el orden siguiente:

- Lavar con agua y detergente.
- Lavar con agua destilada y dejar secar.
- Lavar con alcohol isopropílico y dejar secar.
- Luego envolver con plástico.

2° Paso: Proceso de Pesado

– Vaso 1:

Se pesan los siguientes compuestos químicos en el (vaso 1), ya con los datos duplicados y triplicados de la estequiometría se obtienen los siguientes resultados en gramos:

Tabla 3. 3: Datos obtenidos en el laboratorio

Compuestos químicos	Duplicando la estequiometría	Triplicando la estequiometría	Pesado real duplicado	Pesado real triplicado
NaCl	7.2 mmol	10.8 mmol	0.421 gr	0.639 gr
YCl ₃ .6H ₂ O	3.12 mmol	4.68 mmol	0.948gr	1.410 gr
Yb. Cl ₃ .6H ₂ O	0.8mmol	1.2 mmol	0.303 gr	0.460 gr
Ho. Cl ₃ .6H ₂ O	0.08 mmol	0.12 mmol	0.032 gr	0.042 gr

– Vaso 2:

En el vaso 2 echaremos el etilenglicol 30 ml con 0.90 gr de Polietilenimina, según el cálculo teórico, y se obtiene la siguiente relación de peso de 30.62 ml de etilenglicol y 0.947 gr de polietilenimina, cabe resaltar que no varía estos solventes, en duplicar o triplicar la estequiometría, y lo disolvemos manualmente con una cucharilla limpia.

– Vaso 3:

Luego en el (vaso 3) echaremos 30 ml de etilenglicol con 0.799 gr de NH₄F en el caso que este triplicada la estequiometría, si fuera duplicada será 0.532 gr de NH₄F, en este caso tampoco el solvente cambia su concentración.

Lo preparado en el (vaso 2), se mezcla con el (vaso 1), y se agita en el agitador magnético donde se usará una pastilla magnética en un periodo de tiempo de 3 horas con 13 minutos con una temperatura de 23°C, este tiempo dependerá del NaCl que es lo que más demora en disolver.

En el proceso cuando se triplico la estequiometría demoro 60 minutos, en esta parte se observa que los compuestos estén bien disueltos.

Posteriormente lo mezclado en el (vaso 2) se vierte al (vaso 3) se agita por 60 minutos con el agitador magnético, al finalizar este proceso se observa que se encuentren bien mezclados los compuestos, obteniendo un color verde amarillento.

3°Paso: Proceso de calentamiento:

En este proceso el contenido del (vaso 3), lo vaciamos a la capsula de teflón y lo tapamos, para colocarlo en la autoclave, en esta parte tenemos que observar que este ajustado, para que finalmente sea colocada al horno, programando el horno a un tiempo requerido de la síntesis en nuestro trabajo la solvotermal.

Se decidió que las síntesis será por un tiempo de 8 horas a una temperatura de 205°C, observando inicialmente la temperatura del horno, en la primera síntesis se encuentro a 128 °C, sin embargo cuando se triplico la síntesis se encontraba el horno a 21°C, entonces para que el horno llegue a la temperatura de 205 °C el equipo tiene la capacidad de subir a rampa de 5°C por minuto, para luego mantenerse a la temperatura requerida, por el tiempo también requerido, y luego automáticamente se apagara, este proceso del horno es programable, donde se puede observar mejor en la **tabla 3.4**.

Tabla 3. 4: Cuadro de la secuencia de la programación de la rampa de calentamiento.

Segmento	Programación	Tiempo requerido	Temperatura
1	Ratio= 5°C/ min	36 min	T ₀ = 21°C a T _f = 205°C
2	Dwell= 480 min	480 min	T= 205 °C
3	End-stop	Final	Desciende la temperatura hasta la temperatura ambiente.

En la **Figura 3.3** vemos un ejemplo de la rampa de calentamiento de la tercera síntesis de igual manera se uso en la segunda síntesis solo que la temperatura inicial no seria 21 °C sino 121 °C, esta obedece los datos estan en la **tabla 3.4**.

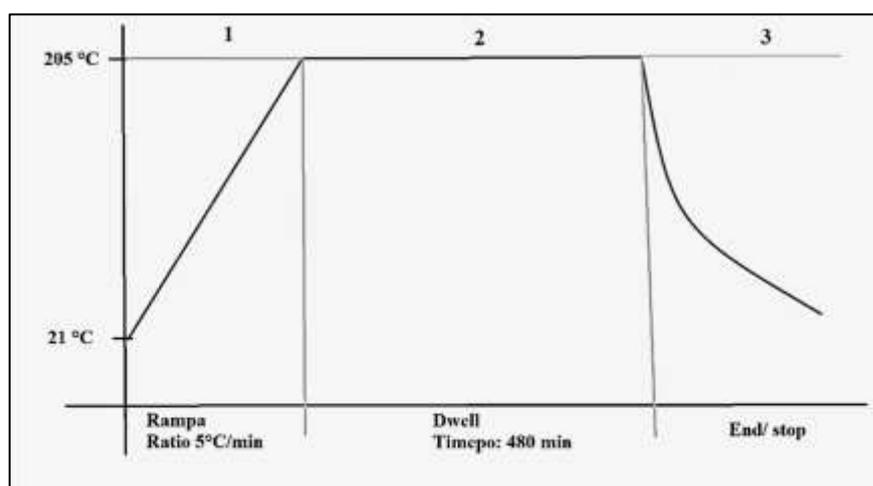


Figura 3. 3: Rampa de calentamiento de la síntesis NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺.

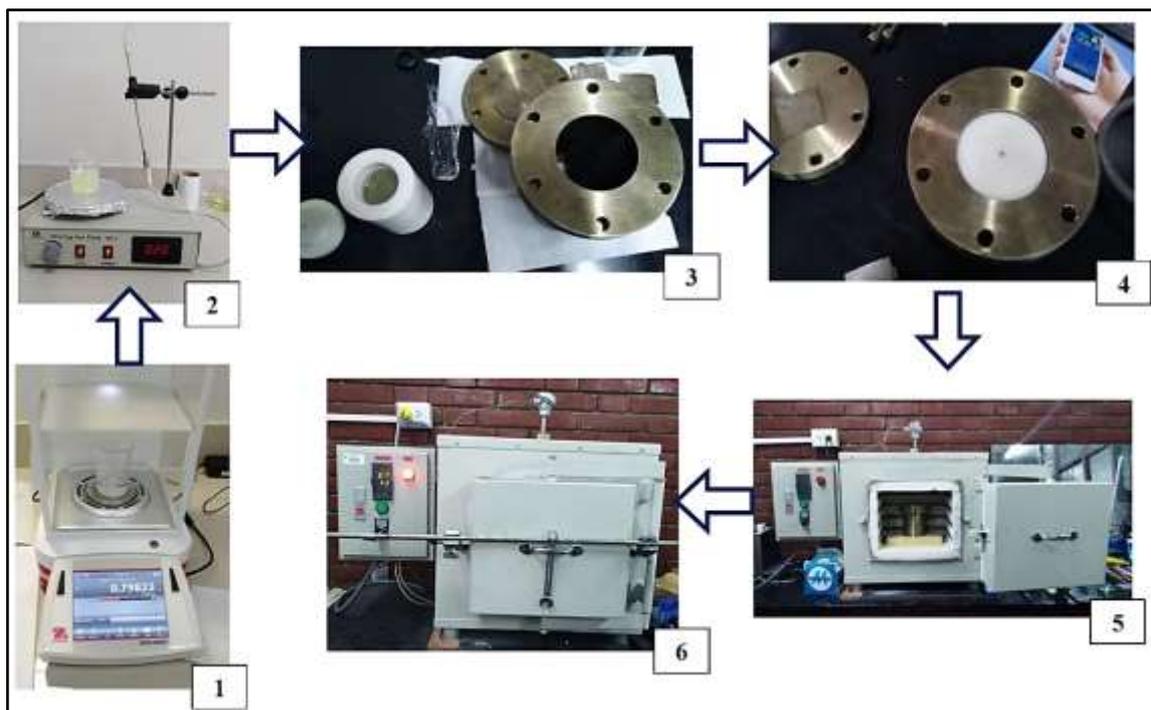


Figura 3. 4: Preparación de la síntesis: (1) Pesado de los compuestos, (2) Mezclado de los compuestos, (3) Muestra mezclada vaciada en el teflón, (4) Teflón colocado en la autoclave donde será ajustado, (5) y (6) Autoclave puesta en el horno y luego programada a 205 °C por un tiempo de 8 horas.

Al terminar el tiempo programado del horno, se deja enfriar la muestra por 24 horas a temperatura ambiente, luego se saca la autoclave del horno, se destornilla y se saca la capsula de teflón con mucho cuidado y al abrir la tapa de la capsula de teflón se observa un color amarillo y un olor fuerte, este material liquido se vacía a un vaso precipitado, esta muestra se excita con un láser de 980 nm x 0.8 w y se observa un color verde levemente.

4°Paso: Proceso de Lavado, Centrifugado y secado.

En este proceso se utilizó agua destilada y etanol, estos serán llenados en tubos de centrifugación de 15 ml en las siguientes proporciones:

- Se vacía la síntesis a los tubos con una cantidad de 4 ml.
- Se llena con agua destila con una cantidad de 3 ml.
- Se llena con etanol

Posteriormente se agita manualmente los tubos y de cuatro en cuatro serán agitados con la centrifugadora a 5300 RPM, el centrifugado sirve para precipitar las partículas y tomara un tiempo de 14 minutos.

Después del primer centrifugado se extrae 8 ml de líquido de los tubos y solo se deja las

partículas de abajo del tubo, luego se vuelve a llenar con 2 ml de agua destilada y etanol, y se vuelve agitar manualmente, para luego volver a ser centrifugado por 14 minutos a 5300 RPM, este proceso se repite hasta terminar con la síntesis obtenida, en la última síntesis donde se triplico la estequiometria, se usó un nuevo centrifugador centrifugándose con un periodo de 8 minutos a 9450 RPM, usando las mismas cantidades de las síntesis anteriores. El proceso consta con extraer las partículas de la parte inferior, hacia un crisol limpio de 30 ml, obteniéndose una cantidad de 23.723 gr (peso del crisol con las nanopartículas sin tapa). Luego se procede con el secado a una temperatura de 50°C en un horno eléctrico, donde se evaporará el etanol, este proceso demora un tiempo de 58 horas con 13 minutos, en las últimas 20 horas se decide aumentar la temperatura del horno eléctrico a 65°C, en el proceso de secado, observando diferentes colores en este proceso, de un verde amarillento, para luego tener un secado de color blanco, sin embargo, cuando se triplico la estequiometria, con el nuevo centrifugador (BIODA- TH12II), demora el secado 11 horas, con un proceso de secado de 55 °C, esta temperatura en este caso si fue constante.

Posteriormente se pesa el crisol con el contenido obtenido en el secado y se obtiene 24.717 gr (peso sin tapa del crisol), para luego pesar un Eppendorf rotulado limpio, donde obtenemos un peso neto de 0.937 gr de muestra de la primera síntesis trabajada.

Este proceso se repite en las siguientes síntesis realizadas, este proceso lo podemos ver en la **figura 3.5**, también con más detalles se muestran todas las cantidades obtenidas en la **tabla 3.5**, donde serán usadas para realizar los tratamientos térmicos siguientes.

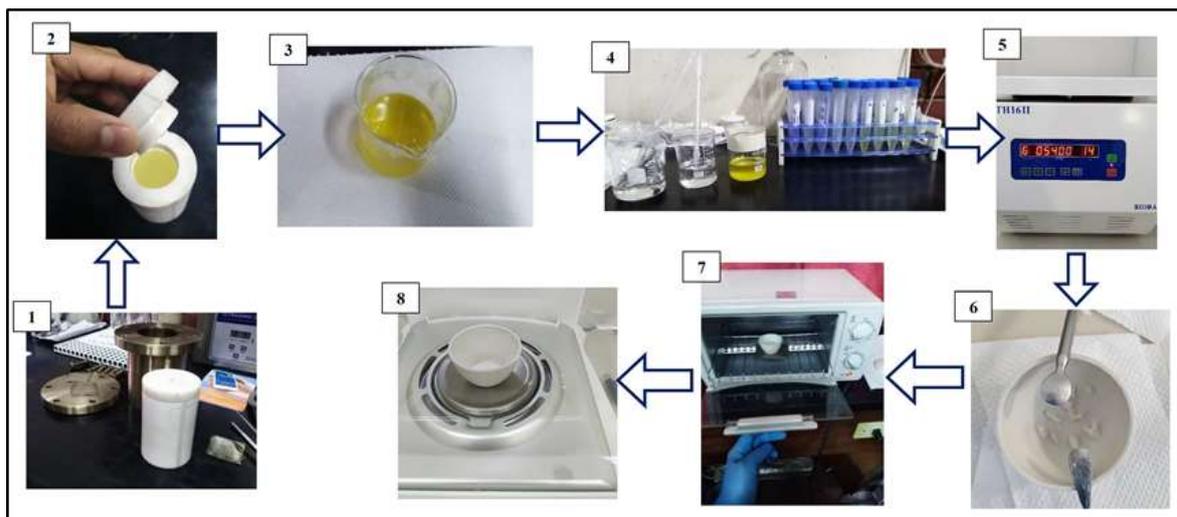


Figura 3. 5: Proceso de Lavado, Centrifugado y secado: (1) y (2) Sacamos el teflón de la autoclave y la síntesis del teflón, (3) y (4) Lavamos la síntesis formada con agua destilada y etanol, (5) Centrifugamos para que se precipiten las nanopartículas, (6) y (7) Extraemos las nanopartículas y luego lo secamos en el horno, (8) Pesamos la cantidad obtenida.

Tabla 3. 5: Cantidades obtenidas en las síntesis realizadas.

	Duplicada la Estequiometria	Triplicada la Estequiometria (1)	Triplicada la Estequiometria (2)
Peso Neto	0.661 gr	0.937 gr	0.971 gr

3.1.3 Tratamientos Térmicos del NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺

Se realizó tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y a diferentes tiempos, con el fin de encontrar la mayor eficiencia luminiscente, al ser excitado con un láser infrarrojo de 980 nm x 0.8 watts.

En el proceso de los tratamientos térmicos primeramente se pesa la muestra a tratar, posteriormente se pesa el crisol de 30 ml vacío con tapa y sin tapa, luego la muestra a tratar se deposita en el crisol y se tapa para ser llevada al horno marca EUROTHERM, donde será programada a un tiempo y temperatura requerido.

Se usa la misma rampa de calentamiento utilizada en la síntesis de 5 °C/min para subir a rampa, pero teniendo en cuenta que esto variara dependiendo el periodo de tiempo y temperatura requerido.

Al finalizar se deja enfriar hasta que se encuentre a temperatura ambiente la muestra que está depositada dentro del crisol, para luego rotular un eppendorf, donde será depositada la muestra en polvo para su proceso de análisis posteriormente, este proceso que podemos observar en la **figura 3.6**.

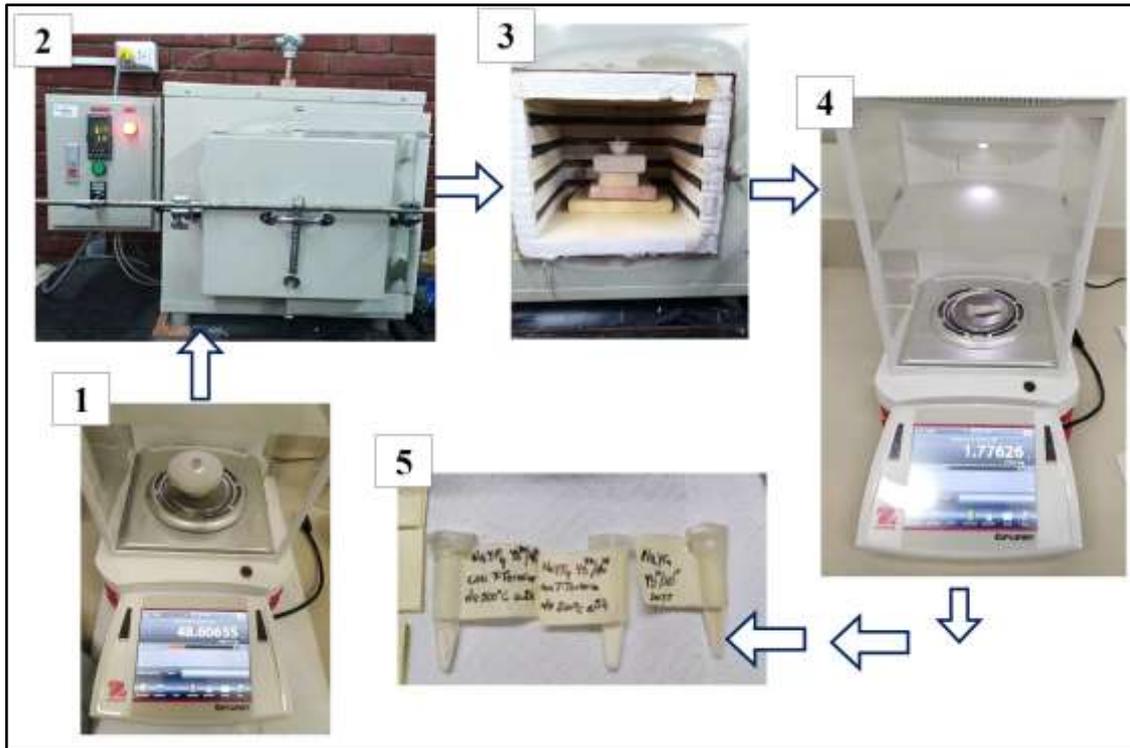


Figura 3. 6: Proceso de los Tratamientos térmicos: (1) Pesado, (2) Puesta al horno, (3) Retirado del Horno, (4) y (5) Colocada al eppendorf calculando el peso neto obtenida.

– **Tratamiento Térmico $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ a dos horas por 500°C : M2**

En este tratamiento térmico se lleva a rampa a una temperatura de 500°C , respecto a la referencia [2], con un tiempo de 2 horas, con una cantidad de muestra a tratar de 0.194gr.

La muestra de la síntesis obtenida se coloca al crisol tapado, para esta ser puesto en el horno, antes de sacar la muestra del horno.

Cabe resaltar que en todos los tratamientos térmicos se usó un crisol de 30 ml, en este caso se obtiene un peso neto de 0.189 gr que serán rotulados y guardados en un eppendorf limpio, para su respectiva caracterización.

– **Tratamiento Térmico $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ a cinco horas por 500°C : M3**

En este tratamiento térmico se lleva a una temperatura de 500°C , respecto a la referencia [3] con un tiempo de calentamiento de 5 horas, con una cantidad de muestra a tratar de 0.194gr, esta cantidad de muestra se coloca al crisol de 30 ml, tapado para ser puesto en el horno, en este tratamiento térmico tenemos un peso neto a tratar de 0.167 gr, para ser caracterizados posteriormente.

Con las mismas concentraciones y triplicando la estequiometría para obtener más material,

se continuó realizando tratamientos térmicos, la muestra que se trato es de 0.205 gr, y luego de pasar el proceso por el horno, se obtiene una cantidad en polvo de peso neto de 0.165 gr. Sumando estas cantidades de obtiene una cantidad neta de muestra a tratar de 0,332 gr. Al obtener los tratamientos térmicos de 500 °C con un tiempo de calentamiento de dos horas y 5 horas, se excito con un láser infrarrojo de 980 nm x 0.8 w y se observa un color verde-rojiso intenso, y se compara estas muestras con la que no cuenta tratamiento térmico, estas imágenes se tomaron con un filtro de 600 nm y se comparó sin filtro también. (Figura 3.7)



Figura 3. 7: Comparación a simple vista, de muestras con tratamientos térmicos y sin tratamiento térmico.

– **Tratamiento Térmico NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ a cinco horas por 600 °C: M5**

Este tratamiento térmico se realizó a una temperatura de 600 °C por un tiempo de cinco

horas, la muestra a tratar es de 0.253 gr, posteriormente se lleva al horno, al final del proceso se obtiene un peso neto en polvo de 0.175 gr en esta muestra, en este caso se notó gran eficiencia luminiscente observando a simple vista, al ser esta muestra excitada con un láser de 980 nm x 0.8 watts se observa sin filtro a simple vista un verde rojizo intenso. (**Figura 3.8**)



Figura 3. 8: Muestra del tratamiento térmico de 600 °C con un tiempo de 5 horas, de la síntesis del NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺.

– **Tratamiento Térmico NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ a cinco horas por 700 °C: M6**

Este tratamiento térmico se realizó a una temperatura de 700 °C por un tiempo de cinco horas, la muestra a tratar es de 0.323 gr, para luego ser llevado al horno donde se realizará el tratamiento térmico, al pasar este proceso se obtiene un peso neto en polvo de 0.116 gr, en este caso se notó que gran muestra se pegó al crisol, debido a la alta temperatura que fue llevada este tratamiento térmico.

– **Tratamiento Térmico NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ a cuatro horas por 550°C: M7**

En este tratamiento térmico se está utilizando material de la segunda síntesis y se está llevando a una temperatura de 550° C con un tiempo de 4 horas, con una cantidad de muestra a tratar de 0.250gr, luego se coloca la muestra al crisol de 30 ml tapado para ser puesto en el horno, al sacar la muestra del horno se obtiene un peso neto en polvo de 0.196 gr.

– **Tratamiento Térmico NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ a cuatro horas por 600°C: M8**

Este tratamiento térmico se lleva a una temperatura de 600 °C por un tiempo de cuatro horas, la muestra a tratar es de 0.157 gr, luego se lleva al horno para su tratamiento térmico respectivo, al pasar este proceso se obtiene un peso neto en polvo de 0.103 gr.

– **Tratamiento Térmico NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ a cuatro horas por 700°C: M9**

Este tratamiento térmico se está utilizando material de la segunda síntesis y se está llevando a una temperatura de 700° C con un tiempo de 4 horas, con una cantidad de muestra a tratar de 0.277 gr, luego se coloca la muestra al crisol de 30 ml tapado para ser puesto en el horno, al sacar la muestra del horno se obtiene una cantidad neta en polvo de 0.181 gr.

También se realiza otro tratamiento térmico, donde se está reutilizando el segundo tratamiento térmico a una temperatura de 705° C con un tiempo de calentamiento de 4 horas, con una cantidad de muestra a tratar de 0.113gr, luego se coloca la muestra al crisol de 30 ml tapado para ser puesto en el horno para su respectivo tratamiento térmico, al sacar la muestra del horno se obtiene una cantidad en polvo de 0.079 gr.

Sumando estas cantidades de obtiene una cantidad neta de muestra a tratar de 0,260 gramos.

En este trabajo se realizaron tres síntesis con el propósito de obtener mayor material, y no se variaron las concentraciones, las cantidades de los tratamientos se muestran en la **tabla 3.6**. En la **tabla 3.6** también se observa las cantidades de las síntesis sin tratamiento térmico y los códigos de todas las muestras, que luego serán analizadas para su respectiva caracterización.

Con la variación de los tratamientos térmicos, la temperatura y el tiempo se busca la fase β (hexagonal), y la eficiencia luminiscente en luz visible al ser excitada en infrarrojo cercano (NIR), excitándolas con un diodo laser de 980 nm.

Tabla 3. 6: Cantidades obtenidas en las síntesis, con cuadro de códigos de todas las muestras y las especificaciones de las variaciones de los tratamientos térmicos.

Muestra	Especificaciones	Cantidad puesta al horno en gramos	Cantidad obtenida en gramos
M1	Síntesis con la concentración (2/20) duplicando la estequiometria.	0.661	0.661
M2	Tratamiento térmico a 500 °C por 2 horas	0.194	0.189
M3	Tratamiento Térmico a 500 °C por 5 horas	0.339	0.332
M4	Síntesis con la concentración (2/20) triplicando la estequiometria.	1,908	1,908
M5	Tratamiento Térmico a 600 °C por 5 horas	0.253	0.175
M6	Tratamiento Térmico a 700 °C por 5 horas	0.323	0.116
M7	Tratamiento Térmico a 550 °C por 4 horas	0.250	0.196
M8	Tratamiento Térmico a 600 °C por 4 horas	0.157	0.103
M9	Tratamiento Térmico a 700 °C por 4 horas	0.390	0.260

En los tratamientos térmicos como observamos en la **tabla 3.6**, hay perdida de material en el proceso, esto se debe en la temperatura por la fue tratada la muestra, cabe indicar que se realizaron tres síntesis con las mismas concentraciones químicas, sin embargo, en cada síntesis realizada se mejoró el proceso de secado para que por este proceso no se evapore material, esto conllevó a obtener más material para las respectivas caracterizaciones siguientes.

3.2 Caracterización del NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺

En el proceso de caracterización todas las muestras fueron empastilladas, para ello se construyó un empastillador de acero, aquí se depositaron las muestras a tratar, que fueron debidamente molidas con un mortero de ágata para que posteriormente sean pesadas con una cantidad de 0,70 gr, finalmente la muestra se lleva a una prensa hidráulica donde se le aplico 1 tonelada de presión por tres minutos, este proceso se aprecia mejor en la **figura 3.9**:

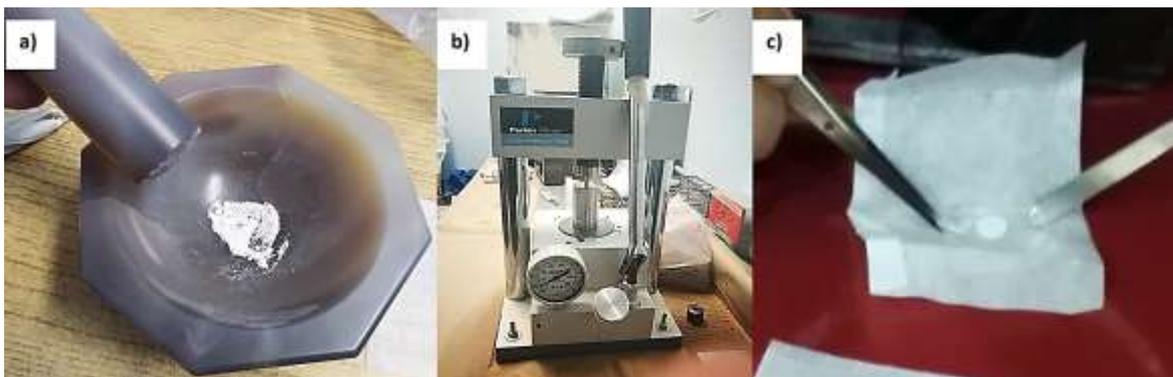


Figura 3. 9: Proceso de empastillado de la muestra del NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺: a) muestra molida con un mortero de ágata, b) Prensa marca Perkin Elmer, c) pastilla.

3.2.1 Espectros de emisión por Upconversion (UC)

En esta técnica de espectroscopia de emisión, se obtiene espectros de emisión producidos por upconversion de la síntesis realizada del NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ con las concentraciones (2/20), identificando los niveles de energía en relación a los iones trivalentes del Yb³⁺ y el Ho³⁺, por medio de las transiciones ópticas generadas dentro del NaYF₄, para mejor manipulación de las mediciones ópticas las muestras primero fueron empastilladas, se observan emisiones que están en el rango entre 541 nm – 751 nm (verde-rojo) con emisiones relativamente intensas.

Posteriormente se analizaron las muestras empastilladas en el Cinvestav, donde se usó un florímetro de marca FloroMax con un software DataMax, con un láser de 980 nm con una potencia de 0.3 watts. (**Figura 3.10**)

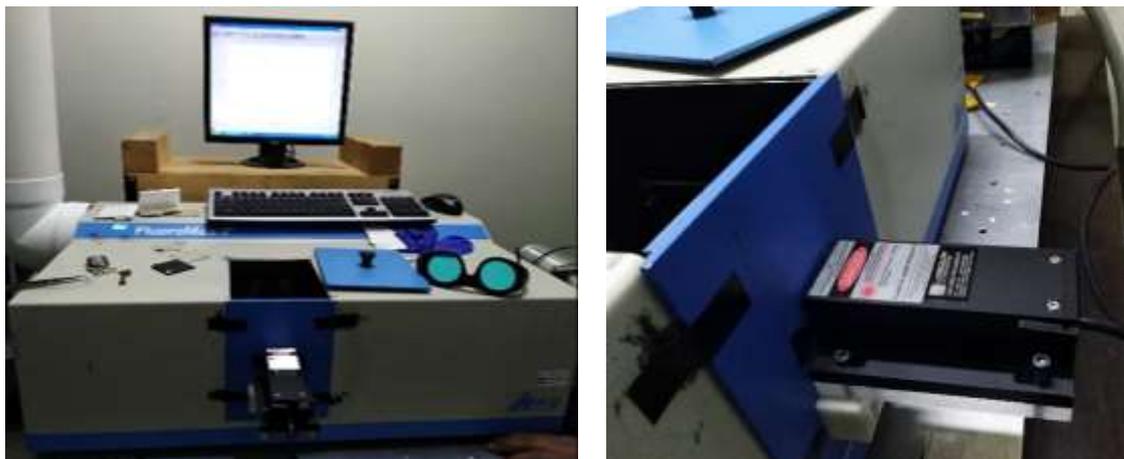


Figura 3. 10: Florimetro de marca FloroMax con un software DataMax, con un láser de 980 nm x 0.3 watts.

Espectros de emisión de la síntesis del NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ con las mismas concentraciones y con diferente estequiometria.

Se realizó la comparación entre los espectros de emisión obtenidos por upconversion, en las síntesis de 205 °C a 8 horas (M1 y M4) que son las muestras sin tratamiento térmico, que contienen la misma concentración química, solo en la muestra M4 se triplico su estequiometria para obtener mayor material, la espectroscopia de emisión se presenta en un rango de 500 nm a 700 nm.

En la **figura 3.11**, se observa un comparativo entre los espectros de emisión por upconversion, estas dos muestras M1 y M4 no cuentan con tratamientos térmicos, dichas longitudes de onda se observan en la muestra M4, con dos longitudes bien definidas en 541 nm y 644 nm formando las bandas ópticas entre el verde y el rojo respectivamente estas provenientes del ion Ho³⁺ formando luminiscencia visible en el verde en $^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ y otra banda de emisión visible en el rojo en $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$, esta amuestra a pesar de no contar con tratamientos térmicos cuentan con efecto luminiscentes, sin embargo, en la muestra M1 no podemos observar este efecto por motivo de que esta muestra se encontraba aun con solventes de agua, cabe resaltar que al momento de ser empastillada la muestra se somete a presiones, al ser esta presionada se pudo observar que estaba aún húmeda, por este motivo es que no se observa longitudes de onda definidas, sin embargo en la muestra M4 si estaba completamente seca la muestra, este problema ocurre en el proceso de secado de la muestra ya mencionada anteriormente.

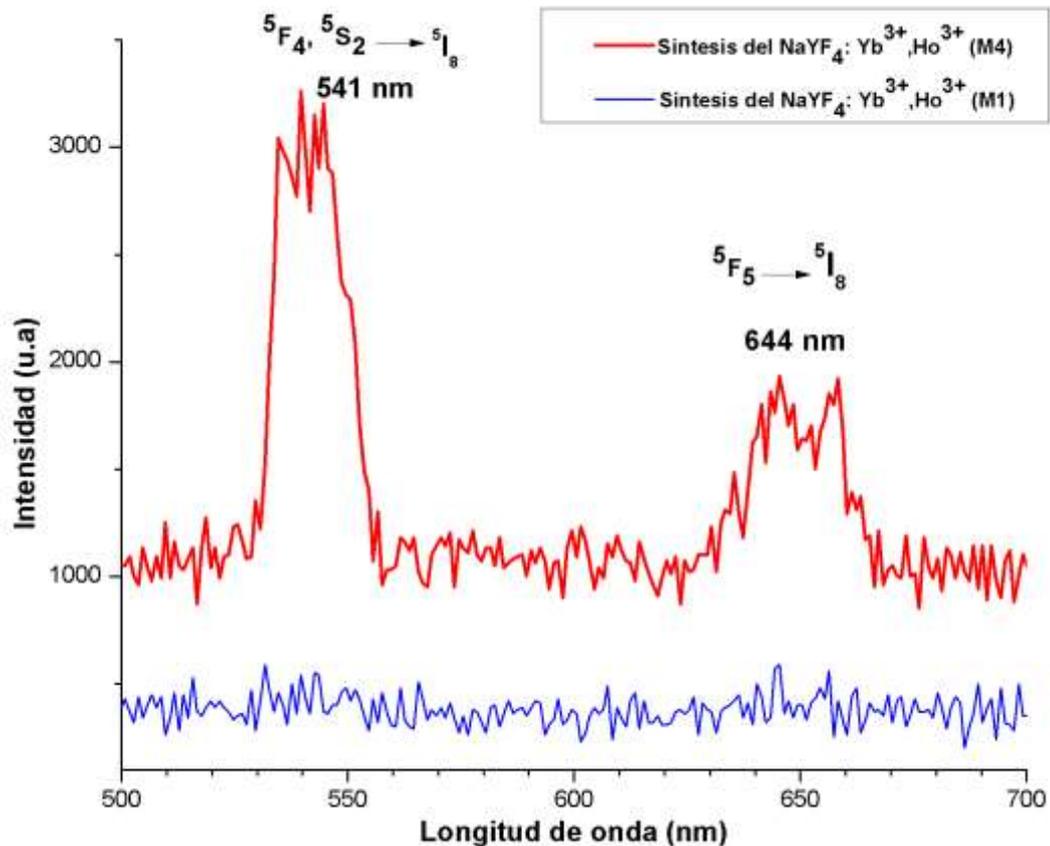


Figura 3. 11: Espectro de emisión excitado a 980nm, muestras sin tratamientos térmicos.

Espectroscopia de emisión de la síntesis de NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ a diferentes tratamientos térmicos:

En esta parte realizamos la comparación entre los espectros de emisión obtenidos por upconversion en las muestras M2 y M7 que son las muestras con tratamiento térmico de la primera síntesis obtenida, en los siguientes datos se tomó registro entre el rango de 450 nm a 800 nm.

En la **figura 3.12** la muestra M3 (NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺(2/20)%, T.T 500°C, 5hrs.) tiene una notable emisión, en las longitudes de onda de 541nm y 643nm, que le da una luminiscencia verde-rojo, notando que posee una emisión más fuerte en el verde visible, lo cual se le asigna una transición de $^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ en la longitud de onda de 541 nm, posteriormente en el rojo visible con longitudes de onda en 644 nm y 751 nm con las transiciones $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ y $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_7$ respectivamente, además se observa un ligero pico en el azul en la longitud de onda de 485 nm, lo que se le asigna una transición del $^5F_{3,2} \rightarrow ^5I_8$, al compararlo con el tratamiento térmico de 500 °C con un tiempo de calentamiento térmico de 2 horas (M2) se observan

todas las bandas de la muestra M3, en excepción que esta no muestra una longitud de onda de emisión en el 485 nm, estos resultados están relacionados directamente con la concentración de ciertos defectos en la estructura cristalina, vale decir iones ópticamente activos dentro del host, los cuales favorecerían la transferencia de la energía de excitación a través del ion Yb^{3+} hacia el ion del Ho^{3+} , este fenómeno de upconversion se produce por el mecanismo de transferencia de energía (ETU), para de esta manera poblar el nivel luminiscente, produciéndose en esta la primera etapa de la relajación cruzada (CR).

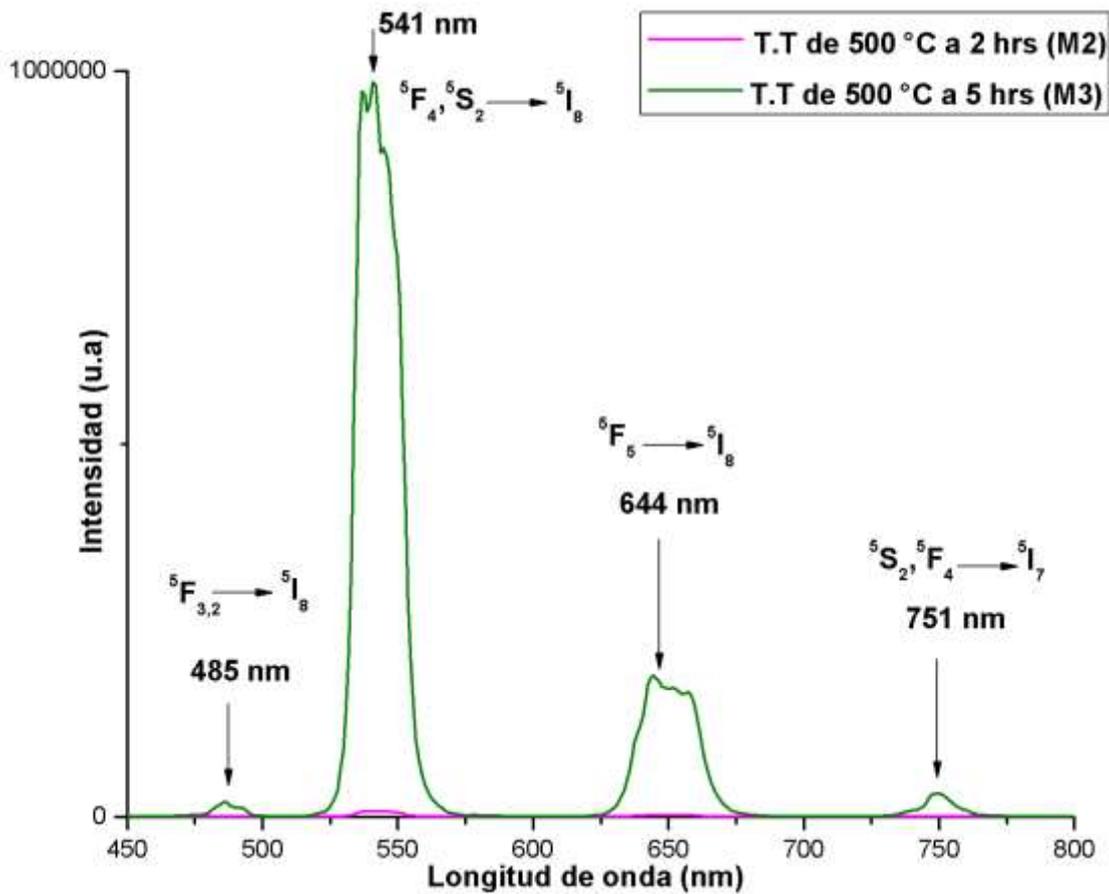


Figura 3. 12: Espectros de emisión producidos por upconversion (excitados con diodo laser de 980nm con potencia de 0.3 watts) de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$, de las muestras M2 y M3.

Luego realizamos la comparación entre los espectros de emisión obtenidos por upconversion en las muestras con tratamientos térmicos de 550 °C y 700 °C con un tiempo de 4 horas, estas correspondientes a las asignaciones (M7 y M9) respectivamente, obteniendo en la muestra M7 las bandas de emisión en el 541 nm (verde visible), 644 nm y 751 nm (rojo visible), con sus transiciones asignadas ${}^5\text{F}_4, {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ y ${}^5\text{S}_2, {}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ respectivamente, estas también observadas en las muestra M9, mostradas en la **figura 3.13**.

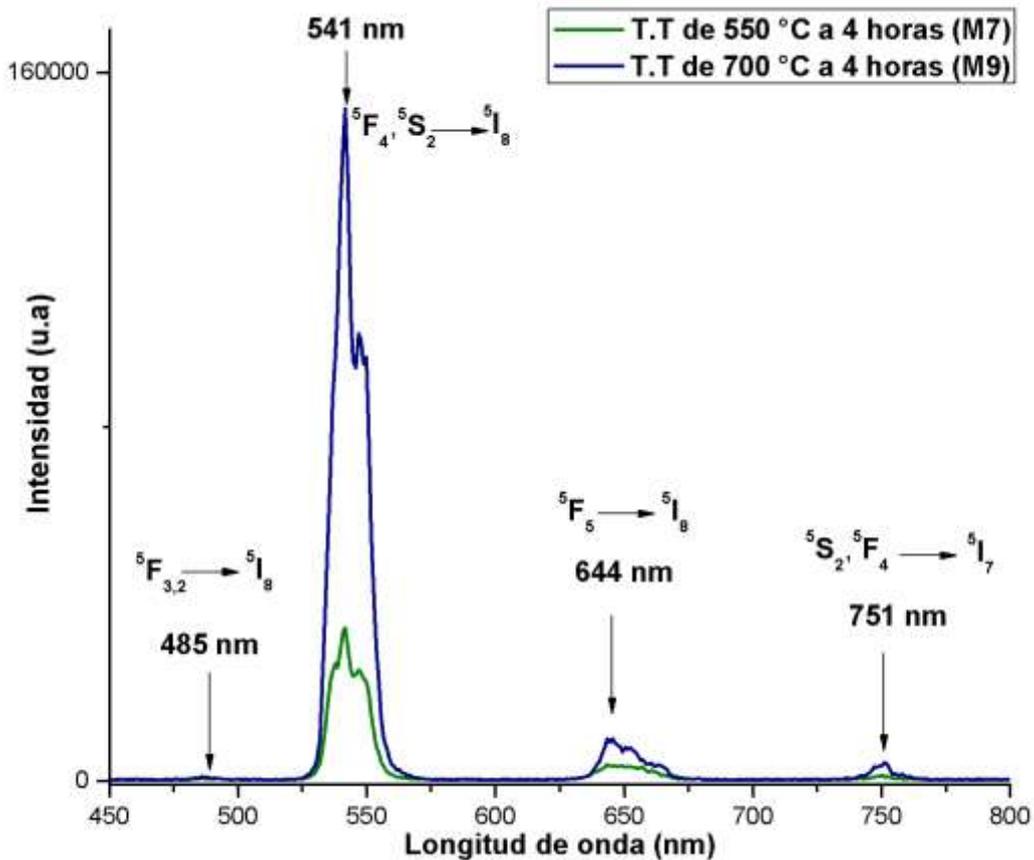


Figura 3. 13: Espectros de emisión producidos por upconversión (excitados con diodo laser de 980nm con potencia de 0.3 watts) de NaYF₄: Yb³⁺,Ho³⁺, M9 emite en 541 nm intenso con un T.Térmico a 700 °C con 4 horas, y el M7 con un T.Térmico a 550°C con 4 horas su intensidad es menor.

Finalmente analizando los espectros de emisión a diferentes tiempos, se observa la comparación de las muestras de tratamientos térmicos de 500 °C con 5 horas (M3) y 700 °C con 4 horas (M9), obteniendo bandas de emisión en la muestra M3 de 485 nm, 541 nm, 644 nm y 751 nm, con sus transiciones $^5F_{3,2} \rightarrow ^5I_8$, 5F_4 , $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$, $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ y 5S_2 , $^5F_4 \rightarrow ^5I_7$ respectivamente, al compararlas con la muestra M9, esta no posee la emisión en azul que se presenta ligeramente en la muestra M3 en la longitud de onda de 485 nm, estas al ser comparadas se observa mayor eficiencia luminiscente en la muestra M3, ver **figura 3.14**.

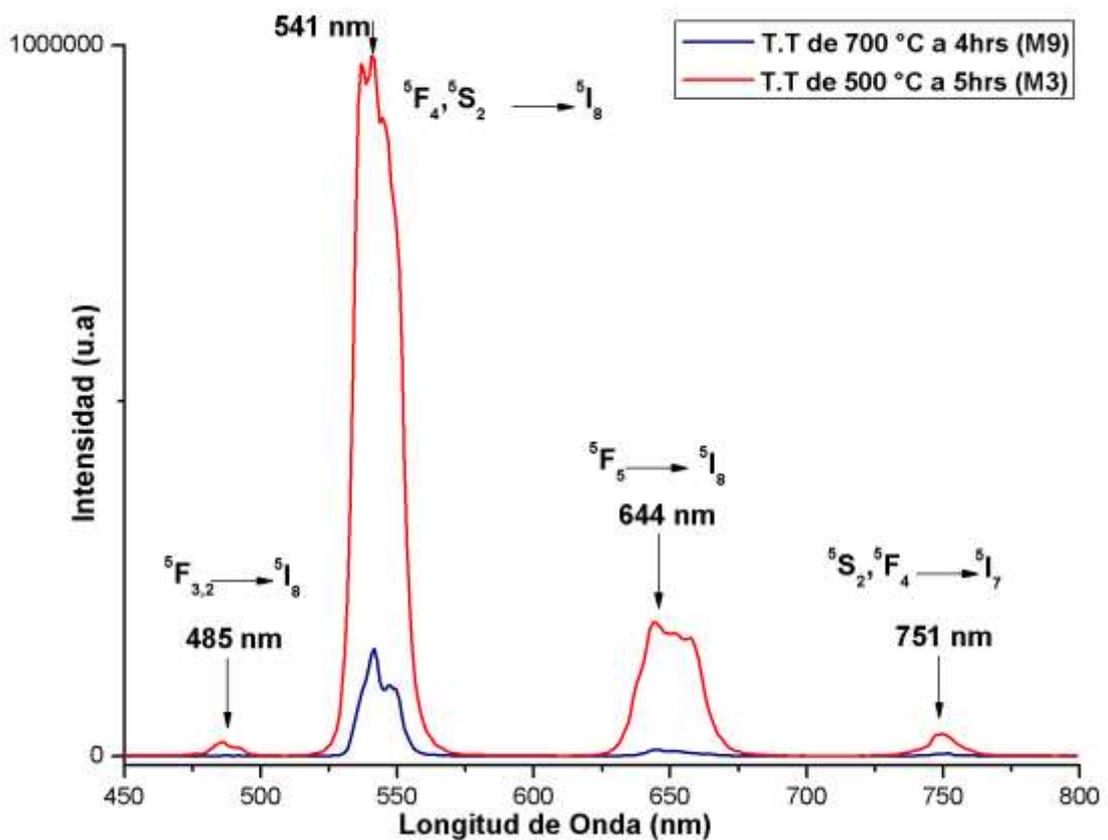


Figura 3. 14: Espectros de emisión producidos por upconversion (excitados con diodo laser de 980nm con potencia de 0.3 watts) de NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺, M9 emite en verde intenso con un T.Térmico a 700 °C con 4 horas, y el M3 con un T.Térmico a 500°C con 5 horas.

Para explicar mejor como se produce el fenómeno de upconversion produciendo emisión en una región visible, se observa el diagrama de niveles de energía (**Figura 3.15**) que están en relación a los iones trivalentes del Yb³⁺ y el Ho³⁺, aquí se observa que al ser estas excitadas por un láser de 980 nm, la banda para el Yb³⁺ con las transiciones $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ formando transiciones electrónicas que corresponden a $^5F_{3,2} \rightarrow ^5I_8$, $^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_8$, $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ y $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_7$ produciendo bandas de emisión en 485 nm, 541 nm, 644 nm y 751 nm, respectivamente. Las muestras tomadas por la técnica de espectroscopia de emisión muestran la correspondencia que se presentan con respecto a las transiciones electrónicas en el visible observadas en las comparaciones anteriores.

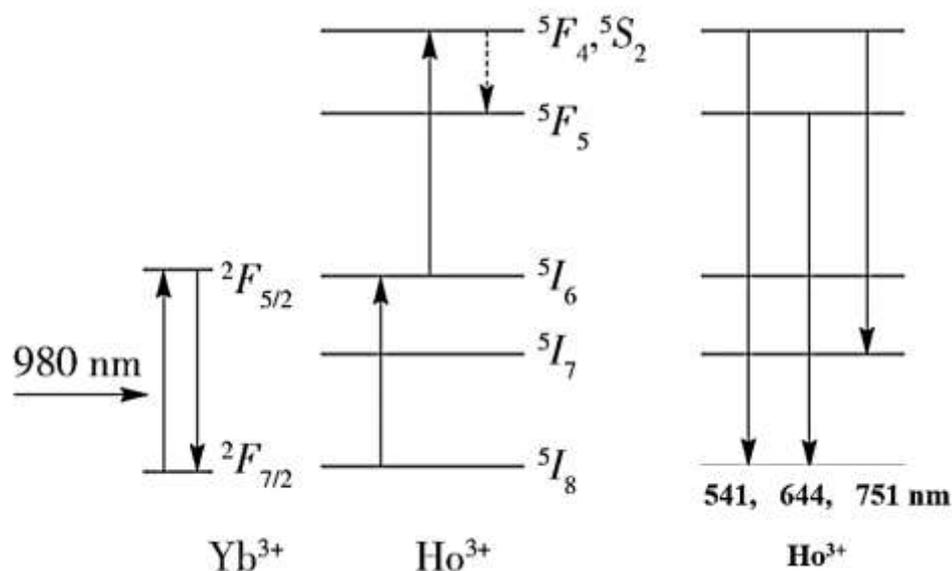


Figura 3. 15: Diagrama de nivel de energía del Yb³⁺ y el Ho³⁺ y el mecanismo de transferencia de energía. [2]

3.2.2 Espectros de Absorción

Determinamos los espectros de Absorción a partir de las mediciones por reflectancia difusa, para ello es necesario introducir el material en forma de pastilla, en una esfera integradora con el fin de concentrar la luz reflejada de la muestra en todas direcciones incluyendo la dirección del detector, de esta forma se registró la reflectancia de la síntesis del NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺, y sus diferentes tratamientos térmicos obtenidos.



Figura 3. 16: La imagen de la izquierda es el espectrofotómetro (UV-Vis) y (NIR) marca Cary 5000, el de la derecha es la porta muestra donde se colocan las muestras empastilladas.

El proceso consiste en observar en el rango visible, primero analizamos el espectro de reflectancia, para luego convertirlo en espectro de absorción con un barrido de 350 nm a 700 nm, el nombre del equipo es un espectrofotómetro modelo Cary 5000, y el nombre del software es ScanCary5000, el equipo dispone como fuente de luz dos lámparas (una halógena y de deuterio), para observar en la región visible (VIS) y también en la región infrarroja (IR), en el espectro de absorción en luz visible se obtuvieron los siguientes datos:

La **figura 3.17**, se tiene el espectro de absorción de NaYF₄ dopados con la concentración de 2% de Ho³⁺ y Yb³⁺ 20%, observamos la formación de siete bandas, provenientes de los estados excitados del ion Ho³⁺, dadas por las transiciones producidas desde el estado fundamental ⁵I₈ hacia los niveles superiores, las cuales corresponden a las transiciones ⁵I₈ → ³H₆, ⁵I₈ → ⁵G₅, ⁵I₈ → ⁵F₁, ⁵I₈ → ⁵G₆, ⁵I₈ → ⁵F₃, ⁵I₈ → ³F₄ y ⁵I₈ → ⁵F₅ correspondientes a las longitudes de onda de absorción en 361 nm, 416 nm, 449 nm, 462 nm, 484 nm, 536 nm y 642 nm, respectivamente, notando que se observan tres bandas de absorción claras correspondientes a 449 nm, 536 nm y 642 nm, estas a diferentes tratamientos térmicos.

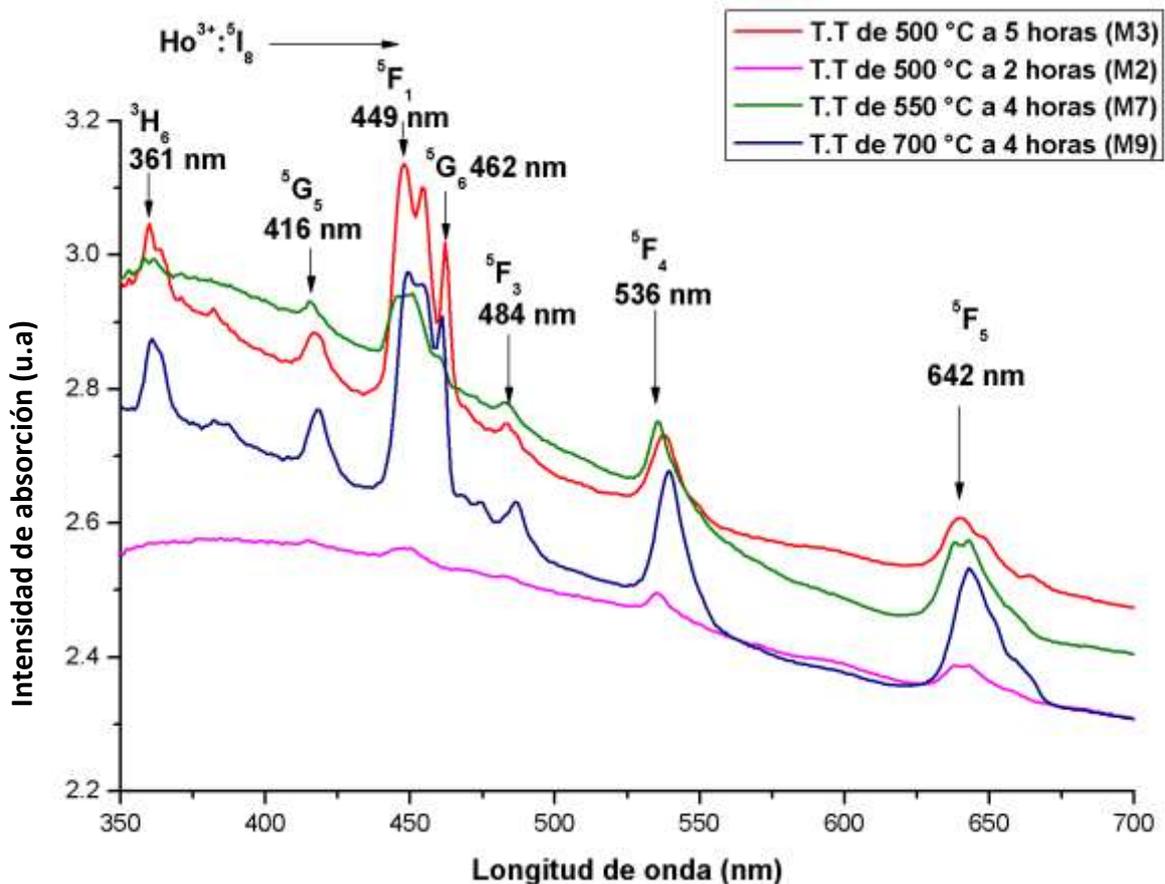


Figura 3. 17: Espectro de absorción de la síntesis NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺, entre el rango de 350nm a 750nm, de las muestras con tratamiento térmico M2, M3, M7, M9.

La **figura 3.18**, se tiene el espectro de absorción de NaYF_4 dopados con concentración de 2% de Ho^{3+} y Yb^{3+} 20%, y se realiza la comparación de los tratamientos térmicos que tuvieron mayor realce respecto a la figura anterior, comparando estas tres muestras (M3, M7 y M9) se observan que las tres cuentan con las mismas bandas de absorción, los datos analizados van en un rango de 350 nm a 700 nm, obteniendo las transiciones $^5\text{I}_8 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_5$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_1$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_3$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^3\text{F}_4$ y $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ correspondientes a las longitudes de onda de absorción en 361 nm, 416 nm, 449 nm, 462 nm, 484 nm, 536 nm y 642 nm, respectivamente, que son provenientes de los estados excitados del Ho^{3+} producidas estas desde su estado fundamental $^5\text{I}_8$, no mostrando diferencia de bandas por la razón que proceden de una misma concentración química molar (2/20), de estos tratamientos térmicos podemos observar que en el espectro de absorción que tiene más pronunciamientos claros es la muestra que tiene un tratamiento térmico de 700 °C a 4 horas (M9).

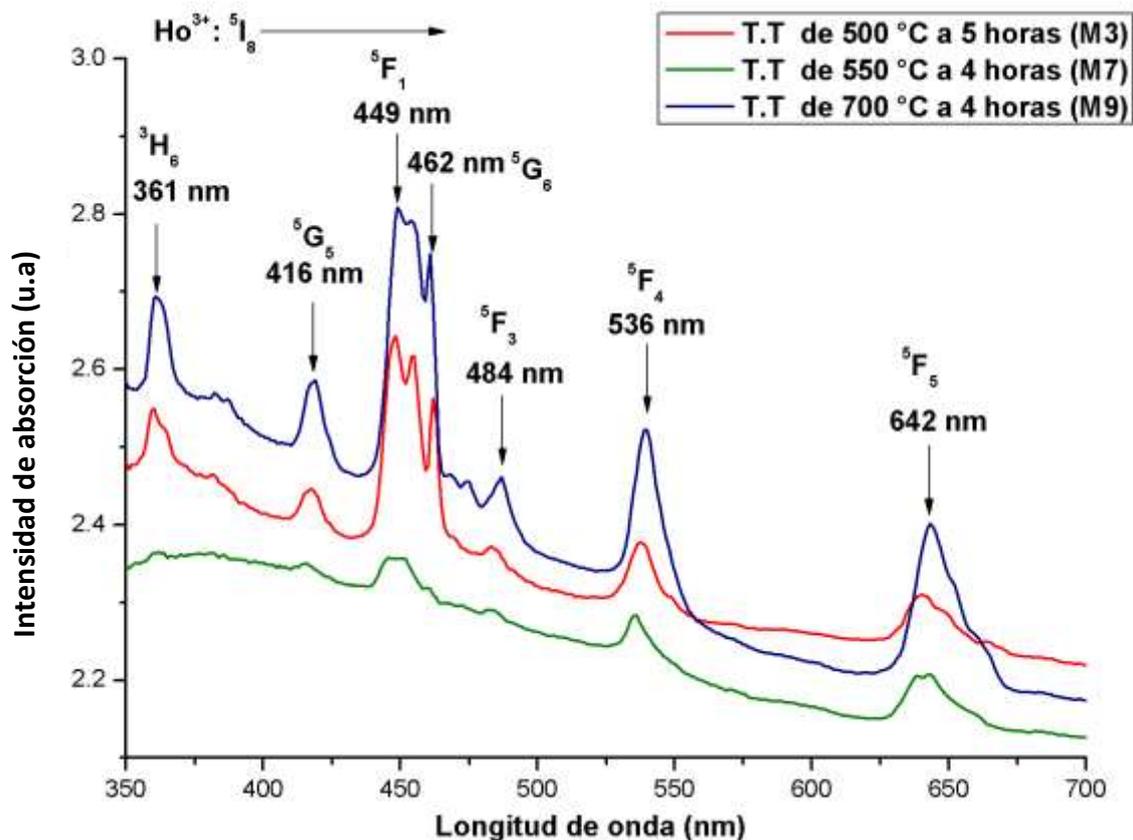


Figura 3. 18: Espectro de absorción en luz visible de la síntesis de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$, de las muestras M3, M7, M9 realizadas entre el rango de 350 nm a 700 nm.

En la **figura 3.19** muestra la comparación entre la muestra M4 que no posee ningún tratamiento térmico, con respecto a la muestra M9 que posee un tratamiento térmico de 700

°C a 4 horas, observándose que el espectro de absorción de la muestra sin tratamiento térmico M4, presentan solo tres bandas definidas provenientes de los estados excitados del Ho^{3+} producidas desde su estado fundamental $^5\text{I}_8$, registrando las transiciones $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_1$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^3\text{F}_4$ y $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$ correspondientes a las longitudes de onda de absorción en 449 nm, 484 nm, 536 nm y 642nm, respectivamente.

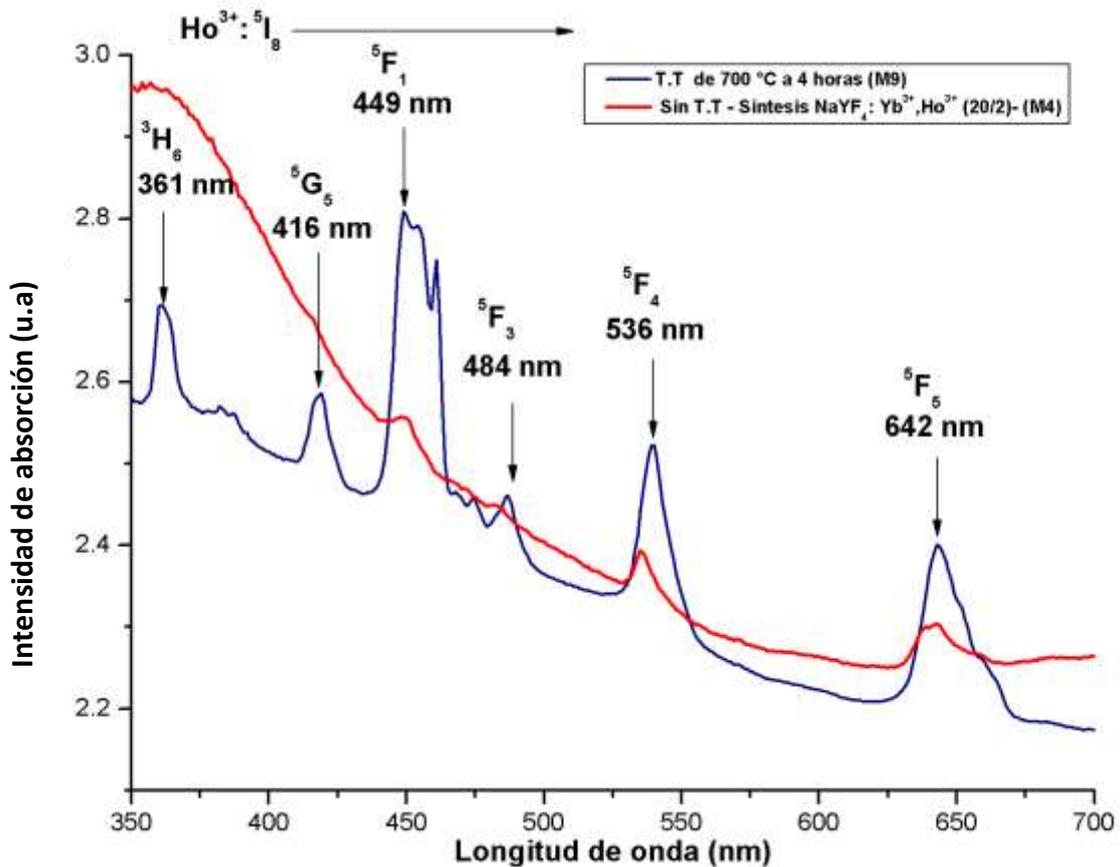


Figura 3. 19: Espectro de absorción en luz visible de la síntesis de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$, de las muestras con y sin tratamiento térmico (M4 y M9), realizadas entre el rango de 350 nm a 700 nm.

Finalmente analizamos las muestras en luz infrarroja IR, primero analizamos el espectro de reflectancia para convertirlo en espectro de absorción con un barrido de 900nm a 1100nm, donde se obtuvieron los siguientes datos:

En la **figura 3.20**, se tiene el espectro de absorción de NaYF_4 dopados con concentración de 2% de Ho^{3+} y Yb^{3+} 20%, observamos la banda proveniente de los estados excitados del ion Yb^{3+} , dadas por las transiciones producidas desde el estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ hacia los niveles superiores, las cuales corresponden a las transiciones $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^5\text{F}_{5/2}$, con longitudes de onda centradas en 968 nm, notamos que el pico en 968 nm representa una absorción notable

en la región IR, correspondiente al Yb^{3+} , en la **figura 3.20** se muestra los respectivos tratamientos térmicos analizados.

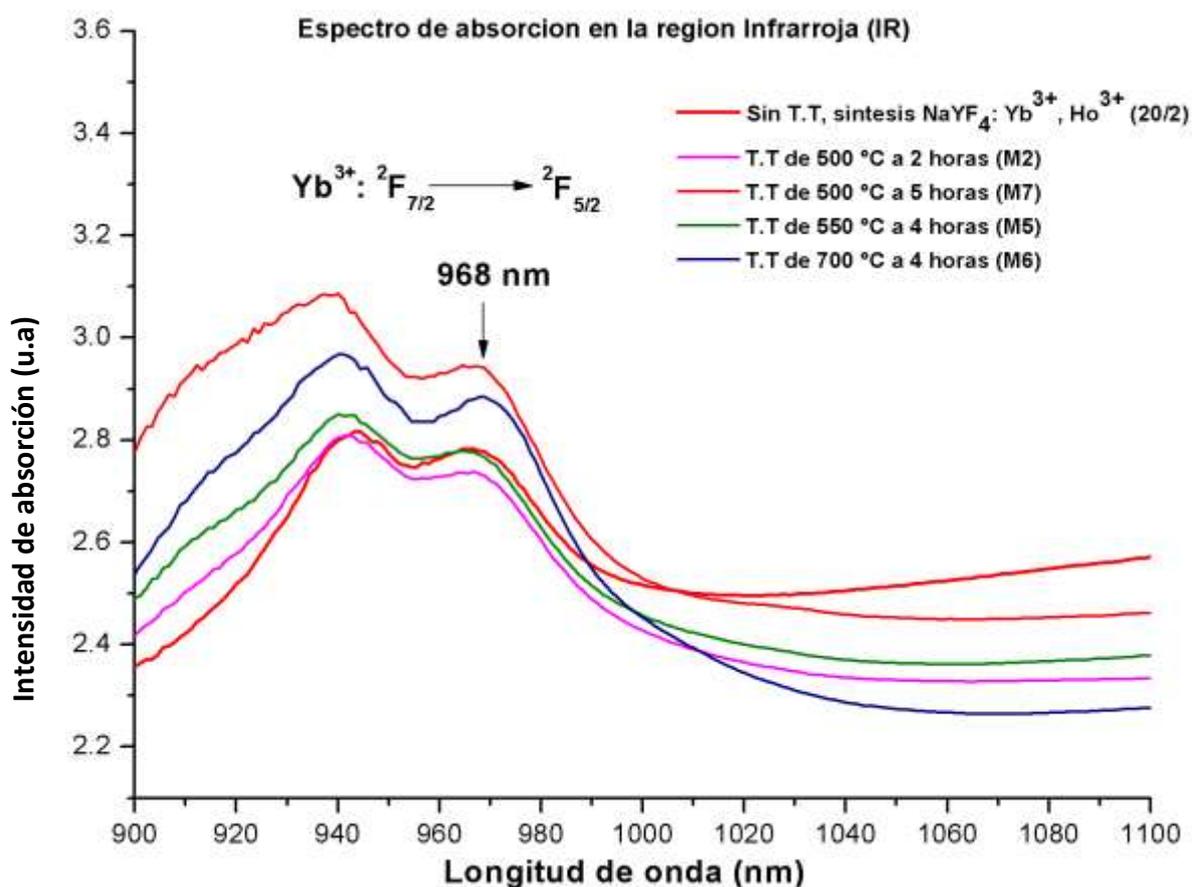


Figura 3. 20: Espectro de absorción en la región infrarroja (IR), de la síntesis de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$, de las muestras M2, M5, M6 y M7 en un rango de 900 nm a 1100 nm.

3.2.3 Espectros por Fluorescencia

Espectros de Excitación y Emisión:

Se utilizó un espectrofotómetro modelo Cary Eclipse, equipo que pertenece al departamento de Física del estado Sólido de la Universidad Nacional Autónoma de México, donde se usó los datos de absorción de cada muestra en luz ultravioleta para observar en espectro de excitación y obtener en luz visible.

Con estos datos de espectros de emisión, complementaria a la espectroscopia de absorción. Los espectros por fluorescencia relacionan la medida de la intensidad de la luz emitida por una muestra en función de la longitud de onda (λ) cuando esta se excita a una longitud de onda determinada.

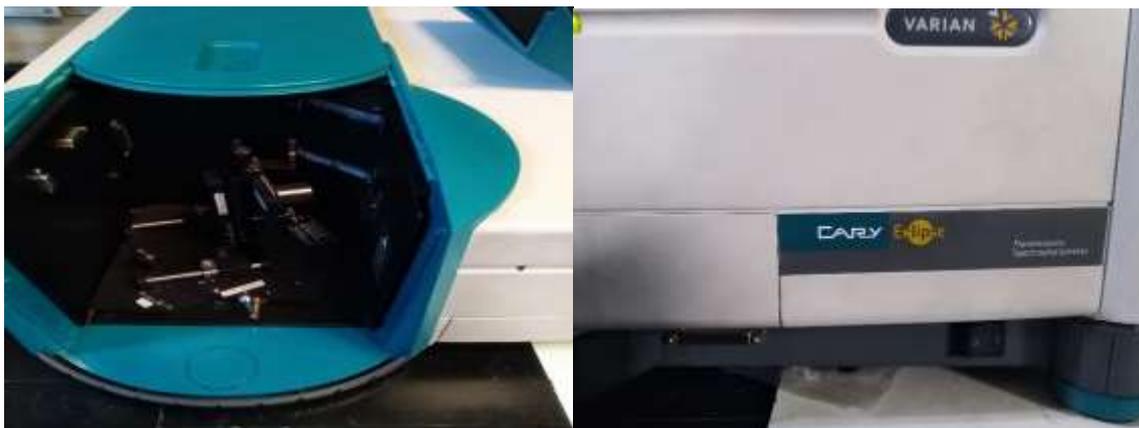


Figura 3. 21: Espectrofotómetro modelo Cary Eclipse.

Presentamos los diferentes resultados de los espectros de emisión y excitación por fotoluminiscencia, para ello se excitaron las muestras de obtenidas a diferentes tratamientos térmicos, con luz de energía en relación a las longitudes de onda tomadas de los picos máximos de los espectros de absorción previamente obtenidos. Dentro de las diferentes mediciones realizadas, se tuvo en cuenta la disposición de la porta-muestras para obtener una buena focalización del haz al incidir sobre el material y fijar las pastillas dentro del equipo, ya que el registro de emisión depende también del factor posición y del SLIT asignado, las muestras fueron analizadas empastilladas.



Figura 3. 22: Portamuestras del espectrofotómetro modelo Cary Eclipse.

Se midió la emisión de la muestra a temperatura ambiente, excitándola en niveles electrónicos de energía (UV-VIS) correspondiente a las transiciones electrónicas observadas en el espectro de absorción en torno en excitación de 396 nm y 541 nm en emisión, mostrando los niveles electrónicos relevantes del ion Ho^{3+} .

El espectro de emisión obtenido está en el rango 450 nm al 580 nm, se registró de la síntesis del $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ con las concentraciones molares de 2% de Ho^{3+} y el 20% de Yb^{3+} , con una longitud de onda de excitación de λ_{ex} : 396 nm, observándose dos longitudes de onda de emisión en el 485 nm y 541 nm, con sus transiciones ${}^5\text{G}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ y ${}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ respectivamente, todas estas bandas centradas en los tratamientos térmicos de las muestras M3, M7 y M9, que se observa en la **figura 3.23**.

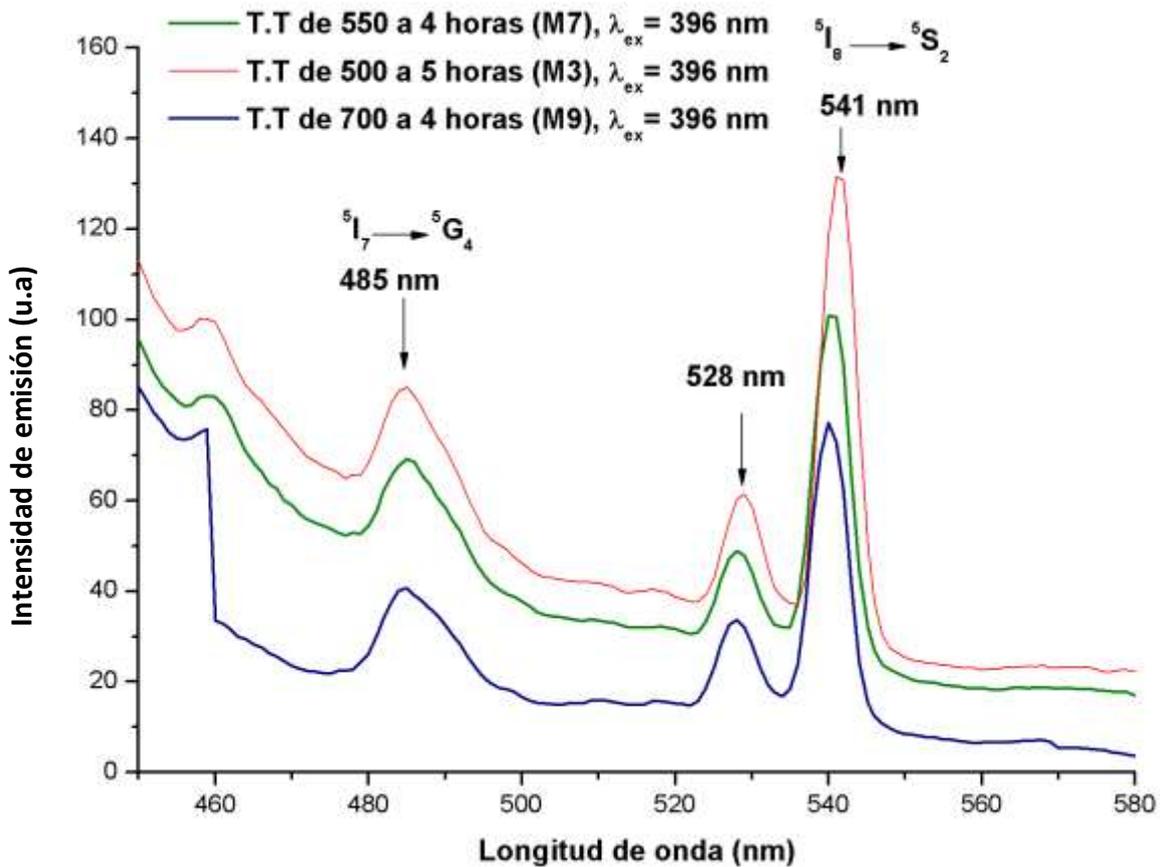


Figura 3. 23: Espectro de emisión producido por fotoluminiscencia de la síntesis de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$, excitada a $\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$, respecto a tres muestras (M3, M7, M9) de tratamientos térmicos.

Los espectros de excitación se encuentran entre el rango de 330 nm a 400 nm, estas son excitadas con una longitud de onda de emisión de λ_{EM} : 541 nm, obteniendo espectros de excitación en las bandas de 342 nm y 396 nm, cabe indicar que todas las muestras analizadas en la **figura 3.24** son tratamientos térmicos que contienen la misma concentración molar de 2% de Ho^{3+} y 20% de Yb^{3+} , los espectros tanto de excitación como de emisión presentan las mismas bandas por poseer la misma concentración molar.

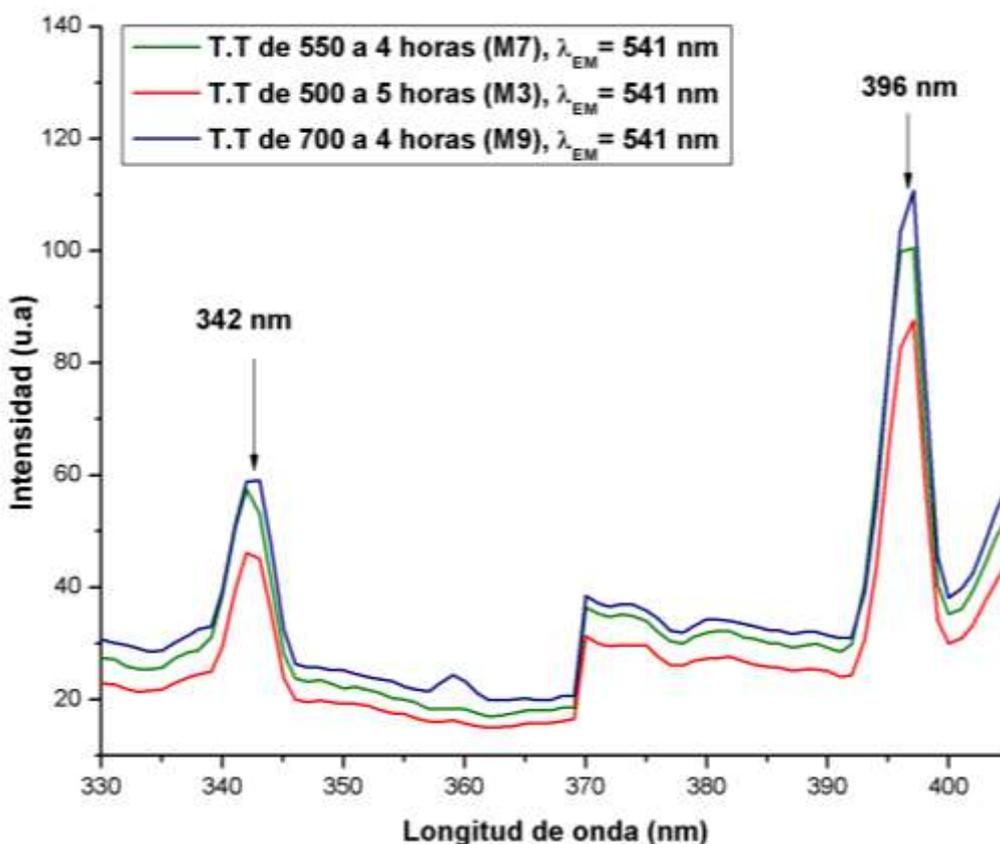


Figura 3. 24: Espectro de excitación producido por fotoluminiscencia de la síntesis de NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺, excitada a $\lambda_{EM} = 541$ nm, respecto a tres muestras (M3, M7, M9) de tratamientos térmicos.

3.2.4 Difracción de rayos X

Los equipos usados para realizar las mediciones de difracción de rayos X, fue un difractómetro marca **Buker**, modelo **D8 DISCOVER**, con una fuente de radiación de cobre Cu- (K α) de longitud de onda 0,154 nm, con goniómetro vertical de configuración θ -2 θ con una potencia de 1KW, equipo que pertenece a la Universidad Autónoma de México y un difractómetro de rayos X, modelo **Aeris Research**, de la marca **Malvern Panalytical** de propiedad de la Universidad Nacional de Ingeniería (Laboratorio de Física de la Materia Condensada – Facultad de Ciencias), esta técnica permitió observar la estructura de la muestra estudiada.



Figura 3. 25: (1) Difractometro de rayos X, Buker modelo D8 DISCOVER, (2) DRX, modelo Aeris Research, de la marca MALVERN PANALYTICAL.

Para ser analizadas las muestras tienen que estar en polvo, estas serán molidas por un mortero de ágata, para ser esparcida en la portamuestra del DRX, luego la portamuestra será colocada al DRX, y finalmente esta será controlada por la computadora instalada al DRX, donde se obtendrán los difractogramas respectivos de las muestras tratadas.

Los resultados obtenidos, se compararon con los patrones de difracción de la **figura 3.26**, nombrados como JCPDS:77-2042 relacionado con la matriz con estructura cristalina cubica del NaYF_4 en fase α , y JCPDS: 28-119 con estructura cristalina hexagonal del NaYF_4 en fase β .

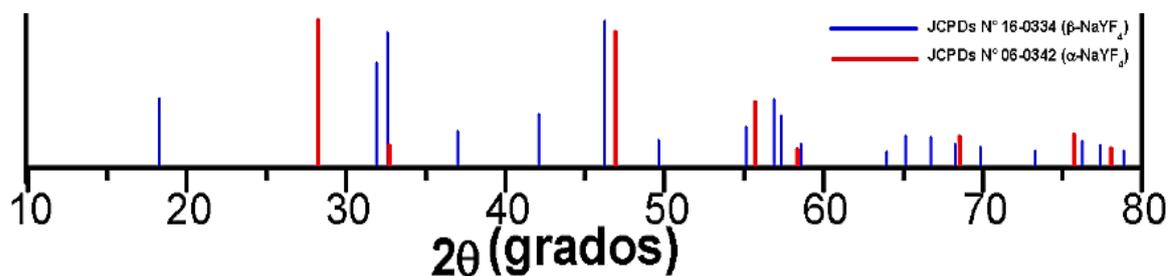


Figura 3. 26: Patrones de difracción de rayos X de las matrices del ($\text{NaYF}_4 - \alpha$) y ($\text{NaYF}_4 - \beta$).

Muestras analizadas por DRX:

Los datos obtenidos de DRX en la **figura 3.27** muestra la comparación de la síntesis del NaYF_4 : Yb^{3+} , Ho^{3+} con las concentraciones molares de 2% de Ho^{3+} y 20% de Yb^{3+} , en la **figura 3.27 (1)** se muestra sin tratamiento térmico (M1), en la **figura 3.27 (2)** muestra un tratamiento térmico de 500 °C a 5 horas (M3), en la **figura 3.27 (3)** muestra un tratamiento térmico de 600 °C a 5 horas (M5), en la **figura 3.27 (4)** muestra un tratamiento térmico de 700 °C a 5 horas (M6), en la **figura 3.27 (5)** muestra un tratamiento térmico de 550 °C a 4 horas (M7), en la **figura 3.27 (6)** muestra un tratamiento térmico de 600 °C a 4 horas (M8), en la **figura 3.27 (7)** muestra un tratamiento térmico de 700 °C a 4 horas (M9), obteniendo la fase α - NaYF_4 pura en las **figuras 3.27 (1), (2), (4), (5)** y las fases α - NaYF_4 / β - NaYF_4 en las **figuras 3.27 (3), (6), (7)** notando que en la muestra con un tratamiento térmico de 600 °C por 5 horas presenta mayor relación entre las fases α - NaYF_4 / β - NaYF_4 .

En la muestra M1 mostrada en la **figura 3.27 (1)**, presenta espectros de difracción de DRX en $2\theta = 28.18^\circ, 32.54^\circ, 46.53^\circ, 55.11^\circ, 57.97^\circ, 68.04^\circ, 74.97^\circ, 77.37^\circ$ correspondientes a una fase α - NaYF_4 , esta relación también se observa en las muestras con tratamientos térmicos en las **figuras 3.27 (1), (2), (4), (5)**.

En las **figuras 3.27 (3), (6), (7)** se observa que presentan también espectros de difracción de DRX en $2\theta = 17.25^\circ, 30.81^\circ, 33.14^\circ, 39.39^\circ, 40.93^\circ, 43.42^\circ, 46.62^\circ, 53.55^\circ, 55.63^\circ, 56.47^\circ, 58.12^\circ$, correspondientes a la estructura hexagonal del NaYF_4 en fase β .

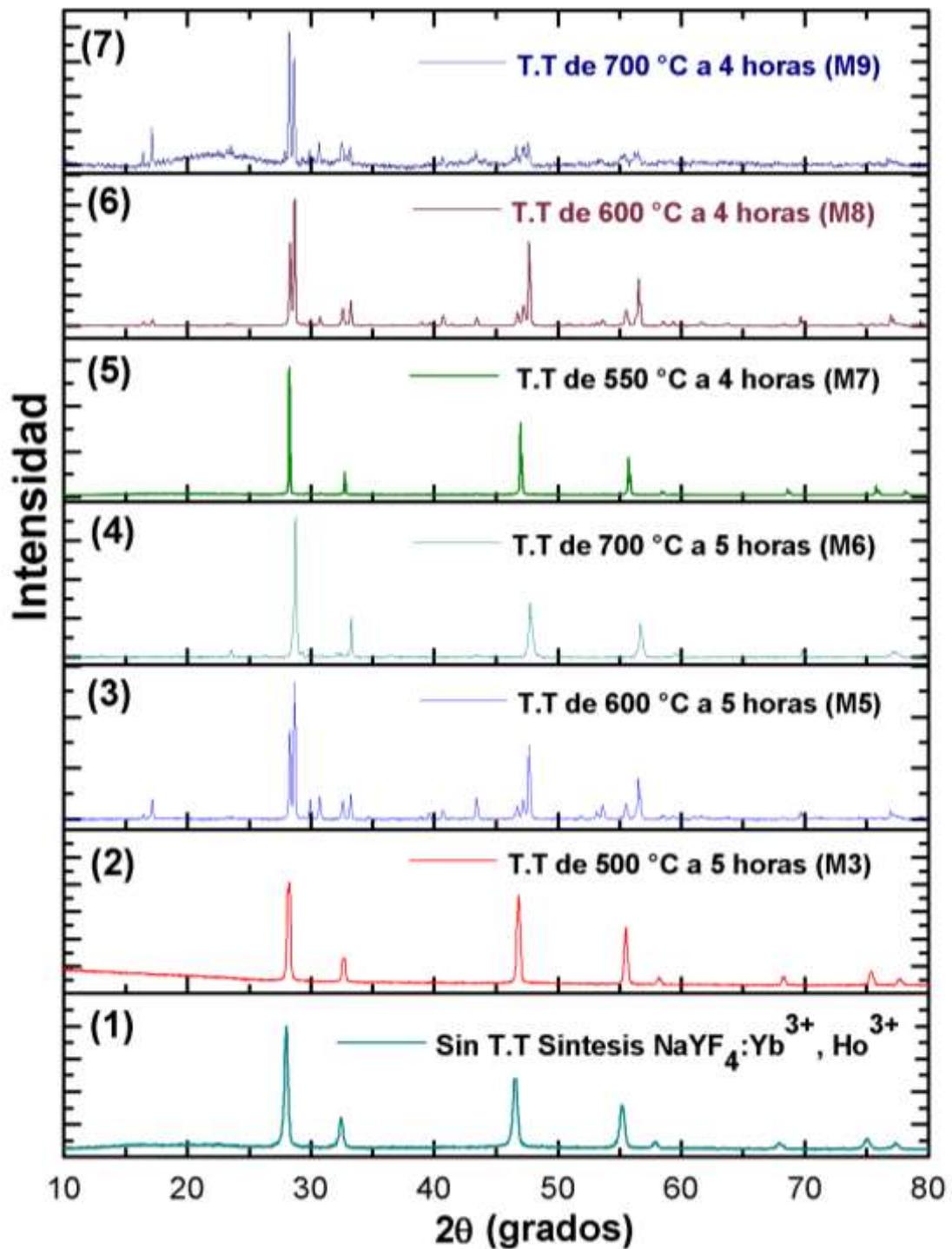


Figura 3. 27: Espectros de difracción de rayos X de la síntesis de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ comparación en (1) sin tratamiento térmico, (2), (3), (4) con tratamiento térmico de 5h con 500, 600, 700 °C respectivamente y (4), (5), (6) a 4 h con una temperatura de 550, 600, 700 °C respectivamente.

El tratamiento termico que presento mayor relacion en la fase α -NaYF₄ pura fue el que se llevó a una temperatura de tratamiento térmico de 500 °C por 5 horas, referente a la síntesis con las concentraciones molares de 2% de Ho³⁺ y 20% de Yb³⁺ **figura 3.28**.

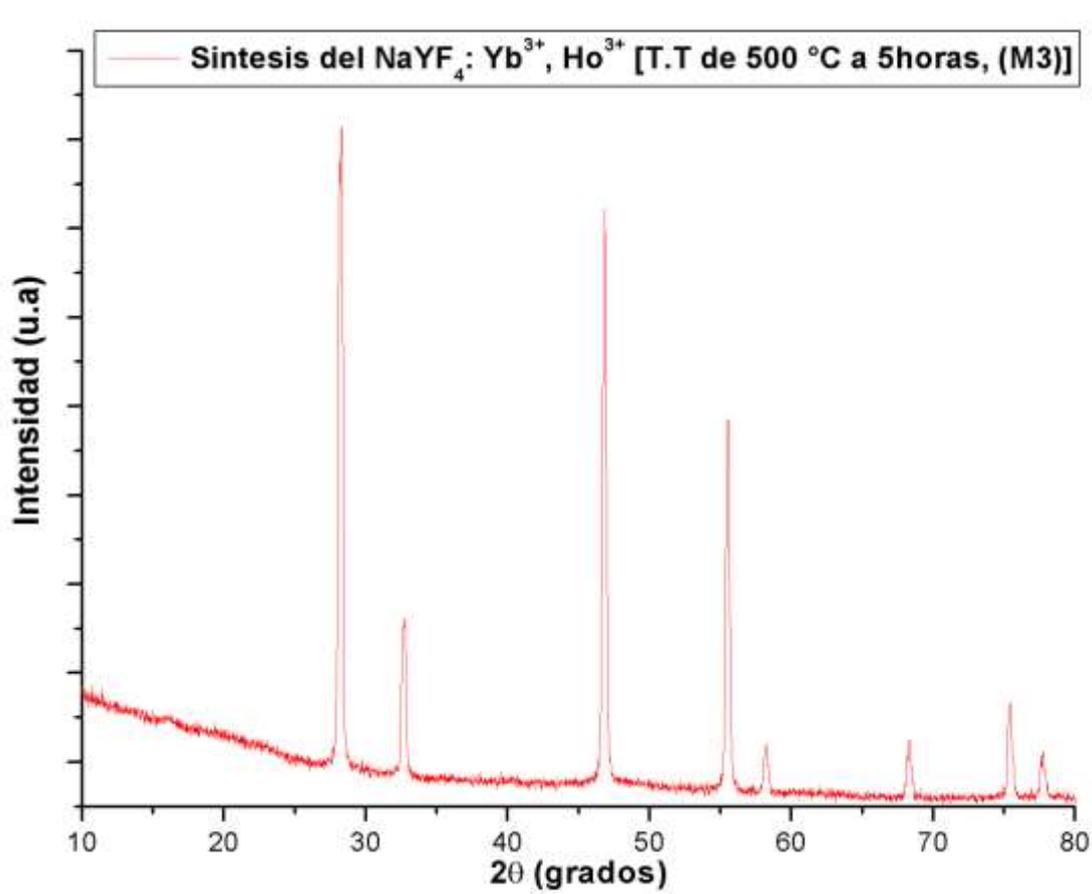


Figura 3. 28: Espectro de difracción de rayos X de la síntesis del NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺, con un tratamiento térmico de 500 °C con un tiempo de 5 horas, muestra analizada en polvo.

En **figura 3.29** la muestra esta sometida a un tratamiento termico de 600 °C por 5 horas obteniendo los siguientes planos cristalinos observados, donde relacionamos los patrones de difracción, para la matriz β - NaYF₄ con estructura hexagonal nos muestra picos definidos a $2\theta = 17.25^\circ, 30.81^\circ, 33.14^\circ, 39.39^\circ, 40.93^\circ, 43.42^\circ, 46.62^\circ, 53.55^\circ, 55.63^\circ, 56.47^\circ, 58.12^\circ$ los cuales estan asociados a planos cristalinos (hkl): (100), (110), (101), (200), (111),(201), (210), (002), (300), (211), (102), ademas para la matriz α -NaYF₄ con estructura cubica los picos definidos se encuentran en $2\theta = 28.73^\circ, 34.54^\circ, 47.58^\circ, 59.51^\circ, 69.79^\circ$ estos estan asociados a los planos cristalinos (hkl): (111), (200), (220), (311), (400) respectivamente, en esta muestra se observa que cuenta con la presencia de las estructuras cubicas y hexagonales.

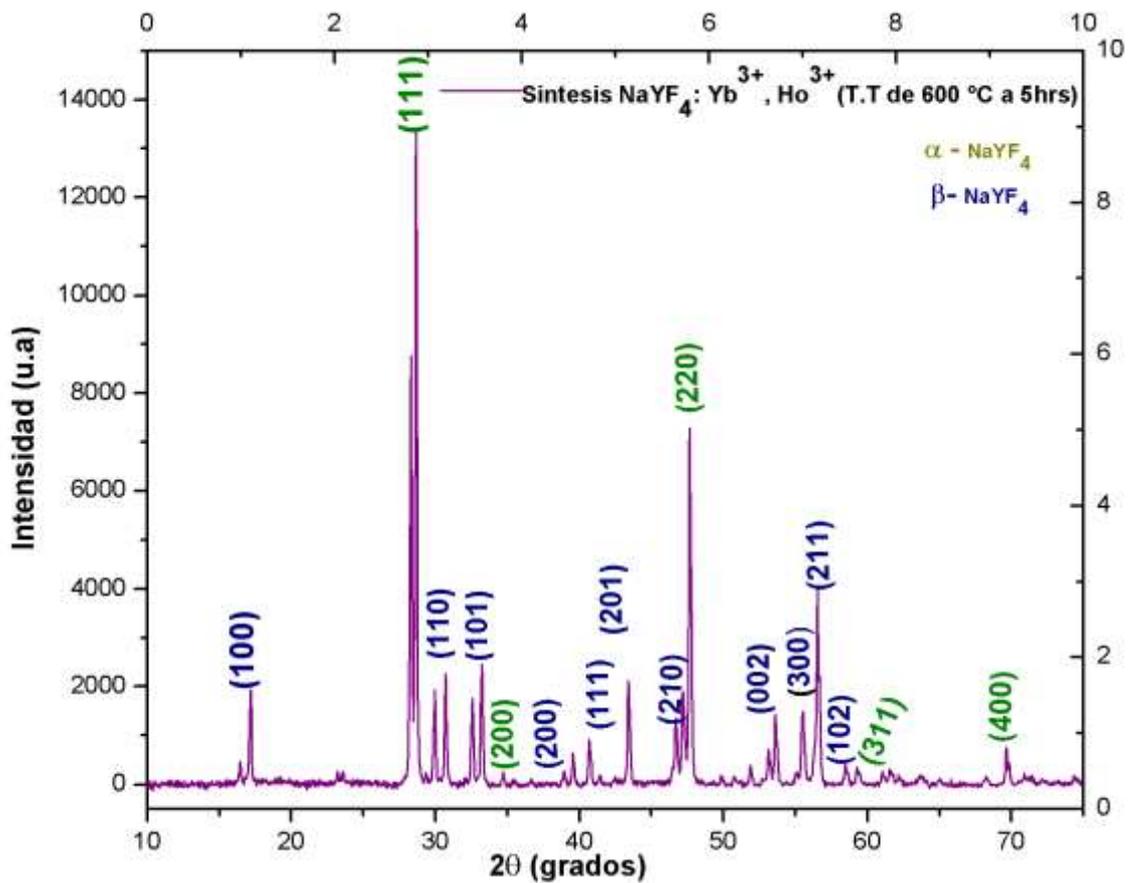


Figura 3. 29: Espectro de difracción de rayos X y sus respectivos planos cristalinos para sus patrones de difracción, muestra con tratamiento térmico de 600 °C a 5 horas.

Para determinar el tamaño promedio inicial de la muestra, se tomo los picos de difraccion mas definidos mostrados en la **figura 3.29** usando la ecuacion de Deybe Sherrer.

La ecuación 3.1 de Sherrer se le aplica los picos correspondientes con 2θ y B para la familia de planos del NaYF_4 , también se sustituyeron los valores en $\lambda = 0.15406$, y en $K = 0.89$.

$$t = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad 3.1$$

En la **tabla 3.7** se presenta un tamaño estimado de las partículas que nos brindan un promedio de 54 nm, estos datos son tomados de los picos mas anchos y definidos de la **figura 3.29** , ya que es condicion de la formula de Deybe Scherrer.

Tabla 3. 7: Tamaño medio de las partículas del espectro de DRX del NaYF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ sintetizadas por el método solvotermal.

Planos del NaYF ₄	Posicion de picos 2θ (°)	B (°)	t(nm)
(100)	28.73	0.12615	64.02
(101)	33.14	0.13261	61.81
(201)	43.42	0.16566	51.04
(211)	56.47	0.23392	38.12
Promedio			53.75

3.2.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En esta técnica se analizaron las muestras en el laboratorio de microscopia electrónica, y se utilizó un equipo Field Emission Scanning Electron Microscope de marca JSM-7800F, de propiedad de la Universidad Nacional Autónoma de México, donde se observó la morfología de las partículas y se analizaron mediante el análisis de imágenes con el software ImageJ el tamaño promedio de las partículas.



Figura 3. 30: Equipos Field Emission Scanning Electron Microscope de marca JSM-7800F.

Se obtuvieron los siguientes datos:

En la imagen SEM, mostrada en la **figura 3.31** la síntesis del $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ se encuentra con tratamiento térmico de $500\text{ }^\circ\text{C}$ con 5 horas, teniendo un tamaño promedio de 142 nm , y se observa que las partículas cuentan con una forma esférica-cubica no bien definida, teniendo una forma amorfa.

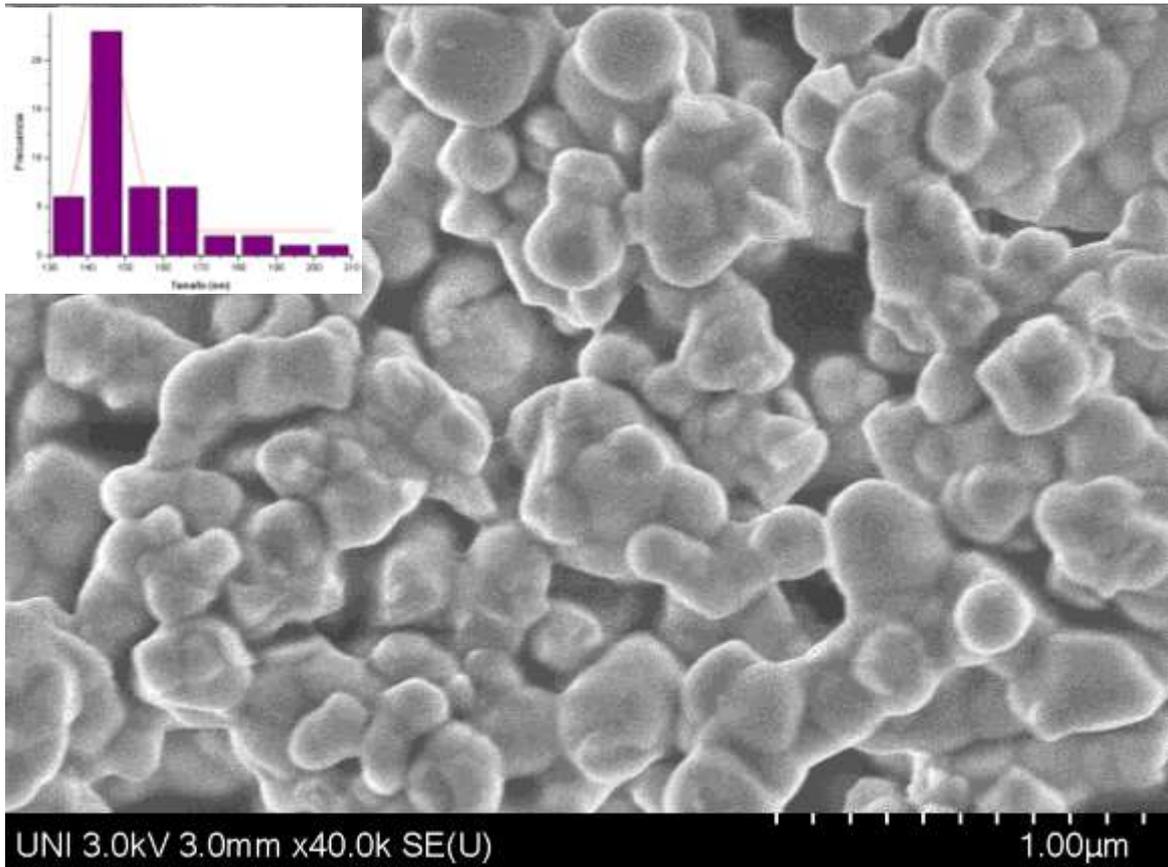


Figura 3. 31: Imagen SEM de la síntesis $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ con un tratamiento térmico de $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas, con una distribución de tamaño de partículas medio.

En la imagen SEM de la **Figura 3.32** la síntesis del $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ está sometida a un tratamiento térmico de $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas, presentando una formación de pequeños palitos con formación media amorfa, teniendo un tamaño promedio de 107 nm , tomadas por el programa “ImageJ”

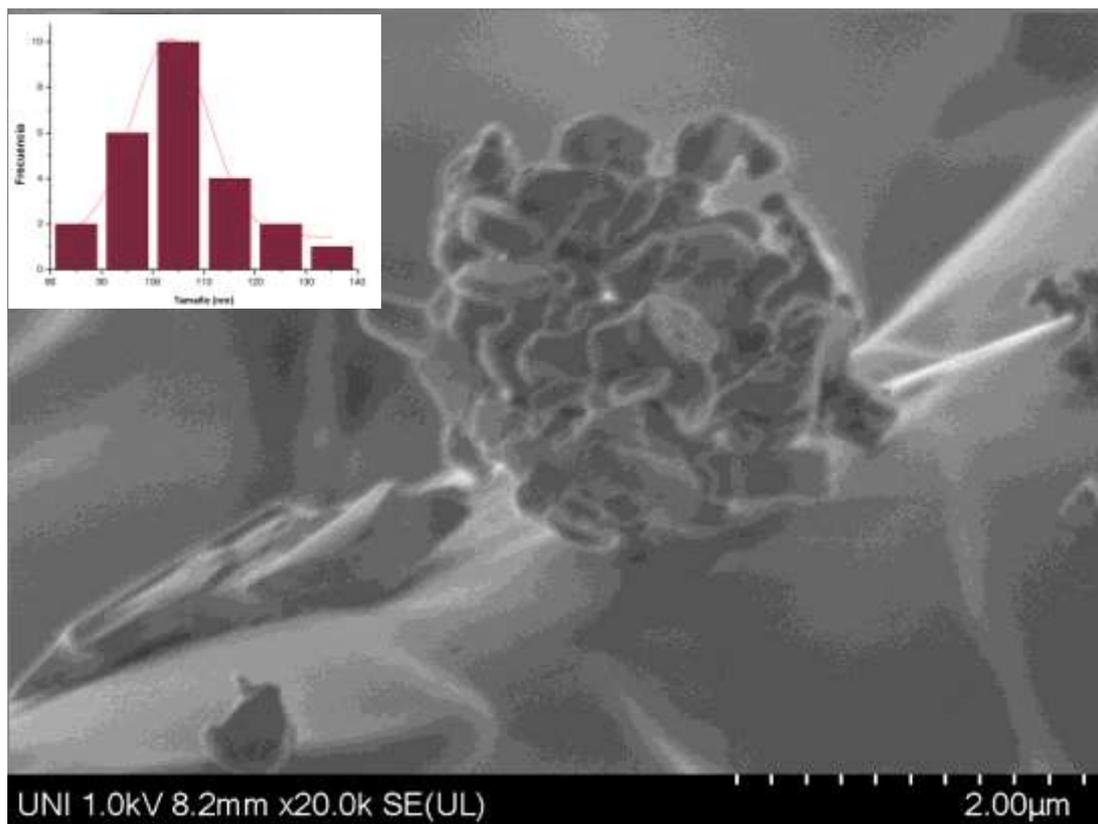


Figura 3. 32: Imagen SEM de la muestra en polvo de la síntesis del $\text{NaYF}_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ con un tratamiento térmico de 600°C a 5 horas “M5”.

CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar usando el método solvotermal el $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ con las concentraciones molares Y (78%), Yb (20%) y Ho (2%), incorporándose en la matriz NaYF_4 los iones lantánidos, registrando mayor emisión en el verde y el rojo, lográndose producir el fenómeno de upconversion (UC), excitándolas con un diodo laser de 980 nm.
- La mejor luminiscencia se obtuvo en el tratamiento térmico en 500 °C por 5 horas, en los espectros de emisión por upconversion se registró hasta 4 bandas de emisión que se registró en 485 nm, 541 nm, 644 nm y 751 nm, con las transiciones en $^5\text{F}_{3,2} \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_4$, $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_7$ respectivamente, siendo las más intensas en 541 nm y 644 nm.
- En los espectros de absorción de las muestras con tratamiento térmico, registraron siete bandas provenientes de los estados excitados del Ho^{3+} desde su estado fundamental $^5\text{I}_8$ en el rango de 350 nm al 700 nm, también se registró en luz infrarroja en el rango de 900 nm a 1100 nm, observándose los estados excitados del Yb^{3+} en longitud de onda de 968 nm correspondiente a sus transiciones en $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$.
- Los resultados de los espectros de fluorescencia indican mayor relación en el verde visible del ion Ho^{3+} notándose una banda de emisión en 541 nm, mostrándose en todas las muestras de tratamiento térmico ya que estas son de la misma síntesis con las concentraciones molares (2/20).
- En los espectros de difracción de rayos X (DRX), se observó que la estructura cristalina con respecto a la variación de los tratamientos térmicos ira cambiando de fase, mostrando que en la síntesis se encuentra en fase α , sin embargo, los tratamientos térmicos a 700 y 600 °C a 4 horas y 600 °C a 5 horas muestran la presencia de la fase β , esto nos indica una buena correspondencia en la estructura del NaYF_4 con respecto a la variación de los tratamientos térmicos, además los picos pertenecientes a la estructura NaYF_4 .
- En las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) se muestran que las partículas sub-micrométricas y presentan un valor medio de las partículas de entre 142 nm para 500 °C por 5 horas y 107 nm en 600 °C por 5 horas correspondientes a los tratamientos térmicos, indicando que al aumentar la temperatura las partículas crecen.

Bibliografía

- [1] S. Xu, S. Huang, Q. He, and L. Wang, “Upconversion nanophosphores for bioimaging,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 66, pp. 72–79, 2015, doi: 10.1016/j.trac.2014.11.014.
- [2] J. Liu, X. Tian, H. Chen, Y. Shao, G. Yang, and D. Chen, “Near-infrared to visible and near-infrared upconversion of monoclinic $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ nanoparticles prepared by laser ablation in liquid for fluorescence imaging,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 348, pp. 60–65, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.11.105.
- [3] W. Zheng, P. Huang, D. Tu, E. Ma, H. Zhu, and X. Chen, “Lanthanide-doped upconversion nano-bioprobes: Electronic structures, optical properties, and biodetection,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 6, pp. 1379–1415, 2015, doi: 10.1039/c4cs00178h.
- [4] A. Kar, S. Kundu, and A. Patra, “Lanthanide-doped nanocrystals: Strategies for improving the efficiency of upconversion emission and their physical understanding,” *ChemPhysChem*, vol. 16, no. 3, pp. 505–521, 2015, doi: 10.1002/cphc.201402668.
- [5] R. Naccache, F. Vetrone, V. Mahalingam, L. A. Cuccia, and J. A. Capobianco, “Controlled synthesis and water dispersibility of hexagonal phase $\text{NaGdF}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanoparticles,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 4, pp. 717–723, 2009, doi: 10.1021/cm803151y.
- [6] A. Pilch *et al.*, “The concentration dependent up-conversion luminescence of Ho^{3+} and Yb^{3+} co-doped $\beta\text{-NaYF}_4$,” *J. Lumin.*, vol. 182, pp. 114–122, 2017, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.10.016.
- [7] W. Xu, X. Gao, L. Zheng, Z. Zhang, and W. Cao, “Short-wavelength upconversion emissions in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped glass ceramic and the optical thermometry behavior,” *Opt. Express*, vol. 20, no. 16, p. 18127, 2012, doi: 10.1364/oe.20.018127.
- [8] X. xian Luo and W. he Cao, “Upconversion luminescence of holmium and ytterbium co-doped yttrium oxysulfide phosphor,” *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 17, pp. 3696–3700, 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2006.12.021.
- [9] J. G. Li, X. Wang, W. Liu, Q. Zhu, X. Li, and X. Sun, “ $(\text{La}_{0.97}\text{RE}_{0.01}\text{Yb}_{0.02})_2\text{O}_2\text{S}$

- Nanophosphors Converted from Layered Hydroxyl Sulfate and Investigation of Upconversion Photoluminescence (RE=Ho, Er),” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, p. 11671, 2017, doi: 10.1186/s11671-017-2277-4.
- [10] W. Gao, H. Zheng, Q. Han, E. He, and R. Wang, “Unusual upconversion emission from single NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ microrods under NIR excitation,” *CrystEngComm*, vol. 16, no. 29, pp. 6697–6706, 2014, doi: 10.1039/c4ce00627e.
- [11] N. Niu *et al.*, “Tunable multicolor and bright white emission of one-dimensional NaLuF₄:Yb³⁺,Ln³⁺ (Ln = Er, Tm, Ho, Er/Tm, Tm/Ho) microstructures,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 21, pp. 10889–10899, 2012, doi: 10.1039/c2jm31256e.
- [12] Ruben Mallqui, “NANOPARTÍCULAS DE NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ PARA EMISIÓN POR UPCONVERSION: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA, DRX Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA,” 2018.
- [13] Luis Acosta, “NANOPARTÍCULAS FLUORESCENTES DE LaF₃: Er³⁺, Yb³⁺ SINTETIZADAS POR EL MÉTODO WET CHEMISTRY Y SU CARACTERIZACIÓN USANDO ESPECTROSCOPIA ÓPTICA, DRX Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.,” 2018.
- [14] DAVID WILLIAN PUMA, “NANOTERMÓMETROS POR ESPECTROSCOPIA RESUELTA EN EL TIEMPO CON LONGITUDES DE ONDA DE EMISIÓN EN 543, 655 Y 1550 nm,” 2019.
- [15] M. DONG, X. LI, F. CHI, X. WEI, M. YIN, and Y. CHEN, “Trivalent Yb/Ho/Ce tri-doped core/shell NaYF₄ nanoparticles for tunable upconversion luminescence from green to red,” *J. Rare Earths*, vol. 35, no. 7, pp. 629–636, 2017, doi: 10.1016/S1002-0721(17)60956-6.
- [16] A. Pilch *et al.*, “Shaping Luminescent Properties of Yb³⁺ and Ho³⁺ Co-Doped Upconverting Core–Shell β-NaYF₄ Nanoparticles by Dopant Distribution and Spacing,” *Small*, vol. 13, no. 47, pp. 54–66, 2017, doi: 10.1002/sml.201701635.
- [17] J. A. Guerra, F. Benz, A. R. Zanatta, H. P. Strunk, A. Winnacker, and R. Weingärtner, “Concentration quenching and thermal activation of the luminescence from terbium-doped a -SiC: H and c -AlN thin films,” *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 10, no. 1, pp. 68–71, 2013, doi: 10.1002/pssc.201200394.

- [18] B. Mitchell, H. Austin, D. Timmerman, V. Dierolf, and Y. Fujiwara, “Temporally modulated energy shuffling in highly interconnected nanosystems,” *Nanophotonics*, pp. 1–26, 2020, doi: 10.1515/nanoph-2020-0484.
- [19] W. T. Carnal, “Energy level Structure and Transition probabilities in the Spectra of Trivalent Lanthanides in LaF₃,” *Energy*, 1995.
- [20] J. G. Solé, L. E. Bausá, and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. 2005.
- [21] O. Savchuk, J. J. Carvajal, M. C. Pujol, E. W. Barrera, and J. Massons, “Ho³⁺, Yb³⁺: KLu₂(WO₄)₂ Nanoparticles, A Versatile Material for Multiple Thermal Sensing Purposes by Luminescent Thermometry,” pp. 1–45.
- [22] J. Borges, E. Alves, F. Vaz, and L. Marques, “Optical properties of AlN_xO_y thin films deposited by DC magnetron sputtering,” *Int. Conf. Appl. Opt. Photonics*, vol. 8001, p. 80010F, 2011, doi: 10.1117/12.892038.
- [23] E. Harju *et al.*, “Polymorphism of NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ Up-Conversion Luminescence Materials,” *Zeitschrift für Krist. Proc.*, vol. 1, no. 1, pp. 381–387, 2011, doi: 10.1524/zkpr.2011.0058.
- [24] F. Wang *et al.*, “Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping,” *Nature*, vol. 463, no. 7284, pp. 1061–1065, 2010, doi: 10.1038/nature08777.
- [25] C. Rennero-Lecuna *et al.*, “Origin of the high upconversion green luminescence efficiency in β-NaYF₄:2%Er³⁺,20%Yb³⁺,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 15, pp. 3442–3448, 2011, doi: 10.1021/cm2004227.
- [26] D. Tu, Y. Liu, H. Zhu, R. Li, L. Liu, and X. Chen, “Breakdown of Crystallographic Site Symmetry in Lanthanide-Doped NaYF₄ Crystals,” *Angew. Chemie*, vol. 125, no. 4, pp. 1166–1171, 2013, doi: 10.1002/ange.201208218.
- [27] “Luminiscencia up-convertida de iones TR³⁺,” *Rev. Mex. Física*, vol. 57, no. 2, pp. 114–118, 2011.
- [28] F. Wang and X. Liu, “Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 4, pp. 976–989, 2009, doi:

10.1039/b809132n.

- [29] G. Chen, T. Y. Ohulchanskyy, A. Kachynski, H. Ågren, and P. N. Prasad, "Intense visible and near-infrared upconversion photoluminescence in colloidal LiYF₄:Er³⁺ nanocrystals under excitation at 1490 nm," *ACS Nano*, vol. 5, no. 6, pp. 4981–4986, 2011, doi: 10.1021/nn201083j.
- [30] W. Luo, C. Fu, R. Li, Y. Liu, H. Zhu, and X. Chen, "Er³⁺-doped anatase TiO₂ nanocrystals: Crystal-field levels, excited-state dynamics, upconversion, and defect luminescence," *Small*, vol. 7, no. 21, pp. 3046–3056, 2011, doi: 10.1002/sml.201100838.
- [31] H. Wang, C. K. Duan, and P. A. Tanner, "Visible upconversion luminescence from y₂O₃:Eu³⁺,Yb³⁺," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 42, pp. 16651–16654, 2008, doi: 10.1021/jp8046505.
- [32] D. C. Rodríguez Burbano, E. M. Rodríguez, P. Dorenbos, M. Bettinelli, and J. A. Capobianco, "The near-IR photo-stimulated luminescence of CaS:Eu²⁺/Dy³⁺ nanophosphors," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 2, pp. 228–231, 2014, doi: 10.1039/c3tc31909a.
- [33] F. Lahoz, I. R. Martín, and J. M. Calvilla-Quintero, "Ultraviolet and white photon avalanche upconversion in Ho³⁺-doped nanophase glass ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 5, pp. 1–3, 2005, doi: 10.1063/1.1861975.
- [34] C. F. Gainer and M. Romanowski, "A review of synthetic methods for the production of upconverting lanthanide nanoparticles," *J. Innov. Opt. Health Sci.*, vol. 7, no. 2, 2014, doi: 10.1142/S1793545813300073.
- [35] C. Li and J. Lin, "Rare earth fluoride nano-/microcrystals: Synthesis, surface modification and application," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 33, pp. 6831–6847, 2010, doi: 10.1039/c0jm00031k.
- [36] Y. Wang *et al.*, "Upconverting rare-earth nanoparticles with a paramagnetic lanthanide complex shell for upconversion fluorescent and magnetic resonance dual-modality imaging," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 17, 2013, doi: 10.1088/0957-4484/24/17/175101.

- [37] T. Cao *et al.*, “Biodistribution of sub-10nm PEG-modified radioactive/upconversion nanoparticles,” *Biomaterials*, vol. 34, no. 29, pp. 7127–7134, 2013, doi: 10.1016/j.biomaterials.2013.05.028.
- [38] H. Quiroz, “Preparación y estudio de las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de nanotubos de TiO₂ para su aplicación en sensores ópticos,” 2009.
- [39] M. Nowak, B. Kauch, and P. Szperlich, “Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 80, no. 4, pp. 4–7, 2009, doi: 10.1063/1.3103603.
- [40] Pato Branco, “PROCESSO DE OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ZnO POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE 8-HIDROXIQUINOLINATOS,” 2018.
- [41] R. Xu, Y. Tian, L. Hu, and J. Zhang, “Efficient ~2 μm emission and energy transfer mechanism of Ho³⁺ doped barium gallium germanate glass sensitized by Tm³⁺ ions,” *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 108, no. 3, pp. 597–602, 2012, doi: 10.1007/s00340-012-5113-7.
- [42] Milida Pint, “Estudio de la síntesis de la fase cristalina ω-Al₇Cu₂Fe y el efecto de la nanoestructuración sobre sus propiedades estructurales y magnéticas,” 2014.
- [43] F. Montalvo, “Síntesis y caracterización estructural de hidroxiapatita dopada con plata mediante el método Sol-gel,” 2018.
- [44] M. Ramírez, “Estudio de la cristalografía y cuantificación por difracción de rayos x en materiales tipo hidrotalcita procedentes de la química del cemento,” 2010.
- [45] Sandra Fernández, “Proyecto Fin de Carrera Estudio espectroscópico de nanopartículas de Alúmina (Al₂O₃) dopada con diferentes porcentajes de iones metálicos . (Spectroscopic study of alumina (Al₂O₃) nanoparticles doped with different metal ions .) Director : Fern,” 2017.