UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPÍA ÓPTICA, XRD Y TEM DE NANOPARTÍCULAS NaGdF4:Yb³⁺/Er³⁺ LUMINISCENTES POR UPCONVERSION"

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN FÍSICA

ELABORADA POR:

TOMMY KEVIN MERINO ALAMA

ASESOR:

Dr. HECTOR RAUL LORO RAMIREZ

 $LIMA - PER\acute{U}$

2021

AGRADECIMIENTOS

Al CONCYTEC, por la beca otorgada de abril de 2018 a marzo de 2020 para la realización de la investigación hecha en esta tesis de maestría con mención en Física.

A mi asesor, Dr. Héctor Raul Loro Ramirez por sus enseñanzas y apoyo recibido durante mi trabajo de investigación.

A Rubén Puga Correa por sus enseñanzas y gran apoyo recibido durante mi proyecto de investigación.

Al Dr. José Manuel Hernandéz, al Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro, a la MSc. Lituania Perez Cruz y al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa por su apoyo durante mi estancia en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM).

Al Dr. Ciro Falcony Guajardo por su apoyo en los análisis de espectroscopía óptica realizados en CINVESTAV del IPN de México.

DEDICADO A:

MIS PADRES:

CARMEN IRENE ALAMA GUTIÉRREZ

NICOLAS HERNAN MERINO NAVARRO

MIS HERMANOS:

ANDY MERINO ALAMA

JHONATAN MERINO ALAMA

MARGARETH MERINO ALAMA

Y A MIS AMIGOS DE SG PHYSICS GROUP '

CONTENIDO

1.	INT	RODUCCIÓN	11
	1.1.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	12
	1.2.	JUSTIFICACIÓN	12
	1.3.	OBJETIVOS	13
2.	ASP	ECTOS GENERALES DE SISTEMAS Na(RE)F4	14
	2.1.	FLUORUROS Na(RE)F ₄ DOPADOS CON TIERRAS RARAS	14
	2.2.	ESTRUCTURA CRISTALINA	15
	2.3.	MÉTODOS PARA LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS	18
		2.3.1. MÉTODO SOLVOTERMAL	18
		2.3.2. MÉTODO SOL-GEL	18
		2.3.3. MÉTODO DE COMBUSTIÓN	19
		2.3.4. MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN	19
3.	ION	ES DE TIERRAS RARAS	20
	3.1.	ESTRUCTURA ELECTRÓNICA	20
	3.2.	TRANSFERENCIA DE ENERGÍA	24
		3.2.1. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA RADIATIVA	24
		3.2.2. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA NO-RADIATIVA	25
	3.3.	LUMINISCENCIA EN IONES LANTÁNIDOS	26
	3.4.	PROCESOS DE UPCONVERSION	26
4.	TÉC	CNICAS EXPERIMENTALES	31
	4.1.	ESPECTROSCOPÍA ÓPTICA	31
	4.2.	REFLECTANCIA DIFUSA	32
	4.3.	ESPECTROSCOPÍA ÓPTICA DE ABSORCIÓN	33
	4.4.	ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA	34
	4.5.	ESPECTROSCOPÍA RESUELTA EN EL TIEMPO	35
	4.6.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	37
		4.6.1. RAYOS X	37
		4.6.2. LEY DE BRAGG	37

	4.7.	MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	38
		4.7.1. INTERACCIÓN DE LOS ELECTRONES CON EL MATERIAL .	40
5.	ME	FODOLOGÍA EXPERIMENTAL	41
	5.1.	MATERIALES PARA LA SÍNTESIS	42
	5.2.	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS Na(RE)F4:RE=Yb,Er,Y,Gd	43
	5.3.	CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LAS NANOPARTÍCULAS	47
		5.3.1. MEDICIÓN DE LA ABSORCIÓN	47
		5.3.2. MEDIDAS DE EMISIÓN Y EXCITACIÓN	49
		5.3.3. MEDIDAS DE TIEMPO DE VIDA MEDIA	49
	5.4.	CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL	52
		5.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	52
		5.4.2. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	53
6.	RES	ULTADOS EXPERIMENTALES	55
	6.1.	CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPÍA ÓPTICA	55
		6.1.1. ESPECTROS DE ABSORCIÓN	55
		6.1.2. ESPECTROS DE EXCITACIÓN Y EMISIÓN	58
		6.1.3. ESPECTROS DE EMISIÓN POR UPCONVERSION	63
		6.1.4. MEDICIÓN DE TIEMPO DE VIDA MEDIA	67
	6.2.	CARACTERIZACÍON POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	71
	6.3.	CARACTERIZACÍON POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANS-	
		ΜΙΣΙΌΝ	75
7.	CON	ICLUSIONES	81

Índice de tablas

1.	Desdoblamiento de los niveles de energía de las tierras raras debido al campo	
	cristalino en diferentes simetrías. ^{39,40}	21
2.	Desdoblamiento de los niveles de energía del Er ³⁺ debido al campo crista-	
	lino. ^{39,41,42}	22
3.	Número de electrones $4f^n$ en iones lantánidos trivalentes. ³⁸	22
4.	Compuestos usados para la síntesis con su respectivo peso atómico	42
5.	Solvente y surfactante utilizados en la síntesis	42
6.	Masa de los materiales usados en la síntesis de NaYF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ /Gd ³⁺	43
7.	Materiales usados para la síntesis de NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ /Y ³⁺ y sus respec-	
	tivas concentraciones	43
8.	Estequiometría de la síntesis de NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	44
9.	Transiciones electrónicas observadas en los espectros de excitación y emi-	
	sión de NaGdF ₄ :Yb/Er sintetizado por 24 horas. (Ver Fig.37)	60
10.	Transiciones electrónicas observadas en los espectros de excitación y emi-	
	sión de NaGdF ₄ :Yb/Er con 12 horas de permanencia en el autoclave. (Ver	
	Fig.38)	62
11.	Transiciones electrónicas responsables de las emisiones por upconversion y	
	sus respectivas longitudes de onda	67
12.	Transiciones electrónicas responsables de las emisiones por upconversion y	
	sus respectivos tiempo de vida media para las diferentes muestras sintetizadas.	70
13.	Transiciones electrónicas responsables de las emisiones por upconversion y	
	sus respectivos tiempo de vida media para las diferentes muestras sintetizadas.	82

ÍNDICE DE FIGURAS

1.	Estructura cristalina de β -NaYF ₄ (a-c), y de α -NaYF ₄ (d-f)	16
2.	Estructura cristalina de β -NaGdF ₄ (a-d)	17
3.	Diagrama de Dieke para niveles de energía de iones lantánidos trivalentes en	
	$LaCl_3$	23
4.	Mecanismo simple de Upconversion.	27
5.	Upconversion mediante el proceso de ESA	27
6.	Fenómeno de upconversion mediante el mecanismo de ETU	28
7.	Fenómeno de upconversion mediante un mecanismo de CR	29
8.	Upconversion mediante el mecanismo de PA	30
9.	Espectro Electromagnético.	31
10.	Esfera Integradora. ³⁸	32
11.	Atenuación de la luz al atravesar un material de espesor d	33
12.	Diagrama de un espectrofluorímetro.	35
13.	Tiempos de vida media reportados en la bibliografía para el ión Er^{3+} en la matriz	
	$NaYF_4$	36
14.	Tiempos de vida media reportados en la bibliografía para el ión Er^{3+} en la matriz	
	NaGdF ₄	36
15.	Haz incidente sobre una familia de planos de un cristal.	38
16.	Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión. ⁶²	39
17.	Esquema de la interacción de los electrones con el material	40
18.	Materiales para la Síntesis: NaCl, GdCl ₃ 6H ₂ O, YbCl ₃ 6H ₂ O, ErCl ₃ 6H ₂ O,	
	NH ₄ F, EG, PEI (nombrados de izquierda a derecha)	42
19.	Medición de los compuestos y su mezcla utilizando el agitador magnético	45
20.	Rampa de calentamiento para las diferentes Síntesis	45
21.	Esquema del proceso de cocción (mediante un horno mufla), centrifugado y	
	secado del material sintetizado	46
22.	Pastilla de NaGdF ₄ :Yb/Er hecha del material sintetizado	47
23.	Espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 5000 (Instituto de Física UNAM)	47
24.	Pastilla en un portamuestras para la medición de la absorción en el IFUNAM.	48
25.	Espectrofotómetro Shimadzu UV-Visible UV 2600 del LFMC-UNI.	48

26.	Espectrómetro de fluorescencia EDINBURGH FLS980 (CINVESTAV)	49
27.	Montaje experimental para las mediciones de tiempo de vida media	50
28.	Esquema del arreglo experimental para la medición de vida media de las NPs.	50
29.	Monocromador Czerny-Turner y su diagrama.	51
30.	Difractómetro de rayos X, marca BRUKER, modelo D8 Discover, IFUNAM.	52
31.	Difractómetro de rayos X Aeris Panalytical, LFMC-UNI	53
32.	Microscopio Electrónico de Transmisión TEM JEM2010 FEG, IFUNAM.	54
33.	Espectros de Absorción de NaGdF ₄ :Y/Yb/Er y NaYF ₄ :Yb/Er/Gd en el IR	55
34.	Espectros de Absorción de NaGdF4:Y/Yb/Er y NaYF4:Yb/Er/Gd en la re-	
	gión VIS.	56
35.	Espectros de Absorbancia de NaGdF ₄ :Yb/Er en el infrarrojo	57
36.	Espectros de Absorbancia de NaGdF ₄ :Yb/Er en el rango visible	57
37.	a.) Espectros de Excitación de NaGdF ₄ -24H registrado usando diferentes	
	longitudes de onda de emisión; b.) Espectro de emisión de NaGdF ₄ -24H	
	λ_{exc} =370 nm. Obtenidos en CINVESTAV	59
38.	a.) Espectros de Excitación de la muestra NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ -12H registra-	
	do usando diferentes longitudes de onda de emisión; b.) Espectro de emi-	
	sión de NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ con 12 horas de permanencia en el autoclave,	
	λ_{exc} =377 nm. Obtenidos en CINVESTAV	61
39.	Diagrama de niveles de energía y emisiones de NaREF ₄ :Yb/Er	63
40.	Espectros de Fluorescencia por upconversion de las muestras NaGdF ₄ :Yb/Er/Y	
	y NaYF ₄ :Yb/Er/Gd con 24 horas de permanencia en un autoclave. \ldots .	64
41.	Espectros de emisión por upconversion de NaGdF ₄ :Yb/Er sintetizado por 24	
	horas	65
42.	Espectro de emisión por upconversion de NaGdF4:Yb/Er con permanencia	
	de 12H en el autoclave.	66
43.	Tiempo de vida media de la transición ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ para diferentes mues-	
	tras de nanopartículas luminiscentes sintetizadas.	67
44.	Curvas de decaimiento temporal de la transición ${}^4S_{3/2} {\rightarrow} {}^4I_{15/2}$ para las mues-	
	tras de nanopartículas NaREF $_4$ (RE = Y, Yb, Er, Gd) luminiscentes sintetizadas.	68
45.	Curvas de decaimiento temporal de la transición ${}^4F_{9/2} {\rightarrow} {}^4I_{15/2}$ para las mues-	
	tras de nanopartículas Na REF_4 luminiscentes sintetizadas	69

46.	Tiempo de vida media correspondiente al IR, en λ = 1550 nm, de las cuatro	
	muestras sintetizadas.	70
47.	Patrón de difracción de rayos X de NaYF4:Yb/Er/Gd. Se incluye el patrón	
	de referencia ^{1,13} correspondiente a β -NaYF ₄ y α -NaYF ₄	71
48.	Patrón de difracción de rayos X de NaGdF ₄ :Y/Yb/Er. Se incluye el patrón	
	de referencia ^{1,9} correspondiente a β -NaGdF ₄ y α -NaGdF ₄	72
49.	Difractograma de rayos X correspondiente a las nanopartículas NaGdF ₄ :Yb/Er	
	con un tiempo de 24 horas de permanencia en el autoclave. Se incluye el	
	patrón de referencia ^{1,9} correspondiente a β -NaGdF ₄ y α -NaGdF ₄	73
50.	Difractograma de rayos X correspondiente a las nanopartículas NaGdF ₄ :Yb/Er	
	con un tiempo de 12 horas de permanencia en el autoclave. Se incluye el	
	patrón de referencia ^{1,9} correspondiente a β -NaGdF ₄ y α -NaGdF ₄	74
51.	Micrografías TEM de nanopartículas NaGdF ₄ :Yb/Er sintetizadas durante 24h.	75
52.	Imagen HRTEM de NaGdF ₄ :Yb/Er con 24 de síntesis a 10 nm de resolución.	76
53.	Micrografía HRTEM de NaGdF ₄ :Yb/Er con 24h de síntesis. \ldots \ldots \ldots	76
54.	Patrón de difracción de electrones correspondiente a NaGdF ₄ :Yb/Er con 24	
	horas de síntesis.	77
55.	Imágenes TEM de nanopartículas NaGdF ₄ :Yb/Er sintetizadas durante 12 horas.	78
56.	Micrografía TEM con su respectivo histograma para NaGdF ₄ :Yb/Er sinteti-	
	zadas a 12h, donde se observa que el tamaño promedio de nanopartícula es	
	de 21.6 nm	78
57.	Imagen HRTEM de NaGdF ₄ :Yb/Er sintetizadas a 12h con alcance de 10 nm.	79
58.	Imagen HRTEM de NaGdF ₄ :Yb/Er sintetizadas a 12h con resolución de 5 nm.	79

RESUMEN

Las nanopartículas del tipo Na(RE)F₄ luminiscentes por upconversion han despertado intéres debido a sus propiedades ópticas, las cuales permiten usarlas en diversas aplicaciones en diferentes campos, como en biomedicina, electrónica, etc. En este trabajo de investigación se presenta la síntesís de nanopartículas NaY_{1-x}F₄:Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺_x mediante el método solvotermal, así como las técnicas utilizadas para la caracterización de las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de estos materiales.^{1,2}

Las nanopartículas estudiadas en este trabajo fueron sintetizadas variando la concentración del ión gadolinio con el fin de sustituir al ión itrio en la matriz $Na(RE)F_4$, además se aumentó el tiempo de reacción de la síntesis (tiempo de cocción), logrando una mejora de las propiedades luminiscentes (como se observa en los espectros de emisión por upconversion), así como estructurales del material.

El estudio de las propiedades ópticas del material NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ se realizó mediante espectroscopía óptica de absorción para lo cual se empleó un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 5000 el cual pertenece al IF-UNAM, además se analizó la emisión por upconversion del material haciendo uso de un espectrómetro EDINBURGH FLS980 con capacidad de escaneo en el UV-VIS-NIR en CINVESTAV, así mismo se estimó los tiempos de vida media de las transiciones de energía ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$, ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$, ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ y ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ del ión erbio en NaGdF₄. La medición del decaimiento muestra que estas partículas presentan alta eficiencia en su luminiscencia, este análisis se realizó en LFMC-UNI. El estudio de los espectros de absorción de las muestras de NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Y³⁺ y NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺ se realizaron usando un espectrofotómetro UV-2600 SHIMADZU y para los espectros de emisión por upconversion se usó un espectrómetro B&W Tek Model BTC-110S, los cuales pertenecen al LFMC-FC-UNI.

El análisis estructural del NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ se realizó por la técnica de difracción de rayos X con un difractómetro de la marca BRUKER modelo D8 Discover y las muestras de NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Y³⁺ y NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺ con un difractómetro Aeris Panalytical, ambos con fuente de radiación Cu-K_{α} con λ =1.54 $\stackrel{\circ}{A}$, con lo cual se puede observar que las muestras sintetizadas presentan coexistencia de estructura cristalina cúbica correspondiente a la fase α y de la estructura hexagonal que corresponde a la fase β de las matrices NaGdF₄ y NaYF₄.

Por microscopía electrónica de transmisión se verificó que las partículas sintetizadas de $NaGdF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ son de tamaño nanométrico y de forma regular, lo cual las hace ideales para posibles aplicaciones, este análisis se realizó con un Microscopio Electrónico de Transmisión TEM JEM2010 FEG en el IFUNAM.

1. INTRODUCCIÓN

Se denominan tierras raras (RE) a los elementos lantánidos (Ln) de la tabla periódica incluyendo al escandio e itrio, los cuales pueden encontrarse en su estado trivalente (Ln^{3+}) como el más habitual.

Estos cationes (Ln^{3+}) tienen la capacidad de emitir luz visible cuando son irradiados por luz ultravioleta (UV) o infrarroja (IR) mediante el fenómeno de *downconversion* en el que la energía de un fotón emitido es menor que la energía de un fotón absorbido, así como por *upconversion* en el cual la energía por fotón emitido es mayor que la energía por fotón incidente.²

En las RE la absorción y emisión de luz se debe a las transiciones electrónicas de los electrones 4f que se encuentran apantallados por los orbitales 5s y 5p. Gracias a sus propiedades de luminiscencia muchos compuestos basados en RE actualmente se emplean en varios dispositivos electrónicos como celulares, láseres, lámparas fluorescentes, pantallas de tv; así como en aplicaciones biomédicas. En los ultimos años se ha demostrado que entre estos materiales, aquellos que contienen gadolinio (Gd) presentan funciones adicionales a causa de las propiedades magnéticas del Gd, siendo usados como agentes de contraste para obtener imágenes de resonancia magnética (MRI).^{3,4}

Los materiales luminiscentes basados en RE más usados son NaGdF₄, NaYF₄ los cuales suelen ser dopados con iones como Yb³⁺, Er³⁺, Ho³⁺, Nd³⁺ que contribuyen a la luminiscencia mediante procesos de transferencia de energía. Cabe mencionar que para la mayoria de aplicaciones es más deseable una alta luminiscencia, la cual es influenciada por factores como: agentes contaminantes, tamaño y la estructura cristalina de la matriz; las matrices NaGdF₄, NaYF₄ presentan dos estructuras cristalinas: cúbica y hexágonal, siendo la estructura hexágonal más eficiente que la cúbica.¹

Para lograr obtener estos compuestos de RE se utilizan diferentes métodos de síntesis entre los cuales se encuentran: método Solgel, método de coprecipitado, método Solvotermal, método de combustión, entre otros, en los cuales se pueden controlar parámetros para la formación de estos fluoruros.^{5,6,7}

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente los nanomateriales están impulsando el desarrollo de nuevos avances en los diferentes campos como en la electrónica, en lo ambiental, en la medicina, etc. La investigación de nanomateriales se está enfocando en aplicaciones en la medicina como por ejemplo en biomarcadores.^{8,9} Existen nanomateriales fluorescentes llamados nanopartículas luminiscentes por upconversion basados en tierras raras, como Y³⁺, Yb³⁺, Er³⁺, Gd³⁺, Nd³⁺, Lu³⁺, La³⁺ que pueden ser ideales para su uso en la medicina, materiales cuyas propiedades ópticas pueden usarse en estudios biomédicos como por ejemplo, la detección de células cancerígenas mediante la toma de imágenes del cuerpo que las contenga.⁹

Ya que las nanopartículas tienen potenciales aplicaciones para el avance de la tecnología y las diversas industrias así como para la salud,^{10,11} en este trabajo se presenta el proceso de síntesis nanopartículas luminiscentes de NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺, NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Y³⁺, NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ y su caracterización.

1.2. JUSTIFICACIÓN

Los materiales sintetizados con tierras raras para aplicaciones en bioimágenes tienen un fuerte impacto entre los trabajos de investigación que se desarrollan actualmente. Nuestro país es un país minero con una fuerte reserva de tierras raras las cuales actualmente tienen una apreciación económica muy alta, sin embargo, nuestra actividad científica actualmente no está dirigida hacia el uso de este valioso recurso.^{7,12} Uno de los propósitos de este trabajo es orientar las investigaciones hacia el estudio de las tierras raras, lo cual permitirá dar un valor agregado a estos recursos en nuestro país, así como generar un fuerte interés científico en UCNPs.

El control en la síntesis de estos materiales permite estudiar la forma en que se puede incrementar la eficiencia de su luminiscencia. Es por esto que actualmente hay un intenso trabajo relacionado con la síntesis de UCNPs para tratar de mejorar la eficiencia de estos materiales.

La incorporación del ion Gd^{3+} en el host hace que el material sea más eficientes para procesos por upconversion entre el Yb³⁺ y el Er³⁺ y además facilita la formación de la fase beta de este material por lo que resulta de gran interés su estudio.^{13,12}

1.3. OBJETIVOS

Basado en lo antes mencionado se planteó como objetivo general sintetizar nanomateriales luminiscentes por upconversion constituidos por RE así como su caracterización óptica por espectroscopía y su caracterización estructural atraves de XRD y TEM. Este objetivo general se puede expresar en los siguientes objetivos específicos:

Sintetizar nanopartículas luminiscentes por upconversion NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ a partir de NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺ mediante la sustitución progresiva de iones de Y³⁺ por iones de Gd³⁺ usando el método solvotermal.

Caracterizar los niveles de absorción de los iones responsables de la fluorescencia del material (Yb³⁺ y Er^{3+}) a través de espectroscopía de absorción óptica.

Estudiar los espectros de excitación de los iones de RE con el fin de identificar niveles de energía de los iones trivalentes dopantes Yb^{3+} , Er^{3+} y Gd^{3+} .

A través de espectros de emisión por upconversion caracterizar los niveles de energía responsables de la fluorescencia del ión Er^{3+} en estas nanopartículas de NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺, NaGdF₄:Y³⁺/Yb³⁺/Er³⁺ y NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺.

Estimar el tiempo de vida media de las transiciones de energía ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$, ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ y ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ del ión Er^{3+} dentro de estas nanopartículas fluorescentes.

Caracterizar las propiedades de estructura cristalina de estas nanopartículas mediante la técnica de difracción de rayos X.

Por medio de microscopía electrónica de transmisión estimar el tamaño promedio de las partículas sintetizadas, así como apreciar la estructura ordenada y la forma de las UCNPs.

2. ASPECTOS GENERALES DE SISTEMAS Na(RE) F_4

2.1. FLUORUROS Na(RE)F₄ DOPADOS CON TIERRAS RARAS

Los fluoruros dopados con tierras raras (RE), de la forma Na(RE)F₄ son compuestos que pertenecen al grupo de sistemas NaF-(RE)F₃.¹⁴ Estos fluoruros tienen propiedades ópticas únicas que son de gran interés para su uso en aplicaciones, propiedades como por ejemplo la baja energía de fonón que poseen (en torno a 350 cm⁻¹), rango de transparencia desde el infrarrojo cercano (NIR) hasta el ultravioleta (UV), alta resistencia a la radiación de longitud de onda corta.¹⁵ Los iones de tierras raras como centros activos en estas matrices de fluoruros, presentan bajas probabilidades de relajación fonónica, lo que da lugar a que su eficiencia cuántica de luminiscencia sea alta,^{16,17,18,19} por lo cual despiertan un enorme interés como candidatos para obtener luminiscencia mediante procesos de conversión de energía, ya sea de longitud de onda larga a longitud de onda más corta, lo cual es conocido como fenómeno de *upconversion (UC)*, así como de longitud de onda corta a longitud de onda más larga que es llamado fenómeno de *downconversion (DC)*.²⁰

Los fluoruros de tierras raras luminiscentes por UC y DC, tienen aplicaciones en diferentes campos, como por ejemplo en telecomunicaciones basadas en fibras ópticas, pantallas de plasma, lámparas fluorescentes, láseres de estado sólido, en celdas fotovoltaicas; en el campo de la biomedicina y de la biología son usados como agentes de contraste para imágenes de resonancia magnética, marcadores de tejidos, terapia fotodinámica, etc.^{22,23,21}

Desde el punto de vista fluorescente, para aplicaciones, los compuestos Na(RE)F₄ de estructura cristalina hexagonal (fase β) son de mayor interés debido a que muestran mayores eficiencias cuánticas que cuando se encuentran en estructura cúbica (fase α), varias investigaciones evidencian que el NaYF₄ en fase β dopado con Yb³⁺ y Er³⁺ o Tm³⁺ tiene una de las mejores eficiencias cuánticas de luminiscencia para producir emisión de luz visible en en el rango UV-VIS-NIR a partir de excitaciones de energía correspondiente al IR, es decir es muy eficiente para procesos de conversión de energía por upconversion.²⁴

2.2. ESTRUCTURA CRISTALINA

Estos compuestos, Na(RE)F₄ tienen dos estructuras cristalinas estables: la cúbica denominada fase α y la hexagonal conocida como fase β . La fase de estructura cúbica es similar a la fluorita CaF₂ y pertenece al grupo espacial Fm3m, es una fase metaestable en condiciones normales, mientras que la fase β es isomorfa a la gagarinita NaCaYF₆ la cual corresponde al grupo espacial P6₃/m, no obstante existen investigaciones que demuestran que para materiales Na(RE)F₄ el grupo espacial es el P6 y es termodinámicamente estable.^{15, 24, 25} Estos compuestos Na(RE)F₄ muestran un tendencia a cristalizar en la fase α con RE de menor radio iónico, en tanto aquellos constituidos por RE de mayor radio iónico adoptan la formación de la fase β .^{15, 25, 6}

Los parámetros de red dependen ligeramente de la tierra rara que conforma el fluoruro, una pequeña reducción en estos es observada debido a la disminución del radio iónico de los elementos lantánidos con el aumento del número de electrones 4f, lo cual es conocido como contracción lantánida. Los parámetros de red de β -Na(RE)F₄ tienen valores que están en un rango determinado, para *a*=6.16 $\stackrel{o}{A}$ -5.91 $\stackrel{o}{A}$, y *c*=3.82 $\stackrel{o}{A}$ -3.46 $\stackrel{o}{A}$, los valores mínimos corresponden a NaLuF₄ y los máximos a NaLaF₄,¹⁴ mientras que para el α -Na(RE)F₄ estos valores están en el rango: *a*=5.71 $\stackrel{o}{A}$ -5.42 $\stackrel{o}{A}$, cuyos valores mínimos corresponden al NaLuF₄ y los máximos pertenecen al NaPrF₄.¹⁴

La Figura 1(a) muestra que la celda unitaria de β -NaYF₄ la cual contiene 6 iones F⁻, 1.5 iones de Na⁺ y 1.5 iones Y³⁺.¹⁵ En la Fig.1(b), se presenta los vecinos más cercanos de los iones Y⁺ y Na⁺, los iones Y⁺ estan en coordinacionación nueve iones de F⁻ formando el poliedro conocido como "tricapped trigonal prisms", mientras que los iones de Na⁺ están rodeados por seis iones F⁻ formando un octaedro irregular.²⁶ Los poliedros mencionados se presentan en la Fig.1(c) a modo de construir la estructura cristalina.

La celda unitaria de α -Na(RE)F₄ se observa en la Fig.1(d), en ella hay 2 iones de Y³⁺ y 2 iones Na⁺ y 8 iones de F⁻, como se puede ver el Y³⁺ comparte lugar con el Na⁺. La Figura 1(e) muestra que tanto los iones Y³⁺ como los Na⁺ están rodeados por 8 iones F⁻ con los cuales forman cubos con un ión en su centro (1/2Y³⁺ y 1/2Na⁺), con el fin de formar la estructura cristalina cúbica se presentan un arreglo cubos tal como se observa en la Figura 1(f).²⁷



Figura 1: Estructura cristalina de β -NaYF₄ (a-c), y de α -NaYF₄ (d-f).

En la Figura 2 se presenta la celda unitaria del β -NaGdF₄ y su estructura cristalina la cual pertenece al grupo espacial P⁻6. La celda unitaria está constituida por 2 iones de Na⁺ y un ión de Gd³⁺ y 6 F⁻ tal como se puede ver en la Fig.1(a), el número de coordinación para los iones sodio y gadolinio es 6 y 9 respectivamente, los iones Gd³⁺ rodeados por iones F⁻ forman la estructura geométrica denominada "tricapped trigonal prisms", mientras que los Na⁺ están rodeados por iones F⁻ forman un octaedro irregular.²⁶ Estos poliedros ya mencionados se presentan en la Fig.1(c) a modo de construir la estructura cristalina.



Figura 2: Estructura cristalina de β -NaGdF₄ (a-d).

La fase de estructura hexagonal es termodinámicamente estable en condiciones de presión y temperatura ambiente y la fase de estructura cúbica es metaestable a temperatura ambiente, Thoma et al. estudiaron las fases de los sistemas NaF-(RE)F₃ a temperaturas comprendidas en el rango de $300 - 1300 \ {}^{o}C$,¹⁴ los cuales se encuentran en la fase hexagonal a temperaturas

bajas, y que luego cambian a fase cúbica cuando la temperatura alcanza valores altos dentro del rango de 530 - 800 0 C (excepto NaLaF₄ y NaCeF₄). Sin embargo trabajos de investigtación reportados muestran que es posible seleccionar la estructura cristalina del material variando la concentración de los precursores del lantánido. En particular se ha demostrado que es posible obtener la fase cúbica en presencia de un exceso de iones lantánidos,¹⁶ además se ha verificado que en el caso de NaGdF₄ la formación de la fase con estructura hexagonal es favorecida al aumentar la concentración de iones de fluor.²⁴

2.3. MÉTODOS PARA LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

2.3.1. MÉTODO SOLVOTERMAL

La síntesis solvotermal agrupa una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido dentro de un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición. Cuando el solvente es el agua se denomina "síntesis hidrotermal"; sin embargo, con otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoniaco líquido, hidracina, etc., tenemos la síntesis solvotermal. En este tipo de técnicas normalmente los tiempos de reacción son largos (comparados con otros métodos químicos).^{28,29}

En este método se suele usar etilenglicol (EG) y polietilenimina (PEI). El etilenglicol juega un rol importante en el control del tamaño y la morfología en la síntesis de las nanopartículas; la polietilenimina actua como un agente estabilizador y es importante para finalizar el crecimiento de las nanopartículas, porque se expande durante el proceso de calcinación y las partículas no se juntan facilmente.^{30,31,32,33}

2.3.2. MÉTODO SOL-GEL

Es un proceso útil para la formación de nanomateriales. Involucra la transición de redes a través de la formación de una suspensión coloidal (sol) y una gelificación del sol para formar una red en una fase líquida continua (gel). Los precursores para sintetizar estos coloides normalmente consisten en iones de un metal, pero algunas veces en otros elementos rodeados por varias especies reactivas, a los que se denomina "ligantes". Los alcóxidos metálicos y los alcoxisilanos son los más populares porque reaccionan sin problemas con el agua. Adicionalmente, como el agua y los alcóxidos son inmiscibles, se utiliza un disolvente mutuo, como

los alcoholes. La formación del sol-gel ocurre en cuatro etapas: hidrólisis, condensación y polimerización de monómeros para formar partículas, crecimiento de partículas y aglomeración de partículas seguida por la formación de redes que se extienden por todas partes del medio líquido cuyo resultado es un espesamiento, con lo cual se forma un gel.²⁸

2.3.3. MÉTODO DE COMBUSTIÓN

La síntesis de combustión incluye reacciones de explosión controladas y una ventaja importante de esta técnica es que los productos de reacción se pueden generar en pocos minutos. Por lo general, estas reacciones implican procesos altamente exotérmicos que se inician por una fuente de calor, para alcanzar temperaturas de hasta 3000 ^oC en forma de una combustión autosuficiente que se propaga a través de los materiales. Se suele considerar que esta técnica sintetiza nanopartículas de conversión ascendente a base de óxido.^{34,35}

2.3.4. MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN

El método de coprecipitación se caracteriza por tiempos de reacción bastante cortos, condiciones de reacción simples y configuraciones experimentales baratas.

En este procedimiento, la nucleación de los nanocristales se puede promover utilizando agentes de protección (como la polivinilpirrolidona (PVP) o la polietilenimina (PEI)). En algunos casos, las nanopartículas (NP) se generan directamente sin la necesidad de tratamientos térmicos posteriores a la formación, en otros casos, el recocido es necesario para obtener la fase deseada.^{36,37}

3. IONES DE TIERRAS RARAS

3.1. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

Se conoce como tierras raras a los iones lantánidos, los cuales tienen una configuración electrónica externa $5s^25p^64f^n$, donde n varía de 1 (Ce³⁺) a 13 (Yb³⁺) e indica el número de electrones en la capa 4f no llenada. En estos elementos los electrones de valencia son los electrones 4fⁿ, los cuales son responsables de las transiciones electrónicas.³⁸

Los niveles energéticos de un ión en un sólido son determinados por el hamiltoniano que se escribe como:

$$H = H_o + H_{e-e} + H_{s-o} + H_{cc}$$
(1)

donde H_o toma en cuenta la interacción de los electrones con el núcleo atómico y la respulsión electrostática promedio entre electrones; H_{e-e} representa la interacción electrónelectrón y H_{s-o} se asocia a la interacción espín-órbita y H_{cc} es el hamiltoniano del campo cristalino, el cual surge de la interacción de los electrones de valencia del ión con el campo cristalino electrostático creado por los demás iones que conforman el sólido, el hamiltoniano del campo cristalino puede expresarse como:³⁸

$$H_{cc} = \sum_{i=1}^{N} eV(r_i, \theta_i, \phi_i)$$
⁽²⁾

Dependiendo del tamaño de H_{cc} en comparación a los otros términos, la ecuación (1) puede tener diferentes soluciones mediante métodos de perturbación:

Campo cristalino débil: $H_{cc} << H_{s-o}$, H_{e-e} , H_o ; en este caso, los niveles de energía del ión son ligeramente perturbados por el campo cristalino. Las funciones de onda del ión son usadas entonces como funciones base para aplicar la teoría de perturbación, siendo H_{cc} la perturbación hamiltoniana sobre los estados ${}^{2S+1}L_J$, donde S y L son el momento angular de espín total y el momento angular orbital total y J=L+S es el momento angular total. Este enfoque es aplicado para describir los niveles de energía de los iones trivalentes de tierras raras, en donde los electrones 4f son apantallados por los electrones $5s^25p^6$ que son externos.³⁸ Campo cristalino intermedio: $H_{s-o} \ll H_{cc} \ll H_{e-e}$, en este caso el campo cristalino es más fuerte que la interacción spín-órbita, pero es menor que la interacción electrón-electrón, aquí el campo cristalino es considerado como una perturbación en los términos ^{2S+1}L. Este enfoque es usado para describir iones metálicos de transición en cristales.³⁸

Campo cristalino fuerte: $H_{s-o} < H_{e-e} < H_{cc}$, aquí el término del campo cristalino es mayor que la interacción spín-órbita y que la interacción electrón-electrón. Este caso se aplica a iones metálicos de transición en algunos cristales.³⁸

Los diferentes términos del hamiltoniano total (H_{e-e} , H_{s-o} , H_{cc}) producen un desdoblamiento en los niveles de energía del ión de RE, estos desdoblamientos se deducen usando la teoría de grupos, cuando J es entero se produce un desdoblamiento de los estados en niveles simple o doblemente degenerados, para J semientero todos los estados son doblemente degenerados (dobletes Kramers).³⁹ Para el caso del erbio Er^{3+} , el cual tiene 11 electrones 4f, con J semientero (J=15/2) se producen niveles doblemente degenerados. A continuación se muestran los desdoblamientos de los niveles de energía de acuerdo a la simetría así como los niveles de energía correspondientes al ión Er^{3+} con sus respectivos desdoblamientos:

	J=	0	1	2	3	4	5	6	7
Simetría	2J+1=	1	3	5	7	9	11	13	15
Cúbica		1	1	2	3	4	4	6	6
Hexagonal		1	2	3	5	6	7	9	10
Trigonal		1	2	3	5	6	7	9	10
Tetragonal		1	2	4	5	7	8	10	11
Ortorrómbico		1	3	5	7	9	11	13	15
Monoclínica		1	3	5	7	9	11	13	15
Triclínica		1	3	5	7	9	11	13	15
	J=	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2
	2J+1=	2	4	6	8	10	12	14	16
Cúbica		1	2	3	3	4	5	5	6
Otras Simetrías		1	2	3	4	5	6	7	8

Tabla 1: Desdoblamiento de los niveles de energía de las tierras raras debido al campo cristalino en diferentes simetrías.^{39,40}

Estado	Desdoblamiento	Estado	Desdoblamiento
${}^{4}I_{15/2}$	8	${}^{4}F_{7/2}$	4
${}^{4}I_{13/2}$	7	${}^{4}F_{5/2}$	3
${}^{4}I_{11/2}$	6	${}^{4}F_{3/2}$	2
$^{4}I_{9/2}$	5	$^{2}H_{9/2}$	5
${}^{4}F_{9/2}$	5	${}^{4}G_{11/2}$	6
${}^{4}S_{3/2}$	2	2 K _{15/2}	8
$^{2}H_{11/2}$	6		

Tabla 2: Desdoblamiento de los niveles de energía del Er³⁺ debido al campo cristalino.^{39,41,42}

La siguiente Tabla proporciona el número de electrones 4f para cada ión trivalente de tierras raras del grupo de lantánidos.

Ión Lantánido	n	Ión Lantánido	n
Ce ³⁺	1	Tb ³⁺	8
Pr ³⁺	2	Dy ³⁺	9
Nd ³⁺	3	Ho ³⁺	10
Pm ³⁺	4	Er ³⁺	11
Sm ³⁺	5	Tm ³⁺	12
Eu ³⁺	6	Yb ³⁺	13
Gd ³⁺	7		

Tabla 3: Número de electrones 4fⁿ en iones lantánidos trivalentes.³⁸

Las absorciones ópticas de las tierras raras, son debidas a transiciones intraconfiguracionales 4f-4f, normalmente prohibidas por paridad al orden dipolar eléctrico. Sin embargo, la interacción con las vibraciones de la red mezcla estados de diferente paridad, por lo que las transiciones dipolares eléctricas son parcialmente permitidas.

La interpretación de los espectros de absorción y luminiscencia de los iones lantánidos $(RE)^{3+}$ en cristales se basa en mediciones espectrales realizadas en una matriz en particular, el cloruro de lantano (LaCl₃). Estos espectros fueron obtenidos por Dieke y colaboradores y proporcionan un famoso diagrama de niveles de energía, llamado diagrama de Dieke, que se muestra en la Figura 3. Este diagrama presenta los estados de energía ${}^{2S+1}L_J$ de los iones



Figura 3: Diagrama de Dieke para niveles de energía de iones lantánidos trivalentes en LaCl₃.

 $(RE)^{3+}$ en LaCl₃. El grosor de cada línea del diagrama indica la magnitud de la división del campo cristalino. De acuerdo con su degeneración, el número máximo de componentes divididos para cada multiplete ${}^{2S+1}L_J$ es (2J + 1). En esta notación L es el momento angular orbital total del sistema, S es el spín total del sistema y J es el momento total.³⁸

3.2. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA

En un proceso de transferencia de energía un ión que se encuentra en un nivel de energía excitado puede decaer a estados de menor energía cediendo parte o toda su energía a otro ión.⁵⁹ Al primer ión se le denomina donor o sensibilizador, el segundo ión comúnmente es llamado aceptor o activador.

Estos procesos de transferencia de energía pueden darse entre iones del mismo tipo y también entre iones de diferente tipo.

Los procesos de transferencia de energía suceden de diversos modos: transferencia de energía radiativa, transferencia de energía no-radiativa, transferencia de energía asistida por fonones.

3.2.1. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA RADIATIVA

Cuando la transferencia de energía tiene lugar de forma radiativa, el ión dador se desexcita emitiendo un fotón que posteriormente es absorbido por el ión aceptor. Por este motivo, se suele llamar a este tipo de mecanismos "procesos de reabsorción".⁴⁴

Aunque este fenómeno no solo tiene lugar entre iones iguales, es común en matrices dopadas con una alta concentración de iones de la misma especie atómica, puesto que la banda de emisión de una transición concreta del ión dador siempre se solapará con la banda de absorción de la misma transición del ión aceptor.⁴⁴

Cuando este mecanismo ocurre, las propiedades de emisión del ión sensibilizador sufren modificaciones como:

1.) La forma de línea de la emisión se ve afectada al disminuir su intensidad en la región de solapamiento con la banda de absorción, siendo este efecto fuertemente dependiente de la concentración de iones aceptores.⁴⁴

2.) El tiempo que un ión dador tarda en relajarse permanece invariante. Sin embargo, si los

iones dador y aceptor son de la misma especie, la transferencia de energía radiativa hará que no todos lo iones se exciten exactamente al mismo tiempo y en consecuencia, la vida media obtenida experimentalmente puede resultar ser más larga de lo que es en ausencia de transferencia.⁴⁴

3.2.2. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA NO-RADIATIVA

Un proceso de transferencia de energía no radiativa es aquel en el que la energía pasa de un ión a otro sin mediación de fotones (por ejemplo, parte de la energía puede difundirse en la red cristalina y no ser emitida), para que esto sea posible es necesario que exista algún tipo de interacción entre ambos iones. De acuerdo al origen de dicha interacción, se distinguen tres principales tipos de procesos de transferencia de energía no radiativa: interacción de intercambio, interacción multipolar eléctrica y la interacción multipolar magnética.⁴⁴ Para cualquiera de los tres casos la probabilidad W_{DA} de que un proceso de transferencia resonante tenga lugar entre un ión dador (D) y un ión aceptor (A) puede expresarse según la ecuación:

$$W_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Phi_{D*} \Phi_A | H_{DA} | \Phi_D \Phi_{A*} \rangle|^2 \int L_D(E) L_A(E) dE$$
(3)

en (3) H_{DA} es el hamiltoniano de interacción entre el ión dador y aceptor, Φ_D es la función de onda del dador en su estado fundamental y Φ_A es la función de onda del aceptor en el estado base, Φ_{D*} es la función de onda del dador en estado excitado y Φ_{A*} es la función de onda del ión aceptor en un estado excitado, $L_D(E)$ está asociado a la emisión del dador y $L_A(E)$ a la absorción del ión aceptor.

3.3. LUMINISCENCIA EN IONES LANTÁNIDOS

Cuando un sistema pasa de un estado excitado al estado fundamental emite radiación. Este proceso de desexcitación es llamando también Luminiscencia, su origen no radica exclusivamente en las altas temperaturas, sino que, esta emisión de radiación puede darse en condiciones de temperatura ambiente o baja. La luminiscencia se puede producir mediante dos tipos de procesos: stokes y anti-stokes.³⁸

En el proceso stokes, materiales luminiscentes son excitados con fotones de energía E_0 y como resultado emiten fotones de energía E_1 menor en comparación a la energía de los fotones de excitación, los materiales que siguen este tipo de procesos obedecen a la llamada *Ley de Stokes*, y la energía pérdida se conoce como desplazamiento Stokes.⁶⁰

También existen materiales cuya luminiscencia no va de acuerdo a la ley de Stokes, estos materiales tienen la peculiaridad de que pueden emitir fotones con energía de mayor intensidad que la de los fotones que se usan para excitar el material, se dice que estos materiales siguen un *Proceso Anti-Stokes o Emisión de desplazamiento Anti-Stokes*.⁶⁰

Está demostrado que estos procesos Anti-Stokes ocurren de tres formas: Absorción simultánea de Fotones (STPA), Generación del segundo Armónico (SHG) y Upconversion.⁶⁰

3.4. PROCESOS DE UPCONVERSION

Upconversion es un fenómeno físico que sigue el proceso anti-Stokes, pero es más eficiente ya que no necesita de radiación coherente o de alta intensidad, en este fenómeno existen varios estados de energía meta-estables.

En Upconversion hay diferentes mecanismos involucrados, como por ejemplo: absorción de estados excitados (ESA), upconversion por transferencia de energía (ETU), relajación cruzada (CR) y avalancha fotónica (PA).⁶⁰



Figura 4: Mecanismo simple de Upconversion.

Upconversion por ESA

El proceso de ESA se representa en la figura 5 mediante un sistema de un solo ión de tres niveles de energía (llamado aceptor), el ión es excitado del estado fundamental (G) hacia el nivel E, luego un segundo fotón estimula al ión del nivel E hacia un estado de mayor energía



Figura 5: Upconversion mediante el proceso de ESA.

E' finalmente para que el ión regrese a su estado fundamental libera un fotón de mayor energía que la del absorbido, produciéndose así la emisión de upconversion.⁶⁰

Upconversion por transferencia de energía

En ETU intervienen dos iones los cuales son excitados, (cada uno por un fotón) para poblar niveles metaestables de energía, en este proceso al primer ión se le llama dador y al segundo ión se le llama aceptor, ambos iones son excitados inicialmente; luego el dador transfiere su energía de excitación al ión aceptor por lo cual el dador regresa a su estado fundamental, el aceptor asciende al estado de mayor energía y al liberar esta energía se produce la emisión upconversion y así este último regresa a su estado base.



Figura 6: Fenómeno de upconversion mediante el mecanismo de ETU.

Upconversion por CR

CR se puede describir como la interacción entre dos iones (los cuales pueden ser iguales o no), el ión dador le transfiere energía al ión aceptor, terminando ambos en estados intermedios de energía y esto provocará la disminución en la intensidad de upconversion.⁶⁰



Figura 7: Fenómeno de upconversion mediante un mecanismo de CR.

Upconversion por PA

PA es un mecanismo compuesto por un proceso de transferencia de energía y otro de absorción de estado excitado. El modo específico en que estos dos mecanismos se unen suele dar lugar a una intensidad de upconversion mayor que la que generaría cualquiera de ellos por separado.⁴⁴

El dador es excitado desde el estado fundamental $|1\rangle$ al estado excitado $|2\rangle$ $(|1\rangle \rightarrow |2\rangle)$, luego debido a que la energía de excitación es la suficiente, el ión pasará al estado $|4\rangle$, posteriormente a eso se relajará de forma no radiativa al estado $|3\rangle$, lo siguiente podría ser una relajación cruzada como se muestra en la figura $(|3\rangle \rightarrow |2\rangle:|1\rangle \rightarrow |2\rangle)$ y en consecuencia ambos iones dador y aceptor, acabarán encontrándose en el mismo estado excitado $|2\rangle$, al cabo de todo el proceso, este puede volver a tener lugar, pero ahora en dos iones distintos simultáneamente. Estos dos iones, al llegar a la relajación cruzada, implicarán a otros dos, dando como resultado cuatro iones en el estado intermedio $|2\rangle$, sí todo el proceso se repite más veces, los estados $|2\rangle$ y $|3\rangle$ estarán más poblados y el mecanismo se realimentará a sí mismo.⁴⁴



Figura 8: Upconversion mediante el mecanismo de PA.

La consecuencia de todos estos procesos consecutivos será una emisión de upconversion muy intensa procedente del nivel $|3\rangle$, lo cual es una de las características principales del proceso de avalancha fotónica.⁴⁴

4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

4.1. ESPECTROSCOPÍA ÓPTICA

La espectroscopía es una parte de la física que estudia la radicación: absorbida, reflejada, emitida y dispersada por la materia. La espectroscopía surgió en el siglo XVII después del famoso experimento de Isaac Newton que fue publicado en 1672, en este experimento Newton observó que la luz del sol contiene a todos los colores del arcoíris, con longitudes de onda en el rango del espectro visible (de 390 nm a 780 nm). A inicios del siglo IXX el rango del espectro se extendió con el descubrimiento de un nuevo tipo de radiación electromagnética no visible, el infrarrojo, después apareció el ultravioleta.³⁸ En la actualidad se cuenta con el siguiente espectro electromagnético.



Figura 9: Espectro Electromagnético.

Los estudios espectroscópicos fueron fundamentales para el desarrollo de la mecánica cuántica e incluyeron la explicación de Max Planck de la radiación del cuerpo negro, la explicación de Albert Einstein del efecto fotoeléctrico y la explicación de Niels Bohr de la estructura y los espectros atómicos. La espectroscopía se usa en química física y analítica porque los átomos y las moléculas tienen espectros únicos los cuales se pueden usar para detectar, identificar y cuantificar información sobre los átomos y las moléculas. La espectroscopía también se usa en astronomía y teledetección en la Tierra. La mayoría de los telescopios de investigación tienen espectrógrafos.³⁸

4.2. REFLECTANCIA DIFUSA

Medir la reflexión de la radiación por la superficie de un material en función de la longitud de onda es otra técnica de caracterización óptica de materiales. Principalmente esta técnica se emplea en longitudes de onda para las cuales el material es fuertemente absorbente, esto es cuando no es posible obtener un espectro de absorción. A través del empleo de esta técnica se obtiene información sobre la estructura electrónica del material.^{38,61,62}



Figura 10: Esfera Integradora.³⁸

La medición puede realizarse de dos tipos: por reflectancia directa y por reflectancia difusa. En la primera generalmente se mide el haz de luz reflejado bajo una incidencia normal de la radiación en la superficie.61

La reflectancia difusa se basa en medir la luz que se difunde en la superficie del material en todas las direcciones. Para hacer está medición se emplea una esfera integradora, la cual recoge y envía la luz proveniente del material hacia el detector, tal como se observa en la figura 10.^{38,62}

4.3. ESPECTROSCOPÍA ÓPTICA DE ABSORCIÓN

La espectroscopía óptica de absorción permite establecer el grado de atenuación que sufre un haz de luz al atravesar un material en función de su longitud de onda. Para la obtener las medidas de absorción se utilizan equipos llamados espectrofotómetros de doble haz, en el cual el haz de la fuente del equipo se divide en dos, uno de ellos con intensidad $I(\lambda)$ atraviesa la muestra y otro con intensidad $I_0(\lambda)$ se usa como referencia para evitar fluctuaciones en la intensidad de la fuente.⁴⁴



Figura 11: Atenuación de la luz al atravesar un material de espesor d.

Al relacionar los dos haces obtenemos lo que se conoce como densidad óptica o absorbancia:

$$DO(\lambda) = A = -log\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right)$$
 (4)

El coeficiente de absorción α define una proporcionalidad entre la variación de intensidad por unidad de intensidad y el diferencial de espesor como:

$$\frac{dI(\lambda)}{I(\lambda)} = \alpha(\lambda)dx \tag{5}$$

cuya solución es:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)d}$$
(6)

en donde d es la distancia que recorre el haz dentro de la muestra, que generalmente coincide con el espesor del material. Esta última ecuación se conoce como ley de Lambert-Beer, con la que podemos obtener:

$$-\log\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) = -\alpha(\lambda)dLog(e) \tag{7}$$

$$A_{\lambda} = 0,43429\alpha(\lambda)d\tag{8}$$

con: $\alpha(\lambda)$ el coeficiente de absorción en cm⁻¹, d es la distancia recorrida por el haz en cm, A_{λ} es la absorbancia.

4.4. ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA

La fluorescencia es un proceso de emisión de luz por átomos y moléculas excitadas al absorber radiación, posterior a su excitación estos tienden a relajarse hacia su estado fundamental, liberando energía en forma de fotones, generalmente luz visible. Esta emisión de fluorescencia que tiene lugar en millonésimas de segundos causa modificaciones en las propiedades de estos materiales fluorescentes, como por ejemplo en la absorbancia, la vida media, el rendimiento cuántico, etc.^{38,63}

La espectrometría de fluorescencia es un un tipo de espectroscopía que analiza la fluorescencia de materiales, a través del uso de fluorímetros, los cuales son dispositivos que permiten medir la intensidad de la fluorescencia así como la distribución de longitudes de onda del espectro de emisión luego de excitar el material con una fuente de luz monocromática de alta energía. En estos equipos se usan filtros y monocromadores para que así sea posible seleccionar el rango de longitudes de onda de interés.³⁸



Figura 12: Diagrama de un espectrofluorímetro.

4.5. ESPECTROSCOPÍA RESUELTA EN EL TIEMPO

La espectroscopía resuelta en el tiempo investiga el cambio de fenómenos dinámicos de una muestra a lo largo del tiempo, cuando esta es irradiadiada con alguna forma de luz. La espectroscopía de fluorescencia resuelta en el tiempo por lo general se estudian inmediatamente después de que ocurre el fenómeno de luminiscencia, se puede medir la disminución de la fluorescencia en un amplio intervalo de tiempo que es desde picosegundos hasta milisegundos y más. Es posible estudiar fenómenos que tienen lugar en tiempos muy cortos haciendo uso de láseres pulsados.^{61,38,44}

Entre las propiedades físicas que se pueden estudiar a través de la espectroscopía de fluorescencia resuelta en el tiempo es la vida media de un material.³⁸ Cada material luminiscente se caracteriza por un valor de su vida media, el cual puede variar desde los nanosegundos hasta
los milisegundos. Una forma de estimar vidas medias es por la técnica de excitación pulsada. Esta técnica de excitación pulsada requiere que el pulso de excitación tenga una duración menor que la vida media del material en estudio, en consecuencia estimar tiempos de vida media de duración muy corta puede tornarse difícil a través de este método y en adición se necesita que los instrumentos de detección y procesamiento de la señal tengan respuesta rápida.

La curva de decaimiento es descrita por una ecuación del tipo:

$$I(t) = I(0)e^{-t/\tau}$$
 (9)

donde I(t) es la intensidad de la emisión en tiempo t, I(0) es la intensidad en tiempo t=0, τ es el tiempo de vida del estado excitado.

Bandas de emisión (λ nm) para NaYF4:Yb/Er	Tiempo de vida (ms)
540	0.065 - 0.194
655	0.051 - 0.442

Figura 13: Tiempos de vida media reportados en la bibliografía para el ión Er^{3+} en la matriz NaYF₄.

Bandas de emisión (λ nm) para NaGdF₄: Yb/Er	Tiempo de vida (ms)
540	0.077 - 0.232
655	0.369 - 0.561

Figura 14: Tiempos de vida media reportados en la bibliografía para el ión Er^{3+} en la matriz NaGdF₄.

4.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

4.6.1. RAYOS X

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética invisible, capaz de atravesar cuerpos opacos, su longitud de onda está entre 10^{-8} - 10^{-12} m, correspondiendo a frecuencias en el rango de 10^{16} - 10^{20} Hz. Es una radiación muy energética y penetrante.⁶²

Los electrones en un átomo están distribuidos en las diferentes capas de acuerdo a la energía que tengan, cuando una partícula acelerada colisiona con un átomo, su energía es absorbida por este, excitándose los electrones internos del átomo, los cuales pueden llegar a escapar de este, dejando un espacio vacío y por tanto inestabilizando al átomo y para conseguir su equilibrio uno de los electrones más externos ocupa ese espacio vacío y emite un fotón de rayos X cuya energía es igual a la diferencia de energía entre el estado excitado y el estado fundamental del átomo.^{62,64}

4.6.2. LEY DE BRAGG

En este modelo, los electrones de los átomos en el cristal dispersan en todas direcciones los rayos X que inciden. Los rayos X dispersados por electrones de átomos iguales se reforzarán uno a otro, y no se autodestruirán solo para una reflexión especular en la superficie del cristal. La difracción de rayos X por un cristal se comporta según las características de la reflexión de la luz por un espejo plano, es decir, los ángulos de incidencia y de reflexión son iguales. Bragg explicó el fenómeno considerando un cristal formado por planos paralelos separados una distancia d.^{62,64}

Las condiciones para un pico de intensidad de radiación dispersada son:

Que los rayos X deben ser reflejados en forma especular por los iones en cualquier plano.

Los rayos reflejados a partir de sucesivos planos deben interferir constructivamente.

La diferencia de camino entre los dos rayos es exactamente $2d\sin\theta$ y para que los rayos interfieran constructivamente, esa diferencia de camino debe ser un número entero de longitud de onda, lo que conduce a la llamada ley de Bragg:^{62,64}

$$n\lambda = 2d\mathrm{sin}\theta\tag{10}$$



Figura 15: Haz incidente sobre una familia de planos de un cristal.

4.7. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Muchos objetos pequeños no pueden ser observados por la capacidad visual del humano, la cual tiene un alcance de 0.1 mm, para estos objetos que no podemos ver a simple vista se ha desarrollado técnicas y equipos que nos permiten mejorar la resolución de imagen, como por ejemplo Microscopio de luz (LM), Microscopía electrónica (EM), que puede ser de diferentes tipos: microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía Auger de barrido (SAM). El término TEM puede ser usado para referirse a la técnica o al equipo (microscopio electrónico de transmisión) del mismo modo que SEM puede ser usado para hacer mención de la técnica así como del equipo (microscopio electrónico de barrido).

TEM es una ténica muy poderosa usada en diferentes campos de la ciencia como la física, química, biología, geología, también en ingeniería y además es usado en investigaciones forences, ya que permite un gran análisis estructural de diferentes materiales, composición química, porporciona imágenes de alta resolución del espécmien que son denominadas como micrografías y además información estructural de la muestra por medio del fenómeno de difracción de electrones.

Esta técnica de carcaterización se utiliza para obtener mediante imágenes información acerca de microestructura, el tamaño y morfología de diversos materiales como metales, minerales,

vidrios metálicos, aleaciones metálicas, óxidos no estequiométricos, nanopartículas, así como también de células a nivel molecular, teniendo así una gran importancia en la industria metalúrgica, microbiológica y en la ciencia de materiales.⁶²

El microscopio electrónico de transmisión ilumina la muestra con un haz de electrones que se produce en un cañón ubicado en la parte superior del microscopio.⁶²



Figura 16: Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión.⁶²

Cuando el haz interacciona con el material tienen lugar procesos inelásticos en donde los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos de la muestra y también ocurren procesos elásticos en los cuales los electrones que inciden son dispersados sin perder su energía.

Las lente objetivo ubicadas debajo y alrededor de la muestra focalizan el haz para así for-

marse la imagen. Esta imagen luego puede ser aumentada por la apertura objetivo para lograr hacerse visible en la pantalla fluorescente, la cual se eleva para que los electrones sean recogidos por la camara CCD.

4.7.1. INTERACCIÓN DE LOS ELECTRONES CON EL MATERIAL

Estos electrones de alta energía interaccionan con los átomos de la muestra, generando así varias señales tal como se muestra a continuación en la figura 17,⁶⁵



Figura 17: Esquema de la interacción de los electrones con el material.

Los electrones transmitidos (no dispersados, dispersados elástica e inelásticamente) proporcionan la mayor información en TEM para la difracción de electrones y también para imágenes STEM, HRTEM y EELS (espectroscopía por pérdida de energía de electrones); los electrones secundarios son electrones internos de los átomos del material y normalmente no son usados en TEM, sin embargo es posible usarlos en STEM;⁶⁶ los electrones Auger son aquellos que escapan de la superficie del átomo del espécimen con una energía cinética característica y son utilizados en espectroscopía de electrones Auger (AES) en SAM; la luz visible es generada por el fenómeno de catodoluminiscencia (CL) y puede ser empleada en TEM para estudiar las propiedades ópticaas del material, sin embargo es más usado en SEM; los rayos X comunmente son usados para el análisis químico por EDS (en TEM y SEM) y espectroscopía dispersiva de longitud de onda (WDS) en SEM^{67,68}.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Esquema seguido para la síntesis y caracterización de las nanopartículas:



5.1. MATERIALES PARA LA SÍNTESIS

Los materiales para la síntesis son mostrados en el siguiente recuadro:

Compuesto	Fórmula Química	Peso atómico (g/mol)
Tricloruro hexahidratado de gadolinio	GdCl ₃ 6H ₂ O	371.746
Tricloruro hexahidratado de iterbio	YbCl ₃ 6H ₂ O	387.498
Tricloruro hexahidratado de erbio	ErCl ₃ 6H ₂ O	381.699
Cloruro de sodio	NaCl	58.442
Fluoruro de amonio	$ m NH_4F$	37.036

Tabla 4: Compuestos usados para la síntesis con su respectivo peso atómico.

Solvente y surfactante

Compuesto	Fórmula Química
Polietilenimina (PEI)	$H(NHCH_2CH_2)_nNH_2$
Etilenglicol (EG)	HOCH ₂ CH ₂ OH

Tabla 5: Solvente y surfactante utilizados en la síntesis.



Figura 18: Materiales para la Síntesis: NaCl, GdCl₃6H₂O, YbCl₃6H₂O, ErCl₃6H₂O, NH₄F, EG, PEI (nombrados de izquierda a derecha).

5.2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS Na(RE)F₄:RE=Yb,Er,Y,Gd

Los materiales fueron sintetizados mediante el método solvotermal usando cloruro hexahidratado de Gadolinio (GdCl₃6H₂O), cloruro hexahidratado de itrio (YCl₃6H₂O), cloruro hexahidratado de erbio (ErCl₃6H₂O), cloruro hexahidratado de iterbio (YbCl₃6H₂O), cloruro de sodio (NaCl), fluoruro de amonio (NH₄F), teniendo como referencia la ecuación estequiométrica:

$$2NaCl + RECl_36H_2O + 4NH_4F \rightarrow NaREF_4 + NaCl_6H_2O + 4NH_4Cl$$
(11)

Compuesto	Moles (mmol)	Masa Teórica (mg)	Masa Real (mg)
YCl ₃ 6H ₂ O	Cl ₃ 6H ₂ O 0.48 145.6		145.8
GdCl ₃ 6H ₂ O	Cl ₃ 6H ₂ O 0.30 111.5		113.1
ErCl ₃ 6H ₂ O	0.02	7.6	7.4
YbCl ₃ 6H ₂ O	0.20	77.5	77.5
NaCl	2.25	146.1	148.1
NH ₄ F	5.00	185.1	182.4

Los porcentajes de materiales usados en la síntesis de NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺ son:

Tabla 6: Masa de los materiales usados en la síntesis de NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺.

Cantidad de masa de los materiales usados en la síntesis de NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Y³⁺:

Compuesto	Moles (mmol)	Masa Teórica (mg)	Masa Real (mg)	
YCl ₃ 6H ₂ O	I ₂ O 0.3 91.1		91.7	
GdCl ₃ 6H ₂ O	0.48	178.4	175.5	
ErCl ₃ 6H ₂ O	0.02	7.6	6.9	
YbCl ₃ 6H ₂ O	0.20	77.5	77.6	
NaCl	2.25	146.1	145.9	
NH ₄ F	5.00	185.1	179.3	

Tabla 7: Materiales usados para la síntesis de NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Y³⁺ y sus respectivas concentraciones.

Compuesto	uesto Moles (mmol) Masa Teórica (mg)		Masa Real (mg)	
GdCl ₃ 6H ₂ O	dCl ₃ 6H ₂ O 0.78 289.9		292.9	
ErCl ₃ 6H ₂ O	0.02	7.6	8.6	
YbCl ₃ 6H ₂ O	0.20	77.5	79.6	
NaCl	2.25	146.1	147.6	
NH ₄ F	5.00	185.1	183.7	

Tabla 8: Estequiometría de la síntesis de NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺.

La estequiometría usada en la síntesis de NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ es:

Para la medición de la masa de los compuestos se empleó un balanza analítica de la marca Ohaus modelo explorer Semi Micro, con capacidad de medir de 52 g a 200 g y con sensibilidad para tomar lecturas de 0.01 mg a 0.1 mg. En un vaso graduado se coloca las cantidades mecionadas en las anteriores tablas de cada compuesto para cada una de las síntesis.

Para la síntesis de NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺

En un segundo vaso se vertió 30 ml etilenglicol con 1.25 g de Polietilenimina, la mezcla se disolvió manualmente hasta lograr que sea homogénea y luego se agregó al vaso que contiene YCl₃6H₂O, GdCl₃6H₂O, ErCl₃6H₂O, YbCl₃6H₂O, NaCl.

Para la síntesis de NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Y³⁺

En otro vaso se vertió 30 ml etilenglicol con 1.25 g de Polietilenimina, la mezcla se disolvió manualmente hasta lograr que sea homogénea y luego se agregó al vaso que contiene GdCl₃6H₂O, ErCl₃6H₂O, YbCl₃6H₂O, YCl₃6H₂O, NaCl.

Para la síntesis de NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺

En un nuevo vaso se vertió 30 ml etilenglicol con 1.25 g de Polietilenimina, la mezcla se disolvió manualmente hasta lograr que sea homogénea y luego se agregó al vaso que contiene GdCl₃6H₂O, ErCl₃6H₂O, YbCl₃6H₂O, NaCl.

Ahora se prosigue a homogeneizar el nuevo contenido del vaso, se deposita una pastilla magnética en el vaso para así emplear un agitador magnético, el cual es un dispositivo electrónico que utiliza un campo magnético de modo que la pastilla rote para homogeneizar la mezcla.

En un tercer vaso se mezcla 30 ml de Etilenglicol con NH_4F y también se agita esta mezcla, esta vez por 60 minutos.



Figura 19: Medición de los compuestos y su mezcla utilizando el agitador magnético.

Pasado el tiempo de agitación se deposita el contenido del tercer vaso en el primer vaso y se procede a homogeneizar la mezcla con el agitador magnético durante 1 hora. Terminada la hora de agitación de la mezcla total, se deposita en un recipiente de teflón el cual será puesto dentro del autoclave para así calentar la muestra en un horno mufla, que es utilizado cuando se requiere alcanzar temperaturas mayores a 200 $^{\circ}$ C. El calentamiento se hizo con una rampa tipo ratio (5 $^{\circ}$ C/min), para la primera síntesis este proceso se realizó a una temperatura de 180 $^{\circ}$ C durante 24 horas para NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺, NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Y³⁺, NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ y para otra síntesis de NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ se empleo 12 horas.



Figura 20: Rampa de calentamiento para las diferentes Síntesis.

Después de haber calentado la mezcla, se lleva a un vaso precipitado para proceder a lavar y centrifugar la mezcla a 10000 rpm, haciendo uso una centrifuga que genera movimientos de rotación, con el objetivo de separar los componentes que constituyen la mezcla y lograr la sedimentación de cada material NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺, NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Y³⁺, NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ en las diferentes síntesis respectivamente.

Después de haber centrifugado y lavado la síntesis, se observará material sedimentado en la parte inferior del tubo, se retira este material para ser depositado en un crisol de 20 ml y se coloca dentro de un microondas para así secar el material.



Figura 21: Esquema del proceso de cocción (mediante un horno mufla), centrifugado y secado del material sintetizado.

Finalizado esto se procede a medir la masa del crisol con la muestra ya en forma de polvo.

5.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LAS NANOPARTÍCULAS

Para caracterizar las propiedades ópticas de NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺, NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Y³⁺, NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ en polvo se logró hacer una pastilla de cada muestra, para luego así poder obtener espectros de absorción, emisión, excitación y también para calcular el tiempo de vida media de los niveles de energía del ión Er^{3+} en la matriz NaYF₄ y NaGdF₄.



Figura 22: Pastilla de NaGdF₄:Yb/Er hecha del material sintetizado.

5.3.1. MEDICIÓN DE LA ABSORCIÓN

Para la obtención de los espectros de absorción del NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ tanto en la región infrarroja como en la región visible se utilizó un Espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 5000, capaz de escanear en el UV-VIS-NIR (200 - 2500 nm), el cual se encuentra en el Departamento de Física del Estado Sólido del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM).



Figura 23: Espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 5000 (Instituto de Física UNAM).

El espectrómetro envía la luz de excitación hacia la muestra haciendo uso de una fibra óptica la cual es colocada debajo de la muestra, tal como se indica en la siguiente figura:



Figura 24: Pastilla en un portamuestras para la medición de la absorción en el IFUNAM.

Para la obtención de los espectros de absorción de las muestras de NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺ y NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Y³⁺ tanto en la región infrarroja como en la visible se empleó un Espectrofotómetro Shimadzu UV-Visible UV-2600, este equipo cuenta con una esfera integradora que lo hace capaz de aumentar su rango de escaneo en el UV-VIS-NIR (200 - 1400 nm). Este espectrofotómetro se encuentra en el Laboratorio de Física de la Materia Condensada (LFMC) de la facultad de ciencia de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI).



Figura 25: Espectrofotómetro Shimadzu UV-Visible UV 2600 del LFMC-UNI.

5.3.2. MEDIDAS DE EMISIÓN Y EXCITACIÓN

Para el análisis de emisión y excitación también se utilizó una pastilla hecha del material sintetizado, en este caso fue usado un espectrómetro de fluorescencia EDINBURGH FLS980 con capacidad de escaneo en el UV-VIS-NIR, el cual está ubicado en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) del Instituto Politécnico Nacional en la ciudad de México.



Figura 26: Espectrómetro de fluorescencia EDINBURGH FLS980 (CINVESTAV).

Este espectrómetro cuenta con un láser de potencia variable de 980 nm, con una lámpara de arco xenón sin ozono de 450 W, que cubre un rango de 230 nm a 1000 nm; un monocromador de rejilla simple y doble; detectores PMT capaces de cubrir el rango de longitud de onda de 200 nm a 1700 nm.

5.3.3. MEDIDAS DE TIEMPO DE VIDA MEDIA

Las medidas de tiempo de vida media τ fueron realizadas mediante excitación pulsada. Para ello se hizo un arreglo experimental que consta de un láser de 980 nm de 0.8 W, un arduino UNO que es usado para pulsar el láser, una lente convergente para concentrar la luz emitida por el material, además de un monocromador que es necesario para seleccionar la longitud de onda de la banda de emisión en la cual se desea calcular el decaimiento, y por último un osciloscopio el cual recibe la señal por medio de un detector colocado tras el monocromador.

El montaje experimental que se utilizó pertenece al LFMC-UNI y se muestra a continuación en la figura 27.



Figura 27: Montaje experimental para las mediciones de tiempo de vida media.



Figura 28: Esquema del arreglo experimental para la medición de vida media de las NPs.

MONOCROMADOR

El monocromador es un equipo óptico, el cual permite medir la composición de la luz de acuerdo a su longitud de onda. Un monocromador usa fenómenos de refracción usando un prisma o difracción mediante el uso de una red de difracción con el objetivo de separar la luz en sus diferentes colores en función a su longitud de onda. Al hacer uso de un prisma de base triangular rectangular, la luz incide por la cara que forma la hipotenusa del triángulo, seguido se producen reflexiones internas en las otras caras y tras ello la luz sale por la misma cara que ingresó, la luz se descompone en su diferentes colores constituyentes al entrar y salir del cristal. En un monocromador que usa rejillas de difracción, éste aprovecha el fenómeno de

difracción en diferentes longitudes de onda, para así separarlas. En esta difracción los rayos de la luz que se emplea son colimados (paralelos entre sí) por medio del uso de espejos. Entre los monocromadores más usados son los del tipo Czerny turner, en los cuales la luz incide en una ranura de entrada para así ser colimada por un espejo y ser refractada por una red de difracción y luego llega a un último espejo, el cual lleva la luz hacia la ranura de salida, tal como se observa en el gráfico.



Figura 29: Monocromador Czerny-Turner y su diagrama.

5.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL

5.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para la determinación de la estructura cristalina y las fases de las nanopartículas NaGdF₄:Yb/Er por difracción de rayos X se utilizó un difractómetro de la marca BRUKER modelo D8 Discover, con fuente de radiación Cu-K_{α} con λ =1.54 $\stackrel{o}{A}$, el barrido angular 2 θ para esta medición fue de 10 0 a 110 0 .



Figura 30: Difractómetro de rayos X, marca BRUKER, modelo D8 Discover, IFUNAM.

En este análisis es necesario colocar la muestra en polvo, la cual es molida usando un mortero para evitar que el material sea analizado en granos y así poder obtener el difractograma de calidad, posterior a esto la muestra se deposita en un portamuestras de 2 mm de diametro que luego se posiciona en el equipo para así iniciar con el análisis de difracción de rayos X, el espectro o difractograma obtenido es visualizado en la computadora que controla al equipo.

Para la determinación de la estructura cristalina y las fases de las nanopartículas fluorescentes de NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺ y NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Y³⁺ por difracción de rayos X se utilizó

un difractómetro Aeris Panalytical, con fuente de radiación $Cu-K_{\alpha} \operatorname{con} \lambda=1.54 \overset{o}{A}$, el barrido angular 2θ para esta medición fue de 10 ⁰ a 110 ⁰.

Este difractómetro pertenece al Laboratorio de Física de la Materia Condensada (LFMC) de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI).



Figura 31: Difractómetro de rayos X Aeris Panalytical, LFMC-UNI.

5.4.2. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La determinación de la morfología y del tamaño del NaGdF₄:Yb/Er se realizó mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión.

Esta técnica consiste en la formación de imágenes a través del uso de lentes, con el uso de un haz de electrones como principal fuente. El equipo utilizado, el microscopio electrónico de transmisión consta de una columna en vacío en donde hay un cañón de electrones y lentes,

una pantalla de proyección unida a una cámara fotográfica; el cañón de electrones produce un haz de electrones que son acelerados por una diferencia de potencial que se encuentra en el rango de 80 - 400 kV, este haz es concentrado sobre la muestra con ayuda de una lente condensadora, cuando el haz atraviesa el material una lente objetivo forma la imagen que al mismo tiempo es aumentada y proyectada mediante lentes proyectoras.

La caracterización por microscopía se realizó usando un Microscopio Electrónico de Transmisión TEM JEM2010 FEG, el cual se encuentra en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. El TEM JEM2010 FEG utiliza un cañón termoiónico, con voltaje de aceleración de 200 kV.



Figura 32: Microscopio Electrónico de Transmisión TEM JEM2010 FEG, IFUNAM.

6. RESULTADOS EXPERIMENTALES

6.1. CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPÍA ÓPTICA

6.1.1. ESPECTROS DE ABSORCIÓN

La Fig.33 proporciona los picos de absorción para las muestras de NaGdF₄:Y/Yb/Er y de NaYF₄:Yb/Er/Gd sintetizadas a 24 horas de cocción y 180 °C en la región del infrarrojo. Estos picos de absorción pertenecen a los iones erbio e iterbio. El nivel de absorción ${}^{2}F_{5/2}$ del ión Yb³⁺ presenta mayor intensidad que el nivel ${}^{4}I_{11/2}$ perteneciente al Er³⁺, lo que sugiere que el nivel excitado del Yb³⁺ tiene más población que el estado excitado del ión activador.



Figura 33: Espectros de Absorción de NaGdF₄:Y/Yb/Er y NaYF₄:Yb/Er/Gd en el IR.

En la región VIS-NIR los espectros de absorción de NaGdF₄:Y/Yb/Er y NaYF₄:Yb/Er/Gd se observan los picos ${}^{4}G_{11/2}$, ${}^{4}F_{7/2}$, ${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$ y ${}^{4}F_{9/2}$ correspondientes al ión Er³⁺, los cuales son más intensos en la muestra con mayor concentración de Gd³⁺, mientras que para la muestra con mayor concentración de Y³⁺ los picos de absorción tienen baja intensidad lograndose observar solo 3 de ellos (Fig.34).

Este aumento en la intensidad de absorción de los niveles de energía en los materiales a diferentes concentraciones de Gd³⁺ muestra que el aumento de este último favorece la población de estados, por lo que se puede esperar un aumento en la intensidad de la luminiscencia del material.



Figura 34: Espectros de Absorción de NaGdF₄:Y/Yb/Er y NaYF₄:Yb/Er/Gd en la región VIS.

En la Fig.35 se presenta los espectros de absorción de NaGdF₄:Yb/Er sintetizadas a diferentes tiempos de cocción (12 y 24 horas a 180 °C), en el rango infrarrojo usando el espectrofotómetro de la Fig.24. Las bandas registradas pertenecen a las transiciones electrónicas del estado fundamental ${}^{4}I_{15/2}$ del Er³⁺ hacia el estado excitado ${}^{4}I_{11/2}$ y el ión Yb³⁺ la transición desde el nivel de menor energía ${}^{2}F_{7/2}$ al estado de mayor energía ${}^{2}F_{5/2}$. Se observa que para la muestra con menor tiempo de cocción la banda de absorción del Yb³⁺ se define mejor.

La figura 36 muestra los espectros de absorción en el rango visible e infrarrojo cercano para las muestras de NaGdF₄:/Yb/Er sintetizadas a 12 y 24 horas bajo las mismas condiciones estequiométricas, en la cual se observan los picos de absorción ${}^{4}F_{9/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$, ${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}F_{7/2}$ y ${}^{4}G_{11/2}$ del ión activador luego de que el material es excitado. Estos niveles de absorción ${}^{2S+1}L_{J}$ son los responsables de las emisiones rojo y verde que son las de principal interés en este trabajo.



Figura 35: Espectros de Absorbancia de NaGdF₄:Yb/Er en el infrarrojo.



Figura 36: Espectros de Absorbancia de NaGdF₄:Yb/Er en el rango visible.

6.1.2. ESPECTROS DE EXCITACIÓN Y EMISIÓN

Los espectros de excitación obtenidos bajo excitación de diferentes λ_{em} para NaGdF₄:Yb/Er con 24 horas de permanencia en el autoclave se muestran en la Fig.37.a. Cuando el material es irradiado con λ_{em} =471 nm se obtiene una banda ancha e intensa correspondiente al Er³⁺, bajo la excitación con λ_{em} =539 nm se obtuvo un espectro en el cual se observan dos bandas de energía, una ancha asociada al ión Er³⁺ (⁴I_{15/2} \rightarrow ²K_{15/2}) y otra perteneciente al ión Gd³⁺ producida por la transición ⁸S_{7/2} \rightarrow ⁶I_{7/2} y para una excitación con λ_{em} =654 nm el espectro presenta una mayor cantidad de bandas de energía, en este caso estrechas e intensas asociadas a las transiciones ⁸S_{7/2} \rightarrow ⁶I_{7/2}, ⁸S_{7/2} \rightarrow ⁶P_{7/2} del ión Gd³⁺ y ⁴I_{15/2} \rightarrow ²K_{15/2}, ⁴I_{15/2} \rightarrow ²K_{9/2} del Er³⁺. Las bandas del Gd³⁺ presentes en los espectros de excitación evidencian que este ión lantánido le transfiere energía al Er³⁺, esto es, al excitar el material con λ =272 nm el Gd³⁺ pasa al nivel ⁶I_J de alta energía, luego se produce una relajación no radiativa hacia el estado ⁶P_{J'} para así transferir energía al multiplete ^{2S+1}L_j del Er³⁺, tras esto se producen varias relajaciones no radiativas así como emisiones de energía de los diferentes estados excitados hasta que el ión regrese a su estado fundamental.

Los picos de emisión asociados a las transiciones electrónicas ${}^{4}F_{5/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$, ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$, ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$, y ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ del ión Er^{3+} bajo λ_{exc} son mostrados en la Fig.37.b. En él se observan la mismas bandas que en los espectros de excitación para el NaGdF₄:Yb/Er sintetizado a 12 horas, en este caso los multipletes de energía son de mayor intensidad, esto sugiere que el aumento de temperatura juega un papel importante en la intensidad de la fluorescencia.

En la tabla 9 se muestra las transiciones de energía observadas en la Fig.37 de los espectros de excitación y emisión con sus respectivas longitudes de onda de excitación y de respuesta.



Figura 37: a.) Espectros de Excitación de NaGdF₄-24H registrado usando diferentes longitudes de onda de emisión; b.) Espectro de emisión de NaGdF₄-24H λ_{exc} =370 nm. Obtenidos en CINVESTAV.

Longitudes de onda en los Espectros de Excitación				
$\lambda_{em}(nm)$	Transición Electrónica	Intensidad (u.a)		
477	${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{2}K_{15/2} (Er^{3+})$	364	70099	
520	${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{2}K_{15/2} \ (Er^{3+})$	364	51538	
559	${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}I_{7/2} (Gd^{3+})$	272	22491	
	${}^{4}\mathrm{I}_{15/2} {\rightarrow}^{2}\mathrm{K}_{9/2} (\mathrm{Er}^{3+})$	374	137659	
651	${}^{4}\mathrm{I}_{15/2} {\rightarrow}^{2}\mathrm{K}_{15/2} \ (\mathrm{Er}^{3+})$	364	56274	
654	${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}P_{7/2} (Gd^{3+})$	311	26630	
	${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}I_{7/2} (Gd^{3+})$	272	107607	
	${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}D_{9/2} (Gd^{3+})$	253	15099	
Longitudes de onda en el Espectro de Emisión				
$\lambda_{exc}(nm)$	Transición Electrónica	$\lambda_{em}(nm)$	Intensidad (u.a)	
	${}^{4}\mathrm{F}_{7/2} {\rightarrow} {}^{4}\mathrm{I}_{15/2} \ (\mathrm{Er}^{3+})$	471	70580	
370	${}^{2}\mathrm{H}_{11/2} {\rightarrow} {}^{4}\mathrm{I}_{15/2} \ (\mathrm{Er}^{3+})$	524	56023	
	${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2} (Er^{3+})$	538	68050	
	${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2} (Er^{3+})$	654	52794	

Tabla 9: Transiciones electrónicas observadas en los espectros de excitación y emisión de NaGdF₄:Yb/Er sintetizado por 24 horas. (Ver Fig.37).

Los espectros de excitación obtenidos a partir de la excitación a diferentes λ_{em} para la muestra de NaGdF₄:Yb/Er sintetizada a 12 horas son mostrados en la Fig.38. Se observa dos bandas cuando λ_{em} =471 nm y λ_{em} =539 nm, una de ellas está asociada a la transición

electrónica ${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}I_{7/2}$ para el Gd³⁺ y a ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{2}K_{15/2}$ del ión Er³⁺ la cual es más intensa cuando λ_{em} es menor. Cuando se excita el material con λ_{em} =654 nm se observa que hay tres bandas de energía de las cuales dos son atribuidas al Er³⁺ y una al Gd³⁺, el ión activador pasa de su estado fundamental ${}^{4}I_{15/2}$ a los niveles excitados ${}^{2}K_{15/2}$, ${}^{4}G_{11/2}$ y el Gd³⁺ puebla el estado excitado ${}^{6}I_{7/2}$ desde su nivel fundamental ${}^{8}S_{7/2}$ (Fig.38.a). La Fig.38.b muestra el espectro de emisión para NaGdF₄:Yb/Er con 12 horas de cocción, el cual se obtuvo al excitar el material con λ_{exc} =377 nm. Se observan bandas de energía anchas e intensas asociadas a las transiciones electrónicas ${}^{4}F_{5/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$, ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$, ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$, y ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ las cuales son pertenecientes al Er³⁺. (Estas bandas observadas en la Fig.38 se registran en la



Figura 38: a.) Espectros de Excitación de la muestra NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺-12H registrado usando diferentes longitudes de onda de emisión; b.) Espectro de emisión de NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ con 12 horas de permanencia en el autoclave, λ_{exc} =377 nm. Obtenidos en CINVESTAV.

tabla 10).

Longitudes de onda en los Espectros de Excitación					
$\lambda_{em}(nm)$	Transición Electrónica $\lambda_{exc}(nm)$ Intensidad (u				
471	${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{2}K_{15/2} (Er^{3+})$	364	31708		
4/1	${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}I_{7/2} (Gd^{3+})$	272	8477		
520	${}^{4}\mathrm{I}_{15/2} {\rightarrow}^{2}\mathrm{K}_{15/2} \ (\mathrm{Er}^{3+})$	364	25543		
539	${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}I_{7/2} (Gd^{3+})$	272	9321		
	${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}G_{11/2} (Er^{3+})$	377	10329		
654	${}^{4}\mathrm{I}_{15/2} {\rightarrow}^{2}\mathrm{K}_{15/2} \ (\mathrm{Er}^{3+})$	364	6523		
	${}^{8}S_{7/2} \rightarrow {}^{6}I_{7/2} (Gd^{3+})$	272	3568		
L	ongitudes de onda en el H	Espectro de	Emisión		
$\lambda_{exc}(nm)$	Transición Electrónica	$\lambda_{em}(nm)$	Intensidad (u.a)		
	${}^{4}\mathrm{F}_{7/2}{ ightarrow}{}^{4}\mathrm{I}_{15/2}~(\mathrm{Er}^{3+})$	471	27878		
377	$^{2}\mathrm{H}_{11/2} \rightarrow ^{4}\mathrm{I}_{15/2} (\mathrm{Er}^{3+})$	537	23747		
	${}^{4}\mathrm{S}_{15/2} {\rightarrow} {}^{4}\mathrm{I}_{15/2} \ (\mathrm{Er}^{3+})$	543	22996		
	${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2} (Er^{3+})$	654	10739		

Tabla 10: Transiciones electrónicas observadas en los espectros de excitación y emisión de NaGdF₄:Yb/Er con 12 horas de permanencia en el autoclave. (Ver Fig.38).

Tras hacer una comparación con los resultados obtenidos para la muestra sintetizada a 12 horas se puede ver que el aumento del tiempo de reacción de la síntesis favorece la formación de los picos de energía, esto es, los picos alcanzan a tener una mayor población, y así son detectados con mejor facilidad por el equipo de medición.

6.1.3. ESPECTROS DE EMISIÓN POR UPCONVERSION

En los materiales NaREF₄ dopados con Yb³⁺ - Er³⁺ la luminiscencia es producida debido a los mecanismos de transferencia de energía entre estos iones, los cuales se presentan en la Fig.39. Cuando el material es excitado con λ =980 nm el ión Yb³⁺ absorbe energía desde su nivel fundamental ²F_{7/2} produciéndose así la transición ²F_{7/2} \rightarrow ²F_{5/2}, poblandose de este modo el nivel ²F_{5/2} desde donde se da la primera transferencia de energía hacia el ión Er³⁺ y dando lugar a la transición electrónica ⁴I_{15/2} \rightarrow ⁴I_{11/2}. El decaimiento del nivel ²F_{5/2} (Yb³⁺) es radiativo, mientras que el nivel ⁴I_{11/2} decae no-radiativamente hasta el nivel ⁴I_{13/2} y desde este es promovido al estado ⁴F_{9/2} a causa de una transferencia del ión Yb³⁺ y también de un decaimiento no raidativo del nivel ⁴S_{3/2} (λ =540 nm) (Er³⁺), de donde se produce una emsión por upconversion en el NIR ⁴F_{9/2} \rightarrow ⁴I_{15/2} (λ =654 nm). Otras emisiones por upconversion características del Er³⁺ son producidas de la desexcitación de los niveles de energía ⁴S_{3/2} (λ =540 nm) y ²H_{11/2} (λ =520 nm), los cuales son poblados después de que el nivel ⁴F_{7/2} se desexcita no radiativamente.



Figura 39: Diagrama de niveles de energía y emisiones de NaREF₄:Yb/Er.

En la Fig.40 se muestran los espectros de luminiscencia por upconversion de las muestras NaYF₄:Yb/Er/Gd y NaGdF₄:Yb/Er/Y sintetizadas a 24 horas de reacción en el autoclave, los cuales fueron tomados con un espectrómetro de fibra óptica zcerny turner en el Laboratorio de Física de la Materia Condensada (LFMC) - UNI. En estos materiales se varió la concentración de los iones Y³⁺ y Gd³⁺, (48 % mmol de Y³⁺, 30 % mmol de Gd³⁺ para NaYF₄:Yb/Er/Gd y 30 % mmol de Y³⁺, 48 % mmol de Gd³⁺ para NaGdF₄:Yb/Er/Y), mientras que en los iones Yb³⁺ y Er³⁺ se mantuvo fija, esto es 20 y 2 % mmol respectivamente. El fenómeno de upconversion se produce a través de las transiciones de energía desde estados excitados (²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} y ⁴F_{9/2}) hacia el estado fundamental (⁴I_{15/2}). La intensidad de la emisión en el infrarrojo cercano, correspondiente a λ =654 nm se ve favorecida cuando la concentración de Y³⁺ es mayor, sin embargo las emisiones pertenecientes a λ =540 nm y λ =520 nm tienen baja intensidad, mientras que cuando se aumenta el porcentaje de iones Gd³⁺ las emisiones entre 500 - 600 nm aumentan su intensidad de fluorescencia aumenta cuando el porcentaje de gadolinio es menor.



Figura 40: Espectros de Fluorescencia por upconversion de las muestras NaGdF₄:Yb/Er/Y y NaYF₄:Yb/Er/Gd con 24 horas de permanencia en un autoclave.

Los espectros de emisión por upconversion se tomaron en CINVESTAV con ayuda del espectrómetro de fluorescencia Edinburg FLS980 para ambas muestras de NaGdF₄:Yb/Er, tanto para la que se sintetizó a 12 horas como para la de 24 horas. Estos espectros fueron registrados al excitar al ión Yb³⁺ con un láser de λ = 980 nm.

En la Fig.41 se muestran los espectros de emisión por upconversion de NaGdF₄:Yb/Er sintetizado a 24 horas, en donde se observa las principales transiciones de energía responsables de las emisiones descritas antes en la Fig.39, esto es ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$, ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ y ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$. Adicionalmente en estos espectros se puede observar que al aumentar la potencia del láser de 980 nm los picos de emisión se definen mejor y además la emisión en λ =654 nm es más intensa cuando la potencia de excitación es aumentada hasta 0.35 W, mientras que cuando la potencia del láser es de 0.32 W la emisión en λ = 540 nm es de la misma intensidad que la de λ = 654 nm. Este aumento en la intensidad de los picos de emisión con el aumento de la potencia de excitación se debe a que en los materiales luminiscentes por upconversion existe una relación entre la luminiscencia y la potencia de excitación, para un proceso en donde están involucrados n fotones la relación de proporcionalidad es I α Pⁿ.



Figura 41: Espectros de emisión por upconversion de NaGdF₄:Yb/Er sintetizado por 24 horas.

Para las muestras NaGdF₄:Yb/Er sintetizadas a 12 horas se observa que las emisiones verde $({}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2} \text{ y } {}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2})$ son más intesas que en la muestra sintetizada a 12 horas, al aumentar la potencia del láser de 980 nm los picos de emisión se definen mejor y además la emisión en el NIR es favorecida, siendo la emisión en el infrarrojo cercano la más intensa para esta muestra, con el máximo pico correspondiente a 654 nm con transición de nivel de energía ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$, tal como se muestra en la Fig.42.



Figura 42: Espectro de emisión por upconversion de NaGdF₄:Yb/Er con permanencia de 12H en el autoclave.

Al hacer una comparación entre los espectros de emisión por upconversion obtenidos para todas las muestras con diferentes concentraciones de gadolinio se puede verificar que el aumento de la concentración de Gd^{3+} y el aumento de temperatura de cocción favorece las transiciones de energía ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ y ${}^{4}S_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$, lo cual es contrastado con los espectros de absorción y de excitación, esto es, los niveles de emisión verde presentan un aumento en su población, lo cual da lugar a mayores intensidades en la luminiscencia.

Las transiciones de energía responsables de la fluorescencia del material con sus respectivas longitudes de onda de emisión son presentadas en la siguiente tabla:

Espectros de Emisión por Upconversion			
λ (nm) Transición Electrónica λ_{em} (nm)			
	${}^{2}\mathrm{H}_{11/2} {\rightarrow} {}^{4}\mathrm{I}_{15/2} \ (\mathrm{Er}^{3+})$	520	
980	${}^{4}\mathrm{S}_{3/2} {\rightarrow} {}^{4}\mathrm{I}_{15/2} (\mathrm{Er}^{3+})$	540	
	${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2} (Er^{3+})$	654	

Tabla 11: Transiciones electrónicas responsables de las emisiones por upconversion y sus respectivas longitudes de onda.

6.1.4. MEDICIÓN DE TIEMPO DE VIDA MEDIA

Con el fin de un análisis más detallado de las propiedades ópticas de las nanopartículas NaGdF₄:Yb/Er, NaGdF₄:Y/Yb/Er y NaYF₄:Yb/Er/Gd luminiscentes por upconversion, se estudia la dinámica de los diferentes niveles de energía excitados mediante el análisis del tiempo de vida media de su luminiscencia. Esto se realizó con excitación pulsada usando un láser de 980 nm en el Laboratorio de Física de la Materia Condensada (LFMC)-UNI, haciendo uso del arreglo experimental mostrado en la figura 28.



Figura 43: Tiempo de vida media de la transición ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ para diferentes muestras de nanopartículas luminiscentes sintetizadas.

Como se observa, la dinámica de la transición ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ en la muestra de NaGdF₄:Yb/Er es altamente dependiente de la temperatura de cocción, encontrándose que los decaimientos temporales de la fluorescencia son más lentos a mayor temperatura y además la muestra de NaYF₄:Yb/Er/Gd presenta un decaimiento más lento que la muestra de NaGdF₄:Y/Yb/Er.

El ajuste de los resultados experimentales se hizo con una función exponencial del mismo tipo de la ecuación (9), el cual se muestra en la Fig.43 como una línea continua.



Figura 44: Curvas de decaimiento temporal de la transición ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ para las muestras de nanopartículas NaREF₄ (RE = Y, Yb, Er, Gd) luminiscentes sintetizadas.

El decaimiento temporal de la fluorescencia que brinda información a cerca del nivel ${}^{4}S_{3/2}$ se muestra en la Fig.44, como se observa los tiempos de vida media son más largos para la muestra NaGdF₄:Yb/Er con mayor tiempo de reacción en el autoclave, mientras que para las muestras de NaYF₄:Yb/Er/Gd y NaGdF₄:Y/Yb/Er, la muestra con menor concentración de Gd³⁺ presenta un tiempo de vida media mayor. Se observa que la muestra sintetizada a 12 horas de cocción tiene tiempo de decaimiento menor que las demás muestras sintetizadas a 24 horas. De acuerdo a los resultados reportados en la bibliografía indica que esta muestra es eficiente desde el punto de vista luminiscente.

El análisis de los tiempos de vida media de la luminiscencia obtenidos de las curvas de decaimiento temporal para el nivel ${}^{4}F_{9/2}$ de ión Er^{3+} (figura 45) nos da información a cerca de la eficiencia cuántica de la fluorescencia de estas nanopartículas. Las curvas fueron ajustadas mediante una ecuación del mismo tipo que la ecuación (9). En la figura se observa una disminución en el tiempo de decaimiento para las muestras con mayor concentración de iones Gd^{3+} lo cual comprueba que hay fenómenos de desactivación de la luminiscencia por concentración presentes en estas muestras, así pues la muestra con menor concentración de Gd^{3+} es la de mayor eficiencia cuántica de fluorescencia aunque no tenga la mayor intensidad de luminiscencia por upconversion. Los tiempos de vida media obtenidos para estas muestras son de los más altos reportados en la bilbiografía, comprobando así que las nanopartículas NaGdF₄:Yb/Er, NaGdF₄:Y/Yb/Er y NaYF₄:Yb/Er/Gd son altamente eficientes desde el punto de vista luminscente.



Figura 45: Curvas de decaimiento temporal de la transición ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ para las muestras de nanopartículas NaREF₄ luminiscentes sintetizadas.

Con la finalidad de estudiar a más detalle los mecanismos de transferencia de energía (como por ejemplo relajación cruzada) entre los iones Yb^{3+} y Er^{3+} se analizó el tiempo de vida media correspondiente al nivel de energía ${}^{4}I_{13/2}$ en donde podemos observar que los decaimientos son más rapidos a medida que aumenta la concentración del Gd³⁺, esto para los materiales NaGdF₄:Yb/Er, NaGdF₄:Y/Yb/Er y NaYF₄:Yb/Er/Gd con 24 horas de permanencia en el autoclave. Para el caso de las dos muestras NaGdF₄:Yb/Er sintetizadas a 12 y 24 horas se observa que la dinámica de este nivel es dependiente del aumento de la temperatura de cocción. Como se ha mencionado los decaimientos más lentos son asociados a una alta eficiencia cuántica de la fluorescencia del material.



Figura 46: Tiempo de vida media correspondiente al IR, en $\lambda = 1550$ nm, de las cuatro muestras sintetizadas.

Transición	$\lambda_{em}(nm)$	NaYF ₄ :Gd/	NaGdF ₄ :Y/	NaG	dF ₄ :Yb/Er
		Yb/Er- τ (ms)	Yb/Er- τ (ms)	τ (ms) - (12H-24H)	
$^2H_{11/2}{\rightarrow}^4I_{15/2}$	520	0.43	0.39	0.19	0.28
${}^4\mathrm{S}_{3/2}{\rightarrow}{}^4\mathrm{I}_{15/2}$	540	0.459	0.457	0.21	0.322
$^4F_{9/2}{\rightarrow}^4I_{15/2}$	654	0.641	0.482	0.305	0.428
$^4\mathrm{I}_{13/2}{\rightarrow}^4\mathrm{I}_{15/2}$	1550	6.11	4.85	2.29	4.71

Tabla 12: Transiciones electrónicas responsables de las emisiones por upconversion y sus respectivos tiempo de vida media para las diferentes muestras sintetizadas.

6.2. CARACTERIZACÍON POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Con el fin de obtener mejores detalles acerca de las propiedades de los materiales en estudio se realizó análisis de difracción de rayos X (XRD).

El resultado del análisis de XRD mostrado en la Fig.47 permite concluir que de acuerdo a la posición de los picos de difracción de rayos X que coinciden con los de JCPDS 00 039 0724 (α -NaYF₄) que están asociados a la estructura cúbica del material y también con los de JCPDS 00 039 0334(β -NaYF₄) los cuales corresponden a la estructura hexagonal, que el NaYF₄:Yb/Er/Gd es bifásico.



Figura 47: Patrón de difracción de rayos X de NaYF₄:Yb/Er/Gd. Se incluye el patrón de referencia^{1,13} correspondiente a β -NaYF₄ y α -NaYF₄.

El difractograma del NaGdF₄:Y/Yb/Er (Fig.48) presenta una gran coincidencia con el patrón de difracción estándar JCPDS 00 027 0699 de la estructura cristalina hexagonal y JCPDS 00 027 0697 de la estructura cúbica, lo cual permite asegurar que el material cuenta tanto con la fase α como con la fase β .


Figura 48: Patrón de difracción de rayos X de NaGdF₄:Y/Yb/Er. Se incluye el patrón de referencia^{1,9} correspondiente a β -NaGdF₄ y α -NaGdF₄.

La Fig.49 muestra el difractograma correspondiente a las nanopartículas NaGdF₄:Yb/Er con permanencia de 24 horas en el autoclave. El difractograma obtenido para estas nanopartículas sintetizadas presenta una gran coincidencia con los patrones estandar de difracción correspondientes a α -NaGdF₄ (JCPDS 00 027 0697) β -NaGdF₄ (JCPDS 00 027 0699), con lo cual se puede asegurar que las nanopartículas NaGdF₄:Yb/Er presentan tanto la fase α como la fase β , las cuales tienen una estructura cristalina cúbica y hexagonal respectivamente.

En la figura se puede observar que los picos más intensos son consistentes con los patrones estandar de difracción β -NaGdF₄, de acuerdo a (JCPDS 00 027 0699) mientras que sólo hay dos picos de baja intensidad que son correspondiente a α -NaGdF₄, contrario a la muestra sintetizada a 12 horas, en estas nanopatículas predomina la fase β de estructura cristalina hexagonal. El dominio de la fase hexagonal es verificado con el patrón de difracción de electrones, el cual es mostrado en los análisis de caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM).



Figura 49: Difractograma de rayos X correspondiente a las nanopartículas NaGdF₄:Yb/Er con un tiempo de 24 horas de permanencia en el autoclave. Se incluye el patrón de referencia^{1,9} correspondiente a β -NaGdF₄ y α -NaGdF₄.

El difractograma correspondiente a las UCNPs NaGdF₄:Yb/Er con permanencia de 12 horas en el autoclave se muestra en la Fig.50. Al comparar el resultado obtenido para estas nanopartículas con los patrones estandar de difracción correspondientes a β -NaGdF₄ (JCPDS 00 027 0699) y α -NaGdF₄ (JCPDS 00 027 0697), se puede concluir que en las nanopartículas NaGdF₄:Yb/Er hay presencia tanto de la fase α como de la fase β , las cuales tienen una estructura cristalina cúbica y hexagonal respectivamente.

Además se puede observar que los picos más intensos son consistentes con los patrones estandar de difracción (JCPDS 00 027 0697) correspondientes a α -NaGdF₄ mientras que los picos de menor intensidad son correspondientes a β -NaGdF₄, de acuerdo a (JCPDS 00 027 0699), es decir, en esta muestra de NaGdF₄:Yb/Er predomina la fase α de estructura cristalina cúbica.



Figura 50: Difractograma de rayos X correspondiente a las nanopartículas NaGdF₄:Yb/Er con un tiempo de 12 horas de permanencia en el autoclave. Se incluye el patrón de referencia^{1,9} correspondiente a β -NaGdF₄ y α -NaGdF₄.

Los difractogramas muestran que el aumento de dopaje de Gd^{3+} , así como el aumento de la temperatura de cocción modifica la estructura cristalina del material llevándola a pasar de su fase α a su fase β . En el caso del NaGdF₄:Yb/Er sintetizado a 12 y 24 horas y con la misma estequiometría, se observa que el aumento en la temperatura favorece la formación de la estructura cristalina hexagonal. Para las muestras NaGdF₄:Yb/Er, NaGdF₄:Y/Yb/Er y NaYF₄:Yb/Er/Gd, las cuales fueron sintetizadas a 24 horas de permanencia en el autoclave, se manifiesta un incremento en la intensidad de los picos de difracción de la estructura hexagonal correspondiente a cada uno de ellos con el aumento en la concentración de los iones Gd³⁺.

6.3. CARACTERIZACÍON POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La morfología y el tamaño de las partículas, así como otras propiedades estructurales fueron estudiados mediante análisis TEM.

NaGdF₄:Yb/Er (24h)

Para las UCPs NaGdF₄:Yb/Er sintetizadas durante 24 horas por el método solvotermal a 180 o C las imágenes obtenidas de análisis TEM indican que la muestra está constituido por nanopartículas de forma irregular y además que el crecimiento y la formación del material ha sido afectado por el fenómeno ostwald, en el cual los cristales más pequeños se disuelven para luego formar partículas de tamaño mayor y de morfología irregular tal como se observa en la Fig.51.



Figura 51: Micrografías TEM de nanopartículas NaGdF₄:Yb/Er sintetizadas durante 24h.

Mediante las micrografías obtenidas por HRTEM (Fig.52 y Fig.53) se puede observar algunos planos cristalinos con una distancia de 0.52 nm de la fase hexagonal de NaGdF₄ (JCPDS 027 0699).



Figura 52: Imagen HRTEM de NaGdF₄:Yb/Er con 24 de síntesis a 10 nm de resolución.



Figura 53: Micrografía HRTEM de NaGdF₄:Yb/Er con 24h de síntesis.

Adicional a los análisis TEM, HRTEM se ha obtenido patrones de difracción de electrones de puntos, los cuales nos permiten determinar la forma geométrica del material en estudio (Fig.54), de este resultado se puede verificar que la estructura cristalina del NaGdF₄:Yb/Er con 24 horas de cocción es hexagonal, lo cual contrasta los resultados obtenidos mediante la caracterización de difracción de rayos X (Fig.49), confirmando así que en efecto el aumento del tiempo de cocción de este material favorece la formación de la fase hexagonal.



Figura 54: Patrón de difracción de electrones correspondiente a NaGd F_4 : Yb/Er con 24 horas de síntesis.

NaGdF₄:Yb/Er (12h)

Las micrografías de las NaGdF₄:Yb/Er sintetizadas por 12 horas se muestran en la Fig.55, se orbserva que las partículas se encuentran dispersas y que exiben una forma esférica, lo cual es consistente con los resultados reportados en la bibliografía, el tamaño de partícula se encuentra en el rango de 13 nm - 26 nm, tal como se puede apreciar en las imágenes TEM.



Figura 55: Imágenes TEM de nanopartículas NaGdF₄:Yb/Er sintetizadas durante 12 horas.

Mediante un histograma se determinó que el tamaño promedio de las nanopartículas fluorescentes por upconversion NaGdF₄:Yb/Er sintetizadas a 12 horas es de 21.6 nm, tal como se observa en la Fig.56.



Figura 56: Micrografía TEM con su respectivo histograma para NaGdF₄:Yb/Er sintetizadas a 12h, donde se observa que el tamaño promedio de nanopartícula es de 21.6 nm.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, muestran una alta cristalinidad del material, de ellas se puede observar algunos planos cristalinos con una distancia de separación de 0.30 nm de la fase cúbica del NaGdF₄ (JCPDS 027 0699).(Fig.57,58)



Figura 57: Imagen HRTEM de NaGdF₄: Yb/Er sintetizadas a 12h con alcance de 10 nm.



Figura 58: Imagen HRTEM de NaGdF₄: Yb/Er sintetizadas a 12h con resolución de 5 nm.

Como se puede apreciar de la imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las partículas NaGdF₄:Yb/Er, sintetizadas por el método solvotermal a $180 \,^{0}$ C durante diferentes tiempos de calentamiento son de tamaño nanométrico independientemente de su tiempo de reacción, sin embargo, la muestra sintetizada a 12h de reacción presenta una morfología regular (esférica), mientras que el material sintetizado a 24h de reacción tiene una morfología

irregular. El patrón de difracción de electrones contrasta los resultados de XRD confirmando así que en el material predomina la fase de estructura cristalina hexagonal.

7. CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar con éxito nanopartículas NaYF₄:Yb/Er/Gd, NaGdF₄:Yb/Er/Y y NaGdF₄:Yb/Er luminiscentes por upconversion mediante el método solvotermal.
- De los espectros de absorción se identificó 6 multipletes de energía para el ión Er $({}^{4}G_{11/2}, {}^{4}F_{7/2}, {}^{2}H_{11/2}, {}^{4}S_{3/2}, {}^{4}F_{9/2}$ y ${}^{4}I_{11/2})$ y un multiplete de energía para el ión Yb en la región del infra-rojo cercano $({}^{2}F_{5/2})$.
- A partir de los espectros de excitación se logró identificar 3 multipletes de energía correspondientes al ión Gd (⁶P_{7/2}, ⁶I_{7/2} y ⁶D_{9/2}) y dos para el ión Er (²K_{9/2} y ²K_{15/2}).
- De las emisiones por upconversion de los materiales NaYF₄:Yb/Er/Gd, NaGdF₄:Y/Yb/Er y NaGdF₄:Yb/Er se puede observar que las muestras que tienen mayor concentración de Gd incrementa la intensidad de los picos de emisión de las transiciones ²H_{11/2} y ⁴H_{3/2}, lo cual está de acuerdo con los resultados reportados en la bibliografía.
- De una comparación entre ambas muestras de NaGdF₄:Yb/Er sintetizadas por 12 horas y 24 horas se puede observar que la muestra con mayor tiempo de síntesis presenta emisión más intensa en todas las bandas.
- Al comparar los resultados de los tiempos de vida media de los niveles de energía de todas las muestras sintetizadas (NaYF₄:Yb/Er/Gd,NaGdF₄:Yb/Er/Y, NaGdF₄:Yb/Er
 -24h y NaGdF₄:Yb/Er -12h) se observa que el material que tiene la menor concentra-ción de iones de Gd tiene mayor tiempo de vida media.
- De los difractogramas de la muestra de NaYF₄:Yb/Er/Gd sintetizada a 24 horas se encuentra coincidencia con la fase hexagonal y cúbica según los patrones estándar, para los materiales NaGdF₄:Yb/Er/Y y NaGdF₄:Yb/Er con 24 horas de síntesis se observa coincidencia con la fase hexagonal y con la fase cúbica.
- El difractograma de NaGdF₄:Yb/Er sintetizado a 12 horas muestra coincidencia con los patrones de difracción estándar de la fase hexagonal y de la estructura cúbica.
- Se estimó el tiempo de vida media de las transiciones de energía: ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$, ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$, ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ y ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$.
- Por microscopía electrónica de transmisión se estimó que el NaGdF₄:Yb/Er sintetizado

Transición	$\lambda_{em}(nm)$	NaYF ₄ :Gd/	NaGdF ₄ :Y/	NaGdF ₄ :Yb/Er	
		Yb/Er- τ (ms)	Yb/Er- τ (ms)	au (ms) - (12H-24H)	
$^{2}\text{H}_{11/2} \rightarrow ^{4}\text{I}_{15/2}$	520	0.43	0.39	0.19	0.28
${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$	540	0.459	0.457	0.21	0.322
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	654	0.641	0.482	0.305	0.428
$^{4}\mathrm{I}_{13/2} \rightarrow ^{4}\mathrm{I}_{15/2}$	1550	6.11	4.85	2.29	4.71

Tabla 13: Transiciones electrónicas responsables de las emisiones por upconversion y sus respectivos tiempo de vida media para las diferentes muestras sintetizadas.

a 12 horas tiene un tamaño promedio de 21.6 nm . De las imágenes de HRTEM se puede observar que tanto el NaGdF₄:Yb/Er sintetizado a 24 horas como el NaGdF₄:Yb/Er sintetizado a 12 horas tienen carácter cristalino, en ellas se puede observar algunos planos cristalinos con separación de 0.52 nm y 0.30 nm respectivamente.

El patrón de difracción de electrones de las UCNPs NaGdF₄:Yb/Er con 24 horas de síntesis indican que este material presenta una estructura cristalina hexagonal, lo cual coincide con lo obtenido en el DRX de este material.

PERSPECTIVAS FUTURAS

- Dada la fuerte fluorescencia que presentan estos materiales sintetizados, un trabajo futuro puede ser funcionalizar estas nanopartículas para que sean compatibles con tejidos biológicos y así poder ser usadas como biomarcadores para la obtención de imágenes biológicas.
- Otro posible trabajo a futuro es estudiar las propiedades magnéticas de las nanopartículas de NaGdF₄:Yb/Er para usarlas en el campo de la biomedicina como agentes de contraste en resonancia magnética.

Referencias

- Klier, Dennis T and Kumke, Michael U. Upconversion luminescence properties of NaYF4: Yb: Er nanoparticles codoped with Gd3+. The Journal of Physical Chemistry C, 119,6, 2015.
- [2] Noculak, A and Podhorodecki, A and Pawlik, G and Banski, M and Misiewicz, J. *Ion-ion interactions in β-NaGdF 4: Yb 3+, Er 3+ nanocrystals-the effect of ion concentration and their clustering*. Royal Society of Chemistry, Nanoscale, 7, 32, 13784–13792, 2015.
- [3] Chen, Guanying and Ohulchanskyy, Tymish Y and Liu, Sha and Law, Wing-Cheung and Wu, Fang and Swihart, Mark T and Ågren, Hans and Prasad, Paras N. Core/shell NaGdF4: Nd3+/NaGdF4 nanocrystals with efficient near-infrared to nearinfrared downconversion photoluminescence for bioimaging applications. ACS nano, 6, 4, 2012.
- [4] Liu, Chunyan and Gao, Zhenyu and Zeng, Jianfeng and Hou, Yi and Fang, Fang and Li, Yilin and Qiao, Ruirui and Shen, Lin and Lei, Hao and Yang, Wensheng and others. *Magnetic/upconversion fluorescent NaGdF4: Yb, Er nanoparticle-based dual-modal molecular probes for imaging tiny tumors in vivo.* ACS nano, 7, 8, 2013.
- [5] Zanella, Rodolfo. *Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño*. Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología, 5, 1, 2012
- [6] Wang, Feng and Han, Yu and Lim, Chin Seong and Lu, Yunhao and Wang, Juan and Xu, Jun and Chen, Hongyu and Zhang, Chun and Hong, Minghui and Liu, Xiaogang. *Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping. nature*, 463, 7284, 2010
- [7] Li, Na and Zhao, Yue and Cheng, Chao and Yang, Yuxiang and Yuan, Hongming and Carlini, Riccardo. *Preparation of core-shell magnetic nano-upconversion materials and its targeting effect*. Elsevier, 227, 2018
- [8] Puga, Ruben and Palacios, Elius and Velasco, Marielena and Hernández, José Manuel

and Loro, Héctor. *Síntesis de partículas* α -*NaYF4: Er, Yb por el Método Solvotermal para fluorescencia por upconversion*. Universidad Nacional de Ingeniería, 2014

- [9] Zhang, Jingpu and Mi, Congcong and Wu, Hongyan and Huang, Huaiqing and Mao, Chuanbin and Xu, Shukun. Synthesis of NaYF4: Yb/Er/Gd up-conversion luminescent nanoparticles and luminescence resonance energy transfer-based protein detection.Elsevier, Analytical biochemistry, 421, 2, 2012
- [10] Mikalauskaite, I and Pleckaityte, G and Skapas, M and Zarkov, A and Katelnikovas, A and Beganskiene, A. *Emission spectra tuning of upconverting NaGdF4: 20 % Yb, 2 % Er nanoparticles by Cr3+ co-doping for optical temperature sensing*. Elsevier, Journal of Luminescence, 213, 2019
- [11] Xie, Shaowen and Gong, Guo and Song, Ya and Tan, Haihu and Zhang, Changfan and Li, Na and Zhang, Yanxian and Xu, Lijian and Xu, Jianxiong and Zheng, Jie. *Design* of novel lanthanide-doped core-shell nanocrystals with dual up-conversion and downconversion luminescence for anti-counterfeiting printing. Royal Society of Chemistry, Dalton Transactions, 2019
- [12] Kir'yanov. Alexander. Que para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Óptica). UNI-VERSIDAD DE GUANAJUATO, 2004
- [13] Qin, Heng and Wu, Danyang and Sathian, Juna and Xie, Xiangyu and Ryan, Mary and Xie, Fang. Tuning the upconversion photoluminescence lifetimes of NaYF 4: Yb 3+, Er 3+ through lanthanide Gd 3+ doping. Nature Publishing Group, 8, 1, 2018.
- [14] Thoma, RE and Insley, H and Hebert, GM. *The sodium fluoride-lanthanide trifluoride systems*. ACS Publications, Inorganic chemistry, 5, 7, 1966
- [15] Lage, Márcio Martins and Matinaga, Franklin Massami and Gesland, Jean-Yves and Moreira, Roberto Luiz. Optical phonon modes and crystal structure of Na La F 4 single crystals. AIP, Journal of applied Physics, 99, 5, 2006
- [16] Ptacek, Pavel and Schäfer, Helmut and Kömpe, Karsten and Haase, Markus. *Crystal Phase Control of Luminescing α-NaGdF4: Eu3+ and β-NaGdF4: Eu3+ Nanocrystals*. Advanced Functional Materials, 17, 18, 2007
- [17] Yuan, Du and Tan, Mei Chee and Riman, Richard E and Chow, Gan Moog Comprehen-

sive study on the size effects of the optical properties of NaYF4: Yb, Er nanocrystals. ACS Publications, The Journal of Physical Chemistry C, 117, 25, 2013

- [18] Suyver, J Freek and Grimm, Judith and Van Veen, MK and Biner, Daniel and Krämer,
 KW and Güdel, Hans-Ulrich Upconversion spectroscopy and properties of NaYF4 doped with Er3+, Tm3+ and/or Yb3+. Elsevier, Journal of Luminescence, 117, 1, 2006
- [19] Banski, Mateusz y Podhorodecki, Artur y Misiewicz, Jan y Afzaal, Mohammad y Abdelhady, Ahmed Lutfi y O'Brien, Paul Excitación selectiva de Eu 3+ en el núcleo de pequeños nanocristales β -NaGdF 4. Journal of Materials Chemistry C, 1, 4, 2013
- [20] Suyver, JF and Aebischer, A and Biner, Daniel and Gerner, P and Grimm, J and Heer, S and Krämer, KW and Reinhard, C and Güdel, Hans-Ulrich. *Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion*. Elsevier, Optical Materials, 27, 6, 2005
- [21] Chatterjee, Dev K and Rufaihah, Abdul J and Zhang, Yong. Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals. Elsevier, Biomaterials, 29, 7, 2008
- [22] Chatterjee, Dev K and Gnanasammandhan, Muthu Kumara and Zhang, Yong. Small upconverting fluorescent nanoparticles for biomedical applications. Wiley Online Library, Small, 6, 24, 2010
- [23] Feng, Wei and Zhu, Xingjun and Li, Fuyou. Recent advances in the optimization and functionalization of upconversion nanomaterials for in vivo bioapplications. Nature Publishing Group, NPG Asia Materials, 5, 12, 2013
- [24] Mai, Hao-Xin and Zhang, Ya-Wen and Si, Rui and Yan, Zheng-Guang and Sun, Lingdong and You, Li-Ping and Yan, Chun-Hua. *High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: controlled synthesis and optical properties*. ACS Publications, Journal of the American Chemical Society, 128, 19, 2006
- [25] Roy, Della M and Roy, Rustum. Controlled massively defective crystalline solutions with the fluorite structure. The Electrochemical Society, Journal of the Electrochemical Society, 111, 4, 1964
- [26] Aebischer, Annina and Hostettler, Marc and Hauser, Jürg and Krämer, Karl and Weber,

Thomas and Güdel, Hans Ulrich and Bürgi, Hans-Beat. *Structural and Spectroscopic Characterization of Active Sites in a Family of Light-Emitting Sodium Lanthanide Te-trafluorides*. Angewandte Chemie International Edition, 45, 17, 2006.

- [27] Lage, Márcio M and Moreira, Roberto L and Matinaga, Franklin M and Gesland, Jean-Yves. Raman and infrared reflectivity determination of phonon modes and crystal structure of Czochralski-grown NaLnF4 (Ln= La, Ce, Pr, Sm, Eu, and Gd) single crystals. Chemistry of materials, ACS Publications, 17, 17, 2005.
- [28] Altavilla, Claudia. Conversión ascendente de nanomateriales: perspectivas, síntesis y aplicaciones. CRC Press, 2016
- [29] Rao, C.N.R. and Thomas, P.J. and Kulkarni, Giridhar. *Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications*. 2007
- [30] Alavi, Seyed Jamal and Khalili, Niloofar and Oskuee, Reza Kazemi and Verma, KD and Darroudi, Majid. *Role of polyethyleneimine (PEI) in synthesis of zinc oxide nanoparticles and their cytotoxicity effects.* Elsevier, Ceramics International, 41, 8, 2015
- [31] Hai, Chunxi and Li, Song and Zhou, Yuan and Zeng, Jinbo and Ren, Xiufeng and Li, Xiang. Roles of ethylene glycol solvent and polymers in preparing uniformly distributed MgO nanoparticles. Journal of Asian Ceramic Societies, 5, 2, 2017
- [32] Davidson-Hall, Tyler and Aziz, Hany. *The role of polyethylenimine in enhancing the efficiency of quantum dot light-emitting devices*. Nanoscale, 10, 5, 2018
- [33] Maw, San San and Watanabe, Satoshi and Miyahara, Minoru T. Multiple Roles of Polyethylenimine during Synthesis of 10 nm Thick Continuous Silver Nanoshells. Langmuir, 36, 16, 2020
- [34] Varma, Arvind and Mukasyan, Alexander S and Rogachev, Alexander S and Manukyan, Khachatur V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials. Chemical reviews, 116, 23, 2016
- [35] Stojanovic, Biljana D and Dzunuzovic, Adis S and Ilic, Nikola I. Review of methods for the preparation of magnetic metal oxides. Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides. Elsevier, 2018

- [36] Rane, Ajay Vasudeo and Kanny, Krishnan and Abitha, VK and Thomas, Sabu. *Synthesis of inorganic nanomaterials: Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites*. Elsevier, 2018
- [37] Pudovkin, Maksim S and Zelenikhin, Pavel V and Shtyreva, Victoria and Morozov, Oleg A and Koryakovtseva, Darya A and Pavlov, Vitaly V and Osin, Yury N and Evtugyn, Vladimir G and Akhmadeev, Albert A and Nizamutdinov, Alexey S and others. *Coprecipitation method of synthesis, characterization, and cytotoxicity of Pr3+: LaF3* (*CPr= 3, 7, 12, 20, 30 %) nanoparticles*. Hindawi, Journal of nanotechnology, 2018
- [38] Solé, Jose and Bausa, Luisa and Jaque, Daniel. An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. John Wiley & Sons, 2005
- [39] Rico, Mauricio. Espectroscopía óptica del Er3+ en KTiOPO4 y RbTiOPO4, 1998
- [40] Runciman, WA. *Stark-splitting in crystals*. Taylor & Francis, Philosophical Magazine, 1, 11, 1956
- [41] Rivera, VAG and Ferri, FA and Marega Jr, E. Localized surface plasmon resonances: noble metal nanoparticle interaction with rare-earth ions. IntechOpen, Plasmonics-Principles and Applications, 2012
- [42] Kenyon, AJ. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics.Elsevier, Progress in Quantum Electronics, 26, 4-5, 2002
- [43] Walsh, Brian M. Judd-Ofelt theory: principles and practices. Springer, Advances in spectroscopy for lasers and sensing, 2006
- [44] Morales, Marta Quintanilla. Caracterización espectroscópica y aplicaciones de la conversión infrarrojo-visible en LiNbO3 y YF3 activados con iones Tm3+ y Er3+. Universidad Autónoma de Madrid, 2010
- [45] Ofelt, GS. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. American Institute of Physics, The journal of chemical physics, 37, 3, 1962
- [46] Judd, Brian R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. ABS, Physical review, 127, 3, 1962

- [47] Wybourne, Brian G and Smentek, Lidia. Optical spectroscopy of lanthanides: magnetic and hyperfine interactions. CRC press, 2007
- [48] Morrison, John C. Effect of Core Polarization upon the f- f Interactions of Rare-Earth and Actinide Ions. APS, Physical Review A, 6, 2, 1972
- [49] Broer, LJF and Gorter, CJ and Hoogschagen, J. *On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions*. Elsevier, Physica, 11, 4, 1945
- [50] Reisfeld, Renata. *Radiative and non-radiative transitions of rare-earth ions in glasses*.Springer, Rare Earths, 1975
- [51] Layne, CB and Lowdermilk, WH and Weber, M Jp. *Multiphonon relaxation of rareearth ions in oxide glasses*. APS, Physical Review B, 16, 1, 1977
- [52] Riseberg, LA and Weber, MJ. *III relaxation phenomena in rare-earth luminescence*.Elsevier, Progress in optics, 14, 1977
- [53] Di Bartolo, Baldassare and Goldberg, Velda. *Radiationless processes*. Springer Science & Business Media, 62, 2012
- [54] Kiel, A. Quantum Electronics: Multi phonon spontaneous emission in paramagnetic crystals. 765, 1964
- [55] Riseberg, Leslie Allen and Moos, H-W₋. Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals. APS, Physical Review, 174, 2, 1968
- [56] Reed, Edward D. and Moos, H. Warren. *Multiphonon Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in YVO*₄, YAsO₄, and YPO₄. American Physical Society, Phys. Rev. B, 8, 3, 1973
- [57] textrmRiseberg, L. A. and Gandrud, W. B. and Moos, H. W. Multiphonon Relaxation of Near-Infrared Excited States of LaCl₃:Dy³⁺. American Physical Society, Phys. Rev., 159, 2, 1967
- [58] Yatsiv, S. Spontaneous emisssion of phonons and spectral line widths of some rare earth ions in crystals. Elsevier, Physica, 28, 5, 1962
- [59] Di Bartolo, B. Energy Transfer Processes in Condensed Matter: Energy Transfer among Ions in Solids. Springer, 103-204, 1984

- [60] Zhang, Fan. Photon upconversion nanomaterials. Springer, 416, 2015
- [61] Martín, José María Albella. *Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de pre*paración y caracterización. Editorial CSIC-CSIC Press, 20, 1993
- [62] Faraldos, Marisol and Goberna, Consuelo. Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2011
- [63] Freifelder, David. Técnicas de bioquímica y biología molecular. Reverté, 3, 1981
- [64] Ashcroft, Neil W and Mermin, N David. Solid state physics. saunders college, philadelphia, Appendix N, 2010
- [65] Joseph Goldstein. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: A text for biologists, materials scientists, and geologists. Plenum Publishing Corporation, 1992
- [66] Inada, H and Su, D and Egerton, RF and Konno, M and Wu, L and Ciston, J and Wall, J and Zhu, Y. Atomic imaging using secondary electrons in a scanning transmission electron microscope: experimental observations and possible mechanisms. Elsevier, Ultramicroscopy, 111, 7, 2011
- [67] Yamamoto, N and Spence, JCH and Fathy, D. Cathodoluminescence and polarization studies from individual dislocations in diamond. Taylor & Francis, Philosophical magazine B, 49, 6, 1984
- [68] Nakaji, D and Grillo, V and Yamamoto, N and Mukai, T. Contrast analysis of dislocation images in TEM-cathodoluminescence technique. Oxford University Press, Journal of electron microscopy, 54, 3, 2005
- [69] Albella, JM. Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización. 1993
- [70] Shriver, Duward F and Atkins, Peter William and Langford, Cooper H. Química inorgánica. II. Reverté, 2, 1998
- [71] Douglas, Bodie E. *Concepts and models of inorganic chemistry*. Oxford & IBH publication co. 1965
- [72] Housecroft, Catherine E and Sharpe, Alan G and Gil Ruiz, Pilar and others. Química inorgánica. 2006

APÉNDICE

REGLA DE LAPORTE

La regla de selección de Laporte se refiere al cambio en la paridad en una transición, las cuales son permitidas en una molécula o ión centrosimétrico. Esto es, son permitidas las transiciones g con μ , mientras que son prohibidas g con g y μ con μ ,^{69,70}

$$g \longleftrightarrow \mu$$
$$g \longleftrightarrow g$$
$$\mu \longleftrightarrow \mu$$

lo que lleva a la regla de selección: $\Delta l = \pm 1$, con lo cual son permitidas las transiciones $s \leftrightarrow p, p \leftrightarrow d, d \leftrightarrow f$ y las prohibidas son: $s \leftrightarrow s, p \leftrightarrow p, d \leftrightarrow d, f \leftrightarrow f, s \leftrightarrow d, p \leftrightarrow f$, etc.^{61,71,72}

Sin embargo las transiciones prohibidas pueden ser observadas si ocurre una mezcla de funciones de onda u orbitales ya sea por acoplamiento spín-órbita (regla de selección del spín) o por acoplamiento vibrónico (regla de selección de Laporte).⁷²

La regla de selección de Laporte tiene fundamento en las propiedades de transición de dipolo eléctrico, que establece que la transición origina un momento dipolar eléctrico transitorio.^{71,72,70} La intensidad de la transición es proporcional al momento de dipolo de la transición entre los estados Ψ_f y Ψ_i , es decir:

$$\mu = \int \Psi_f^* \mu \Psi_i d\tau \tag{12}$$

 μ es el operador momento dipolar eléctrico (-er). El momento de dipolo de transición es una medida del impulso que la transición le da al campo electromagnético, un impulso intenso corresponde a una transición permitida y un impulso nulo a una transición prohibida. Si la función es impar la integral es nula, sí es par no será nula.⁷¹ Si el sistema no es centrosimétrico (tetraédrico, trigonal bipiramidal) puede ocurrir una mezcla d-p y además las transiciones d-d tienen alta probabilidad que en uno centrosimétrico (octaédrico), esta es la razón por la cual sistemas tetraédricos son de color más intenso que los octaédricos.^{70,71}