

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
DE $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}@\text{SiO}_2$ CON UNA ALTA
LUMINISCENCIA POR UPCONVERSION”**

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

ELABORADO POR:

WILFREDO RONDAN HUAMAN

ASESORA:

Dra. CARMEN ROSA EYZAGUIRRE GORVENIA

LIMA – PERÚ

2021

*A Dios, a mis padres y familiares, quienes me han ayudado con sus sabias palabras y consejos
para poder culminar este sueño.
A todas las personas que creyeron en mi, toleraron y apoyaron durante todo este proceso.*

AGRADECIMIENTOS

Antes de que nada, en el proceso han sido muchas las personas que me han ayudado, incluso sin darse cuenta, compartiendo su conocimiento, dándome apoyo, consuelo y cariño, a los cuales les manifiesto mi más sinceros y profundos agradecimientos.

A mi asesora de tesis, Dra. Carmen Eyzaguirre, por su paciencia, confianza, consejos y su guía durante la realización de esta tesis.

Al Dr. José Manuel Hernández investigador del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, por acogerme en su laboratorio y permitirme desarrollar parte del trabajo de investigación.

A los integrantes del Laboratorio de Física de la Materia Condensada de la Universidad Nacional de Ingeniería que siempre han estado ahí para poder ayudarme: Ruben Puga, Tomi, Luis Enrique. Gracias por sacarme de apuros y por los buenos momentos vividos.

A Araceli por la inspiración.

Al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC), por la beca que me otorgo, el cual me permitió llevar a cabo esta tesis.

Índice general

ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABLAS	X
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	5
1.1. Antecedentes	5
1.2. Descripción del problema	6
1.3. Formulación del problema de investigación	6
1.4. Objetivos de la investigación	7
1.4.1. Objetivo General	7
1.4.2. Objetivos Específicos	7
2. MARCO TEÓRICO	8
2.1. Tierras raras	8
2.2. Nanopartículas Luminiscentes	11
2.3. Transferencia de energía y procesos de upconversion	13
2.4. Nanopartículas de Upconversion (UCNP)	16
3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	19

3.1.	Métodos de síntesis de nanopartículas UCNP	19
3.1.1.	Descomposición térmica	19
3.1.2.	Solvotermal	20
3.1.3.	Coprecipitación	21
3.1.4.	Síntesis por microondas	22
3.2.	Modificación de la superficie de las UCNP	22
3.2.1.	Intercambio de ligandos	23
3.2.2.	Silanización de superficies	23
3.2.3.	Remoción de ligandos	24
3.2.4.	Oxidación de ligandos	24
3.3.	Caracterización Óptica	25
3.3.1.	Espectroscopía de absorción	25
3.3.2.	Espectroscopía de fotoluminiscencia	26
3.4.	Caracterización morfológica, estructural y química	27
3.4.1.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	27
3.4.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	28
3.4.3.	Espectroscopía por dispersión de energía (EDS)	29
3.4.4.	Difracción de rayos X (DRX)	29
4.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	32
4.1.	Síntesis de nanopartículas	32
4.1.1.	Reactivos	32
4.1.2.	Equipos	32
4.1.3.	Procedimiento de síntesis	33
4.2.	Modificación de la superficie	37
4.2.1.	Reactivos	37
4.2.2.	Procedimiento de modificación	37

5. RESULTADOS	40
5.1. Difracción de rayos X (DRX)	40
5.2. Espectroscopía de absorción UV-Vis	49
5.3. Espectroscopía de emisión por upconversion	53
5.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	56
5.5. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)	59
5.6. Microscopía de transmisión electrónica (TEM)	64
6. CONCLUSIONES	68
BIBLIOGRAFÍA	69

Índice de figuras

2.1. Tierras raras (sombreadas en amarillo y azul), lantánidos (azul).	8
2.2. Efecto de las perturbaciones sobre el ión.	11
2.3. Diagramas de nivel de energía de iones trivalentes de Ln^{3+} dopados en un cristal de baja simetría LaF_3	12
2.4. Mecanismos relevantes de transferencia de energía	13
2.5. Principales procesos de upconversion	14
2.6. Estructuras cristalinas de $NaYF_4$	18
3.1. Aparato utilizado para la síntesis por el método de descomposición térmica.	20
3.2. Esquema de un autoclave de acero inoxidable que se usa en la síntesis por el método solvotermal.	21
3.3. Ilustración esquemática de la modificación de superficie de $NaYF_4$ con una capa de sílice.	24
3.4. Esquema del espectrofotómetro Cary 5000.	25
3.5. Espectrómetro de fotoluminiscencia FLS980.	26
3.6. Ilustración de cómo un haz de electrones pasa a través del microscopio electrónico en modo TEM.	27
3.7. Ilustración de cómo el haz de electrones pasa a través del microscopio electrónico y dónde están ubicados los detectores EDS y EELS.	28
3.8. Esquema de un difractómetro de laboratorios convencionales.	30
3.9. Esquema para la deducción de la ley de Bragg.	31

4.1. Equipos utilizados para la síntesis de nanopartículas de $NaYF_4$ por el método solvotermal.	33
4.2. Representación esquemática de la síntesis solvotermal.	35
4.3. Rampa de calentamiento para sintetizar por el método solvotermal.	36
4.4. Muestra obtenida utilizando el método solvotermal.	36
4.5. Equipos utilizados en el recubrimiento de las $NaYF_4 : Yb/Ho$ con una capa de 10 nm de óxido de silicio.	38
5.1. Equipamiento utilizado en la preparación de la muestra antes de ser colocado al difractómetro. a) Mortero de Ágata, utilizada para moler la muestra sin contaminarla. b) Portamuestras de fondo cero para que no produzca difracciones que no sean de la muestra.	41
5.2. Difractómetro de rayos X de la marca Áeris Research perteneciente al laboratorio de Física de la Materia Condensada - Facultad de Ciencias - Universidad Nacional de Ingeniería.	41
5.3. Patrones cúbico y hexagonal del $NaYF_4$	42
5.4. Difractograma de la muestra $NaYF_4 : Yb/Ho$ obtenida en la primera síntesis con una proporción de 1:4 de itrio con respecto al flúor (Muestra 1a).	43
5.5. Difractograma de muestra $NaYF_4 : Yb/Ho@SiO_2$ (Muestra 1b).	44
5.6. Difractograma de la muestra $NaYF_4 : Yb/Ho$ obtenida en la segunda síntesis con una proporción de 1:12 de itrio con respecto al flúor (Muestra 1a).	45
5.7. Difractograma de muestra $NaYF_4 : Yb/Ho@SiO_2$ (Muestra 2b).	45
5.8. Difractograma de la muestra $NaYF_4 : Yb/Ho$ obtenida en la tercera síntesis con una proporción de 1:20 de itrio con respecto al flúor (Muestra 3a).	46
5.9. Difractograma de muestra $NaYF_4 : Yb/Ho@SiO_2$, se observa la elevación a 20° por el recubrimiento (Muestra 3b).	47
5.10. Difractogramas de muestras sin recubrimiento de $NaYF_4 : Yb/Ho$, se observa el cambio de fase cuando la proporción de flúor con respecto al itrio aumenta.	47

5.11. Difractogramas de muestras recubiertas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@ \text{SiO}_2$, se observa el cambio de fase cuando la proporción de flúor con respecto al itrio aumenta.	48
5.12. Espectrofotómetro Cary 5000, con el que se obtendrá los espectros de absorción de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}$ a partir de una medida de reflectancia	49
5.13. Espectros de absorción para la primera síntesis obtenida a partir de una medida de reflectancia. a) Espectros de absorción en el rango de 300nm a 850nm. b) Espectros de absorción en el rango de 850nm a 1200nm. Los espectros de color negro son de la Muestra 1a y los de color rojo son de la Muestra 1b	50
5.14. Espectros de absorción para la segunda síntesis obtenida a partir de una medida de reflectancia. a) Espectros de absorción en el rango de 300nm a 850nm. b) Espectros de absorción en el rango de 850nm a 1200nm. Los espectros de color negro son de la Muestra 2a y los de color rojo son de la Muestra 2b	51
5.15. Espectro de absorción para la tercera síntesis obtenida a partir de una medida de reflectancia.	52
5.16. Arreglo experimental para poder obtener el espectros de emisión de las muestras.	53
5.17. Espectros de emisión de las nanopartículas con proporción de Itrio:Fluor	54
5.18. Diagramas de nivel de energía y vías de transferencia de energía. Otras posibles transiciones de ignoran por que tienen poco efecto sobre la luminiscencia.	55
5.19. Espectro de emisión en un longitud de onda 492nm, correspondiente al decaimiento del nivel excitado 5F_3 al estado base 5I_8 de la muestra de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}$ (Muestras 3a).	55
5.20. Influencia del recubrimiento con SiO_2 en la intensidad de emisión de las muestras $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@ \text{SiO}_2$ (Muestras 3a y 3b).	56
5.21. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, ZEISS EVO MA-10)	57
5.22. Imagen SEM de la Muestra 3b de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@ \text{SiO}_2$ a 500nm.	58
5.23. Imagenes SEM de la Muestra 3b de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@ \text{SiO}_2$ a 200nm.	58
5.24. Imagenes SEM de la Muestra 3b de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@ \text{SiO}_2$ a 100nm.	59
5.25. Detector EDS del acoplado en el microscopio electrónico de barrido.	60

5.26. Resultado del análisis por EDS de la muestra 3b preparado en la tercera síntesis y recubierta con oxido de silicio.	61
5.27. Resultado del análisis por EDS de la Muestra 3b preparado en la tercera síntesis y recubierta con oxido de silicio.	62
5.28. Resultado del análisis por EDS de la Muestra 3b preparado en la tercera síntesis y recubierta con oxido de silicio.	63
5.29. Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010F.	64
5.30. Imagen TEM de las nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}$ obtenidas en la tercera síntesis sin recubrimiento.	65
5.31. Imagen TEM de las nanopartículas obtenidas en la tercera síntesis con recubrimiento de oxido de silicio con aprox. 10nm.	66
5.32. Imagen TEM de la Muestra 3b en donde se observa la morfología esférica de las nanopartículas.	66
5.33. Imagen TEM de la Muestra 3b correspondiente a las nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@ \text{SiO}_2$ en proceso de degradación por la larga exposicion en el microscopio electrónico de transmisión.. . . .	67

Índice de tablas

2.1. Configuración electrónica de las tierras raras [1].	9
2.2. Niveles de energía para el ion Er^{3+} en estado libre y en cinco cristales anfitriones [34].	10
4.1. Cantidades de precursores utilizadas en la primera síntesis. La proporción de itrio con respecto al flúor es de 1:4.	34
4.2. Cantidades de precursores utilizadas en la segunda síntesis. La proporción de itrio con respecto al flúor es de 1:12.	34
4.3. Cantidades de precursores utilizadas en la tercera síntesis. La proporción de itrio con respecto al flúor es de 1:20.	34
4.4. Cantidad de solvente y surfactante para cada una de las tres síntesis.	34
4.5. Productos químicos utilizados en el recubrimiento.	37
4.6. Muestras obtenidas de la síntesis por el método solvotermal y posterior recubrimientos por el método de microemulsión inversa.	39
5.1. Tabla de transiciones y posiciones de las bandas de absorción.	53
5.2. Composición elemental de la Muestra 3b, correspondiente a la Figura 5.26.	61
5.3. Composición elemental de la Muestra 3b, correspondiente a la Figura 5.27.	62
5.4. Composición elemental de la Muestra 3b, correspondiente a la Figura 5.28.	63

RESUMEN

En la presente tesis se presenta la síntesis de nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}@\text{SiO}_2$ con variaciones en la cantidad de flúor con la finalidad de obtener mayor luminiscencia. Se presenta muestras sintetizadas con proporciones de itrio con respecto al flúor de 1:4, 1:12 y 1:20. Posteriormente cada una de las muestras fueron recubiertas con oxido de silicio (SiO_2) por el método de microemulsión inversa para volverlas mas funcionales para aplicaciones biomédicas. Para poder conocer la fase cristalina de las muestras obtenidas se le caracterizó utilizando un difractor de rayos X en donde se encontró que la muestra de la primera síntesis presenta una fase cristalina cubica, la muestra de la segunda síntesis presenta una fase cristalina mixta (cubica y hexagonal) y la muestra de la tercera síntesis presenta una fase cristalina hexagonal. Seguidamente se procedió a analizar la emisión de las muestras en un arreglo experimental utilizando un láser de 980nm como fuente excitación y un espectrómetro, de donde se evidencia que la tercera síntesis tiene una mayor luminiscencia comparada con las anteriores síntesis. También, se notó la disminución de luminiscencia en las muestras recubiertas con oxido de silicio. Para seguir analizando el efecto que ocasiona el recubrimiento con oxido de silicio se procedió ha obtener espectros de absorción con un espectrofotómetro y se evidencio que en las muestras recubiertas las bandas de absorción son mas estrechas. Finalmente, para analizar la morfología, tamaño y composición química, para tal fin se utilizó un microscopios electrónico de transmisión y un microscopio electrónico barrido. De las imágenes obtenidas en los dos microscopios electrónicos, se encontró que las muestras tienen una morfología esférica de 20nm de diámetro, un recubrimiento de 10nm de espesor y una composición química uniforme de los componentes químicos de las nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}@\text{SiO}_2$. El espesor del oxido de silicio no influye en gran medida en la luminiscencia de las nanopartículas y por ende estas nanopartículas están preparadas para adicionar nuevas funcionalidades y poder ser utilizados en diferentes aplicaciones biomédicas.

INTRODUCCIÓN

últimamente, se ha venido incrementando el estudio y desarrollo de materiales dopados con lantánidos trivalentes (Ln^{3+}) por tener propiedades ópticas únicas, entre ellas destaca la capacidad de emitir luz en la región visible cuando se irradian con luz infrarroja (IR), a través de un proceso de fotoluminiscencia denominado “*upconversion*” (UC), en el que los fotones emitidos tienen mayor energía a la de los fotones con que fueron excitados. Estos procesos de absorción y emisión son debido a las transiciones internas entre sus capas $4f - 4f$ protegidas por capas externas $5s$ y $5p$. Como consecuencias las bandas de emisión son muy estrechas y el efecto del campo cristalino es mínimo [1, 2]. Además, como los materiales son de escala nanométrica tienen propiedades nuevas comparado con los mismos materiales de tamaño macrométrico; así surge una línea para desarrollar materiales con nuevas o mejoradas propiedades [3–5].

Las nanopartículas de upconversion se ha venido estudiando con anterioridad en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería debido a su gran potencial en aplicaciones biomédicas y otros campos. Dentro de las nanopartículas de upconversion, la matriz de $NaYF_4$ que puede ser dopada con iones de tierras raras (Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} y Ho^{3+}) y estas fueron sintetizadas en el laboratorio con excelentes resultados. En el mundo académico internacional se ha venido sintetizado materiales que contienen iones lantánidos Ln^{3+} para ser usado en aplicaciones biomédicas, seguridad, celdas solares, etc. Mas recientemente se ha venido trabajando con nanopartículas fotoluminiscentes por upconversion (UCNP); ya que estas poseen una alta estabilidad físico-química y pueden ser utilizados como biosensores o en sistemas de liberación controlada de medicamentos [6, 7]. Además, como la excitación de las UCNPs se realiza con láseres de onda continua en el NIR (800nm o 980nm) y así se tienen una alta penetración en los tejidos gracias a la ventana biológica existente cercana a esa longitud de onda [9, 10].

Entre las distintas matrices utilizadas para obtención de materiales fotoluminiscentes por un dopado de iones lantánidos que en la última década ha venido siendo objeto de estudio (fosfatos, óxidos, fluoruros, vanadatos, etc.), se destacan los fluoruros ya que en estas matrices los fonones correspondientes a las bandas de vibración f poseen poca energía, por lo que la desexcitación de estos niveles (excitados) de iones Ln^{3+} a través de vías no-radiactivas (energía vibracional) es mínima, favoreciendo a la fotoluminiscencia [11, 12].

Las nanopartículas fotoluminiscentes más estudiadas son las que están constituidas por fluoruros y están en familia de la fórmula $NaREF_4 : Ln$, en donde Ln son iones trivalentes de la familia de los lantánidos (Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , etc.) y RE suele ser el ion Y^{3+} o cualquier otro ion Ln^{3+} , que forman parte del grupo de las tierras raras y son ópticamente inactivos, como el Gd^{3+} o Ce^{3+} , los cuales llegan a contribuir en la luminiscencia [33,34]. Últimamente se ha puesto énfasis en la síntesis de nanopartículas con una matriz de $NaYF_4$ codopada con Yb^{3+}/Ho^{3+} , Yb^{3+}/Er^{3+} , Yb^{3+}/Tm^{3+} , etc., con las cuales se puede obtener emisiones en la región visible tras la excitación en el infrarrojo cercano debido a un proceso de transferencia de energía entre los dopantes, en este caso los iones del iterbio (Yb^{3+}) a los iones del holmio (Ho^{3+}) u otros iones lantánidos [13, 14]. En esta matriz, variando la cantidad de precursores o las condiciones de síntesis se puede obtener diferentes morfologías y fases (cúbica y hexagonal), el que presenta mejores propiedades ópticas es la fase hexagonal [13, 15].

Para la síntesis de nanopartículas fotoluminiscentes de $NaYF_4$ se puede utilizar métodos físicos o químicos (molienda, descomposición térmica, coprecipitación, solvotermal, sol-gel, etc.), de todos ellos destaca el método solvotermal por su bajo costo y la facilidad de variación de las condiciones de síntesis [16–18]. En el método solvotermal se disuelven en un solvente los precursores y el surfactante, en un contenedor cerrado, y esta solución es calentada por encima del punto de ebullición del solvente, lo que genera la aceleración de la reacción química [19, 20]. Generalmente para mejorar la luminiscencia se ha venido empleando tratamientos térmicos a diferentes temperaturas [21, 22]; esto afecta negativamente en el tamaño de las nanopartículas que después de los tratamientos térmicos tienen a crecer y por consiguiente se tienen partículas micrométricas [23].

Las UCNPs sintetizadas por el método solvotermal son generalmente hidrófobos por las propiedades del solvente y surfactante utilizado, esto es una propiedad no deseada para aplicaciones biomédicas [24]. Además, para la conjugación de las UCNPs y biomoléculas, es necesario la presencia de grupos amino o grupos carboxilo en la superficie de las nanopartículas [10]. Para superar estos problemas y utilizar las UCNPs en aplicaciones biomédicas, se necesita de modificaciones en la superficie y estas se pueden lograr recubriendo las nanopartículas con una delgada capa de sílice o acoplado a la superficie con ligandos orgánicos protectores para luego adicionar sobre la superficie grupos amino o grupos carboxilo [25]. La modificación de superficie con una capa de sílice amorfo se logra mediante un proceso conocido como silanización de la superficie o método de microemulsión inversa [26]. Este es un derivado del método de Stöber que recubre la superficie de las UCNPs mediante la hidrólisis y condensación de precursores de siloxano, como el tetraetoxisilano (TEOS) en presencia de amoníaco y etanol [27]. De esta forma tendremos un recubrimiento tipo core-shell y UCNPs solubles en agua.

Capítulo 1

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Antecedentes

En la facultad de ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería se ha venido sintetizando nanopartículas de NaYF_4 con diferentes dopantes a través del método solvotermal [28,29] y posteriormente fueron sometidos a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Cuando son sometidos a un tratamiento térmico de 500°C , se obtiene una alta luminiscencia, partículas de 100nm aproximadamente y una fase cristalina mixta (α y β).

En un trabajo publicado por Mingye Ding [23] se concluye que el tratamiento térmico influye en el incremento de tamaño de las partículas, en muchos casos llegan a tener tamaños micrométricos. En la búsqueda de mayor luminiscencia también se incrementó el tiempo de reacción en el horno a 24h, para poder obtener nanopartículas hexagonales [20] y como consecuencia hay un aumento considerable en el tamaño de las nanopartículas. También, se incrementaron la cantidad de Sodio (Na^+) con relación a la cantidad de tierras raras (Re^{3+}), obteniéndose nanopartículas con tamaño entre 20 y 100nm con impurezas de NaF [19].

1.2. Descripción del problema

Uno de los problemas que se tiene en la síntesis de nanopartículas $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ mediante el método solvotermal, es la dificultad de obtener una fase cristalina hexagonal y una alta luminiscencia. En este afán, se ha venido variando parámetros en síntesis (incremento de la cantidad molar de sodio, mas tiempos de reacción, etc.) y también se ha venido realizando tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Por estas variaciones se incrementa el tamaño o surge impurezas como el NaF junto con una fase hexagonal del NaYF_4 con el incremento de la cantidad molar de sodio. Por estos antecedentes se busco variar la cantidad de flúor para la síntesis de nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$.

1.3. Formulación del problema de investigación

Las nanopartículas de NaYF_4 dopadas con Yb^{3+} y Ho^{3+} tienen la propiedad de convertir la luz del infrarrojo cercano de baja energía en luz visible de alta energía mediante la absorción secuencial de fotones y posterior transferencia de energía [30,31]. Para utilizar estas nanopartículas en la medicina es necesario que tengan una alta luminiscencia. Con este fin, en los últimos años se variaron parámetros en la síntesis (tiempos de reacción, cantidad molar de precursores, etc.) [21,25] y también se realizaron tratamientos térmicos a diferentes temperaturas [23,32].

Con la finalidad de incrementar la luminiscencia de las nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ en este trabajo, se propone la variación de la relación molar de flúor con respecto al Itrio. Con esta variación se espera sintetizar nanopartículas con una fase hexagonal sin necesidad de tener un tratamiento térmico y así incrementar la luminiscencia sin influir en el tamaño de las nanopartículas. Con la finalidad de tener nanopartículas biocompatible se procedió a recubrir con oxido de silicio amorfo (SiO_2). De esta forma se tienen nanopartículas preparadas para ser utilizadas en la medicina.

1.4. Objetivos de la investigación

1.4.1. Objetivo General

- Sintetizar nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}@\text{SiO}_2$ altamente luminiscente mediante el método solvotermal y analizar sus propiedades estructurales, ópticas y morfológicas.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ mediante el método solvotermal variando la proporción de Flúor con respecto al Itrio para poder conseguir una alta luminiscencia por upconversion.
- Analizar la influencia en luminiscencia por upconversion de nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ la variación de las proporciones de Flúor con respecto al Itrio.
- Caracterizar las muestras obtenidas mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de emisión, espectroscopía de absorción, microscopia electrónico de transmisión (TEM) y microscopio electrónico de barrido (SEM) acoplado con un detector EDS.

Normalmente, los iones lantánidos son introducidos en cristales como cationes divalentes o trivalentes. En el caso de los iones trivalentes, las subcapas $4d$, $6s$ y algunos electrones de la subcapa $4f$ se eliminan y sus configuraciones electrónicas con excepción del escandio y el itrio, son similares ($[\text{Xe}]4f^N$), es decir, todos los iones trivalentes Ln^{3+} tienen una subcapa $4f^N$ ($N=1-14$) (tabla 2.1). Por lo tanto, los electrones de valencia se encuentran en la subcapa $4f$ y están protegidos de su entorno por las subcapas $5s$ y $5p$. Esta protección se refleja en los espectros de absorción y emisión [1].

Tabla 2.1: Configuración electrónica de las tierras raras [1].

Número Atómico	Elemento	Símbolo	Configuración del átomo	Conf. de iones trivalentes
21	Escandio	Sc	$[\text{Ar}]3d^14s^2$	$[\text{Ar}]$
39	Itrio	Y	$[\text{Kr}]4d^15s^2$	$[\text{Kr}]$
57	Lantano	Ln	$[\text{Xe}]5d^16s^2$	$[\text{Xe}]$
58	Cerio	Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^1$
59	Praseodimio	Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	$[\text{Xe}]4f^2$
60	Neodimio	Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	$[\text{Xe}]4f^3$
61	Prometio	Pm	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$
62	Samario	Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	$[\text{Xe}]4f^5$
63	Europio	Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$
64	Gadolinio	Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$
65	Terbio	Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	$[\text{Xe}]4f^8$
66	Disprobio	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^9$
67	Holmio	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$
68	Erbio	Er	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}$
69	Tulio	Tm	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12}$
70	Iterbio	Yb	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$
71	Lutecio	Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$

Debido al blindaje de las subcapas llenas $5s^2$ y $5p^6$, los iones trivalentes se ven débilmente afectadas por los otros iones del cristal y como consecuencia sus características son similares a la de un ion libre (campo cristalino débil). Por esta razón, se utiliza la aproximación del ion libre para poder determinar sus niveles de energía. El hamiltoniano de un ion libre se expresa como la suma de tres términos:

$$H = H_0 + H_{e-e} + H_{so} \quad (2.1)$$

Donde H_0 describe una interacción coulombiana entre el núcleo y los electrones, H_{e-e} es de la interacción entre los electrones y H_{so} representa la interacción espín-órbita.

El termino H_0 , es una aproximación de campo central con una importancia mayor que los dos siguientes términos que son considerados como correcciones débiles, pero importantes. El problema se aborda desde la aproximación Russel-Saunders, la interacción espín-órbita (H_{so}). Por este motivo primero se introduce los vectores $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ y $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$ que son la suma de los momentos angulares orbitales y la suma de los momentos angulares de espín de los electrones individuales, respectivamente. Finalmente, a partir de los anteriores se define el vector momento angular total como: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Por consiguiente, los nuevos niveles de energía se denotan por los multipletes $^{2S+1}L_J$ con $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$, y posee una degeneración $2J + 1$ que puede romperse total o parcialmente con la introducción del campo cristalino. Los niveles energéticos sufren pequeñas variaciones por la introducción de un campo cristalino tabla 2.2.

Tabla 2.2: Niveles de energía para el ion Er^{3+} en estado libre y en cinco cristales anfitriones [34].

Niveles	Ion Libre	LaF ₃	LaCl ₃	Cs ₃ Lu ₂ Cl ₉	Y ₂ O ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂
$^4I_{15/2}$	0	0	0	0	0	0
$^4I_{13/2}$	6.485	6.480	6.482	6.465	6.458	6.470
$^4I_{11/2}$	10.123	10.123	10.112	10.078	10.073	10.090
$^4I_{9/2}$	12.345	12.350	12.352	12.300	12.287	12.312
$^4F_{9/2}$	15.182	15.235	15.177	15.091	15.071	15.129
$^4S_{3/2}$	18.299	18.353	18.290	18.142	18.072	18.166
$^2H_{11/2}$	19.010	-	-	18.944	18.931	18.980
$^4F_{7/2}$	20.494	20.492	20.407	20.292	20.276	20.348
$^4F_{5/2}$	22.181	22.161	22.066	21.939	21.894	21.992
$^4F_{3/2}$	22.453	22.494	22.407	22.301	22.207	22.370
$^2H_{9/2}$	24.475	24.526	24.453	24.339	24.304	24.368
$^4G_{11/2}$	26.376	26.368	26.257	26.116	26.074	26.166
$^2G_{9/2}$	27.319	27.412	-	27.097	-	-

Como se puede observar en la tabla 2.2, los niveles energéticos de los lantánidos en diferentes entornos no varía. Por lo tanto, se escoge el cristal de LaF_3 que tiene una baja simetría para poder introducir los diferentes iones lantánidos y obtener sus niveles de energía (Figura 2.3). El diagrama de la figura 2.3 es conocido como el diagrama de Dieke, puede darnos una idea general de las posiciones de los niveles de energía para los iones lantánidos y ayuda en el análisis de los espectros

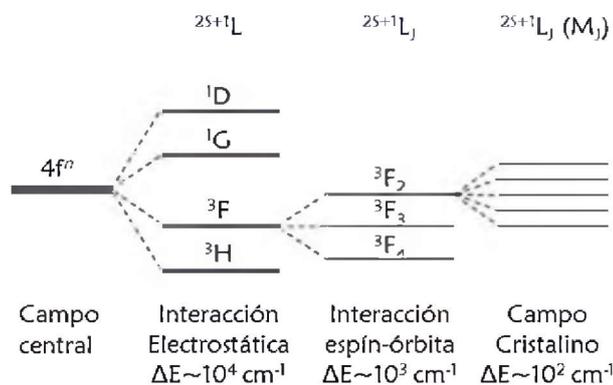


Figura 2.2: Efecto de las perturbaciones sobre el ión [35].

de diferentes nanomateriales dopados con iones trivalentes de tierras raras.

Los iones lantánidos introducidos en el material, interactúan con los iones vecinos y la distribución de carga asociada a estos iones genera un campo eléctrico, que como se mencionó anteriormente, se conoce como campo cristalino. Aunque, estos iones se encuentran apantallados por las subcapas $5s^2$ y $5p^6$, el efecto de campo cristalino logra romper parcialmente la degeneración en M_J y será mayor cuando menor sea el grado de simetría puntual del sitio donde se encuentre el ion en el material. En la Figura 2.2, se muestra el efecto de las diferentes perturbaciones [35].

2.2. Nanopartículas Luminiscentes

La luminiscencia es una forma de relajación de un sistema emitiendo luz para poder retornar a su estado fundamental. Existen diferentes tipos de luminiscencia como la fotoluminiscencia, catodoluminiscencia, quimioluminiscencia, bioluminiscencia, entre otras [1]. Las nanopartículas luminiscentes de nuestro interés se encuentran dentro de un subgrupo denominado materiales fluorescentes pertenecientes a los fotoluminiscentes. En la actualidad los fluoróforos orgánicos y las proteínas fluorescentes son herramientas vitales en los laboratorios de biología y biotecnología gracias a su gran cantidad de aplicaciones tales como en bioimagen, liberación controlada de fármacos, sensores, entre otras [6, 9, 10, 24]. Las nanopartículas fluorescentes se dividen en cuatro grupos: Nanopartículas semiconductoras, nanopartículas basadas en carbono, nanoclústeres metálicos, na-

Energía($\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)

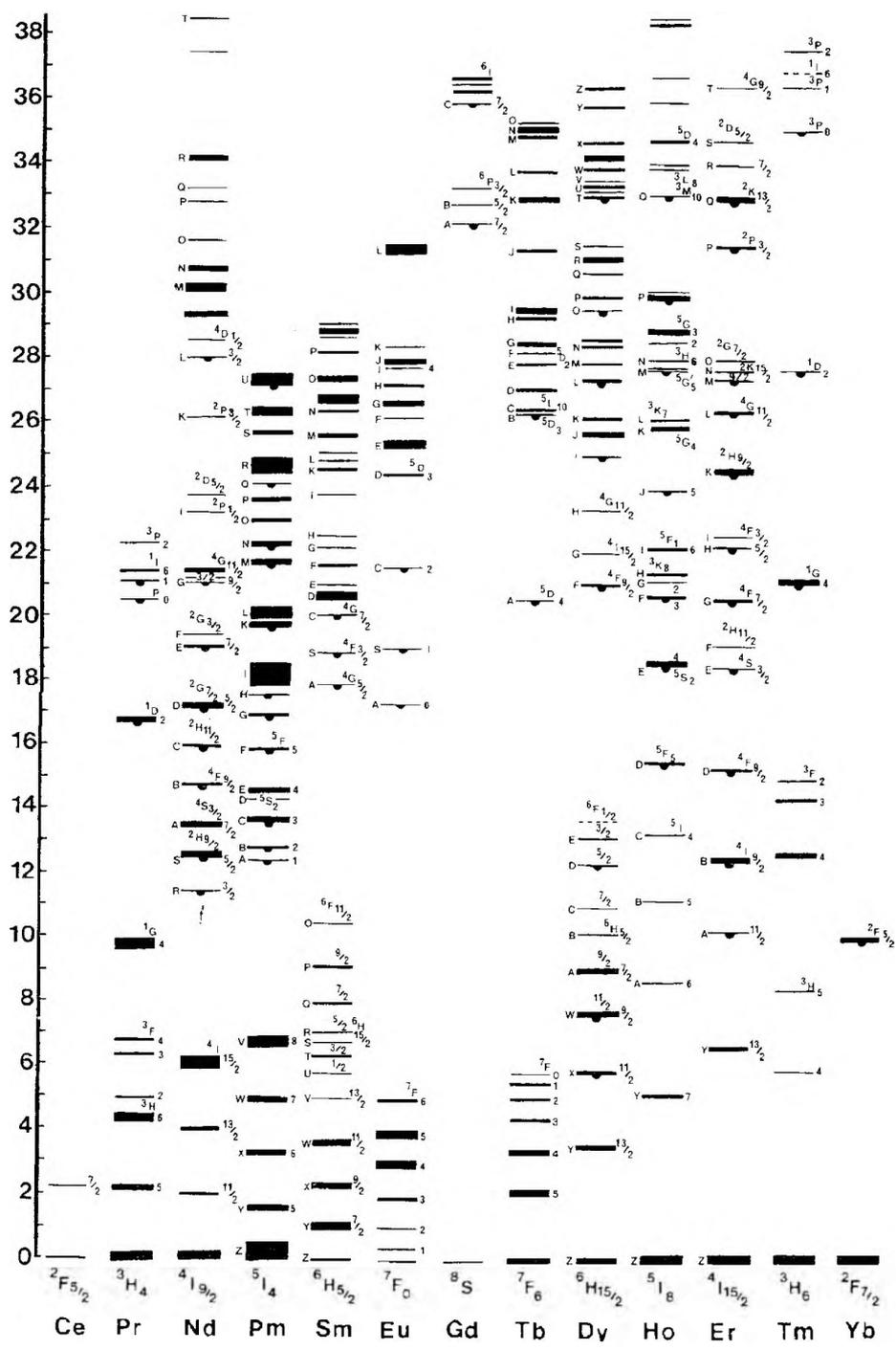


Figura 2.3: Diagramas de nivel de energía de iones trivalentes de Ln^{3+} dopados en un cristal de baja simetría LaF_3 [34].

nanopartículas dopadas con elementos metálicos y nanopartículas dopadas con lantánidos [36]. Las nanopartículas fluorescentes que se sintetizó en esta tesis se encuentran dentro del último grupo.

2.3. Transferencia de energía y procesos de upconversion

Generalmente, los electrones excitados retornan a su estado fundamental emitiendo una luz (emisión radiativa) o de forma no-radiativa emitiendo calor. Sin embargo, en el caso de las tierras raras, existen vías alternativas de relajación a su estado fundamental mediante la transferencia energía aun ion vecino (sin que intervenga fotones) o una absorción de un nuevos fotones para poder llegar a estados con energías aún mayores. En el proceso de transferencia de energía, un ion previamente excitado (sensibilizador) se relaja transfiriendo su energía a un ion vecino conocido como activador, este segundo ion invierte la energía para pasar a un estado excitado y dependiendo del material los fotones emitidos puedes tener mayor, igual o menor energía que a los utilizados para la excitación, como se puede ver en la Figura 2.4.

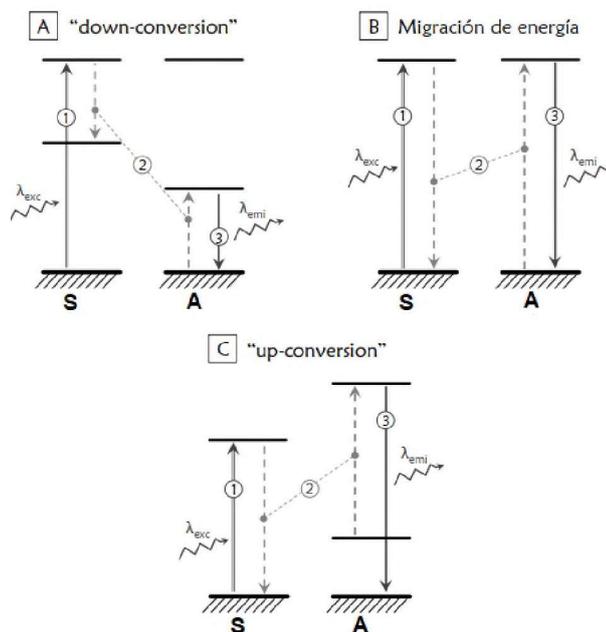


Figura 2.4: Mecanismos relevantes de transferencia de energía. **A)** Mecanismo de downconversion. **B)** Migración de energía. **C)** Mecanismo de upconversion [35]. Se asigna **S** al ion sensibilizador y **A** al ion activador.

En la Figura 2.4 (A), se presenta el mecanismo conocido como downconversion. En este mecanismo el ion sensibilizador dona parte de su energía a su ion vecino (activador), de modo que ambos se encuentran en un estado excitado intermedio, posteriormente se desexcitan emitiendo una radiación con una longitud de onda mayor a la que se utilizó para excitar al ion [30]. En la parte B, se muestra un proceso de migración de energía, en donde el ion sensibilizador dona su energía a un ion semejante denominado como activador. Este proceso es común cuando la concentración de dopantes es alta.

El más importante, es la figura de la parte C, en donde se muestra un proceso de upconversion; en este mecanismo, el ion sensibilizador transfiere su energía a un ion activador hasta llevarlo a un nivel superior a la del ion sensibilizador. De esta forma se puede lograr emisiones en la región visible con una excitación en el infrarrojo, esto debido a cuatro procesos posibles que se muestran en la Figura 2.5.

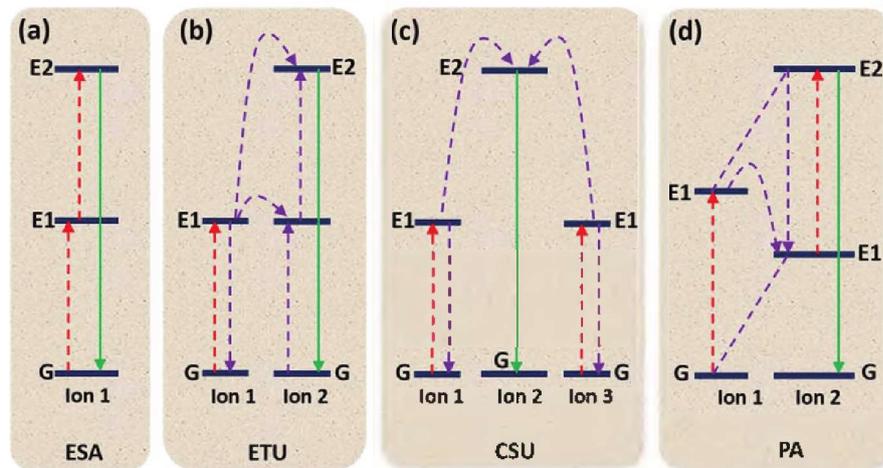


Figura 2.5: Principales procesos de upconversion. A) Absorción de estado excitado (ESA). Transferencia de energía upconversion (ETU). Sensibilización cooperativa upconversion (CSU). Avalancha de fotones (PA). Las líneas roja, violeta y verde representan los procesos de excitación, transferencia de energía y emisión de fotones, respectivamente. [37]

Los procesos de la Figura 2.5, transforman radiación de baja energía a una radiación de mayor energía, como se mencionó anteriormente, transforman una excitación en el infrarrojo cercano en luminiscencia en la región visible.

Los cuatro procesos de la Figura 2.5 son los que principalmente generan una emisión upconver-

sion tras las absorción secuencial de dos o mas fotones. La que tiene más probabilidades de ocurrir es conocida como absorción de estado excitado (ESA) (2.5(a)) y ocurre cuando el ion de la tierra rara es fotoexcitado desde el estado fundamental G al estado metaestable E1. Los iones del estado metaestable E1, nuevamente absorben fotones adicionales para excitarse hasta un estado excitado superior E2. Finalmente, para emisión upconversion los iones que se encuentran en el estado E2 se desexcitan al estado fundamental G y liberan el exceso de energía en forma de un fotón por ion desexcitado [1].

El segundo proceso importante para la generación de emisión upconversion, es conocido como transferencia de energía upconversion (ETU), es mucho más eficiente que el anterior para generar emisión upconversion pero utiliza dos iones; un ion 1 conocido como sensibilizador y un ion 2 conocido como activador. El ion 1 que esta en el estado fundamental G es excitado hasta un nivel E1, este transfiere su energía de manera no radiativa al ion 2 que se encuentra en el estado fundamental G para excitarlo hasta el estado E1; este proceso de transferencia se repite nuevamente para que el ion 2 que se encuentra en el estado E1 sea excitado hasta el estado E2 desde el cual se produce una emisión debido a la desexcitación del ion 2 para retornar a su estado fundamental G [1,49]. En este proceso, la concentración de dopantes es muy importante ya que la distancia entre los iones lantánidos influye en el procesos de transferencia de energía y también en la tasa de upconversion. La probabilidad de transferencia de energía se define como [35,40]:

$$P_{SA} = \frac{(R_0/R)^n}{\tau_s} \quad (2.2)$$

donde τ_s [s] representa la vida útil del sensibilizador, R_0 [m] es el radio de Förster del par sensibilizador y activador (típicamente de 2 a 9 nm), que puede ser calculado independientemente y se define como la distancia a la cual la eficiencia de la transferencia de energía de resonancia es del 50 %, R [m] es la distancia entre sensibilizador y activador. El número n es un entero positivo que tiene un valores de 6, 8 y 10 para interacciones dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo, respectivamente [1]. Usualmente, la contribución más dominante en la ecuación 2.2 es la del orden dipolo-dipolo, ya que su alcance es mayor y las otras interacciones son relevantes a

distancias cortas.

El tercer procesos es conocido como sensibilización cooperativa (ESA), como se presenta en la Figura 2.5(c) es la interacción entre tres iones; dos sensibilizadores adyacentes que proporcionan simultáneamente energía a un único activador hasta un estado excitado superior E2. Siguiendo este proceso, el ion vuelve a su estado fundamental liberando luminiscencia upconversion [40].

Finalmente, en la Figura 2.5(d) se muestra el proceso de avalancha fotónica (PA) definida como un mecanismo compuesto por un proceso de transferencia de energía (ET), la absorción de estado excitado (ESA) y un proceso eficiente de relajación cruzada (CR) que produce retroalimentación. El proceso de bucle comienza con el proceso de ESA para elevar el ion 2 en el estado E1 al estado de emisión E2. Luego, se produce un eficiente proceso CR de E2 (ion 2) + G (ion 1) \rightarrow E1 (ion 2) + E1 (ion 1) entre el ion 1 y el ion 2. Por último, el ion 1 transfiere su energía al ion 2 para poblar su nivel E1, formando un bucle completo. Este proceso es difícil de observar ya que depende de la potencia de excitación y requiere de una alta concentración de dopantes [37, 49].

2.4. Nanopartículas de Upconversion (UCNP)

Las nanopartículas luminiscentes por upconversion (UCNP) dopadas con cationes lantánidos (Ln^{3+}), especialmente los basados en matrices de NaYF_4 , como anteriormente se menciono, pueden ser utilizados en diferentes aplicaciones. Normalmente, las matrices inorgánicas de las UCNP suelen estar dopadas con ion iterbio (Yb^{3+}) que actúa como sensibilizador, el cual absorbe luz en el infrarrojo cercano y la transmite a otro ion lantánido ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{etc.}$) que se considera como activador. La presencia de los iones lantánidos (Ln^{3+}) en el cristal produce una luminiscencia upconversion [1].

La propiedad de upconversion permite líneas de emisión agudas gracias a que las transiciones ocurren en las capas internas $4f-4f$ apantalladas por las capas $5s$ y $5p$, cuentan con una resolución espacial mejorada y de esta forma permite detectar señales débiles en presencia de autofluorescencia de tejidos. La principal naturaleza de la transiciones en la capa $4f$ produce tiempos de vida muy

prolongados (hasta decenas de milisegundos) para los niveles de energía de los iones lantánidos, lo que favorece la aparición de excitaciones secuenciales en los estados excitados de un único ión lantánido y permite interacciones favorables entre los iones en los estados excitados para permitir transferencias de energía entre dos o más iones lantánidos.

La intensidad de fotoluminiscencia de UC generalmente tiene una dependencia no lineal de la densidad de la luz de excitación:

$$I_{UCPL} = KP^n \quad (2.3)$$

Donde I_{UCPL} es la intensidad de la fotoluminiscencia, P es el potencia del láser, K es un coeficiente relacionado con el material y n es el número de fotones de excitación requeridos para producir un luminiscencia del tipo upconversion.

En esta tesis, se han empleado cristales de fluoruro de itrio sódico dopados con iones de iterbio trivalentes e iones de holmio trivalentes ($\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$). El NaYF_4 se encuentra entre los materiales huésped más eficientes para una upconversion de fotones, y el par activador-sensibilizador $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ que está siendo utilizada con frecuencia en investigaciones recientes [30, 38, 39].

Material host

El material host principalmente debe tener una buena correspondencia de red con los iones dopantes; la distancia entre los iones dopantes, la posición espacial relativa y los números de coordinación [2]. El fenómeno de upconversion se basa en la transferencia de energía entre el activador y el sensibilizador dentro de un rango cercano. Un material host adecuado necesita poder alojar los iones activadores y sensibilizadores dentro de una distancia adecuada para permitir generar una fuerte luminiscencia.

En segundo lugar, se prefieren host con baja simetría y baja energía de fonones; pueden disminuir la pérdida no radiativa durante la conversión ascendente y aumentar la emisión. La intensidad de luminiscencia es sensible a la distribución de la densidad de fonones; El proceso no radiativo es la principal pérdida para la emisión de conversión ascendente [14].

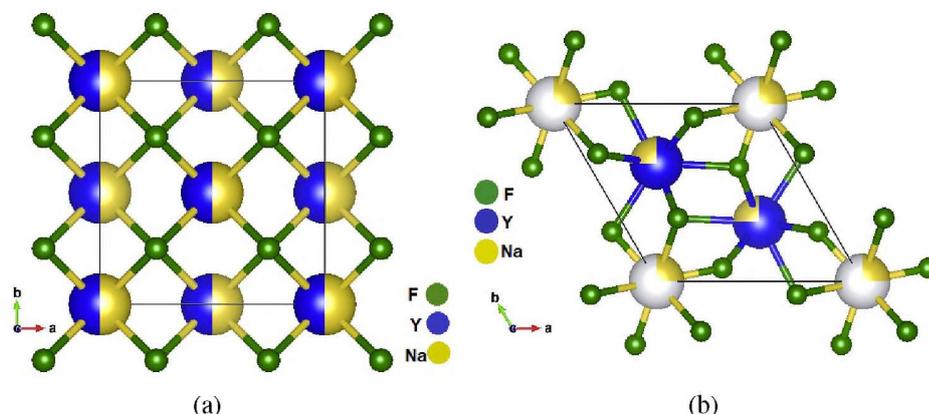


Figura 2.6: **a)** Fase cubica de $NaYF_4$. **b)** Fase hexagonal de $NaYF_4$.

El $NaYF_4$ es un host prometedor para las UCNP, y hay dos tipos diferentes, el $NaYF_4$ cúbico (α) y $NaYF_4$ hexagonal (β). Esta matriz de dopa con lantánidos para producir luminiscencia por upconversion [40]. En la síntesis de las nanopartículas se pueden variar algunos para obtener nuevas propiedades; por ejemplo, ajustando la relación Y^{3+}/F^- en la solución de reacción de síntesis, se puede cambiar la fase $NaYF_4$ entre cúbica y hexagonal [41]. La fase del material huésped afecta en la emisión de conversión ascendente, realizando una comparación la fase hexagonal posee una baja simetría y por consiguiente tiene componentes más desiguales que permiten un acoplamiento más fuerte entre los niveles de energía 4f, y de esta forma se obtiene una mayor eficiencia de emisión por upconversion [2, 13].

Sensibilizador y Activador

Un buen sensibilizador debe tener una estructura de energía simple y niveles de energía excitados relativamente duraderos. El ion sensibilizador excitado transfiere energía varias veces al ion activador para excitar indirectamente este ion. El ion activador se somete a un proceso de excitación en serie gracias al sensibilizador para alcanzar un mayor estado excitado. Cuando el electrón excitado vuelve a su estado fundamental, libera energía en forma de fotón y de esta forma se logra una luminiscencia por upconversion. Un buen activador tiene múltiples niveles de energía metaestables de larga duración que coinciden con los niveles de energía excitados del sensibilizador [40]. El sensibilizador utilizado en esta tesis es el Yb^{3+} y el activador es el Ho^{3+} .

Capítulo 3

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1. Métodos de síntesis de nanopartículas UCNP

Existe una muchos métodos establecidos para la síntesis de UCNP: descomposición térmica, solvotermal, coprecipitación, sol-gel, combustión, microondas o ablación láser, siendo los primeros métodos los mas utilizados ya que permiten controlar su forma y tamaño fácilmente [16,17,22,43]. Debido a la gran cantidad de UCNP existentes, se mostrara los métodos de síntesis de aquellas compuestas por una matriz de NaYF_4 .

3.1.1. Descomposición térmica

Este método se utilizó por primera vez para sintetizar UCNP de LaF_3 [44]. Posteriormente se utilizó este método para la sintetizar UCNP de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb, Er/Tm}$ [45]. También, se logro sintetizar UCNP con una alta cristalinidad, monodispersas, altamente luminiscentes y con un tamaño modulable [46].

En método, se calientas una solución de precursores lantánidos con una temperatura promedio de 300°C , normalmente los precursores son compuestos organometálicos como sales de acetato o trifluoroacetato. Usualmente, en la síntesis se utiliza 1-octadeceno (ODE) por tener un elevado punto de ebullición, como disolvente orgánico no coordinante y el ácido oleico (AO) como ligando orgánico coordinante [45].

Como esta síntesis se efectúa a altas temperaturas (300°C), hay una fácil transición de fase cristalina α a β y así se obtiene nanopartículas $\beta - \text{NaYF}_4$ con un alto grado de cristalinidad. El tamaño de estas UCNP se llega a controlar modificando el tipo y cantidad de los ligandos. Además, los ligandos permiten obtener de manera rápida las nanopartículas $\beta - \text{NaYF}_4$ a temperaturas bajas [45].

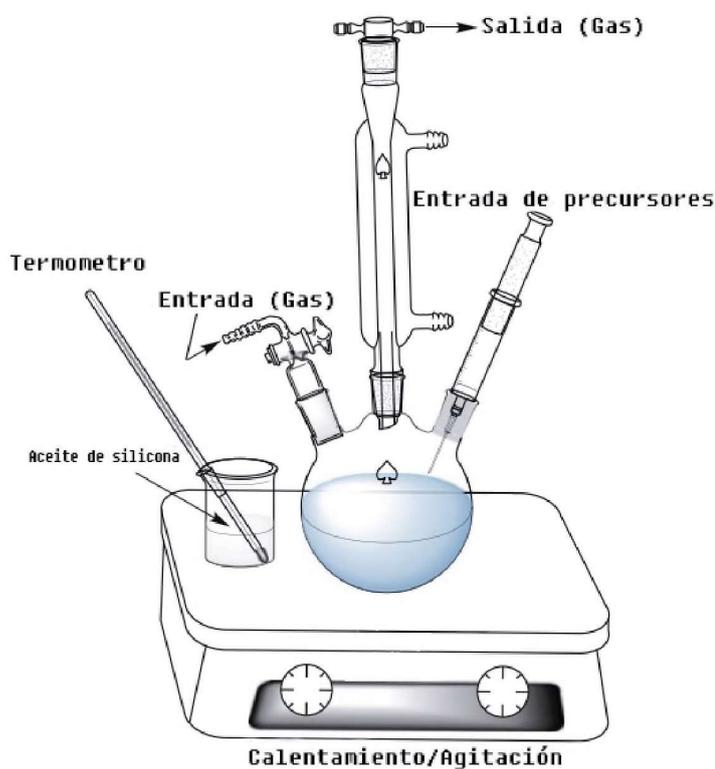


Figura 3.1: Ilustración esquemática del aparato utilizado en la síntesis de nanopartículas por el método de descomposición térmica. [43]

3.1.2. Solvotermal

La síntesis solvotermal necesita de altas presiones y temperaturas bajas ($<250^{\circ}\text{C}$), normalmente por encima del punto de ebullición del disolvente. La reacción sucede dentro de un autoclave sellado. El solvente que normalmente se utiliza es el agua; sin embargo, últimamente se ha venido utilizando solventes orgánicos como alcoholes junto con surfactantes, tales como: ácido oleico (OA), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) o polieti-

lenimina (PEI). En este tipo de síntesis los tiempos de reacción suelen ser largos [42].

Básicamente, el método parte de nitratos o cloruros como precursores de lantánidos disueltos en disolventes (agua, etilenglicol, etanol, etc.). Seguidamente, se añade NH_4F como fuente de F^- y NaCl como fuente de Na^+ , junto con surfactantes. La solución de reacción se calienta en un autoclave a temperaturas entre $120\text{-}200^\circ\text{C}$ por un periodo de 4 a 24h [18, 20]. Se logran obtener UCNP muy luminiscentes cuyo tamaño y forma se pueden controlar variando la temperatura, tiempo de reacción, disolvente, surfactante y relación molar de sus precursores [20].

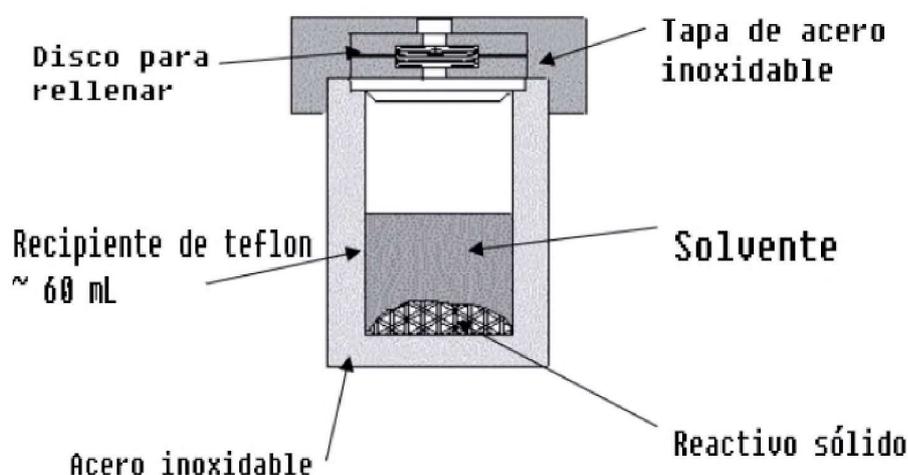


Figura 3.2: Esquema de un autoclave de acero inoxidable que se usa típicamente en el laboratorio para sintetizar por el método solvotermal. [43]

3.1.3. Coprecipitación

El método de coprecipitación es uno de los más sencillos con el cual se puede obtener UCNP monodispersas. En este método no se necesita de equipos sofisticados, se requieren tiempos de reacción cortos y condiciones suaves [16, 46].

Este método se puede utilizar la síntesis de LaF_3 , NaYF_4 y LuPO_4 [47]. Se logro utilizar este método para la síntesis de UCNP de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb/Er}$ partiendo de la mezcla de LnCl_3 con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) que posteriormente se inyecta rápidamente en una disolución de fluoruro de sodio (NaF) bajo constante agitación, produciéndose una nucleación homogénea.

El tamaño de las nanopartículas se puede controlar variando la relación de EDTA/Ln. Por la baja luminosidad de las UCNP sintetizadas, normalmente se somete a un tratamiento térmico entre 400-600°C durante 5 horas, esto provoca la transmisión de fase α a β , aumentando su emisión en 40 veces [47]. Por otro lado, también se puede llegar a sintetizar con otros ligandos comerciales como la polivinilpirrolidona (PVP) y polietilenimina (PEI) para poder controlar el crecimiento de las nanopartículas, con buena dispersabilidad en medios acuosos y con una superficie funcionalizable [16].

3.1.4. Síntesis por microondas

La síntesis con microondas es muy parecido a los métodos anteriores pero para calentar la solución se utiliza un microondas. Se han logrado obtener nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb/Er}$ calentando una mezcla de ácido oleico, 1-octadeceno (ODE) y los trifluoroacetatos de lantánidos a 290°C en el microondas durante 10 minutos. No obstante, con este método no se puede controlar el tamaño ni forma de las UCNP [48].

3.2. Modificación de la superficie de las UCNP

La utilización de las UCNP en las diferentes aplicaciones, depende del ligando que lo recubre y mas aun si se quiere utilizar en el campo de la biomedicina se necesita que las nanopartículas sean hidrofílicas. Un problema crucial al que enfrenta las nanopartículas UCNP dopadas con iones de tierras raras es que la mayoría son hidrófobos y para poder utilizarlos en aplicaciones biológicas se necesita que sean solubles en agua y poder proporcionar grupos reactivos para la bioconjugación posterior con diferentes biomoléculas. La modificación de la superficie puede actuar como el puente entre la síntesis y las aplicaciones biomédicas de las UCNP [49, 50]. La modificación de la superficie de las UCNP no solo debería mejorar la fotoestabilidad de las nanopartículas con propiedades interfaciales deseables, sino también proporcionar una plataforma potencial para unir moléculas biológicas y otros materiales conjugados para diversas aplicaciones biomédicas [2, 49].

3.2.1. Intercambio de ligandos

Es una técnica que permite la sustitución del ligando original por el ligando deseado con el objetivo de otorgar nuevas propiedades a las UCNP. En un procedimiento de intercambio de ligando típico, el ligando hidrofóbico original (OM o AO), anclado en la superficie NP, puede reemplazarse con una nueva molécula orgánica bifuncional o con polímeros. Estas nuevas moléculas deben poseer una afinidad lo más fuerte posible con el núcleo inorgánico para reemplazar rápida y efectivamente los ligandos originales. El grupo funcional hidrofílico debe ser capaz de unirse fuertemente a los ligandos originales, para que las NP puedan dispersar en agua o puedan ser funcionalizados posteriormente [34]. Las moléculas orgánicas o polímeros que cumplen con este requisito estructural para la decoración de las NP con restos hidrófilos son: poli-etilenglicol (PEG), ácido poliacrílico (PAA), ácido 3-mercaptopropiónico, ácido hexanodioico, ácido 6-aminohexanoico (AA) y fosfato de 2-aminoetil dihidrógeno (AEP).

3.2.2. Silanización de superficies

La silanización de la superficie es un método basado en la adición de una capa delgada de sílice (porosa o amorfa) sobre superficies inorgánicas para fabricar un nanocompuesto híbrido, compuesto por un núcleo NP fotoluminiscentes y una capa de sílice. La capa de sílice no solo permite que las NP sean solubles en agua, sino también hace que sean fotoestables, biocompatible y una fácil funcionalización de la superficie para una mayor bioconjugación con diversas biomoléculas [34]. Los métodos de recubrimiento de NP con sílice que actualmente se utilizan pueden clasificarse en dos categorías principales: el método de microemulsión inversa y el método de Stöber. Con el método de microemulsión inversa se puede recubrir la NP con ligandos hidrofóbicos [38], mientras que las NP con ligandos hidrofílicos pueden recubrirse mediante el método de Stöber [25]. Para recubrir por el método de microemulsión inversa se utiliza tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente silicio junto con reactivos de silanización (amoniaco, CO-520). Zhang y sus compañeros de trabajo emplearon el método de microemulsión inversa para recubrir NPs de NaYF_4 con capas de sílice delgadas y uniformes, con una excelente solubilidad en agua y una alta biocompatibilidad [27].

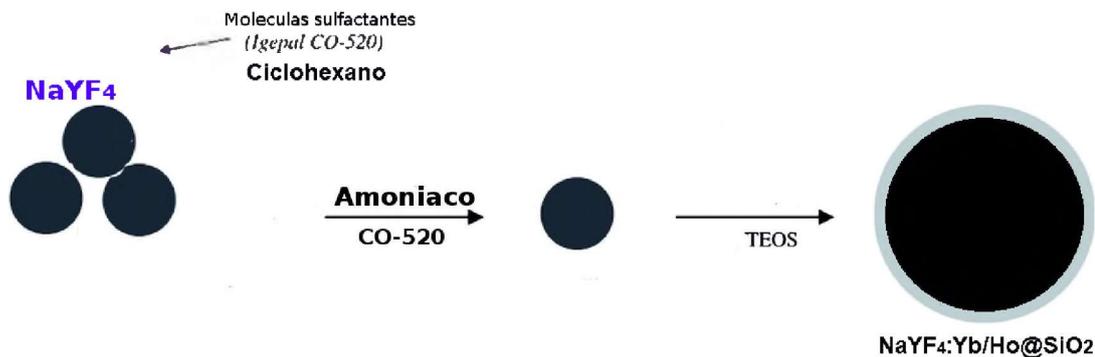


Figura 3.3: Ilustración esquemática de la modificación de superficie de NaYF₄ con una capa de sílice.

3.2.3. Remoción de ligandos

Este método consiste en la eliminación de los ligandos que cubren la superficie de las NPs para posteriormente se añada un nuevo ligando.

Para la eliminación de los ligandos de la superficie de las NPs existen tres métodos. En el primero se utiliza tetrafluoroborato de nitrosilo (NOBF₄) para reemplazar el AO u otros ligandos por iones de BF₄⁻. En el segundo, mediante protonación del grupo carboxilato en presencia de HCl se obtienen NPs desnudas. El último método, consiste en la eliminación de los ligandos mediante ultrasonido en exceso de etanol [49].

3.2.4. Oxidación de ligandos

La oxidación de ligandos se basa en la oxidación de los dobles enlaces carbono-carbono que están presentes en ligandos de cobertura como AO en grupos de ácido carboxílico para la generación de NP fotoluminiscentes dopadas con Ln³⁺ solubles en agua. Los grupos carboxílicos presentes en la superficie de las NPs proporcionan una alta solubilidad en agua, preservan su morfología y permiten la conjugación con diversas biomoléculas [34]. Finalmente, se pueden conjugar con hidrazina y doxorubicina (DOX) para fabricar un sistema de administración de fármacos contra el cáncer basado en NaYF₄: Yb³⁺/Tm³⁺ conjugado con DOX.

3.3. Caracterización Óptica

3.3.1. Espectroscopía de absorción

Es una técnica que normalmente se utiliza para la caracterización óptica de una muestra, en la que se compara la intensidad de la radiación antes y después de la interacción con la muestra. El fundamento teórico es la ley de Lambert-Beer (ecuación 3.1), que indica: “La intensidad de un rayo de luz que atraviesa una muestra (I_0), decrece exponencialmente con el espesor x de la misma, y un parámetro α ”. El parámetro α es conocido como el coeficiente de absorción óptica, es dependiente de la concentración de iones y de la trayectoria del haz. [51].

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.1)$$

A partir de la ecuación 3.1, se define la absorbancia como: $A_\lambda = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)$. Donde: I es intensidad de luz transmitida con una longitud de onda λ , I_0 es la intensidad de luz incidente a la muestra. En el caso de las muestras nanométricas la absorbancia se obtiene de manera indirecta a partir de la reflectancia difusa en el rango de 200 - 1800 nm. Para ello, se utiliza dos fuentes de luz una para la región visible-IR y otra para la región UV, doble monocromador, dos detectores y una esfera integradora para concentrar la luz que refleja la muestra.

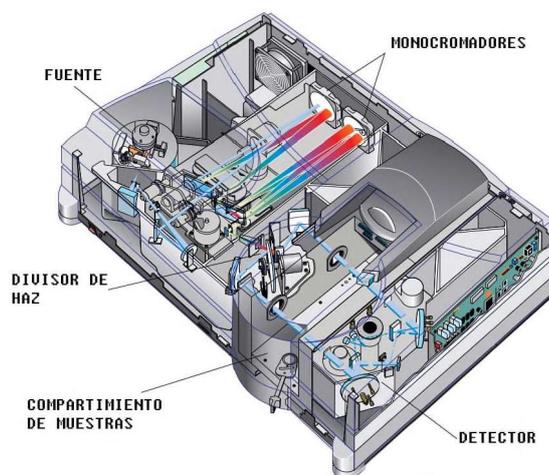


Figura 3.4: Esquema del espectrofotómetro Cary 5000 [52].

3.3.2. Espectroscopía de fotoluminiscencia

La espectroscopía de fotoluminiscencia es un método que permite el estudio de propiedades ópticas y electrónicas de semiconductores, moléculas, fluoruros, etc. Básicamente, la luz se dirige a una muestra, la cual absorbe esa energía y puede ocurrir un proceso denominado fotoexcitación. La fotoexcitación ocasiona que los electrones pasen a niveles excitados de mayor energía. Los electrones para retornar a su estado base liberan energía, emitiendo luz (proceso radiativo) o en forma de calor (proceso no radiativo). Los equipos que miden la fluorescencia se llaman fluorómetros o fluorímetros. Ambos equipos tienen el siguiente esquema: La luz de la fuente de excitación pasa por un monocromador o un filtro, e incide sobre la muestra. Una parte de la luz incidente es absorbida por la muestra y posteriormente producen fluorescencia que es emitida en todas las direcciones. Parte de esta luz fluorescente pasa por un segundo monocromador para finalmente llegar a un detector.

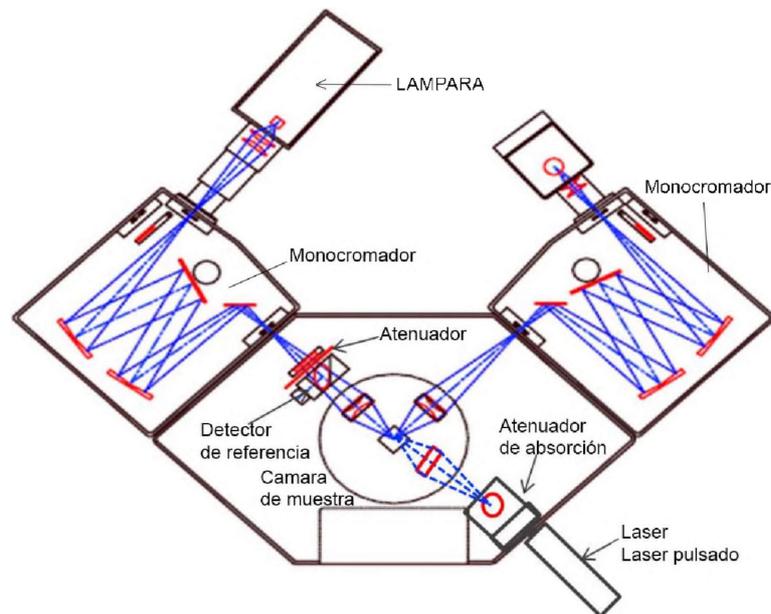


Figura 3.5: Espectrómetro de fotoluminiscencia FLS980 [53].

3.4. Caracterización morfológica, estructural y química

3.4.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica que permite analizar el tamaño, morfología, composición química y la estructura cristalográfica de una gran cantidad de nanomateriales. El microscopio cuenta con una columna de vacío donde se encuentra el cañón de electrones (fuente de iluminación), lentes electromagnéticas, una cámara fotográfica adherida a una pantalla de proyección y detectores. Se utiliza una lente condensadora para focalizar el haz de electrones acelerados sobre la muestra, el haz que la atraviesa forma una imagen con la ayuda de una lente objetivo y esta es amplificada y proyectada por un conjunto de lentes en la pantalla. Analizando las imágenes TEM en 2D se llega a determinar las propiedades físicas (tamaño, forma y morfología de la superficie). También, este método permite evaluar el estado de agregación y/o aglomeración del material ya que se obtiene imágenes con distintas intensidades de gris [54].

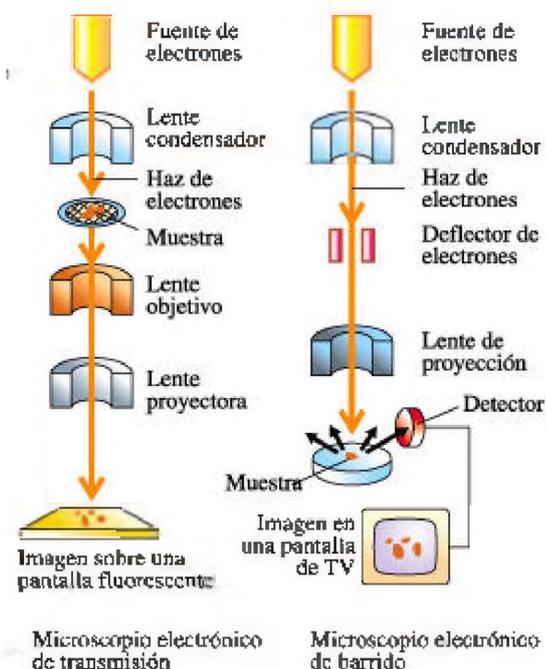


Figura 3.6: Ilustración de cómo un haz de electrones pasa a través del microscopio electrónico en modo TEM, comparado con un microscopio electrónico de barrido (SEM) [55].

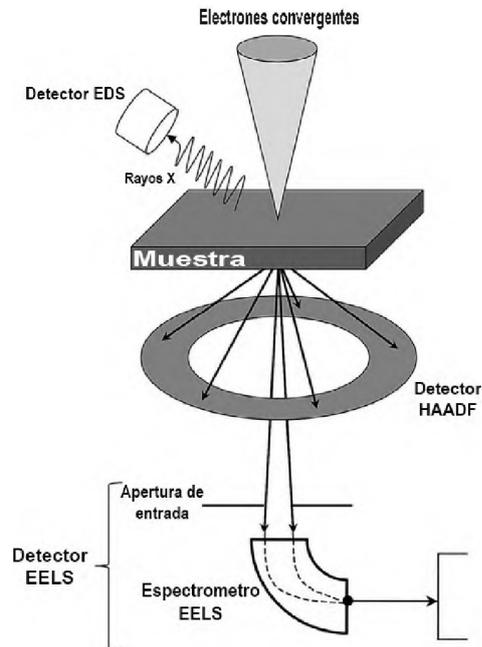


Figura 3.7: Ilustración de cómo el haz de electrones pasa a través del microscopio electrónico y dónde están ubicados los detectores EDS y EELS [54].

La mayoría de los microscopios electrónicos de transmisión tienen modo TEM y modo STEM, en el segundo modo se incorporan otros métodos espectroscópicos, como: EDS, EELS y HAADS. Esto con el fin de obtener un análisis completo de las nanopartículas y para aprovechar la información de las radiaciones secundarias producidas (radiación X, electrones retrodispersados, electrones Auger, electrones secundarios, etc).

3.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se utiliza para la caracterización de textura, forma, tamaño y composición química de las nanopartículas. La preparación de la muestra y la adquisición de las imágenes se realiza con mucha facilidad y rapidez. Un microscopio electrónico de barrido, cuenta con una emisor de electrones (fuente de iluminación), una columna de vacío y diferentes lentes electromagnéticas. El haz de electrones producidos (electrones incidentes) tienen una aceleración de 200 V y 30 KeV, el cual, en la columna de vacío pasa por los diferentes lentes

electromagnéticos y finalmente a través de un sistema de deflexión se manipula el haz de electrones para poder realizar un barrido superficial de la muestra. Después de que el haz incide sobre la superficie de la muestra y los electrones interactúan con ella, se genera diferentes señales: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, etc. Estas diferentes señales, son captadas por los detectores para conseguir la información morfológica y química de la muestra. La señal que permite la creación de imágenes SEM está dada por los electrones secundarios y/o electrones retrodispersados [56].

3.4.3. Espectroscopía por dispersión de energía (EDS)

El haz de electrones que se utilizó en las anteriores técnicas, produce diferentes señales. La espectroscopía por dispersión de energía (EDS) aprovecha los rayos X emitidos a energías que son características de cada elemento químico para determinar la composición elemental (cualitativa y cuantitativa). Con un EDS se puede detectar casi todos los elementos de la tabla periódica (el hidrógeno y el helio no emiten rayos X).

Los componentes principales de un EDS son: la fuente de excitación (haz de electrones o haz de rayos X), el detector EDS, el procesador de pulso y el analizador. Los resultados se pueden comparar con una técnica clásica de caracterización (difracción de rayos X), de forma que se pueda caracterizar de forma precisa la composición de una muestra [57].

3.4.4. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X, se origina en la interacción de una radiación electromagnética con electrones en el material por medio de un proceso de dispersión elástico (sin pérdida de energía) y coherente (relación de fase bien definida entre la onda incidente y la onda dispersa). El resultado de la interacción de una onda electromagnética con la muestra son rayos difractados en diferentes direcciones. Posteriormente, al medir los ángulos e intensidades de los haces difractados, por los sensores el cristalógrafo puede reproducir una imagen tridimensional de la densidad de electrones dentro del cristal. Teniendo los datos de la densidad de electrones se pueden determinar las posiciones medias de los átomos en el cristal, así como también sus enlaces químicos, su desorden y

otra información.

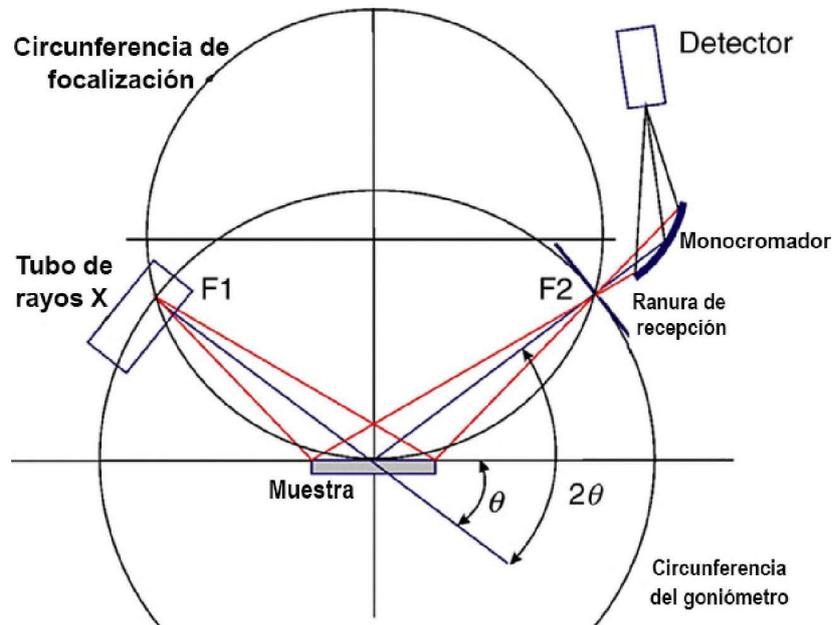


Figura 3.8: Esquema de un difractor de laboratorios convencionales. [58].

En el caso particular de un cristal perfecto, es decir, un material con átomos espaciados periódicamente, la intensidad de dispersión es significativa solo en unas pocas direcciones bien definidas que cumplen con la ley de Bragg:

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \text{Sen}(\theta_{hkl}) \quad (3.2)$$

Donde: λ es la longitud de onda de los rayos X, d_{hkl} es la distancia entre los planos cristalinos sucesivos de una familia dada de planos paralelos definidos por los índices de Miller hkl, y θ es el ángulo entre la dirección del haz incidente y el plano cristalográfico, que es igual a la mitad del ángulo de dispersión 2θ . La ley de Bragg se puede deducir del esquema de la Figura 3.9, teniendo en cuenta que un cristal con átomos o moléculas se comporta como una rejilla de difracción de rayos X. Por lo tanto, la interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia del camino óptico de los diferentes haces es igual a un múltiplo entero de longitud de onda λ , es decir, $n\lambda$.

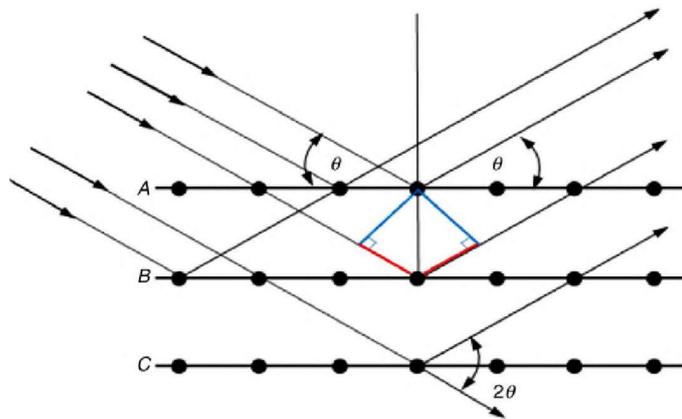


Figura 3.9: Esquema para la deducción de la ley de Bragg. Para la familia de planos cristalográficos dibujados, la interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia del camino óptico de los diferentes haces (marcados en rojo) es igual a un número entero de longitudes de onda ($n\lambda$) [58].

Capítulo 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. Síntesis de nanopartículas

Para la síntesis de nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}$ se utilizó el método solvotermal. La proporción de tierras raras ha utilizar sera de la siguiente forma: 78 % de Itrio (Y), 20 % de Iterbio (Yb) y 2 % de Holmio (Ho). Para poder incrementar su luminiscencia controlando su tamaño y forma se realizará variaciones en la cantidad molar de flúor.

4.1.1. Reactivos

Los compuestos utilizados para la obtención de nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}$ fueron los siguientes: polietilenimina (PEI), etilenglicol (EG), fluoruro de amonio (NH_4F), cloruro de sodio (NaCl), tricloruro de itrio hexahidratado ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), tricloruro de iterbio hexahidratado ($\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y tricloruro de holmio hexahidratado ($\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

4.1.2. Equipos

Para este trabajo se utilizo los equipos del laboratorio de Óptica Fotónica y Física de la Materia Condensada de la Facultad de Ciencia. Estos equipos se muestras a continuación:



(a) Balanza

(b) Agitador magnetico

(c) Teflon

(d) Autoclave



(e) Horno mufla

(f) Agitador magnetico

(g) Horno eléctrico

Figura 4.1: Equipos utilizados para la síntesis de nanopartículas de $NaYF_4$ por el método solvo-termal.

4.1.3. Procedimiento de síntesis

En este trabajo se sintetizó en tres oportunidades; en la primera síntesis se utilizó la relación estequiométrica 4.1 para poder calcular la cantidad de precursores, en la segunda síntesis se incrementó la cantidad de flúor en 12 veces con respecto al itrio y en la última síntesis se incrementó la cantidad de flúor en 20 veces con respecto al itrio.



En las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 se muestran la cantidad de precursores utilizadas en cada síntesis. Para poder obtener mayor cantidad se multiplicó por 3.

Cantidad (mmol)	Compuesto Químico	Peso Teorico (mg)	Peso Real (mg)
2.5 (x3)	<i>NaCl</i>	438.3	440.10
0.78 (x3)	<i>YCl₃6H₂O</i>	709.9092	708.91
0.2 (x3)	<i>YbCl₃H₂O</i>	232.506	233.42
0.02 (x3)	<i>HoCl₃6H₂O</i>	22.764	22.85
3.12 (x3)	<i>NH₄F</i>	444.437	444.44

Tabla 4.1: Cantidades de precursores utilizadas en la primera síntesis. La proporción de itrio con respecto al flúor es de 1:4.

Cantidad (mmol)	Compuesto Químico	Peso Teorico (mg)	Peso Real (mg)
2.5 (x3)	<i>NaCl</i>	438.3	440.10
0.78 (x3)	<i>YCl₃6H₂O</i>	709.9092	708.91
0.2 (x3)	<i>YbCl₃H₂O</i>	232.506	233.42
0.02 (x3)	<i>HoCl₃6H₂O</i>	22.764	22.85
9.36 (x3)	<i>NH₄F</i>	1039.983	1038.23

Tabla 4.2: Cantidades de precursores utilizadas en la segunda síntesis. La proporción de itrio con respecto al flúor es de 1:12.

Cantidad (mmol)	Compuesto Químico	Peso Teorico (mg)	Peso Real (mg)
2.5 (x3)	<i>NaCl</i>	438.3	439.26
0.78 (x3)	<i>YCl₃6H₂O</i>	709.9092	709.16
0.2 (x3)	<i>YbCl₃H₂O</i>	232.506	235.12
0.02 (x3)	<i>HoCl₃6H₂O</i>	22.764	23.10
15.6 (x3)	<i>NH₄F</i>	1733.30	1732.21

Tabla 4.3: Cantidades de precursores utilizadas en la tercera síntesis. La proporción de itrio con respecto al flúor es de 1:20.

La cantidad de solvente y precursor utilizado se muestra en la tabla 4.4. Como se puede notar, la cantidad estas cantidades no se incrementaron.

Material	Cantidad teórico	Cantidad Real
Etilenglicol	50mL	50mL
Polietiliminina	1.20g	1.29685g

Tabla 4.4: Cantidad de solvente y surfactante para cada una de las tres síntesis.

Después de pesas las cantidades de las tablas 4.1,4.2, 4.3 y 4.4, se procede con la síntesis según al esquema de la Figura 4.2:

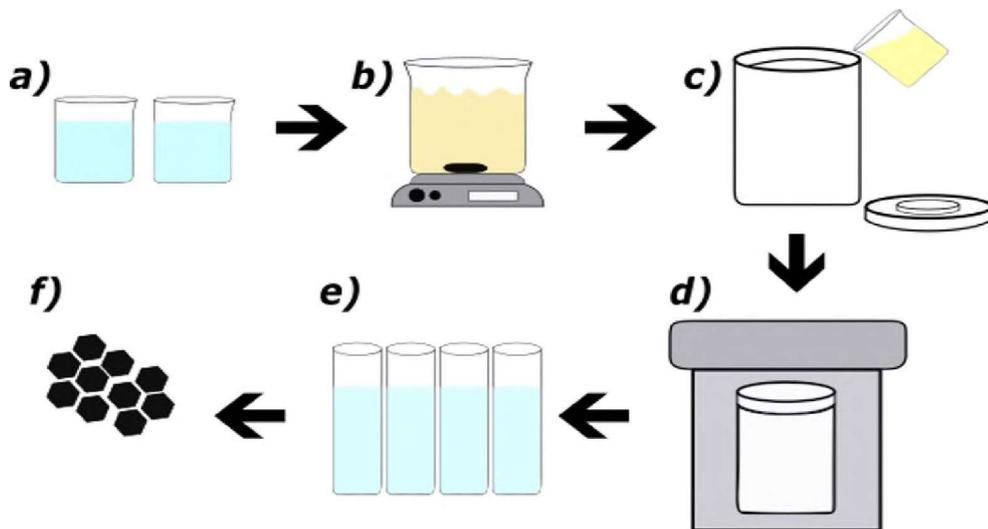


Figura 4.2: Representación esquemática de la síntesis solvotermal.

Como se muestra en la **Figura 4.2(a)**, en un vaso se mezcla los precursores con 25ml de solvente (etilenglicol) de acuerdo a la tabla 4.1 y en uno segundo vaso, se mezcla polietilenimina (surfactante) y 25ml de etilenglicol (Tabla. 4.4). Los vasos se mezclan independientemente hasta tener un líquido homogéneo. Posteriormente se junta en un solo vaso (**Figura 4.2(b)**), para agitar con un agitador magnético por un periodo de 30 minutos. Luego de la agitación, **Figura 4.2(c)** y **(d)**, se vierte en un teflón para ser colocado en un autoclave por un periodo de 8 horas a una temperatura de 200° (Figura 4.3). Finalmente, como ultimo paso, **Figura 4.2(e)** y **(f)**, se hace un lavado, centrifugado y secado de la partículas. Los mismos pasos se realiza para la segunda y tercera síntesis de acuerdo a las tablas , 4.2 y 4.3.

El horno mufla, se programo para poder llegar gradualmente de acuerdo al esquema de la Figura 4.3. La incremento de temperatura es controlada; incrementa 5°C cada minuto, pero al cumplirse los 480 minutos el enfriamiento se realiza de manera natural, el cual tarda de 4 a 5 horas en llegar a la temperatura ambiente.

Para el procesos de lavado y centrifugado se utilizó una centrifugadora BHK-TH16II. Se utilizó agua destilada y etanol en la siguiente proporción: por cada 3 mL de muestra, se agrego 9 mL de agua destilada y 6 mL de etanol. Los tubos con la mezcla de material, agua destilada y etanol, se centrifugo por 10 minutos a 10000 rpm . Este procesos se repitió hasta conseguir que las nanopartí-

culas de sedimenten en la parte inferior de los tubos de centrifugado. Posteriormente, esta muestra se sustrajo y se deposito dentro de un crisol para finalmente se seque en un horno eléctrico NEX a una temperatura de 50°C por 3 horas, cada media hora se observo la muestra para ver el estado y estrujar las aglomeraciones.

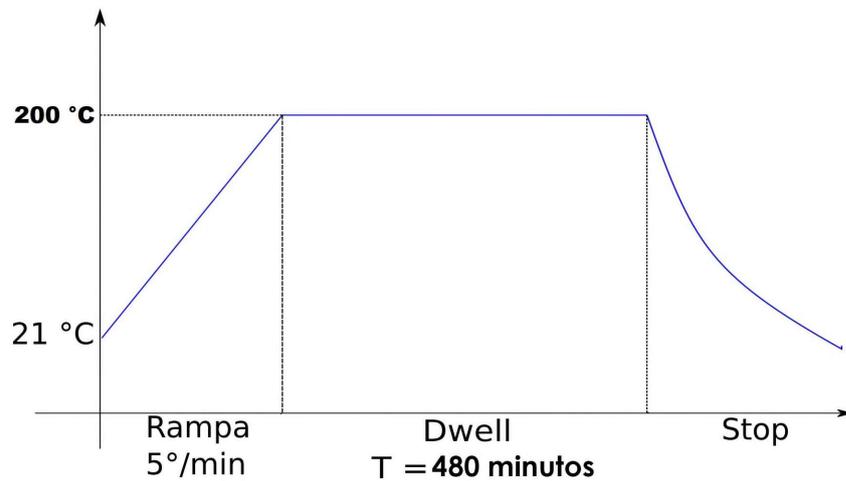
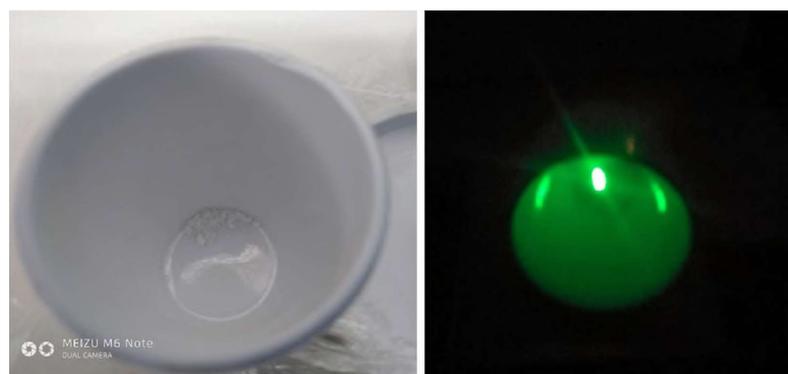


Figura 4.3: Rampa de calentamiento para sintetizar por el método solvotermal.

Al finalizar el secado, se obtiene un característico polvo blanco, como se muestra en la Figura 4.4. Esta muestra esta lista para poder caracterizarse o recubrirse con oxido de silicio.



(a) Muestra despues del secado. (b) Muestra radiada por un laser de 980nm.

Figura 4.4: Muestra obtenida utilizando el método solvotermal.

4.2. Modificación de la superficie

Para poder realizar la modificación de la superficie de las nanopartículas de $NaYF_4 : Yb/Ho$, se utilizó el método de microemulsión inversa con el objetivo de recubrir las nanopartículas con una capa de 10 nm de óxido de silicio.

4.2.1. Reactivos

Para el recubrimiento se utilizó: Ciclohexano (C_6H_{12}), Igepal CO-520, Amoniacó (NH_3 , 99.9 %) y Ortosilicato de tetraetilo - TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$, 99 %), agua destilada y etanol. Todos los químicos fueron comprados de la empresa Sigma-Aldrich Corporation.

4.2.2. Procedimiento de modificación

Para poder modificar las superficies de las nanopartículas obtenidas en las tres síntesis recubriendo con una capa de 10 nm de óxido de silicio, se utilizó las cantidades de la tabla 4.5.

Material	Cantidad Teórico	Cantidad 1	Cantidad 2	Cantidad 3
$NaYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$	32.00mg	32.03mg	32.03mg	32.03mg
Ciclohexano	25mL	25mL	25mL	25mL
IgepalCO – 520	0.2mL	200 μ L	200 μ L	200 μ L
Ciclohexano	6mL	6mL	6mL	6mL
IgepalCO – 520	0.8mL	800 μ L	800 μ L	800 μ L
TEOS	60 μ L	60 μ L	60 μ L	60 μ L

Tabla 4.5: Productos químicos utilizados en el recubrimiento.

El proceso de recubrimiento se realiza en agitación constante, de acuerdo a los siguientes pasos:

Paso 1 En un vaso precipitado se agita por un periodo de 10 minutos los 32.00 miligramos de $NaYF_4 : Yb, Ho$ en 25mL de ciclohexano. **Paso 2** Se adiciona 0.2mL de CO-520 y 6mL de ciclohexano y se continúa agitando por otros 10 minutos. **Paso 3** Se adiciona 0.07mL de Amoniacó y 0.8mL, y se somete a sonicación por un periodo de 20 minutos. **Paso 4** Después de culminar la sonicación, se retorna el vaso al agitador magnético para que se pueda adicionar TEOS. Se adiciona

el los 60mL de TEOS de forma progresiva en constante agitación. El TEOS se adicionó 10mL cada 30 minutos y finalmente se dejo en agitación constante por 48 horas.

Para obtener las nanopartículas se procedió a centrifugar con la siguiente proporción: 5 mL de muestra, 3 mL de agua destilada y 3 mL de etanol, a un periodo de 15 minutos a 9000 rpm. Se repitió hasta conseguir que las nanopartículas se sedimenten en los tubos de centrifugado. Finalmente, el secado se realizo en un horno eléctrico NEX en crisoles por un periodo de 30 minutos a una temperatura de 40°C.

Para el recubrimiento de las nanopartículas, se utilizó los siguientes equipos:



Figura 4.5: Equipos utilizados en el recubrimiento de las $NaYF_4 : Yb/Ho$ con una capa de 10 nm de oxido de silicio.

Las muestras obtenidas en las tres síntesis y que posteriormente fueron recubiertas, se muestran en la siguiente tabla:

N°	Denominación	Composición	Proporción Itrio:Flúor	Descripción
1	Muestra 1a	$\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}$	1:4	Muestra sintetizada de acuerdo a la estequiometría sin recubrimiento.
2	Muestra 1b	$\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@SiO_2$	1:4	Muestra sintetizada de acuerdo a la estequiometría con recubrimiento de óxido de silicio (SiO_2).
3	Muestra 2a	$\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}$	1:12	Muestra sintetizada con incremento de 12 veces de flúor con respecto al itrio, los otros componentes se mantiene de acuerdo a la estequiometría.
4	Muestra 2b	$\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@SiO_2$	1:12	Muestra sintetizada con incremento de 12 veces de flúor con respecto al itrio con un recubrimiento de óxido de silicio (SiO_2).
5	Muestra 3a	$\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}$	1:20	Muestra sintetizada con incremento de 20 veces de flúor con respecto al itrio, los otros componentes se mantiene de acuerdo a la estequiometría.
6	Muestra 3b	$\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@SiO_2$	1:20	Muestra sintetizada con incremento de 20 veces de flúor con respecto al itrio con un recubrimiento de óxido de silicio (SiO_2).

Tabla 4.6: Muestras obtenidas de la síntesis por el método solvotermal y posterior recubrimientos por el método de microemulsión inversa.

Capítulo 5

RESULTADOS

El capítulo presenta la caracterización estructural, óptica, morfológica y química de las muestras obtenidas en el anterior capítulo (tabla 4.6). Estas muestras son caracterizadas mediante las siguientes técnicas:

- Difracción de rayos X (DRX).
- Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS).
- Espectroscopía de absorción UV-Vis.
- Espectroscopía de emisión por upconversion.
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Microscopía electrónica de barrido (SEM).

5.1. Difracción de rayos X (DRX)

Para la caracterización por esta técnica, se utilizó un difractómetro de la marca Áeris Research, con fuente de radiación de cobre ($\lambda = 1.5406nm$), con un ángulo de dispersión de 2θ . El detector midió los haces difractadas a temperatura ambiente desde un ángulo de 5° a 80° , con un paso de

0.02°. Para la evaluación de los datos, el equipo cuenta con el programa de evaluación HighScore Plus, con el cual se determina la composición y la fase cristalina de las muestras.

Para ser analizadas por el difractor Aeris Research, las muestras deben ser molidas en un mortero de Ágata (Figura 5.1(a)) y posteriormente son montadas en un portamuestras de fondo cero o *zero background holder* (Figura 5.1(b)).

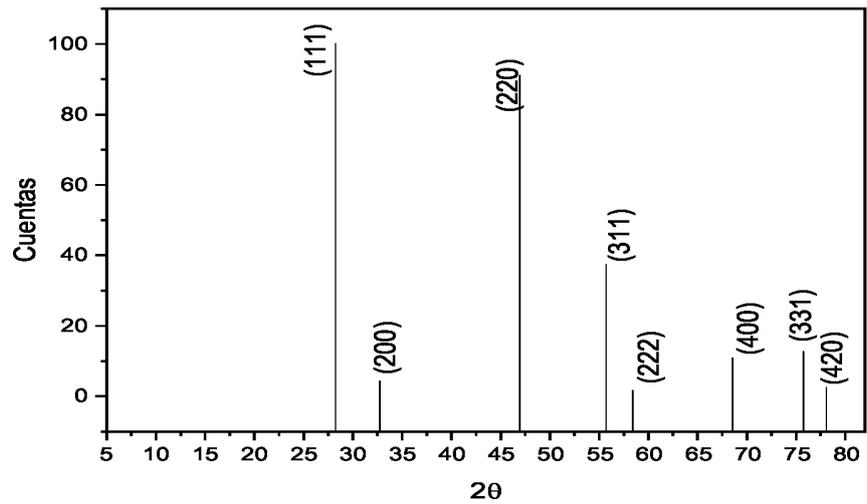


Figura 5.1: Equipamiento utilizado en la preparación de la muestra antes de ser colocado al difractor. **a)** Mortero de Ágata, utilizada para moler la muestra sin contaminarla. **b)** Portamuestras de fondo cero para que no produzca difracciones que no sean de la muestra.

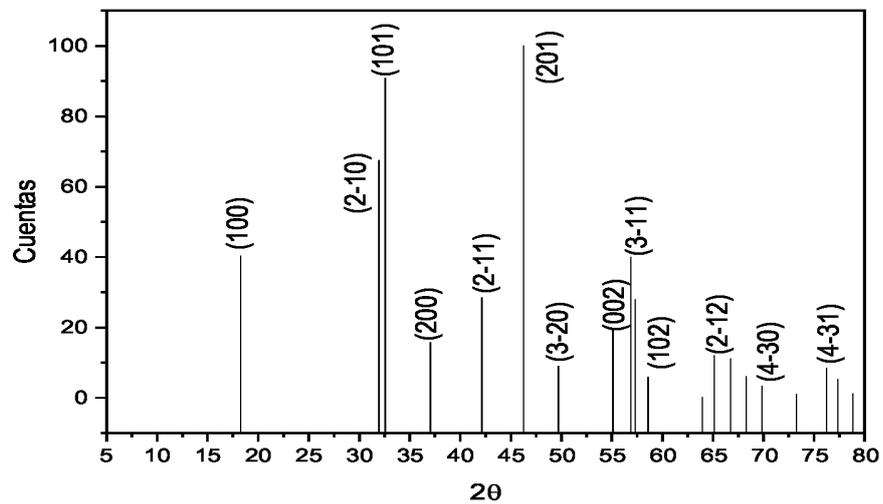


Figura 5.2: Difractor de rayos X de la marca Áeris Research perteneciente al laboratorio de Física de la Materia Condensada - Facultad de Ciencias - Universidad Nacional de Ingeniería.

Los difractogramas obtenidos de la nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}$ serán comparadas con los JCPDF N°06-0342 y N°16-0334, con el fin de identificar sus picos de difracción. Estos patrones de comparación se muestran en la siguiente figura:



(a)



(b)

Figura 5.3: **a)** Patrón perteneciente a una fase cubica del NaYF_4 . **b)** Patron correspondiente a una fase hexagonal. Con JCPDS N°06-0342 y N°16-0334 respectivamente.

Difractograma de la primera síntesis

En la Figura 5.4, se presenta el difractograma de la **Muestra 1a** con concentraciones molares de tierras raras de 78 % de Itrio (Y), 20 % de Iterbio (Yb) y 2 % de Holmio (Ho) y los demás precursores de acuerdo a la estequiometría (ecuación 4.1). Recalcando que en esta primera síntesis la proporción de itrio con respecto al flúor es de 1:4.

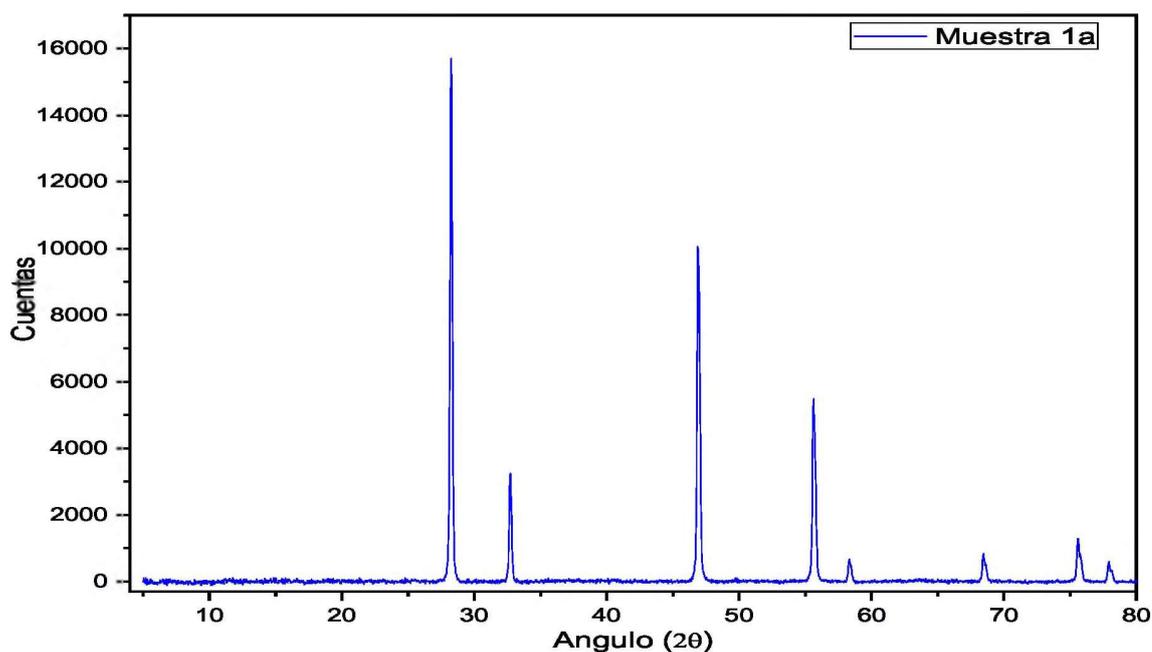


Figura 5.4: Difractograma de la muestra $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}$ obtenida en la primera síntesis con una proporción de 1:4 de itrio con respecto al flúor (Muestra 1a).

Se observa que los picos del difractograma de la Figura 5.4 están definidos, esto es característico de muestras muy cristalinas y por lo tanto se puede considerar que tenemos nanopartículas cristalinas. Comparando con los picos de los difractogramas de la Figura 5.1(a), nuestra muestra presenta una fase cúbica pura.

Para ver la influencia del recubrimiento con óxido de silicio, se procedió a caracterizar con el difractómetro la **Muestra 1b**, el difractograma resultante se muestra en la Figura 5.5. En este difractograma se puede observar que no hubo variación en los picos, por ende sigue teniendo una fase

cristalina cubica. La única diferencia es que por el ángulo de 20° presenta una elevación parecida a una banda, esto es debido al recubrimiento con oxido de silicio amorfo (SiO_2).

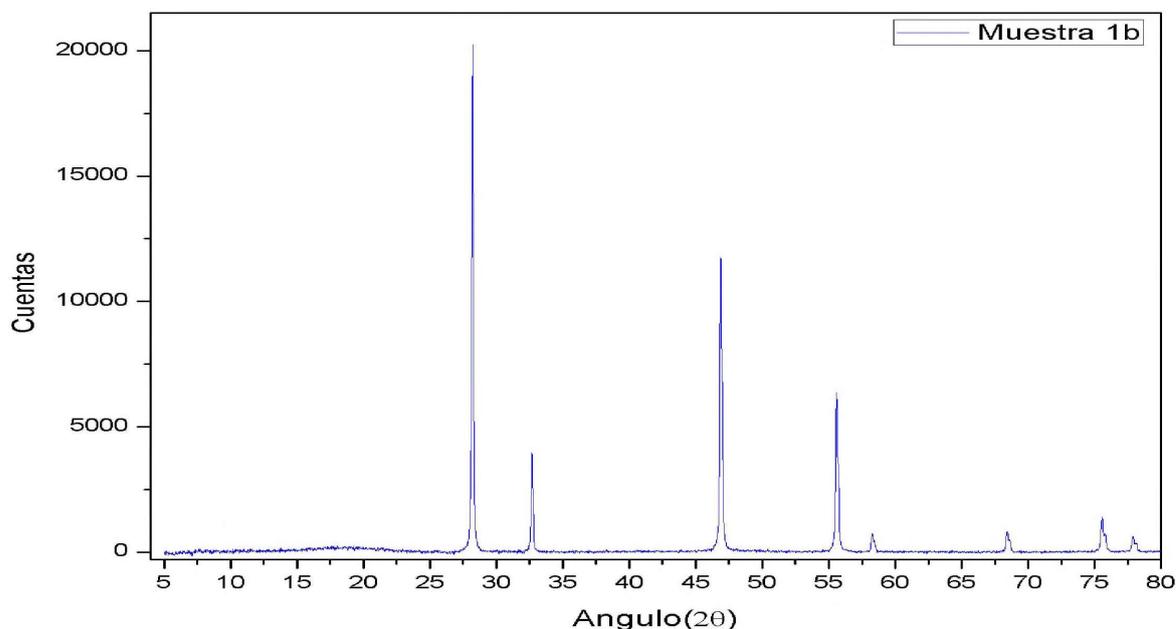


Figura 5.5: Difractograma de muestra $NaYF_4 : Yb/Ho@SiO_2$ (Muestra 1b).

Difractograma de la segunda síntesis

El difractograma de la **Muestra 2a**, que se muestra en la Figura 5.6, presenta una fase mixta (cubica y hexagonal) según los patrones de la Figura 5.1. Este difractograma presenta picos muy definidos por lo que también se considera que son muestras cristalinas. Comparado con la primera síntesis, la proporción de itrio con respecto al flúor es de 1:12, los demás precursores se mantuvieron de acuerdo a la estequiométrica (ecuación 4.1).

En la Figura 5.7, se presenta el difractograma de la **Muestra 2b**. En este difractograma se observa que los picos se mantienen con la única variación de la elevación presente al rededor del ángulo de 20° . Como anteriormente se menciona, la elevación al rededor del ángulo de 20° es por el recubrimiento que se hizo con oxido de silicio. La elevación en forma de una banda es característico del oxido de silicio amorfo.

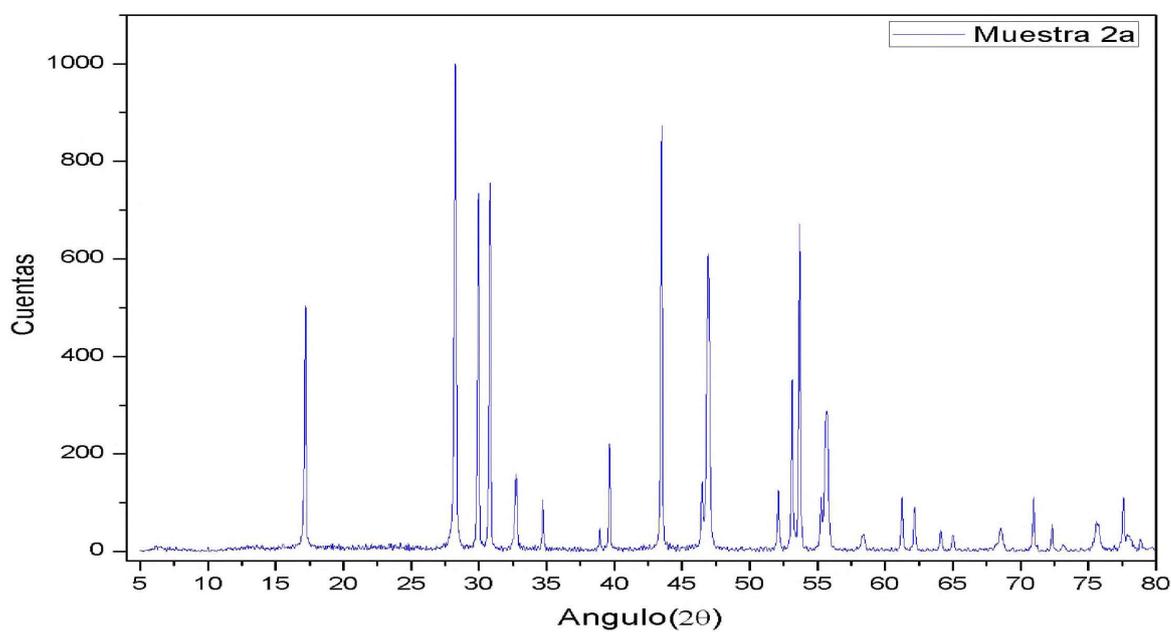


Figura 5.6: Difractograma de la muestra $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}$ obtenida en la segunda síntesis con un proporción de 1:12 de itrio con respecto al flúor (Muestra 1a).

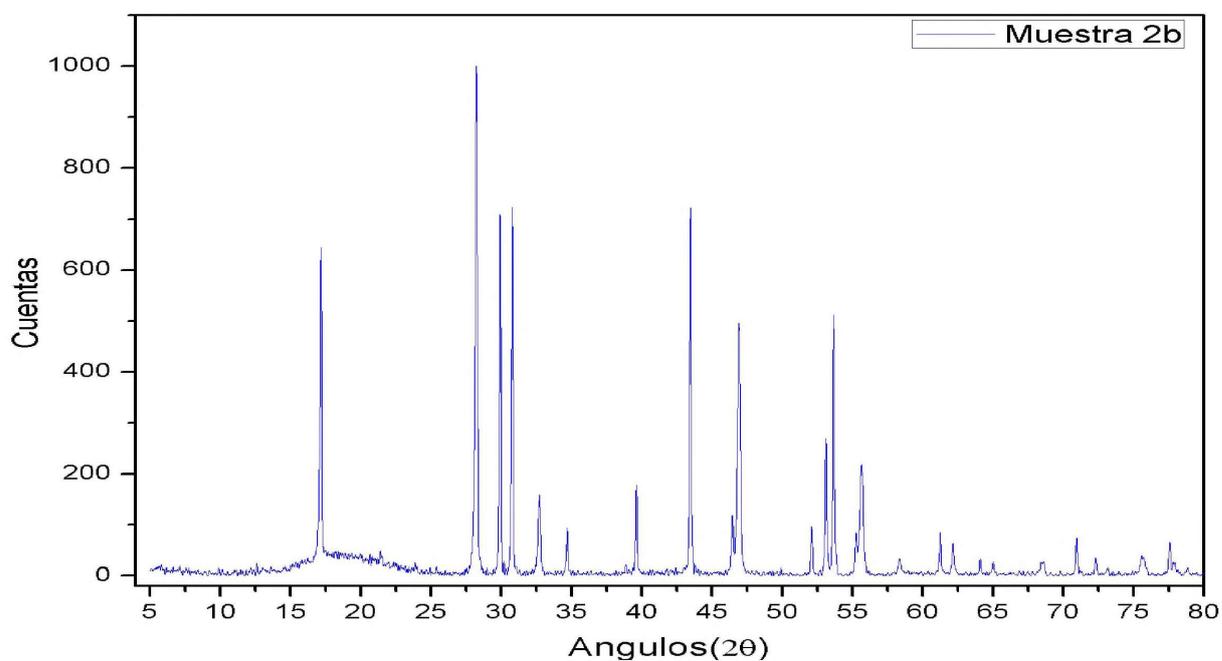


Figura 5.7: Difractograma de muestra $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@\text{SiO}_2$ (Muestra 2b).

Difractograma de la tercera síntesis

En difractogramas de rayos X mostrados en las Figuras 5.8 y 5.9, se observa que según los patrones de la Figura 5.1, no presenta picos pertenecientes a la fase cubica, todos los picos pertenecen a la fase hexagonal. El Difractograma de la Figura 5.9 que pertenece a la muestra con recubrimiento ($\text{NaYf}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@\text{SiO}_2$) presenta la elevación a 20° característico del recubrimiento amorfo de las nanopartículas con oxido de silicio (SiO_2).

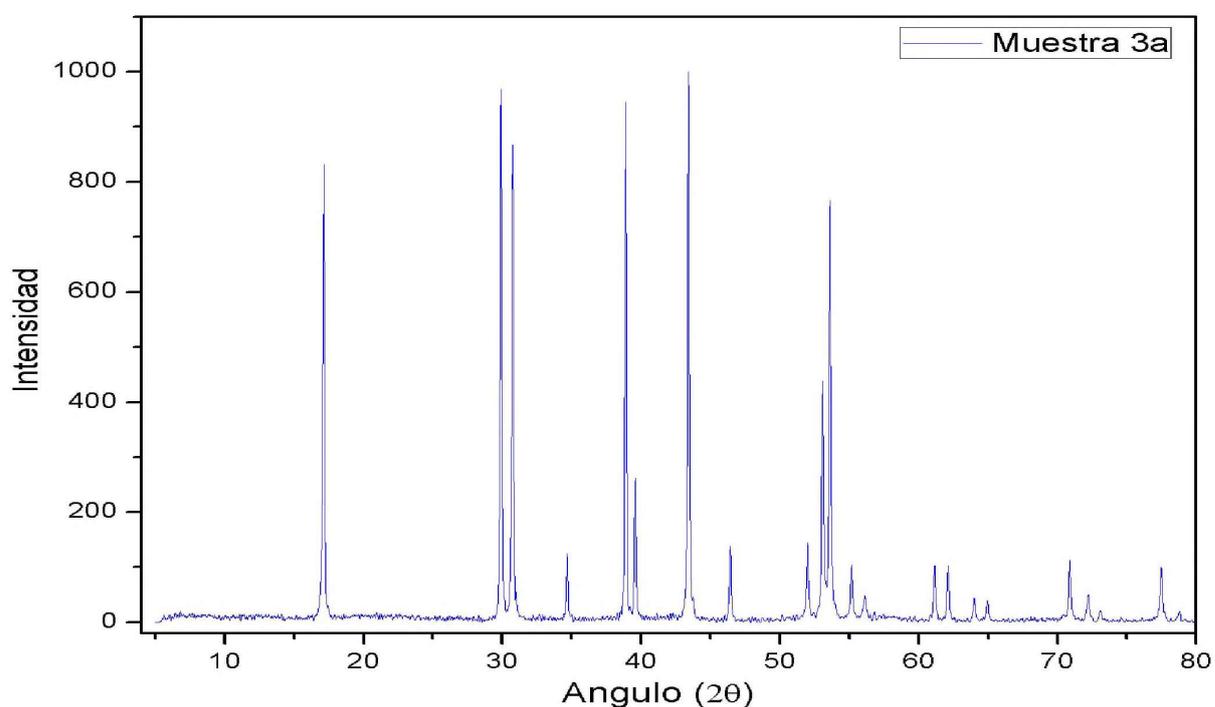


Figura 5.8: Difractograma de la muestra $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}$ obtenida en la tercera síntesis con un proporción de 1:20 de itrio con respecto al flúor (Muestra 3a).

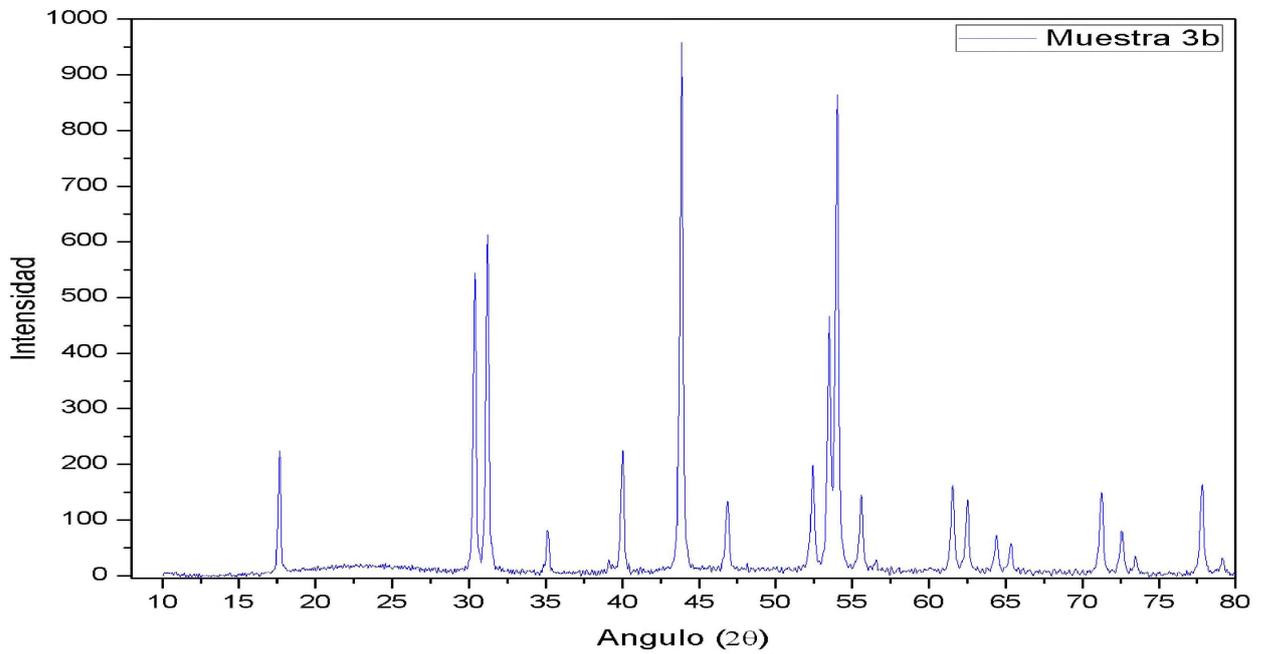


Figura 5.9: Difractograma de muestra $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@\text{SiO}_2$, se observa la elevación a 20° por el recubrimiento (Muestra 3b).

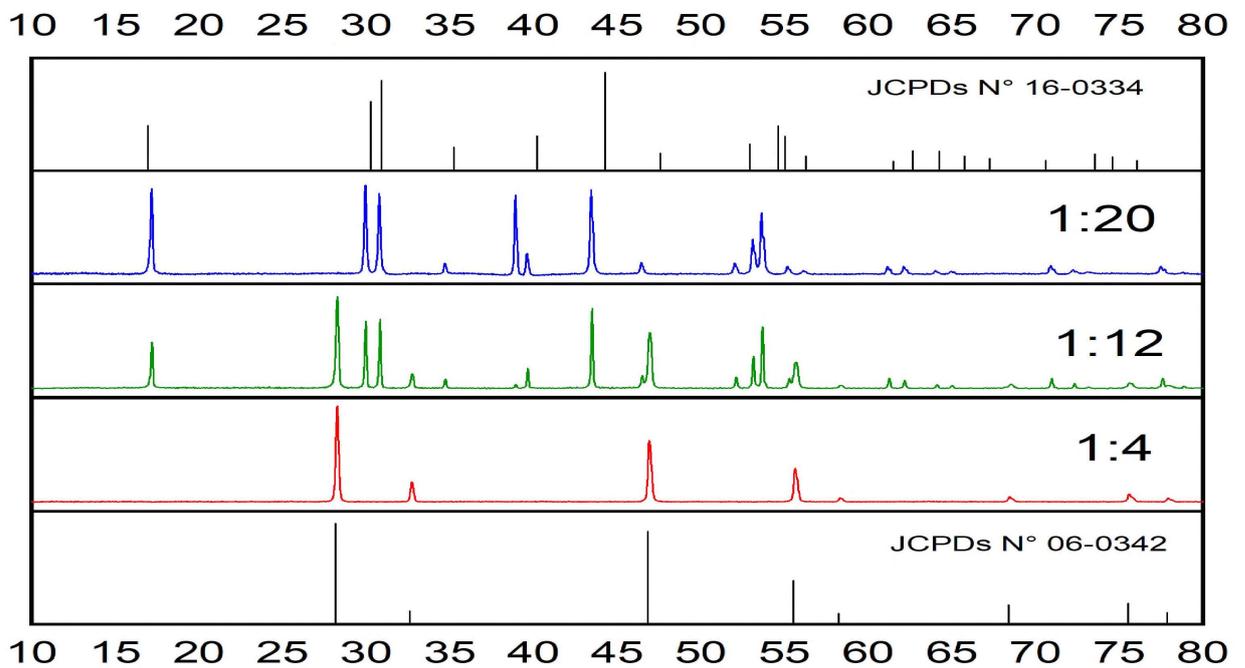


Figura 5.10: Difractogramas de muestras sin recubrimiento de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}$, se observa el cambio de fase cuando la proporción de flúor con respecto al itrio aumenta.

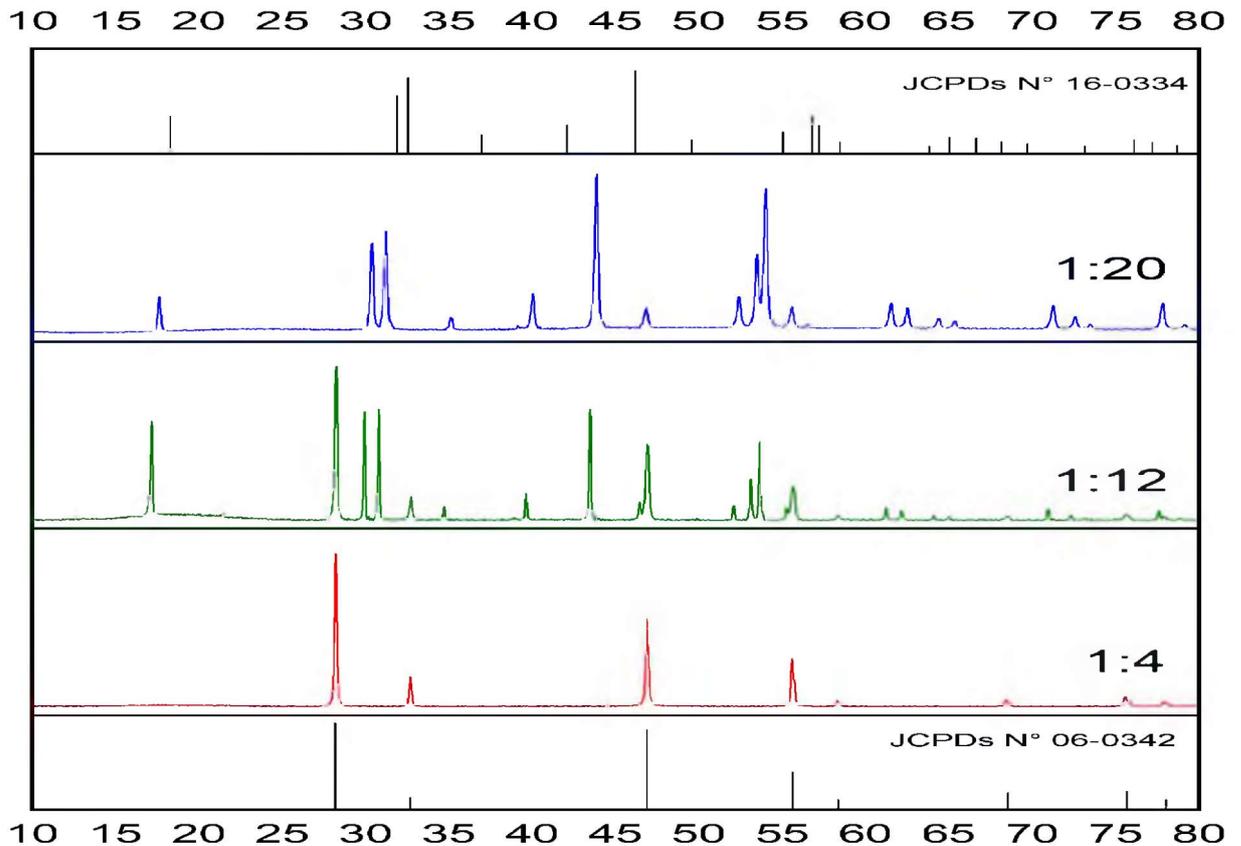


Figura 5.11: Difractogramas de muestras recubiertas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@\text{SiO}_2$, se observa el cambio de fase cuando la proporción de flúor con respecto al itrio aumenta.

En los difractogramas de la Figura 5.10, se puede notar que cuando se incremento la proporción de flúor con respecto al itrio en la síntesis de nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}$, la fase cristalina cambio de cubica a hexagonal de manera progresiva. Con proporción 1:4 de itrio con respecto al flúor, se tiene una fase cristalina cubica. Al incrementarse la proporción de flúor a 12 veces la cantidad de itrio, se obtuvo una fase cristalina mixta, donde se puede observar claramente los picos de la fase cristalina cubica y hexagonal. Mientras cuando se dejó la proporción de itrio con respecto al flúor a 1:20, se obtuvo una fase cristalina hexagonal pura. Los difractogramas de la muestras de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@\text{SiO}_2$ se muestran en la Figura 5.11, donde se evidencia la presencia de oxido de silicio amorfo (SiO_2) por las elevaciones en 20° característicos de este tipo de recubrimientos sobre nanopartículas.

5.2. Espectroscopía de absorción UV-Vis

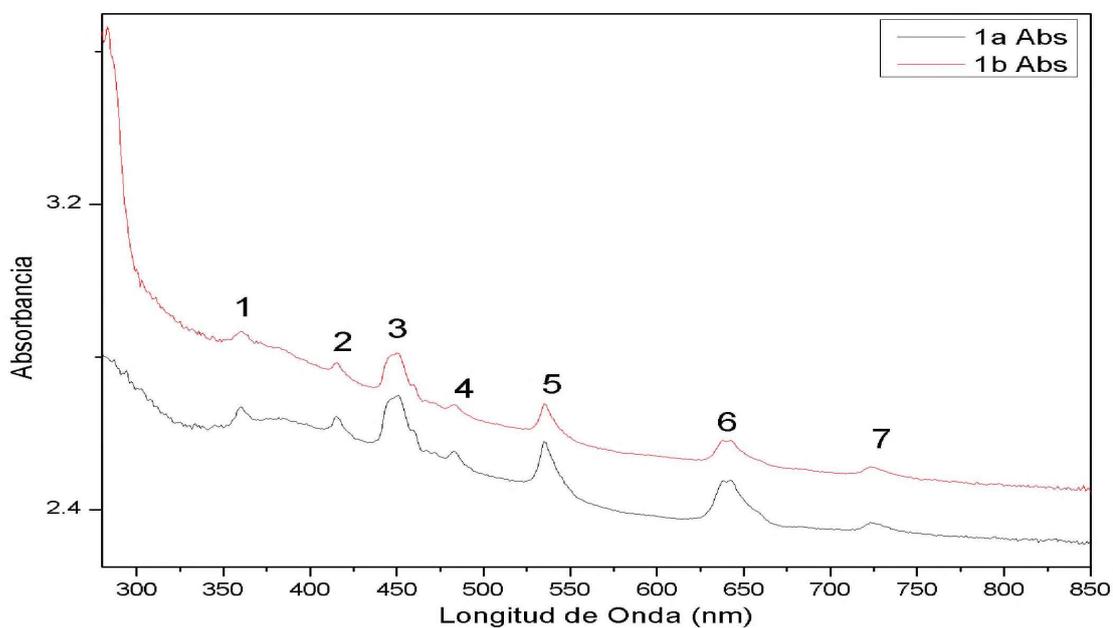
Para caracterizar las muestras por esta técnica, se utilizó un espectrofotómetro de doble haz de la marca Varían Cary 5000 UV/VIS/NIR, perteneciente al Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. Este espectrofotómetro trabaja en el rango de 175nm a 3300nm y para el análisis de los datos se utiliza el software WinUV versión 3.0.



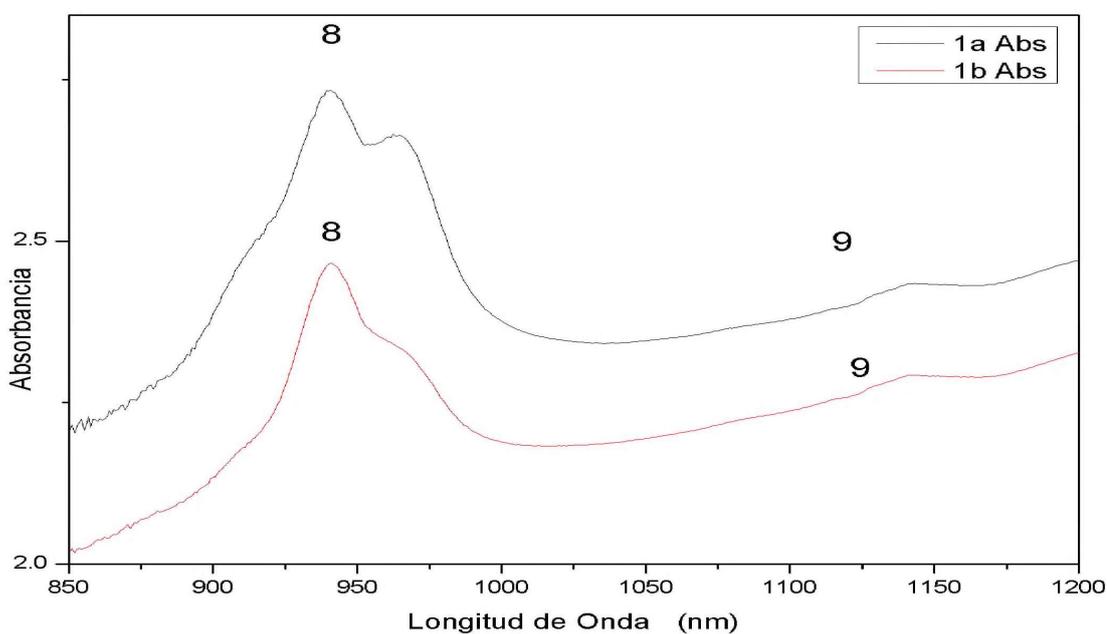
Figura 5.12: Espectrofotómetro Cary 5000, con el que se obtendrá los espectros de absorción de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}$ a partir de una medida de reflectancia

Para poder analizar las muestras en el espectrofotómetro Cary 500, primeramente se debe de empestillar las muestras utilizando una prensa hidráulica. Una vez teniendo las muestras empestilladas, se procede a caracterizarlos. El equipo muestra espectros de reflectancia y utilizando la relación: $A = \log(1/R)$, se logra obtener los espectros de absorción.

Las gráficas de 5.13, 5.14, 5.15, muestran las bandas de absorción, las gráficas de **color negro** son las nanopartículas de $\text{NaYf}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}$ (sin recubrimiento), mientras que las de **color rojo** son nanopartículas de $\text{NaYf}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@\text{SiO}_2$ (recubrimiento de SiO_2). Las gráficas **a** muestran las bandas de absorción desde 280nm hasta 850nm mientras que las gráficas **b** muestran las bandas de absorción en el rango de 850nm a 1200nm.

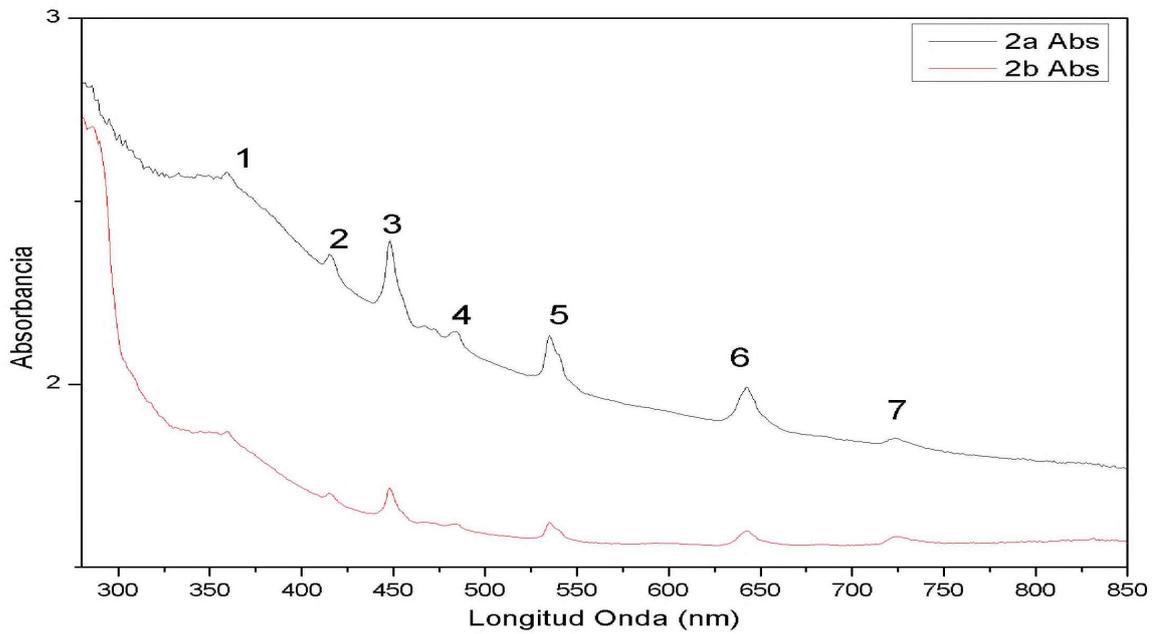


(a)

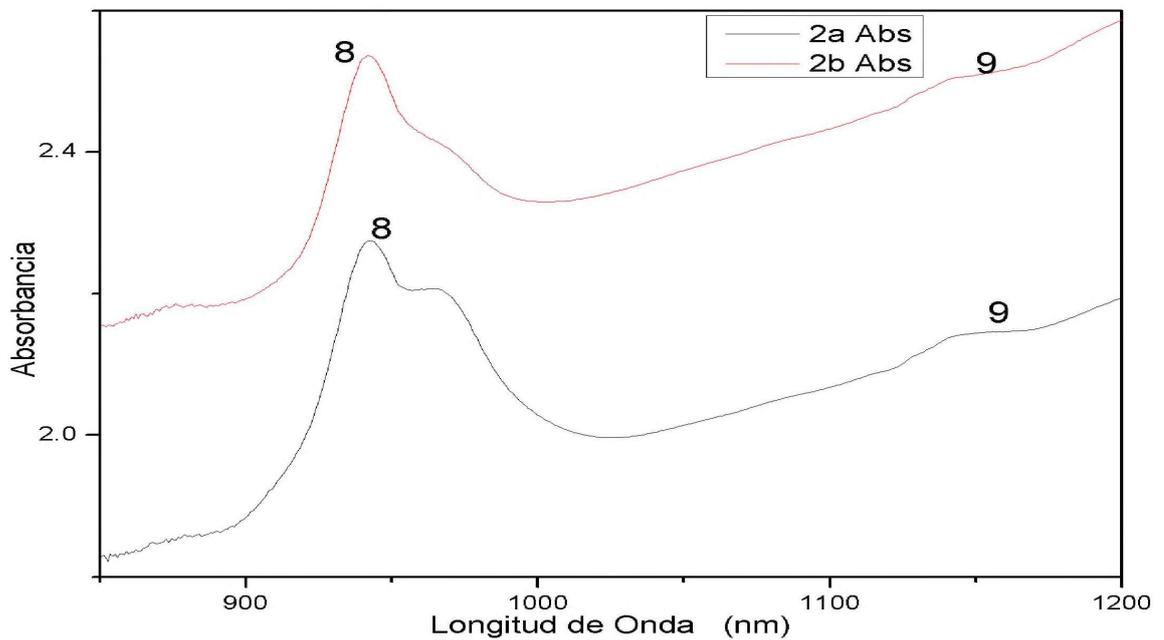


(b)

Figura 5.13: Espectros de absorción para la primera síntesis obtenida a partir de una medida de reflectancia. **a)** Espectros de absorción en el rango de 300nm a 850nm. **b)** Espectros de absorción en el rango de 850nm a 1200nm. Los espectros de color negro son de la **Muestra 1a** y los de color rojo son de la **Muestra 1b**.

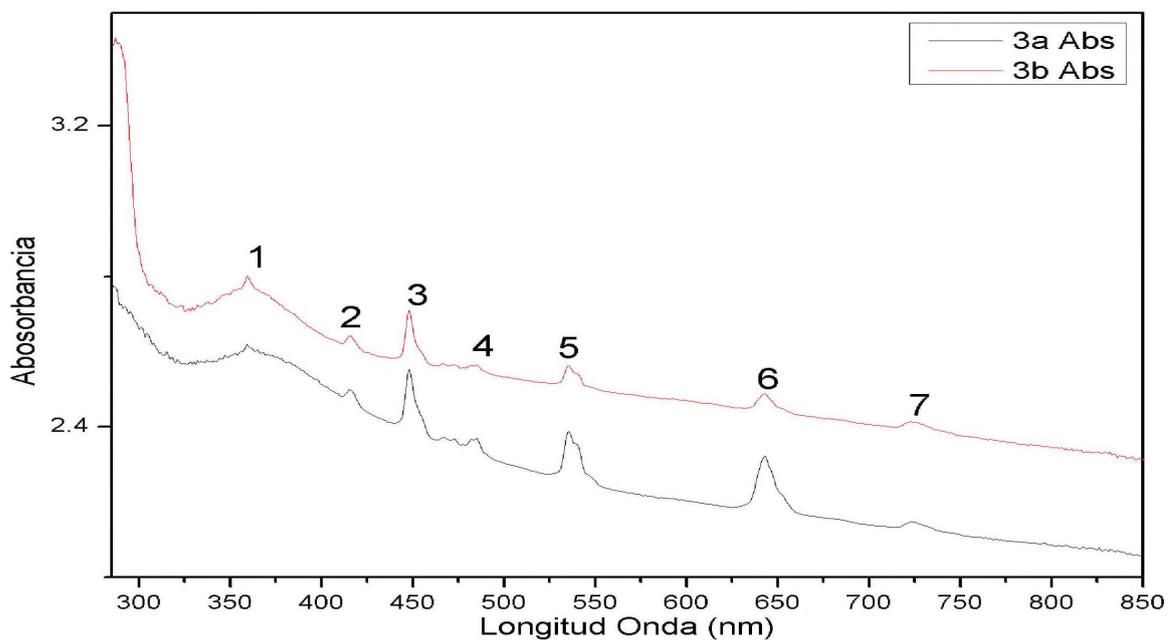


(a)

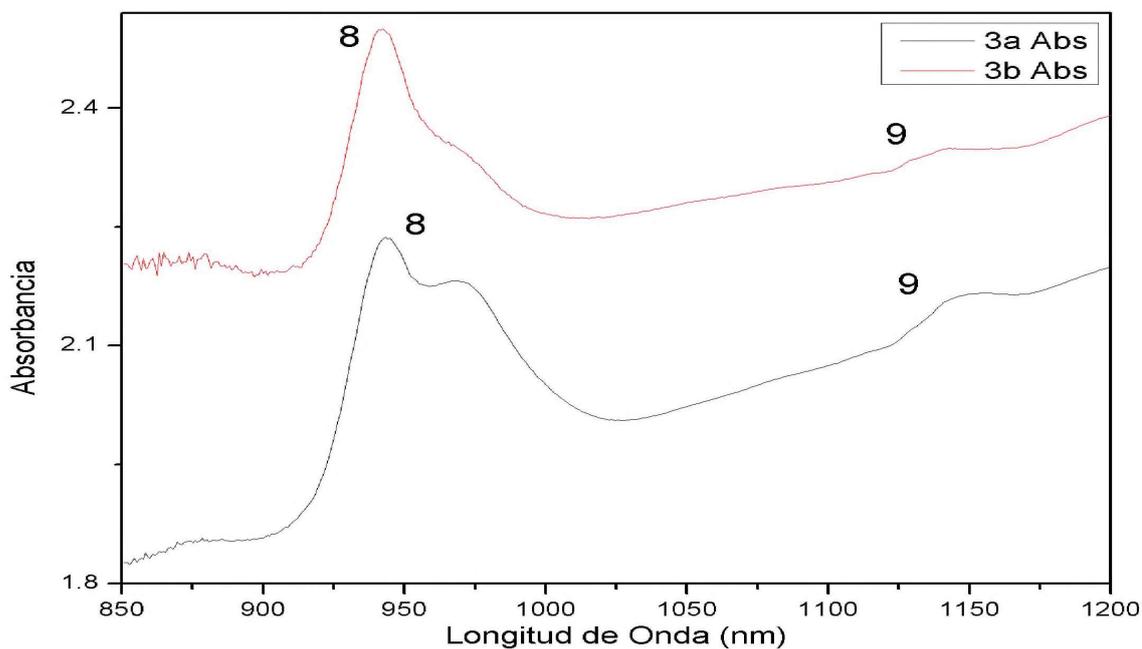


(b)

Figura 5.14: Espectros de absorción para la segunda síntesis obtenida a partir de una medida de reflectancia. **a)** Espectros de absorción en el rango de 300nm a 850nm. **b)** Espectros de absorción en el rango de 850nm a 1200nm. Los espectros de color negro son de la **Muestra 2a** y los de color rojo son de la **Muestra 2b**.



(a)



(b)

Figura 5.15: Espectros de absorción para la tercera síntesis obtenida a partir de una medida de reflectancia. **a)** Espectros de absorción en el rango de 300nm a 850nm. **b)** Espectros de absorción en el rango de 850nm a 1200nm. Los espectros de color negro son de la **Muestra 3a** y los de color rojo son de la **Muestra 3b**.

En los espectros de las Figuras 5.13, 5.14 y 5.15, se identificaron las bandas con números del 1 al 8 y en la tabla 5.1, se muestran las transiciones a las que pertenece, con su correspondiente longitud de onda. Comparando los espectros de las muestras sin recubrir (color negro) con los espectros de muestras recubiertas (color rojo) se observa que anchos y altura de las bandas disminuyen. Las bandas pertenecen a las transiciones del estado fundamental 5I_8 del Ho^{3+} y $^2F_{7/2}$ del Yb^{3+} a estados excitados de estas tierras raras trivalentes.

Numero	1	2	3	4	5	6	7	8	9
L.O(nm)	360	415	450	483	535	642	723	943	1140
Estados Funda.	5I_8	5I_8	5I_8	5I_8	5I_8	5I_8	5I_8	$^2F_{7/2}$	5I_8
Estados Exci.	5G_5	5G_4	5F_1	5F_3	$^5S_2, ^5F_4$	5f_5	5I_4	$^2F_{5/2}$	5I_6
Tierra Rara	Ho^{3+}	Ho^{3+}	Ho^{3+}	Ho^{3+}	Ho^{3+}	Ho^{3+}	Ho^{3+}	Yb^{3+}	Ho^{3+}

Tabla 5.1: Tabla de transiciones y posiciones de las bandas de absorción.

5.3. Espectroscopía de emisión por upconversion

Para poder caracterizar las muestras mediante esta técnica se utilizó un arreglo experimental, Figura 5.16; en el que se excita con un láser de 980nm con una potencia de 0.4W, se recolecta la emisión con una fibra óptica hacia un espectrómetro B-W Tek modelo BTC-1100s.

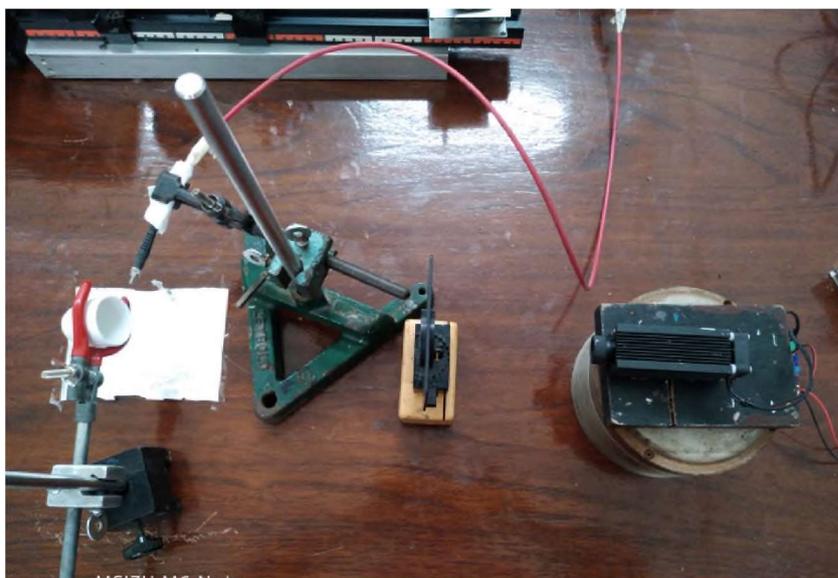


Figura 5.16: Arreglo experimental para poder obtener el espectros de emisión de las muestras.

Se obtuvieron espectros de emisión de la Muestra 1a (color azul), Muestra 2a (color rojo) y Muestra 2b (color verde), figura 5.17, bajo las mismas condiciones. Para la posición de las muestras se considero de acuerdo a la mayor intensidad de la Muestra 1a. Los espectros son similares y corresponde a decaimientos de estados excitados del holmio y se asocian a las siguientes transiciones: para la emisión centrada en $\lambda = 541nm$ la transición es de ${}^5S_2/{}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ y para la emisión centrada en $\lambda = 643nm$ la transición es de ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$.

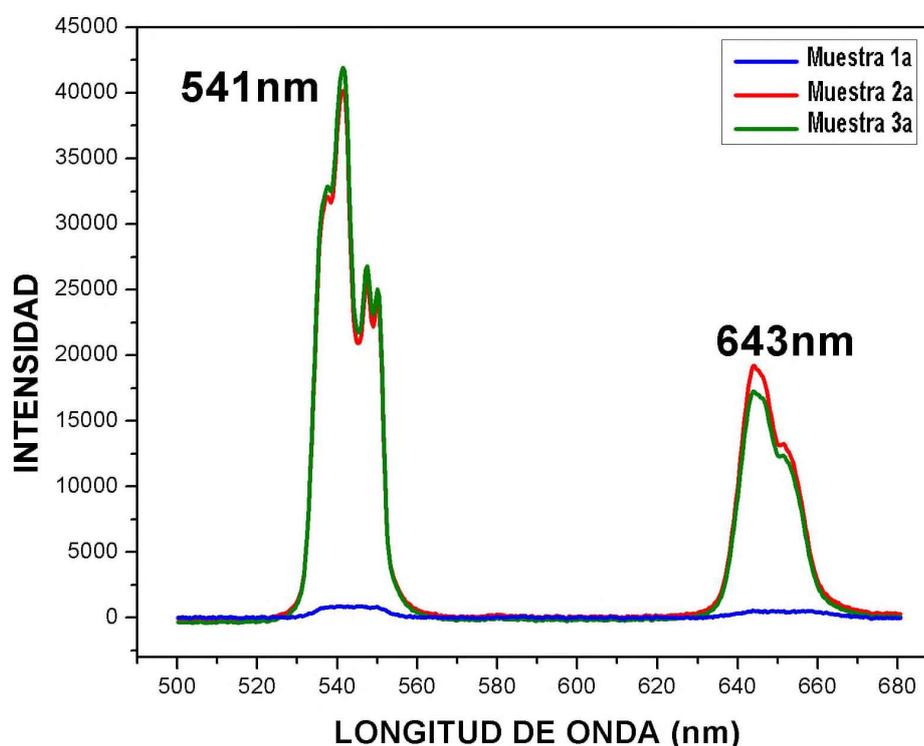


Figura 5.17: Espectros de emisión de las nanopartículas con proporción de Itrio:Fluor de 1:4, 1:12 y 1:20.

En la Figura 5.18 se muestra que para la población de los niveles ${}^5S_2/{}^5F_4$ se necesita de dos transferencias de energía del Yb^{3+} al Ho^{3+} , mientras que para la emisión roja se puede poblar el nivel 5F_5 de dos formas: (1) por decaimientos de múltiples fonones de ${}^5S_2/{}^5F_4$ a 5F_5 ; (2) primero decae de 5I_6 a 5I_7 , luego excitarse hasta 5F_5 . Analizando la emisión de las **Muestra 3a** utilizando un monocromador, se encontró una emisión centrada en $\lambda = 492nm$ que corresponde a decaimientos de los iones Ho^{3+} de los niveles ${}^5G_4/{}^3K_7$ al nivel fundamental del holmio (Figura 5.19).

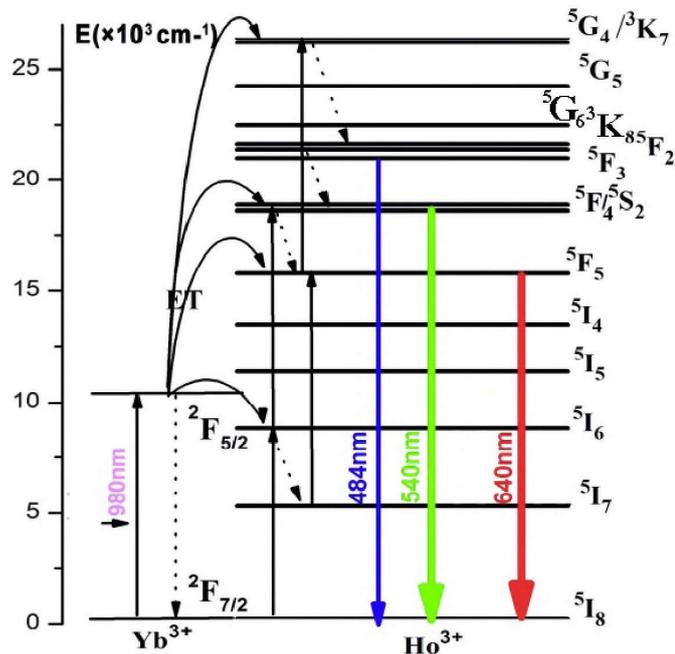


Figura 5.18: Diagramas de nivel de energía y vías de transferencia de energía. Otras posibles transiciones se ignoran por que tienen poco efecto sobre la luminiscencia.

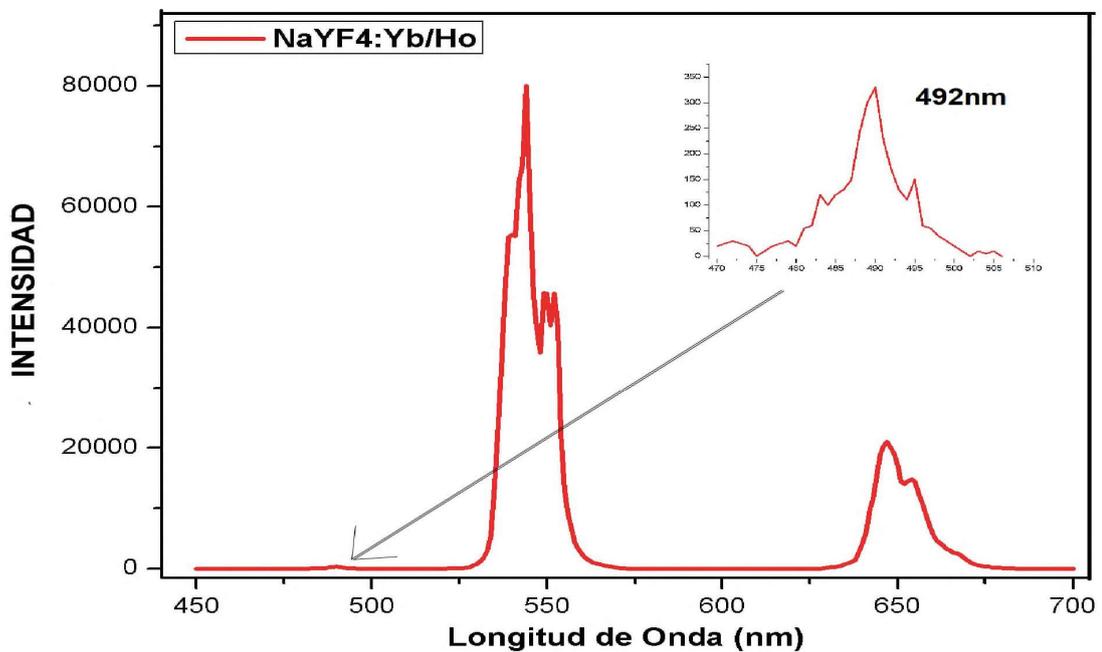


Figura 5.19: Espectro de emisión en un longitud de onda 492nm, correspondiente al decaimiento del nivel excitado 5F_3 al estado base 5I_8 de la muestra de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}$ (Muestras 3a).

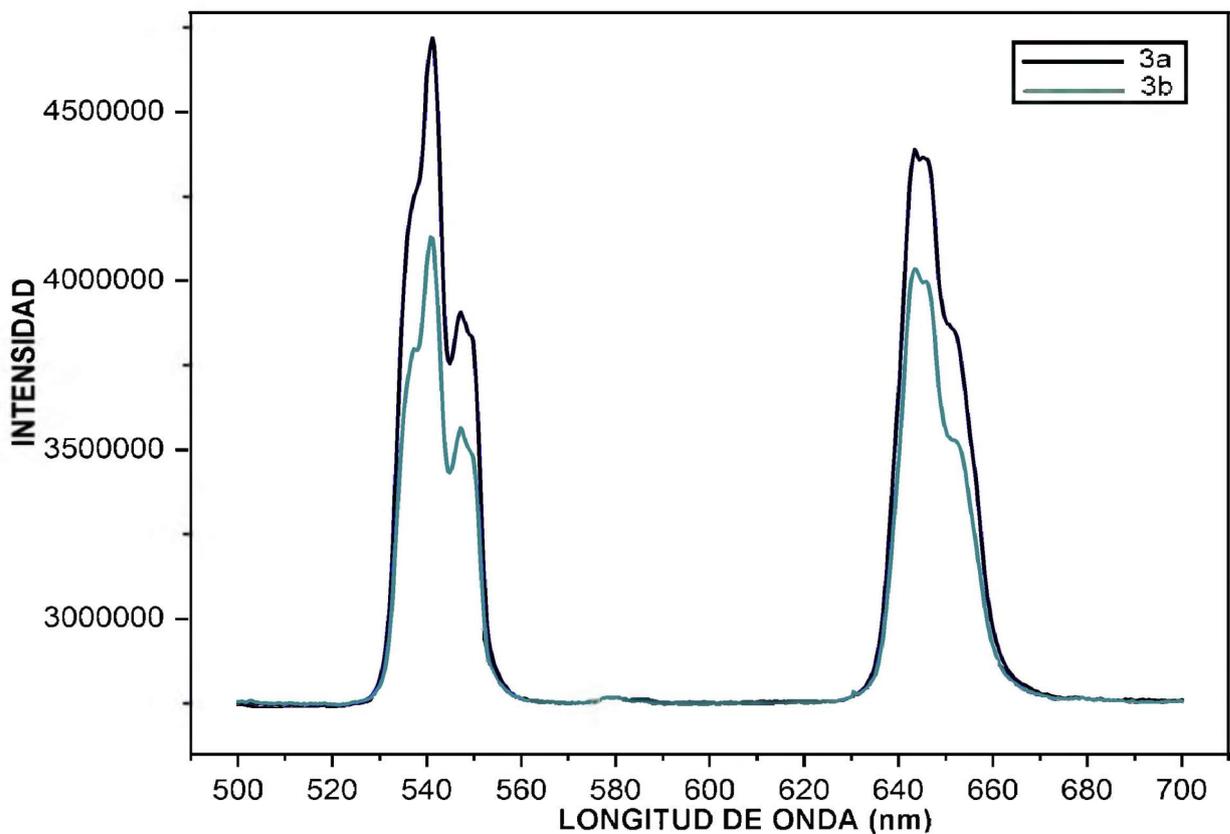


Figura 5.20: Influencia del recubrimiento con SiO_2 en la intensidad de emisión de las muestras $NaYF_4 : Yb/Ho@SiO_2$ (Muestras 3a y 3b).

Finalmente, con esta técnica se caracterizó la **Muestra 3** sin recubrir (3a) y recubierta con óxido de silicio (SiO_2) (3b), en la Figura 5.20 se muestran dichos espectros. El recubrimiento de las nanopartículas produjo una disminución en la luminiscencia. Como se sabe, el recubrimiento de SiO_2 produce una superficie de pasivación sobre las nanopartículas. Sin embargo, cuando el recubrimiento alcanza un cierto grosor, el SiO_2 amorfo no solo absorberá la luz excitada, sino también la emisión upconversion. Entonces la intensidad de emisión disminuye.

5.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para caracterizar a las nanopartículas por este método, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM, ZEISS EVO MA-10) que opera con un voltaje de 3.0kV. Este equipo pertenece a



Figura 5.21: Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, ZEISS EVO MA-10)

Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Por este método solo se caracterizó la Muestra 3b en polvo.

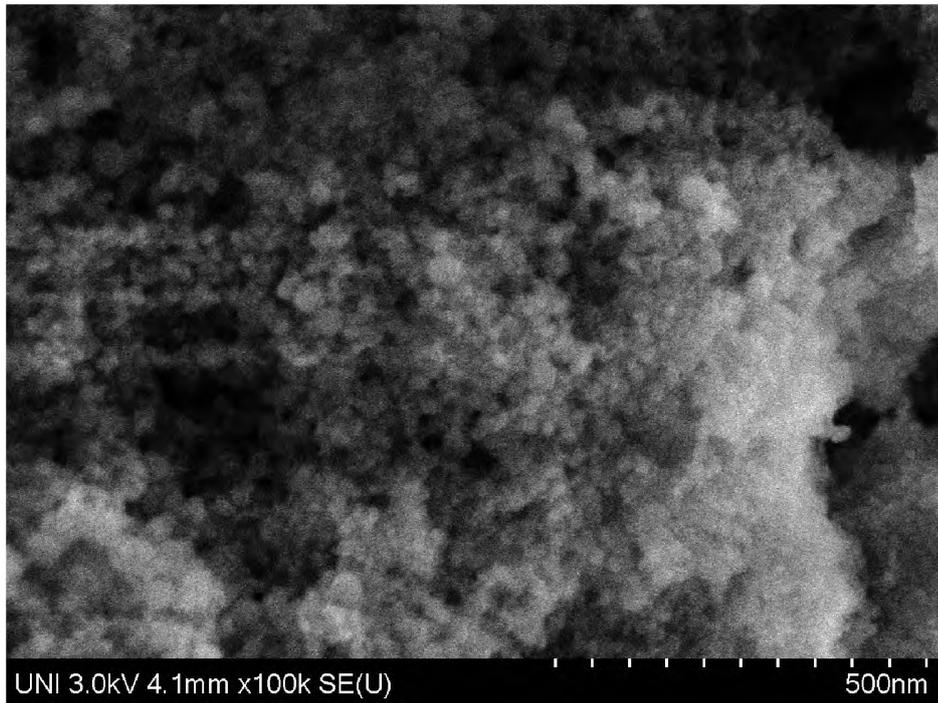


Figura 5.22: Imagen SEM de la **Muestra 3b** de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@\text{SiO}_2$ a 500nm.

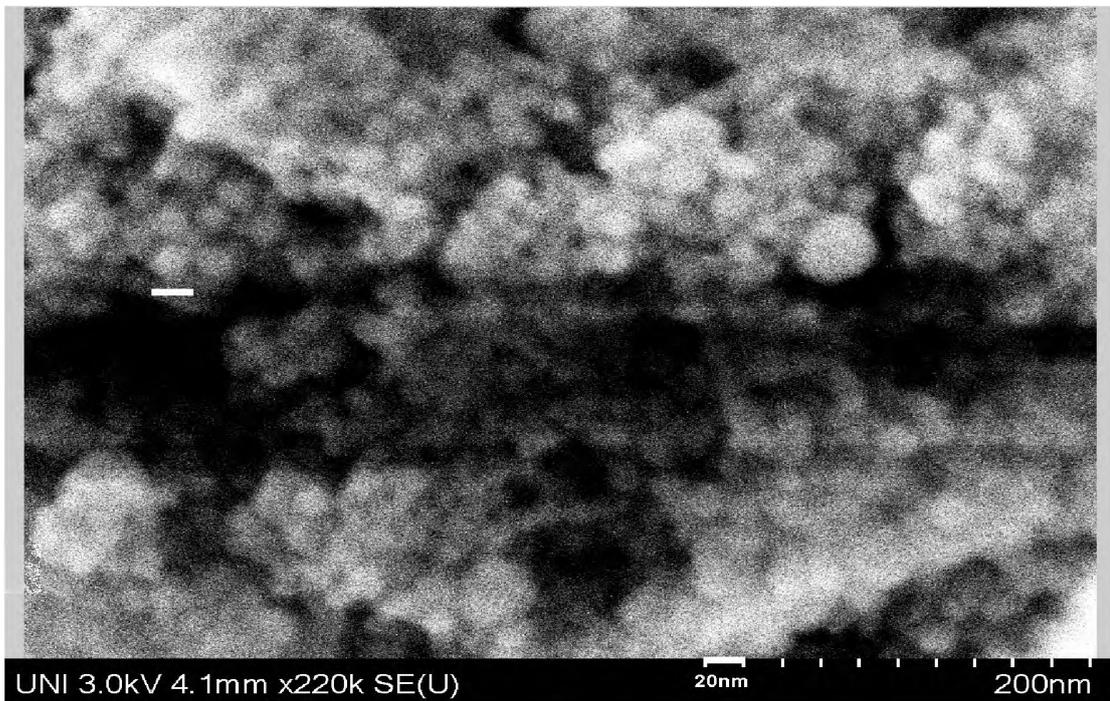


Figura 5.23: Imagenes SEM de la **Muestra 3b** de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@\text{SiO}_2$ a 200nm.

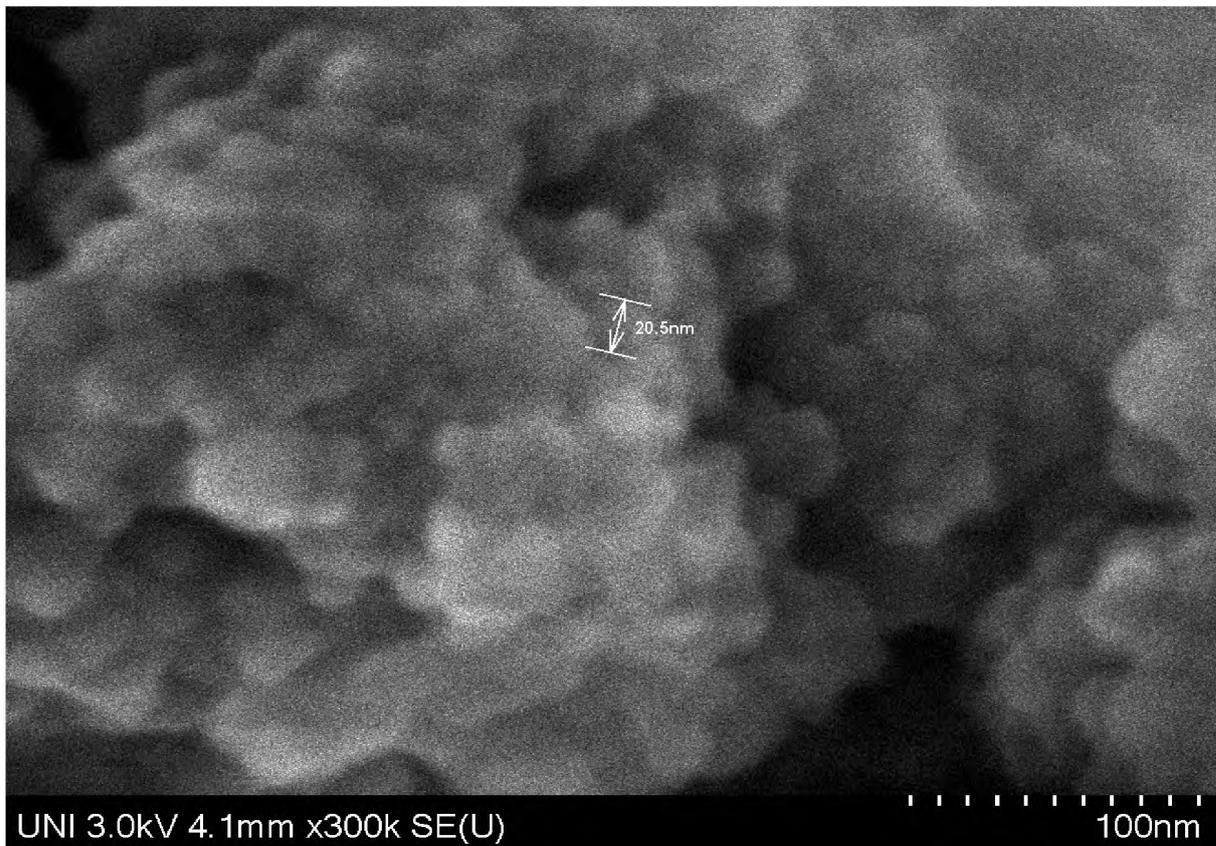


Figura 5.24: Imágenes SEM de la **Muestra 3b** de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@\text{SiO}_2$ a 100nm.

Las imágenes SEM de la Muestra 3b que son nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@\text{SiO}_2$, se muestran en las Figuras 5.22, 5.23 y 5.24. La morfología de las nanopartículas es esférica y relativamente todos son del mismo tamaño, aproximadamente 20nm. Para poder conocer la uniformidad del tamaño de las nanopartículas en esta muestra, las imágenes se tomaron de distintos lugares y a distintas resoluciones; en la Figura 5.22 se muestra a una resolución de 500nm, en la Figura 5.23 se muestran a una resolución de 200nm y en la Figura 5.24 se muestra a una resolución de 100nm.

5.5. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Para la caracterización de las nanopartículas con esta técnica, se utilizó el microscopio de electrónico de barrido (SEM, ZEISS EVO MA-10) ya que poseía un detector EDS. Se utilizó para

poder corroborar la composición elemental de la muestra.

Para poder conocer la composición elemental de la **Muestra 3b**, se procedió a analizarlo mediante espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS) y los resultados se muestran en las Figuras: 5.26, y , junto con el porcentaje atómico y porcentaje peso de los elementos que la componen. Estos datos se tomaron de diferentes partes de la muestra.



Figura 5.25: Detector EDS del acoplado en el microscopio electrónico de barrido.

Elemento	Porcentaje peso	Porcentaje atómico
Oxígeno	23.56	37.74
Flúor	29.73	40.10
Sodio	3.45	3.85
Silicio	11.69	10.67
Itrio	21.10	6.08
Holmio	1.45	0.28
Iterbio	8.65	1.28

Tabla 5.2: Composición elemental de la Muestra 3b, correspondiente a la Figura 5.26.

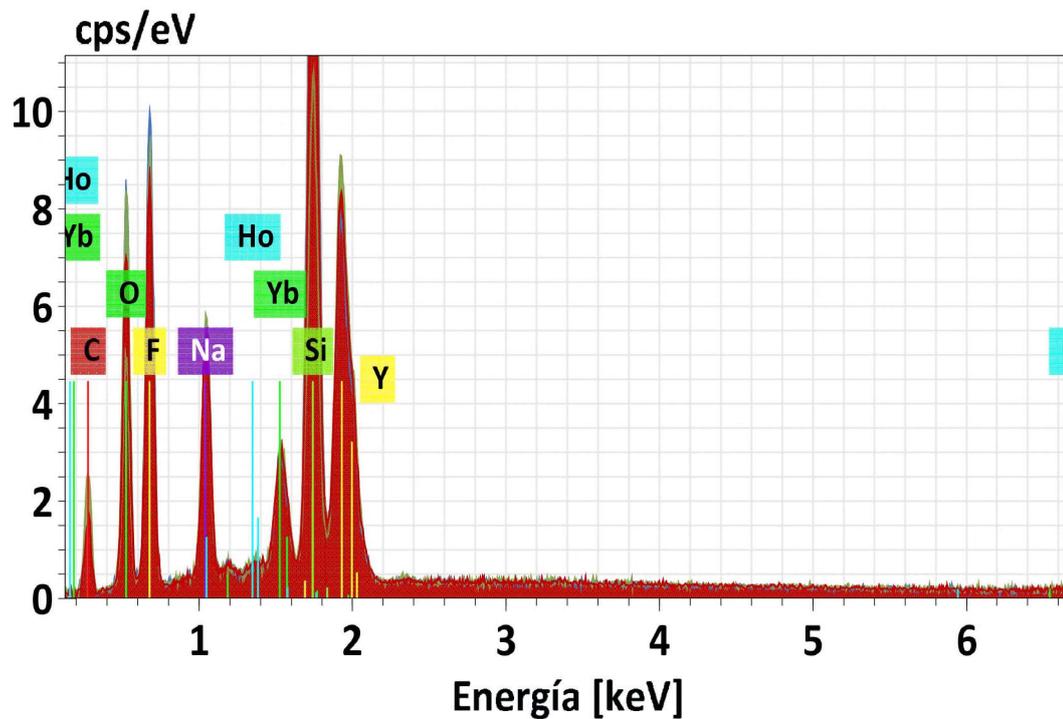


Figura 5.26: Resultado del análisis por EDS de la muestra 3b preparado en la tercera síntesis y recubierta con oxido de silicio.

Para poder ver la uniformidad de los componentes en la muestras 3b, se tomo tomo datos de diferentes partes de la muestra. En las Figuras: 5.26, 5.27 y 5.28, se presenta los espectros EDS de la muestra con sus correspondientes porcentajes de pesos y porcentajes atómicos en las tablas: 5.2, 5.3 y 5.4. Se puede notar que los porcentajes de pesos y porcentajes atómicos de los componentes de la muestran son similares en los tres espectros EDS.

Elemento	Porcentaje peso	Porcentaje atómico
Oxígeno	25.46	39.57
Flúor	29.87	39.10
Sodio	3.39	3.67
Silicio	12.13	10.74
Itrio	20.01	5.60
Holmio	1.37	0.21
Iterbio	7.78	1.12

Tabla 5.3: Composición elemental de la Muestra 3b, correspondiente a la Figura 5.27.

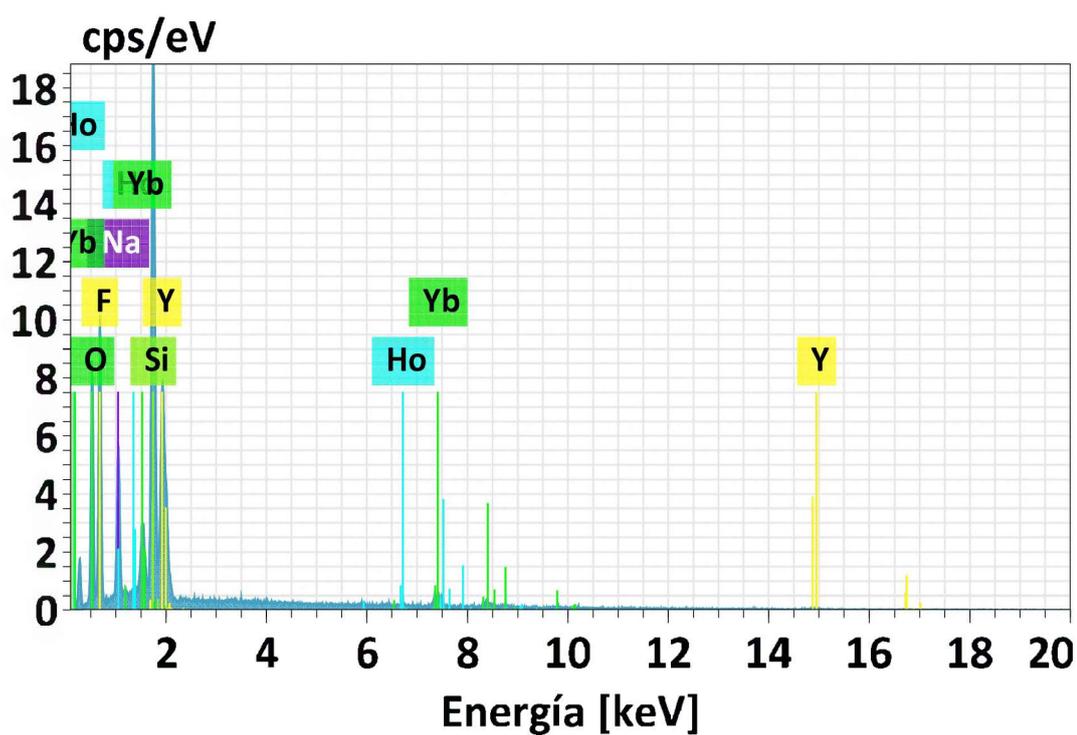


Figura 5.27: Resultado del análisis por EDS de la Muestra 3b preparado en la tercera síntesis y recubierta con óxido de silicio.

Elemento	Porcentaje peso	Porcentaje atómico
Oxígeno	24.50	37.74
Flúor	31.49	40.86
Sodio	3.34	3.58
Silicio	12.82	11.25
Itrio	19.26	5.34
Holmio	1.54	0.23
Iterbio	7.06	1.01

Tabla 5.4: Composición elemental de la Muestra 3b, correspondiente a la Figura 5.28.

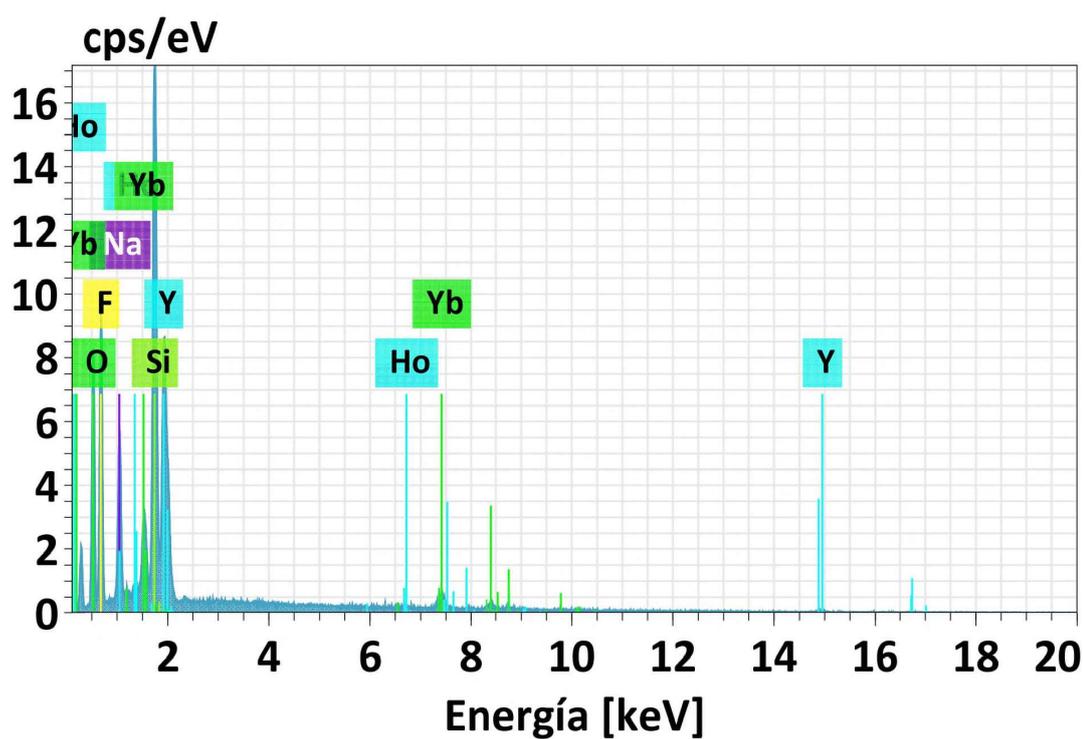


Figura 5.28: Resultado del análisis por EDS de la Muestra 3b preparado en la tercera síntesis y recubierta con oxido de silicio.

5.6. Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Para la caracterización por este método se utilizó un microscopio electrónico de transmisión (TEM, JEOL JEM 2010F) perteneciente al Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM). Este equipo tiene una resolución de 1.4\AA para la red y 1.94\AA punto a punto, y un voltaje de aceleración desde 80kV hasta 200kV.



Figura 5.29: Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010F.

Para poder caracterizar las muestras con un microscopio electrónico de transmisión, se preparó las muestras en solución. Primeramente se disolvió en un solvente (etanol) y posteriormente se procedió en a re-dispersar sumergiendo la solución en un baño de ultrasonido. Finalmente al cabo de un tiempo en el ultrasonido, se depositó una gota sobre una rejilla filmada con carbono para ser observada en el microscopio electrónico de transmisión una vez que se haya secado. Los resultados se muestran en las siguientes imágenes: , , se observa que el tamaño promedio de las nanopartículas es de 80nm. Otra característica que se observa es el recubrimiento con óxido de silicio, el cual se logró ver claramente y tiene un espesor promedio de 10nm.

Se obtuvieron imágenes de microcopia electrónica de transmisión de la tercera síntesis con una cantidad de tierras raras de 78 % de itrio, 20 % de iterbio y 2 % de holmio, y con una proporción de itrio con respecto al flúor de 1:20. En la Figura 5.30, se presenta la imagen TEM de las nanopartículas obtenidas en la tercera síntesis. Se observa que a una ampliación de 200 nm las nanopartículas se encuentran dispersas y tienen un tamaño promedio de 21.30nm. El tamaño es similar al obtenido en la caracterización con el microscopio electrónico de barrido SEM.

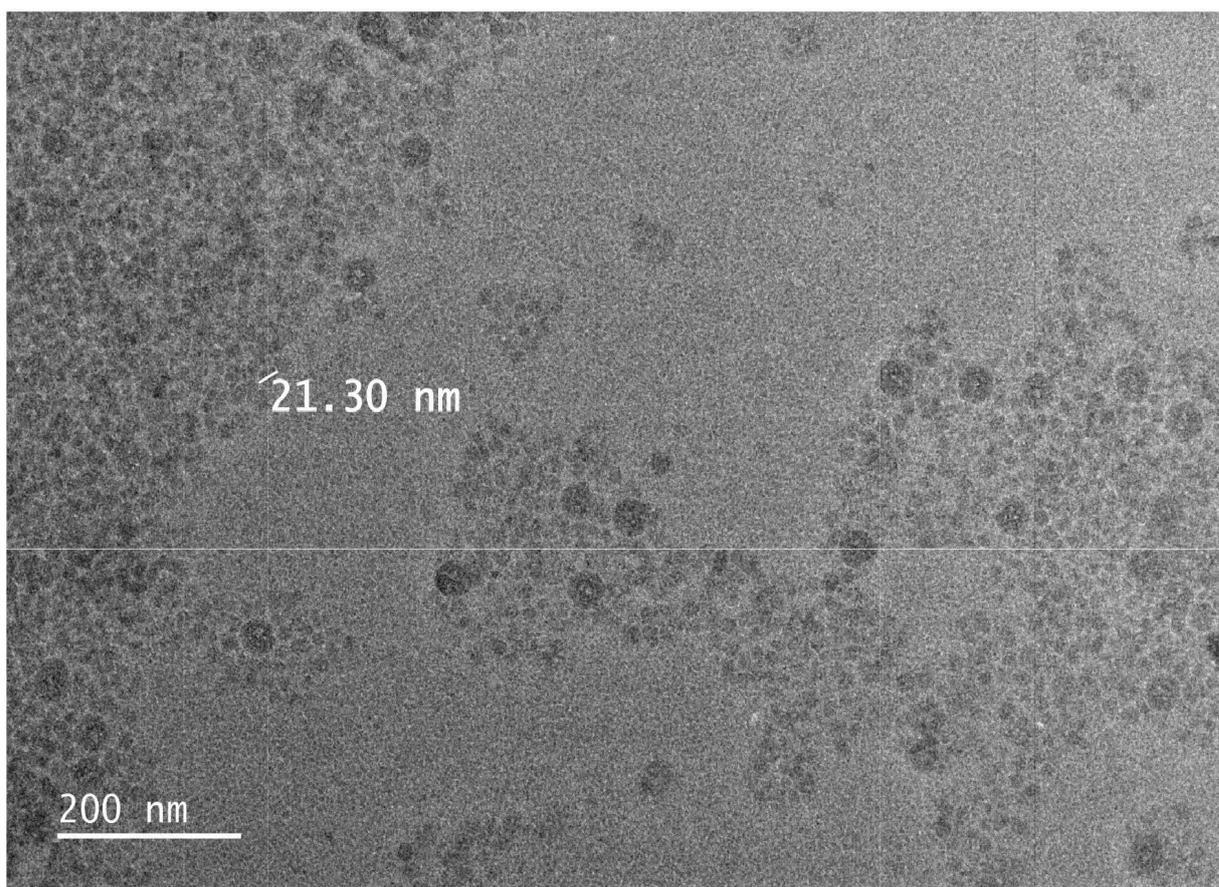


Figura 5.30: Imagen TEM de las nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}$ obtenidas en la tercera síntesis sin recubrimiento.

Las Figuras 5.31 y 5.32, muestran claramente la morfología esférica y el recubrimiento de las nanopartículas. Las nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}@\text{SiO}_2$ obtenidos en la tercera síntesis tienen un tamaño aproximadamente de 90.56nm, con un recubrimiento con óxido de silicio de aproximado 10nm de espesor.

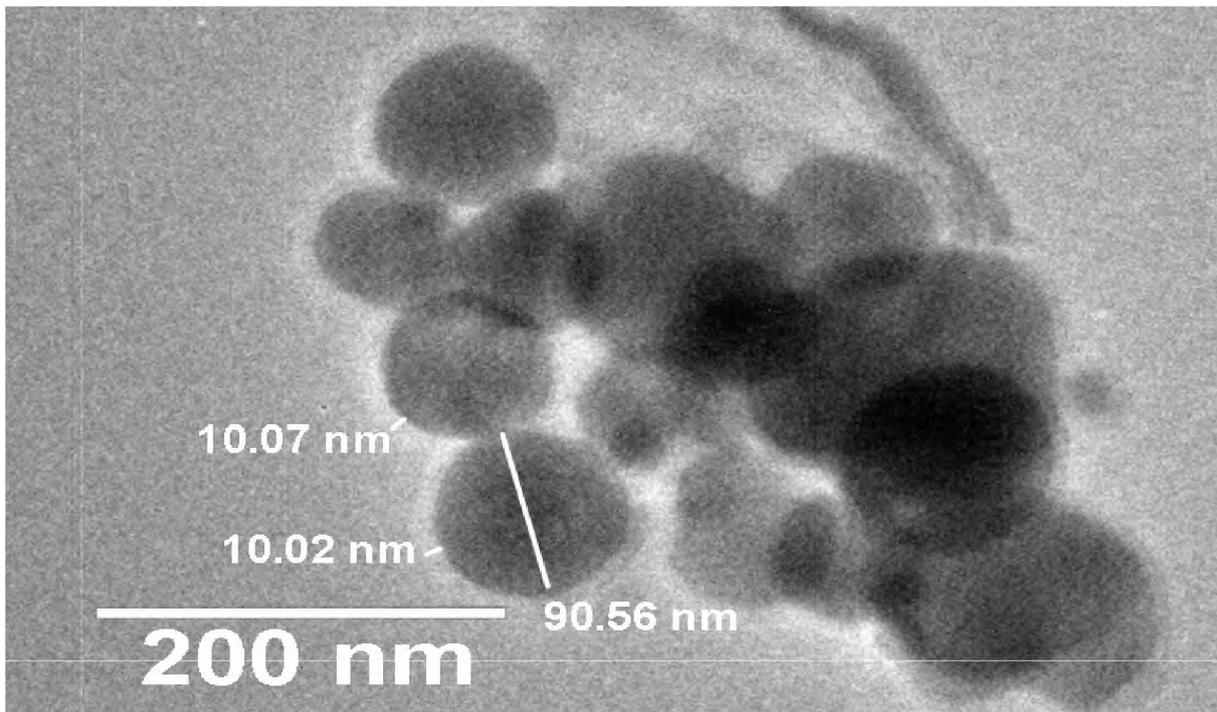


Figura 5.31: Imagen TEM de las nanopartículas obtenidas en la tercera síntesis con recubrimiento de óxido de silicio con aprox. 10nm.



Figura 5.32: Imagen TEM de la **Muestra 3b** en donde se observa la morfología esférica de las nanopartículas.

Las largas exposiciones de la muestra a la radiación del microscopio electrónico de transmisión (TEM), ocasiona la degradación de las nanopartículas, como se puede observar en la Figura 5.33. Esta degradación se manifiesta en forma de anillos alrededor de las nanopartículas que fácilmente se puede confundir con un recubrimiento. Las imágenes TEM se obtuvieron en tiempos muy cortos para evitar la degradación de las muestras. En algunas imágenes se observa granos más grandes como consecuencia de la aglomeración de las nanopartículas.

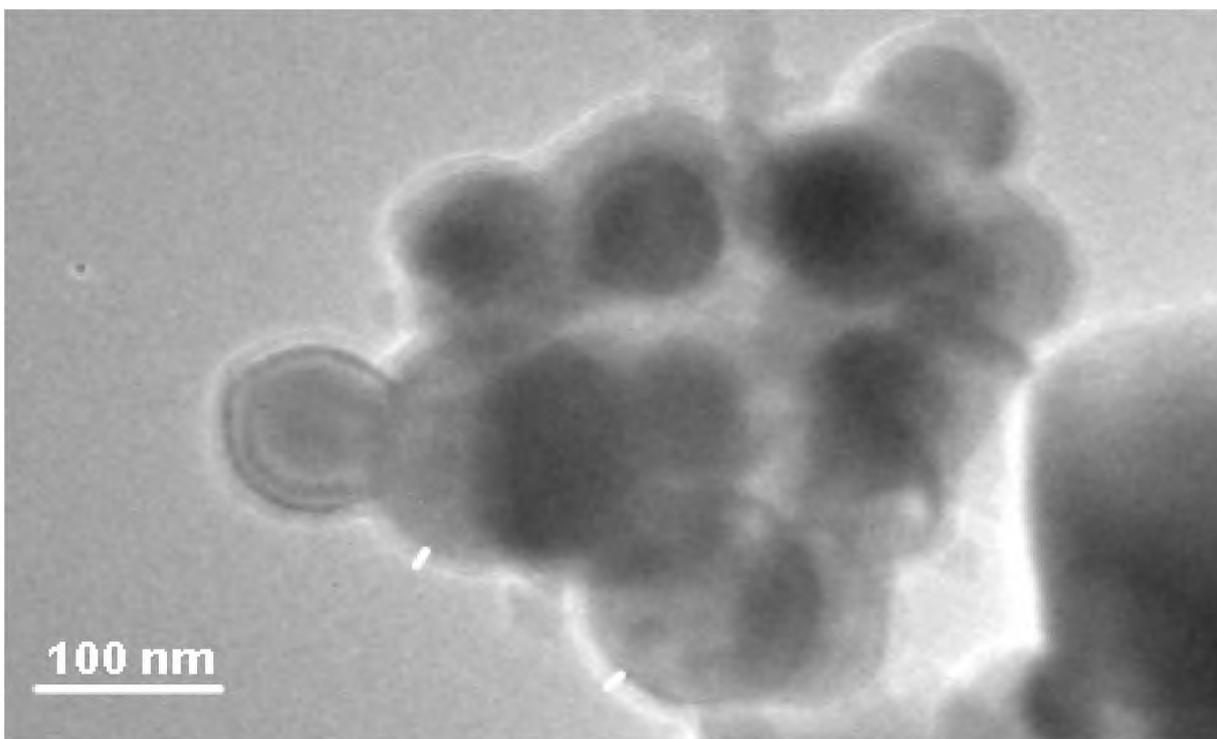


Figura 5.33: Imagen TEM de la **Muestra 3b** correspondiente a las nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Ho}@\text{SiO}_2$ en proceso de degradación por la larga exposición en el microscopio electrónico de transmisión..

Capítulo 6

CONCLUSIONES

Las nanopartículas de NaYF_4 dopadas con iones lantánidos en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería ha sido estudiado ampliamente con anterioridad y en esta tesis, se ha optimizado el proceso de fabricación por el método solvotermal de las nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ para obtener una alta emisión por upconversion y posteriormente proceder a recubrir estas nanopartículas con óxido de silicio (SiO_2) para poder utilizar en aplicaciones biomédicas. Se ha notado que las nanopartículas incrementan su luminiscencia adicionando más flúor en el proceso de síntesis y por esta razón la proporción de itrio con respecto al flúor se cambió a 1:12 y 1:20. De las caracterizaciones se obtuvo las siguientes conclusiones:

- Los difractogramas de la primera síntesis como ya se esperaba muestra cristalinidad con una fase pura (cúbica). Para la segunda síntesis se incrementó la proporción de itrio con respecto al flúor a 1:12 y de las muestras se obtuvieron difractogramas que muestran una fase mixta (cúbica y hexagonal). Finalmente, cuando se incrementó la proporción de itrio con respecto al flúor a 1:20 para la tercera síntesis, los difractogramas muestran una fase hexagonal pura con grupo espacial **P63/m**.
- Los difractogramas de la primera síntesis recubierta con óxido de silicio muestran una fase cúbica con una elevación en el ángulo de 20° . Igualmente, en la segunda y tercera síntesis recubierta con óxido de silicio, presenta una elevación en ese ángulo. Esta elevación en los difractogramas es característico de un recubrimiento amorfo con óxido de silicio.

- De los espectros de absorción que se obtuvieron por reflectancia difusa con el espectrofotómetro se identificó las bandas de absorción de los iones: iterbio y holmio.
- Los espectros de absorción de las muestras recubiertas con óxido de silicio muestran que las bandas de absorción son más estrechas.
- Los espectros de emisión muestran que bajo una excitación a 980nm, se encontró una emisión verde intensa centrada en $\lambda = 541nm$ y en menor medida emisiones centradas en $\lambda = 643nm$ y $\lambda = 492nm$, correspondiente a decaimientos de los niveles excitados $^5S_2/^5F_4$, 5F_5 y $^5G_4/{}^3K_7$ al nivel base 5I_8 del holmio.
- La variación de la proporción de flúor contribuye en el incremento de la luminiscencia de las nanopartículas de $NaYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$, por consiguiente, la muestra con mayor luminiscencia upconversion es la que fue sintetizada en la tercera síntesis con una proporción de itrio con respecto al flúor de 1:20. También, de los espectros de emisión se concluye que la luminiscencia de las nanopartículas recubiertas con óxido de silicio disminuye, el cual se debe a la absorción de la emisión de las nanopartículas por parte del óxido de silicio.
- Las nanopartículas que presentan una mayor emisión upconversion (muestra de la tercera síntesis) fueron analizadas con un microscopio electrónico de barrido y se encontró que las nanopartículas presentan una morfología esférica y tienen un tamaño promedio de 20nm.
- En los espectros de EDS se comprobó la presencia de silicio y se encuentra distribuidas uniformemente en las **Muestra 3b**.
- Las muestras de la tercera síntesis (sin recubrir y recubiertas) se analizaron con un microscopio electrónico de transmisión y se comprobó que se tiene nanopartículas con un tamaño aproximado de 21nm. También, las muestras se degradan fácilmente por la energía del haz de electrones.
- Las imágenes TEM de la **Muestra 3b** (muestra recubierta con SiO_2) se observa que el recubrimiento con óxido de silicio tiene un espesor aproximado de 10nm. Por consiguiente se obtuvo nanopartículas recubiertas con 10nm de óxido de silicio (SiO_2) amorfo.

Bibliografía

- [1] J. Solé, L. Bausa, y D. Jaque, *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. John Wiley & Sons, 2005.
- [2] F. Zhang, *Photon Upconversion Nanomaterials*, ser. Nanostructure Science and Technology. Springer Berlin Heidelberg, 2014. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=mybUBQAAQBAJ>
- [3] M. Shang, G. Li, X. Kang, D. Yang, D. Geng, y J. Lin, “Tunable luminescence and energy transfer properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{RE}^{3+}$ (re = tm/tb, eu, ce) phosphors,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, no. 7, pp. 2738–2746, 2011, pMID: 21671555. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/am200534u>
- [4] M. Shang, D. Geng, X. Kang, D. Yang, Y. Zhang, y J. Lin, “Hydrothermal derived $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Ln}^{3+}$ (Ln = eu, tb, sm, dy, tm, and/or ho) nanocrystals with multicolor-tunable emission properties,” *Inorganic Chemistry*, vol. 51, no. 20, pp. 11 106–11 116, 2012, pMID: 23020114. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/ic301662c>
- [5] C. Li y J. Lin, “Rare earth fluoride nano-/microcrystals: synthesis, surface modification and application,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 6831–6847, 2010. [En línea]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/C0JM00031K>
- [6] K. König, “Multiphoton microscopy in life sciences,” *Journal of Microscopy*, vol. 200, no. 2, pp. 83–104, 2000. [En línea]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1046/j.1365-2818.2000.00738.x>

- [7] M. De, P. S. Ghosh, y V. M. Rotello, “Applications of nanoparticles in biology,” *Advanced Materials*, vol. 20, no. 22, pp. 4225–4241, 2008. [En línea]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200703183>
- [8] H. B. Na, I. C. Song, y T. Hyeon, “Inorganic nanoparticles for mri contrast agents,” *Advanced Materials*, vol. 21, no. 21, pp. 2133–2148, 2009. [En línea]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200802366>
- [9] J. Shen, L.-D. Sun, y C.-H. Yan, “Luminescent rare earth nanomaterials for bioprobe applications,” *Dalton Trans.*, pp. 5687–5697, 2008. [En línea]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/B805306E>
- [10] X. Wang y Y. Li, “Monodisperse nanocrystals: general synthesis, assembly, and their applications,” *Chem. Commun.*, pp. 2901–2910, 2007. [En línea]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/B700183E>
- [11] T. Yang, *Rare Earth Nanotechnology*. Pan Stanford, 2012. [En línea]. Disponible: https://books.google.com.pe/books?id=ty1r_-XmG9IC
- [12] R. Yan y Y. Li, “Down/up conversion in In^{3+} -doped YF_3 nanocrystals,” *Advanced Functional Materials*, vol. 15, no. 5, pp. 763–770, 2005. [En línea]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.200305044>
- [13] S. Heer, K. Kömpe, H.-U. Güdel, y M. Haase, “Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF_4 nanocrystals,” *Advanced Materials*, vol. 16, no. 23-24, pp. 2102–2105, 2004. [En línea]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200400772>
- [14] G. Chen, C. Yang, y P. N. Prasad, “Nanophotonics and nanochemistry: Controlling the excitation dynamics for frequency up- and down-conversion in lanthanide-doped nanoparticles,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 46, no. 7, pp. 1474–1486, 2013, pMID: 23339661. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/ar300270y>

- [15] C. Li, Z. Quan, J. Yang, P. Yang, y J. Lin, “Highly uniform and monodisperse β -*nayf*₄ : *ln*³⁺ (*ln* = eu, tb, yb/er, and yb/tm) hexagonal microprism crystals,” *Inorganic Chemistry*, vol. 46, no. 16, pp. 6329–6337, 2007, pMID: 17602610. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/ic070335i>
- [16] M. Wang, C.-C. Mi, S. Wang, F. Li, J.-L. Liu, y S. Xu, “Synthesis and characterization of *nayf*₄ : Yb, er upconversion fluorescent nanoparticles via a co-precipitation method,” *Guang pu xue yu guang pu fen xi = Guang pu*, vol. 29, pp. 3327–31, 12 2009.
- [17] D. Liu, D. Zhao, D. Zhang, K. Zheng, y W. Qin, “Synthesis and characterization of upconverting *nayf*₄:er³⁺, yb³⁺ nanocrystals via thermal decomposition of stearate precursor,” *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 11, pp. 9770–3, 11 2011.
- [18] R. I. Walton, “Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 31, pp. 230–238, 2002. [En línea]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/B105762F>
- [19] H. Li, L. Xu, y G. Chen, “Controlled synthesis of monodisperse hexagonal *nayf*₄:yb/er nanocrystals with ultrasmall size and enhanced upconversion luminescence,” *Molecules (Basel, Switzerland)*, vol. 22, no. 12, p. 2113, Dec 2017, 29194418[pmid]. [En línea]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29194418>
- [20] J. Dong, Y. Liu, J. Yang, H. Wu, C. Yang, y S. Gan, “Monodisperse *na*_{0.39}*y*_{0.61}*f*_{2.35}:*ln*³⁺ (*ln*=dy, tb, eu) and *nayf*₄ nano-/micromaterials: Controllable morphology, porous structure, tunable multicolor and energy transfer,” *Journal of Luminescence*, vol. 207, pp. 397 – 407, 2019. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231318313528>
- [21] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, y C.-H. Yan, “Size- and phase-controlled synthesis of monodisperse *nayf*₄:yb,er nanocrystals from a unique delayed nucleation pathway monitored with upconversion spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 37, pp. 13 730–13 739, 2007.

- [22] R. Puga, E. Palacios, M. Velasco, J. M. Hernández, y H. Loro, “Síntesis de partículas α -nayf4:Er, yb por el método solvotermal para fluorescencia por upconversion,” 2014.
- [23] M. Ding, L. Chun-hua, W. Juan Huang, C. Jiang, N. Yaru, y X. Zhongzi, “Effect of heat-treatment temperature on upconversion luminescence of β -nayf4:yb3+,er3+ nano/microparticles: Effect of heat-treatment temperature on upconversion luminescence of β -nayf4:yb3+,er3+ nano/microparticles,” 2013.
- [24] J. Probst, S. Dembski, M. Milde, y S. Rupp, “Luminescent nanoparticles and their use for in vitro and in vivo diagnostics,” *Expert review of molecular diagnostics*, vol. 12, pp. 49–64, 01 2012.
- [25] M. Wang, G. Abbineni, A. Clevenger, C. Mao, y S. Xu, “Upconversion nanoparticles: synthesis, surface modification and biological applications,” *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 7, no. 6, pp. 710 – 729, 2011. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1549963411000979>
- [26] L. Wang, W. Zhao, y W. Tan, “Bioconjugated silica nanoparticles: Development and applications,” *Nano Research*, vol. 1, no. 2, pp. 99–115, Aug 2008. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1007/s12274-008-8018-3>
- [27] J. Yang, Y. Deng, Q. Wu, J. Zhou, H. Bao, Q. Li, F. Zhang, F. Li, B. Tu, y D. Zhao, “Mesoporous silica encapsulating upconversion luminescence rare-earth fluoride nanorods for secondary excitation,” *Langmuir*, vol. 26, no. 11, pp. 8850–8856, 2010, pMID: 20121245. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/la904596x>
- [28] R. Puga, E. Palacios, M. Velasco, J. M. Hernández, y H. Loro, “Síntesis de partículas α -nayf4:Er, yb por el método solvotermal para fluorescencia por upconversion,” 2014.
- [29] D. W. Puma, R. Puga, J. M. Hernández, y H. Loro, “Nanotermómetros por espectroscopia resuelta en el tiempo con longitudes de onda de emisión en 543, 655 y 1550 nm,” 2019.

- [30] F. Auzel, "Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids," *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 1, pp. 139–174, 2004, PMID: 14719973. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/cr020357g>
- [31] M. Haase, "Upconverting nanoparticles," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 26, pp. 5808–5829, 2011. [En línea]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201005159>
- [32] C. R. Mallqui, R. Puga, D. Acosta, J. M. Hernandez, y H. Loro, "Synthesis of NaYF₄: Yb, tm nanoparticles by solvothermal method and characterization by upconversion visible radiation fluorescence," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1143, p. 012024, dec 2018.
- [33] S. Omagari, *Energy Transfer Processes in Polynuclear Lanthanide Complexes*, ser. Springer Theses. Springer Singapore, 2019.
- [34] X. Chen, Y. Liu, y D. Tu, *Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials: From Fundamentals to Bioapplications*, ser. Nanomedicine and Nanotoxicology. Springer Berlin Heidelberg, 2013. [En línea]. Disponible: <https://books.google.com.pe/books?id=U-65BAAAQBAJ>
- [35] M. Q. Morales, "Caracterización espectroscópica y aplicaciones de la conversión infrarrojo-visible en linbo₃ y yf₃ activados con iones tm³⁺ y er³⁺," Ph.D. dissertation, Universidad Autónoma de Madrid, 2010.
- [36] O. S. Wolfbeis, "An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, pp. 4743–4768, 2015. [En línea]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/C4CS00392F>
- [37] G. Chen, D. li, y H. Agren, "Near infrared harvesting dye-sensitized solar cells enabled by rare-earth upconversion materials," *Dalton Transactions*, vol. 47, 01 2018.

- [38] Y. Qin, Z. Dong, D. Zhou, Y. Yang, X. Xu, y J. Qiu, “Modification on populating paths of Nd^{3+} - Yb^{3+} : Nd^{3+} / Yb^{3+} / SiO_2 core/double-shell nanocomposites with plasmon enhanced upconversion emission,” *Opt. Mater. Express*, vol. 6, no. 6, pp. 1942–1955, Jun 2016.
- [39] V. Annavaram, F. K. Y.H., A. A. A., S. A. Shah, M. Zareef, M. M. Hassan, A. Waqas, Q. Ouyang, y Q. Chen, “ Nd^{3+} / Yb^{3+} , Au /go-nanohybrid materials for sensing applications— Pd^{2+} detection and prediction,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 174, pp. 598 – 606, 2019. [En línea]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092777651830821X>
- [40] M. Li, “Development of an upconverting nanoparticles quantum yield measurement system,” 2016, student Paper.
- [41] F. Wang, Y. Han, C. S. Lim, Y. Lu, J. Wang, J. Xu, H. Chen, C. Zhang, M. Hong, y X. Liu, “Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping,” *Nature*, vol. 463, no. 7284, pp. 1061–1065, 2010. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1038/nature08777>
- [42] N. Z. E. R. Adolfo Speghini, Marco Pedroni, *Synthesis of Upconverting Nanomaterials: Designing the Composition and Nanostructure*.
- [43] L. U. Khan y Z. U. Khan, *Bifunctional Nanomaterials: Magnetism, Luminescence and Multimodal Biomedical Applications*. Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 121–171. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.1007/978-3-319-52087-2_4
- [44] Y.-W. Zhang, X. Sun, R. Si, L.-P. You, y C.-H. Yan, “Single-crystalline and monodisperse LaF_3 triangular nanoplates from a single-source precursor,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 10, pp. 3260–3261, Mar 2005. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/ja042801y>
- [45] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, R. Si, Z.-G. Yan, L.-d. Sun, L.-P. You, y C.-H. Yan, “High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: Controlled synthesis and optical properties,” *Journal*

- of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 19, pp. 6426–6436, May 2006. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/ja060212h>
- [46] F. Wang y X. Liu, “Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, pp. 976–989, 2009. [En línea]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/B809132N>
- [47] G. Yi, H. Lu, S. Zhao, Y. Ge, W. Yang, D. Chen, y L.-H. Guo, “Synthesis, characterization, and biological application of size-controlled nanocrystalline $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ infrared-to-visible up-conversion phosphors,” *Nano Letters*, vol. 4, no. 11, pp. 2191–2196, Nov 2004.
- [48] C. Mi, Z. Tian, C. Cao, Z. Wang, C. Mao, y S. Xu, “Novel microwave-assisted solvothermal synthesis of $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ upconversion nanoparticles and their application in cancer cell imaging,” *Langmuir*, vol. 27, no. 23, pp. 14 632–14 637, Dec 2011.
- [49] L. Francés-Soriano, “Nanopartículas de upconversion: síntesis y aplicaciones,” Ph.D. dissertation, 06 2017.
- [50] M. González-Béjar, L. Francés-Soriano, y J. Pérez-Prieto, “Upconversion nanoparticles for bioimaging and regenerative medicine,” in *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 2016.
- [51] J. Taboada Gutiérrez, “Síntesis, caracterización y propiedades ópticas de nanopartículas de titanato de estroncio dopado con tierras raras,” Master’s thesis, 7 2017. [En línea]. Disponible: <http://hdl.handle.net/10902/12338>
- [52] A. Agilent-Technologies. Agilent Cary 4000/5000/6000i series uv-vis-nir.
- [53] H. Hamza, “Fluorescent nanoprobes for the exploration of pressures and temperatures in movies lubricants,” p. 179, 10 2014.
- [54] J. Mast, E. Verleysen, V.-D. Hodoroaba, y R. Kaegi, “Capítulo 2.1.2 - characterization of nanomaterials by transmission electron microscopy: Measurement procedures,” in *Characterization of Nanoparticles*, ser. Micro and Nano Technologies, V.-D. Hodoroaba, W. E. Unger, y A. G. Shard, Eds. Elsevier, 2020, pp. 29 – 48.

- [55] R. R. MORALES, “Desarrollo de un microscopio confocal para la obtención de imágenes en 3d de dispositivos desarrollados con microlitografía,” Ph.D. dissertation, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, 2009.
- [56] A. E. Vladár y V.-D. Hodoroaba, “Capítulo 2.1.1 - characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy,” in *Characterization of Nanoparticles*, ser. Micro and Nano Technologies, V.-D. Hodoroaba, W. E. Unger, y A. G. Shard, Eds. Elsevier, 2020, pp. 7 – 27.
- [57] V.-D. Hodoroaba, “Capítulo 4.4 - energy-dispersive x-ray spectroscopy (eds),” in *Characterization of Nanoparticles*, ser. Micro and Nano Technologies, V.-D. Hodoroaba, W. E. Unger, y A. G. Shard, Eds. Elsevier, 2020, pp. 397 – 417.
- [58] D. G. Lamas, M. de Oliveira Neto, G. Kellermann, y A. F. Craievich, “5 - x-ray diffraction and scattering by nanomaterials,” in *Nanocharacterization Techniques*, ser. Micro and Nano Technologies, A. L. D. Róz, M. Ferreira, F. de Lima Leite, y O. N. Oliveira, Eds. William Andrew Publishing, 2017, pp. 111 – 182.