



**Fabricación y caracterización de materiales
cerámicos luminiscentes dopados con $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$
y $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ por conversión hacia arriba**



MAESTRÍA EN CIENCIAS (ÓPTICA)

Asesor:

Dr. Haggeo Desirena Enrriquez

Presenta:

Ing. Fís. Luz Roberto Palacios Alcantar

*Diciembre 2019
León, Guanajuato, México*

Dedicatoria

Para mi familia

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi familia por todo el apoyo que he recibido en cada momento.

A mi asesor Dr. Haggeo Desirena Enrriquez por: impartir sus conocimientos, ayuda, paciencia y tiempo, durante el transcurso de mis estudios de maestría.

A los sinodales, que se tomaron el tiempo para retroalimentar el trabajo con sus correcciones, que sin lugar a duda ayudaron a que el trabajo esté más completo.

A los profesores que tuve a lo largo de mis estudios de maestría, en particular al Dr. Geminiano, por todos los conocimientos que he adquirido, que sin su ayuda de todos ellos no hubiera sido posible.

A mis amigos y compañeros de mi generación, ya que ayudaron a que fuera más ameno los cursos. Además, a mis amigos con los que compartí cubículo, Alejandro y Miguel, por compartir sus conocimientos.

A Chris, técnico de los laboratorios de caracterización de materiales, por su ayuda y tiempo en las mediciones que se realizaron a las muestras.

A Conacyt, por la beca que recibí durante mis estudios de maestría.

Finalmente al Centro de Investigaciones en Óptica y a su personal, por brindarme la oportunidad de realizar mi trabajo de tesis.

Resumen

En el presente trabajo se discuten los resultados en la fabricación y caracterización de materiales cerámicos luminiscentes dopados con las duplas: Yb^{3+} , Er^{3+} y Yb^{3+} , Tm^{3+} por el mecanismo de conversión hacia arriba, empleando un diodo laser de 975 nm de longitud de onda de excitación. Se utilizó el método de estado sólido para la fabricación de las muestras debido a la facilidad de realizar la síntesis y de producir materiales a gran escala.

En total, se realizaron cuatro series de muestras. Las primeras dos series se utilizó el dopaje de Yb^{3+} , Er^{3+} , y se varió en la primera serie el porcentaje en peso del precursor de MnCl_2 y en la segunda del precursor de BaCl_2 ; obteniendo emisiones intensas en 542 y 653 nm del espectro visible. La segunda y tercera serie, se utilizó el dopaje de Yb^{3+} , Tm^{3+} , y se varió el porcentaje en peso de TeO_2 y LiF ; obteniendo emisión en 361 y 479 nm, y 779 y 807 nm, respectivamente. Las técnicas de caracterización que se realizó a las muestras fueron: difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectros de emisión y tiempos de decaimiento.

Los resultados muestran que la fase cristalina predominante en los materiales luminiscentes es $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$; además los materiales exhiben un tamaño de partícula entre 1 a 5 μm . La intensidad de luminiscencia se comparó con dos fósforos comerciales, que se han reportado como uno de los más eficientes en emisión: $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+}, 3\text{Er}^{3+}$ y $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+}, 3\text{Tm}^{3+}$; al realizar la medición se obtuvo que las muestras fabricadas presentan una señal de emisión superior a potencias de 300 mW comparado con los fósforos comerciales. Por lo tanto, los materiales diseñados pueden tener un potencial para utilizarlos en aplicaciones tales como: sistemas de seguridad, sensores, terapia fototérmica y fotodinámica, e imagenología.

CONTENIDO

| | |
|---|-----------|
| Resumen | V |
| Lista de figuras | IX |
| Lista de tablas | XI |
| 1. Mecanismos de conversión hacia arriba en materiales dopados con iones de tierras raras | 13 |
| 1.1. Introducción | 13 |
| 1.2. Componentes para fabricar materiales dopados con iones de tierras raras | 14 |
| 1.3. Procesos para generar emisión por conversión hacia arriba | 18 |
| 2. Fabricación de materiales cerámicos luminiscentes dopados con Yb^{3+}, Er^{3+} e Yb^{3+}, Tm^{3+} | 27 |
| 2.1. Introducción | 27 |
| 2.2. Preparación de los materiales dopados con: Yb^{3+} , Er^{3+} | 28 |
| 2.3. Preparación de los materiales dopados con: Yb^{3+} , Tm^{3+} con emisión en ultravioleta y azul | 31 |
| 2.4. Preparación de los materiales dopados con: Yb^{3+} , Tm^{3+} con emisión en el infrarrojo cercano | 33 |
| 3. Caracterización de los materiales cerámicos luminiscentes | 35 |

| | |
|---|-----------|
| 3.1. Introducción | 35 |
| 3.2. Difracción de rayos X | 36 |
| 3.2.1. Patrones de difracción de las muestras dopadas con Yb^{3+} , Er^{3+} | 37 |
| 3.2.2. Patrones de difracción de las muestras dopadas con Yb^{3+} , Tm^{3+} | 40 |
| 3.3. Espectros de emisión | 45 |
| 3.3.1. Muestras dopadas con Yb^{3+} , Er^{3+} | 47 |
| 3.3.2. Muestras dopadas con Yb^{3+} , Tm^{3+} | 51 |
| 3.4. Tiempos de vida | 57 |
| 3.5. Microscopia electrónica de barrido | 64 |
| 4. Conclusiones | 73 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------|--|----|
| 1. | Localización de la primera ventana óptica de los tejidos biológicos . . . | 2 |
| 2. | La señal de autofluorescencia de los tejidos y fluidos biológicos depende de la longitud de onda de excitación que se emplea | 5 |
| 1.1. | Distintos sistemas cristalinos. | 14 |
| 1.2. | Diagrama de Dieke. | 17 |
| 1.3. | Mecanismos de luminiscencia en RE^{3+} | 19 |
| 1.4. | Procesos de conversión hacia arriba | 21 |
| 1.5. | Rutas para el proceso de transferencia de energía | 24 |
| 2.1. | Muestras obtenidas después del primer recocido. | 31 |
| 3.1. | Arreglo para medir el patrón de difracción de rayos X. | 36 |
| 3.2. | Patrón de difracción de rayos X de las muestras dopadas con Yb^{3+}/Er^{3+} variando el % de $MnCl_2$ | 38 |
| 3.3. | Patrón de difracción de rayos X de las muestras dopadas con Yb^{3+}/Er^{3+} variando el % de $BaCl_2$ | 39 |
| 3.4. | Patrón de difracción de rayos X de las fases $Ba_4Y_3F_{17}$ y $Ba_4Yb_3F_{17}$. | 40 |
| 3.5. | Patrón de difracción de rayos X de las muestras dopadas con Yb^{3+}/Tm^{3+} variando el % de TeO_2 | 41 |
| 3.6. | Patrón de difracción de rayos X de las muestras dopadas con Yb^{3+}/Tm^{3+} variando el % de Yb_2O_3 | 43 |

| | |
|--|----|
| 3.7. Patrón de difracción de rayos X de las muestras dopadas con $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ variando el % de LiF. | 44 |
| 3.8. Picos de difracción desplazados a la izquierda de las muestras con LiF. | 45 |
| 3.9. Arreglo experimental para medir el espectro de emisión. | 46 |
| 3.10. Espectros de emisión variando el % de MnCl_2 a diferentes potencias. | 48 |
| 3.11. Espectros de emisión variando el % de BaCl_2 a diferentes potencias. | 49 |
| 3.12. Diagrama de energías del sistema $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ | 50 |
| 3.13. Emisión de la muestra BaCl_2 -20. | 51 |
| 3.14. Espectros de emisión variando el % de TeO_2 a diferentes potencias. | 53 |
| 3.15. Emisión de la muestra Te-15.95 | 54 |
| 3.16. Espectros de emisión variando el % de Yb_2O_3 a diferentes potencias. | 55 |
| 3.17. Espectros de emisión variando el % de LiF a diferentes potencias. | 56 |
| 3.18. Diagrama de energías del sistema $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ | 57 |
| 3.19. Arreglo experimental para medir los tiempos de decaimiento de las muestras preparadas. | 60 |
| 3.20. Señal del decaimiento de la muestra Li-4 de la transición ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ | 61 |
| 3.21. Imágenes del SEM de la serie de muestras de MnCl_2 | 66 |
| 3.22. Imágenes del SEM de la serie de muestras de BaCl_2 | 67 |
| 3.23. Imágenes del SEM de la serie de muestras de TeO_2 | 69 |
| 3.24. Imágenes del SEM de la serie de muestras de Yb_2O_3 | 70 |
| 3.25. Imágenes del SEM de la serie de muestras de TeO_2 | 71 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| 1.1. Parámetros de red y de los ángulos para cada uno de las fases. | 15 |
| 2.1. Grupo 1 de muestras, variando el % de MnCl_2 | 29 |
| 2.2. Grupo 2 de muestras, variando el % de BaCl_2 | 30 |
| 2.3. Grupo 3 de muestras, variando el % de TeO_2 | 32 |
| 2.4. Grupo 4 de muestras, variando el % de Yb_2O_3 | 33 |
| 2.5. Grupo 5 de muestras, variando el % de LiF | 34 |
| 3.1. Valores de los tiempos de vida. | 63 |

Introducción

A comienzos de los años 1900, empezó una nueva revolución en la física, gracias a los aportes de M. Planck, al descubrir que la energía está cuantizada mediante su famosa fórmula: $E = h\nu$. Este enorme avance originó una nueva rama, llamada después "física cuántica". A partir de ese momento, se generó una gran ola de conocimiento en dicho campo. A su vez, años más tarde, A. Einstein presentó las bases teóricas para el funcionamiento del láser¹. Décadas más tarde, alrededor del año de 1960, T.Maiman diseñó el primer láser. En ese tiempo, el primero en hablar sobre aplicaciones a escala nanométrica fue R. Feynmann, que pensaba que en un futuro se podrían desarrollar tecnología e esa escala. Los avances anteriormente mencionados, han permitido desarrollar un sin fin de aplicaciones tecnológicas, como en las áreas de: medicina, computación, industria, entre otras.

Con el inicio de la era de la nanotecnología, surgió el desarrollo de materiales luminiscentes como son: puntos cuánticos, partículas de conversión hacia arriba y conversión hacia abajo dopados con iones de tierras raras, LEDs². En particular, el progreso de materiales por el mecanismo de conversión hacia arriba se debe al enorme potencial que presentan en los campos de: electrónica, dispositivos ópticos, celdas solares, seguridad y biomédica, [3–11]. En el campo de biomédica, los materiales por conversión hacia arriba, se pueden utilizar por ejemplo en: etiquetamiento

¹La palabra láser proviene del acrónimo en inglés: light amplification by stimulated emission of radiation

²La palabra LED proviene del acrónimo en inglés: Light Emitting Diode

biológico, monitoreo, bioimagen, [12–18].

La importancia de utilizar fuentes de excitación en el infrarrojo (por ejemplo en 800 o 980 nm) para aplicaciones biomédicas, se debe principalmente: aumentar la penetración de radiación en la piel, dado que las bio moléculas presentan un mínimo de absorción en la primera y segunda "ventana de transmisión óptica", que se localiza entre 650 a 950 nm, ver figura 1, y 1000 a 1450, respectivamente; es mínima la señal de autofluorescencia en las muestras biológicas, mínimo fotoblanqueo. Además, el daño por la radiación es bajo en comparación a luz UV o visible, [14, 17–21].

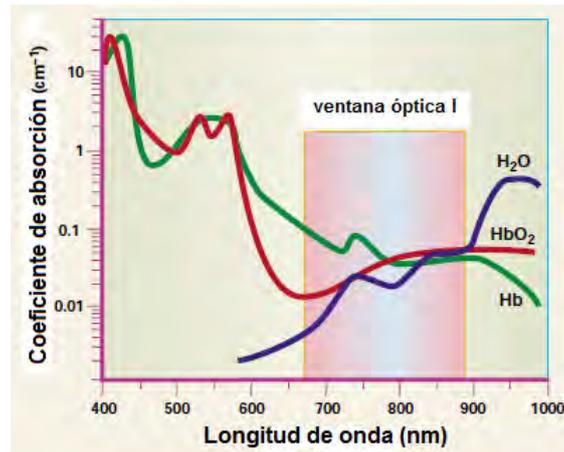


Figura 1: Localización de la primera ventana óptica de los tejidos biológicos, Hb es hemoglobina y HbO₂ es hemoglobina oxigenada, [1] ⁴

Los materiales luminiscentes dopados con iones de tierras raras por conversión hacia arriba, que se utilizan para aplicaciones biomédicas son: Yb³⁺, Tm³⁺, Er³⁺, Ce³⁺, Ho³⁺, esto se debe a las emisiones muy específicas que presentan dichos iones. Por ejemplo, excitando con un diodo láser con longitud de onda de alrededor de 980 nm, el ion Tm³⁺ exhibe intensas emisiones en la región azul e infrarrojo cercano (800 nm) del espectro electromagnético; Er³⁺ y Ho³⁺ en las regiones verde y rojo, respectivamente. Además, para aumentar la señal de emisión, se utilizan duplas o ternas

de iones, entre las más importantes: $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$ y $\text{Yb}^{3+} - \text{Ce}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$. Asimismo, Los iones de tierras raras exhiben excelentes propiedades espectroscópicas, dado que sus transiciones electrónicas se deben a sus capas internas 4f o 4f-5d. Para las transiciones entre la capa 4f, se puede obtener bandas de emisión muy definidas, además que presentan excelente fotoestabilidad, largos tiempos de vida, sintonización en la emisión, entre otras, [21–23].

Uno de los materiales más eficientes por conversión hacia arriba, excitando con 980 nm, es $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, que emite intensamente en la región verde y azul del espectro electromagnético, respectivamente, [24–29]; se han fabricado fósforos de esta matriz desde la década de los 70, [25, 27]. Además, dicha matriz, NaYF_4 , exhibe las fases cristalinas cúbica y hexagonal, pero se ha reportado que la fase hexagonal es más eficiente en luminiscencia hasta un orden de magnitud comparado con la cúbica, [30].

Hay diferentes compuestos que se pueden utilizar como matriz, por ejemplo: óxidos, fluorados, haluros, oxi-sulfurados, oxi-fluorados, fosfatos, vanadatos, entre otros, [31, 32]. Por otro lado, cada matriz presenta un parámetro muy importante, que se conoce como energía fonónica, que se asocia con la probabilidad de procesos no radiativos que ocurren en el material. Para el mecanismo de conversión hacia arriba, es preferible que el valor de energía fonónica sea lo menor posible, por lo general, los compuestos fluorados cumplen con lo anterior, pero este tipo de materiales presentan menor estabilidad química que los óxidos. En cambio, los óxidos exhiben una excelente estabilidad química y tienen una energía fonónica mayor a 500 cm^{-1} , por lo que la probabilidad de generar procesos no radiativos aumenta.

Como se mencionó anteriormente, la primera ventana óptica corresponde entre 650 y 900 nm, por lo que es deseable para aplicaciones biomédicas tales como bio-

imagen o terapia foto dinámica, desarrollar materiales que sean capaces de excitar y emitir en ese rango. Dicho rango, corresponde a la región roja, que se localiza aproximadamente entre 650 y 700 nm y a la región de infrarrojo cercano en 700 y 900 nm. Por lo tanto, para este propósito es necesario fabricar materiales dopados con lantánidos por conversión hacia arriba, que presenten emisión roja o en el infrarrojo cercano.

Para obtener materiales con una banda de emisión roja, no es posible utilizar la matriz más eficiente, que es $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$ debido a que la emisión más predominante es la emisión verde y la roja es muy débil a comparación a la verde. Por lo tanto, se han desarrollado diversas estrategias para obtener materiales con una emisión pura en rojo, ya sea cambiando de matriz, variando la concentración de los dopantes, utilizando un codopaje al sistema $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$ o $\text{Yb}^{3+} / \text{Ho}^{3+}$, o empleando estructuras de corazas⁵ con colorantes orgánicos o ligantes alrededor de las nanopartículas. A continuación, se detallan algunos trabajos reportados de estos enfoques:

- **Variando la concentración de los dopantes**, por ejemplo se ha reportado que variando la concentración del Yb^{3+} , en la matriz $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$ con fase hexagonal, se mejora la intensidad de emisión de la banda roja y la banda verde disminuye, [33], de igual forma, variando la concentración del Yb^{3+} pero utilizando la matriz de YF_3 , [34].
- **Realizando un codopaje al sistema $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$ o $\text{Yb}^{3+} / \text{Ho}^{3+}$** , mediante un metal de transición como el Mn^{2+} , Fe^{3+} , [19, 35] empleando el ion de tierra rara de Ce^{3+} , [36–38] o utilizando el ion de Li^+ , [39, 40]. Por ejemplo, G. Tian y colaboradores, manipularon la cantidad de emisión de las bandas roja y verde de nanopartículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$ mediante el codopaje de iones

⁵En inglés se les conoce como core-shell

de Mn^{2+} , hasta lograr que solo exhiben emisión roja, [19]; otros trabajos se han reportado utilizando Mn^{2+} , con la matriz KMnF_3 , [41] o codopando en diferentes matrices, de la forma: $\text{NaLnF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, Ln : Lu, Gd, Y, [35].

- Corazas con colorantes orgánicos o ligantes alrededor de las nanopartículas.** Para el primer caso, L. Zhou y colaboradores, prepararon nanopartículas de $\text{NaGdF}_4 : 20\text{Yb}, 2\text{Er}$ con la fase hexagonal; enseguida colocaron una coraza de NaGdF_4 y al final una capa de Sílice con el colorante orgánico; la función del colorante es absorber la banda de emisión del material que no se desea obtener y de esta forma que el material emita en una sola banda, [42]. Para el segundo caso, se ha reportado que variando la concentración de los ligantes de octadecilamina y oleamida en la superficie de la nanopartícula de $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+}, 2\text{Er}^{3+}$, durante el proceso de síntesis, se puede sintonizar la emisión, hasta obtener una banda de emisión roja, [43].

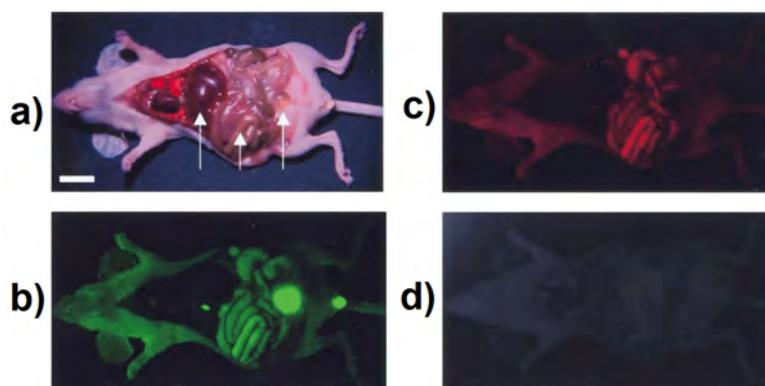


Figura 2: La señal de autofluorescencia de los tejidos y fluidos biológicos depende de la longitud de onda de excitación que se emplea. a) después del sacrificio. En cada caso, se utilizan diferentes conjuntos de filtros de excitación/emisión. b) 460 a 500 nm/ 505-560 nm. c) 525-555 nm/ 590-650 nm, e d) 725-775 nm/ 790-830 nm, [2]

Por otro lado, en el caso de materiales con emisión en el infrarrojo cercano (NIR⁸) excitando en 980 nm, se se pueden utilizar en bioimagen luminiscente. Dicha área presenta grandes ventajas como alta sensibilidad, buena resolución y rápida retro-alimentación de la señal, pero presenta algunos problemas: poca penetración de profundidad de la luz emitida del tejido debido a la absorción de luz de los líquidos presentes en el tejido y al fenómeno físico llamado esparcimiento Rayleigh, en el cual aumenta conforme la longitud de onda decrece, y por la autofluorescencia característica de los tejidos, lo que ocasiona que al obtener imágenes por esta técnica aumente la cantidad de la relación señal y ruido, por ejemplo en la figura 2, se ilustra la señal de autofluorescencia de un ratón excitando con diferentes rangos de longitudes de onda, en la cual se observa que en d), excitando en el rango de infrarrojo, empleando un filtro de 725 a 775 nm y colocando un filtro 790 a 830 nm para la señal de emisión; prácticamente se elimina la señal de autofluorescencia, [2]. Para evitar estas desventajas, se debe diseñar materiales que se puedan excitar y emitir en la primera(650-900 nm) y/o segunda ventana(1000-1350 nm) biológicas, con el fin de minimizar estos inconvenientes. Por lo tanto, dichos materiales pueden ser candidatos para servir como agentes de contraste en bioimagen luminiscente.

Para cumplir con este objetivo, se han desarrollado materiales dopados con la dupla de iones $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, dado que excitando con 980 nm presenta dos emisiones muy intensas en el rango de 750 a 850 nm; estas emisiones pertenecen a la primera ventana biológica. Varias matrices dopadas con Tm^{3+} o $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ se han empleado en estudios de imagen de cuerpo entero *in vivo* en animales pequeños, [44–46], como: NaYF_4 , [47, 48]; NaGdF_4 , [49]; NaLuF_4 , [50, 51] y NaYbF_4 , [52].

Por último, los materiales por conversión hacia arriba con emisión en la región ultravioleta y azul, han presentado un gran auge debido a que tienen el potencial de

⁸NIR proviene del inglés que significa Near infrared

ser utilizados para desencadenar fotoreacciones de materiales fotosensibles, [53–56]. Estos últimos, presentan la propiedad de que la mayoría de ellos son sensibles (absorben) a la radiación ultravioleta, azul y verde, [57]. Los materiales fotosensibles se pueden emplear en liberación de fármacos [58], manipulación de dispositivos macroscópicos [59, 60], fotointerruptores [61], almacenamiento de información [62, 63], entre otras [64, 65], [57]. Entonces, se pueden diseñar materiales por conversión hacia arriba dopados con $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ debido a que exhiben la propiedad que al ser excitados con un diodo láser en 980 nm, emiten intensamente en 360 nm y entre 450 y 480 nm, que corresponden a la región ultravioleta y azul. Dichas emisiones, las absorben los materiales fotosensibles lo que provoca que se lleven a cabo ciertas fotoreacciones, que pueden ser fotólisis, fotoisomeración y fotopolimeración. Por lo tanto, para diseñar este tipo de materiales se necesita combinar nanopartículas para conversión hacia arriba y el material fotosensible, ya sea mediante un núcleo-coraza; la función de la coraza es para colocar en la superficie el ligante, que es el material fotosensible.

Por ejemplo, a través de una fuente de excitación en infrarrojo es posible guiar vehículos para liberar fármacos solamente en células de cáncer mediante el uso de nanopartículas para conversión hacia arriba con material fotosensible. Esta estrategia la llevó a cabo Y. Chien y otros colaboradores, prepararon nanopartículas $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ con una coraza de SiO_2 y alrededor de la superficie colocaron moléculas de ácidos fólicos, la molécula fotosensible y el fármaco doxorubicina (utilizado para el tratamiento de cáncer), como especie de jaula. Cuando se irradia con 980 nm, la nanopartícula emite en 360 nm (ultravioleta), lo que provoca la fotoreacción en la molécula fotosensible, liberándose de la nanopartícula, provocando que los ácidos fólicos se localicen en los receptores que se sobreexpresan alrededor de las células de cáncer y de esta manera, entrar en la célula en forma de vesícula para liberar el fármaco solo en este tipo de células, [66]. Otras aplicaciones que se han utilizado son: sensores, biointerfaces, biocatálisis, entre otras, [57], pero lo que

ha limitado el avance de estas áreas es el daño que se lleva a cabo debido al uso de altas potencias en las fuentes de excitación, [57, 67, 68]. Por lo que, una estrategia es realizar materiales dopados con $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ altamente eficientes a potencias bajas.

Hipótesis de trabajo

En la presente tesis, se propone agregar compuestos precursores en la composición de la muestra para incrementar la señal de emisión de los materiales cerámicos dopados con $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ y $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. En particular, para los materiales con el dopaje de $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, se pretende agregar a la composición del cerámico, los precursores tales como BaCl_2 o MnCl_2 , dado que el primero, exhibe una energía fonónica baja, con un máximo de 186 cm^{-1} , a diferencia del fósforo comercial, $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+} - 3\text{Er}^{3+}$, que muestra un valor máximo en 480 cm^{-1} , es decir mayor al BaCl_2 , [?, ?]. Lo anterior se traduce a que, la probabilidad de procesos no radiativos disminuye en materiales con BaCl_2 , por lo que se puede obtener una mayor emisión en 650 nm (región roja) en comparación al fósforo $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+} - 3\text{Er}^{3+}$.

Para el caso del MnCl_2 , es con el fin de agregar iones de Mn^{2+} en la red cristalina, dado que presenta un nivel de energía, ${}^4\text{T}_1$, que se localiza entre los niveles ${}^4\text{S}_{3/2}$ y ${}^4\text{F}_{9/2}$. Lo anterior, provoca que los iones de Mn^{2+} modifique las probabilidades de emisión de las bandas 540 y 650 nm , dado que existirá el proceso de transferencia de energía entre los iones de Er^{3+} del nivel ${}^4\text{S}_{3/2}$ a los iones de Mn^{2+} . Esto podría favorecer a la emisión en 650 nm , dado que también es posible que exista transferencia de energía entre los iones de Mn^{2+} del nivel ${}^4\text{T}_1$ a los iones de Er^{3+} para promoverlos al nivel ${}^4\text{F}_{9/2}$, donde se genera dicha emisión, [?, 19].

Por otro lado, para aumentar la señal de emisión de los materiales cerámicos

dopados con $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, se propone agregar a la composición del cerámico, el compuesto LiF , con el fin de que los iones Li^+ ocupen sitios intersticiales en la red cristalina o sitios por sustitución por el ión de Na^+ , dado que tienen un radio iónico similar. Al presentar iones de Li^+ en la red cristalina, puede ocasionar que se modifique el campo cristalino alrededor de los iones de Tm^{3+} , por lo tanto dicho cambio podría aumentar las razones de las transiciones de energía de los iones de Tm^{3+} y con esto incrementar la intensidad de emisión del infrarrojo, en 800 nm, [109–112].

Objetivo

En este trabajo se propone fabricar y caracterizar materiales cerámicos dopados con $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$ que presenten una señal de emisión superior comparado con los fósforos comerciales: $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+} - 3\text{Er}^{3+}$ y $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+} - 3\text{Tm}^{3+}$, con el fin de que presenten un potencial para utilizarlos en aplicaciones tales como: sistemas de seguridad, sensores, terapia fototérmica y fotodinámica, e imagenología.

Los objetivos particulares del trabajo son:

1. Optimizar la concentración de MnCl_2 en la composición del cerámico dopado con $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$, para obtener una emisión intensa en la región de 650 nm.
2. Optimizar la concentración de BaCl_2 en la composición del cerámico dopado con $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$, para obtener una emisión intensa en la región de 650 nm.
3. Optimizar la concentración de TeO_2 en la composición del cerámico dopado con $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$, para maximizar la señal de emisión en la región de 360 nm y que presente una buena estabilidad química.
4. Optimizar la concentración de Yb_2O_3 y LiF en la composición del cerámico dopado con $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$, para obtener emisión intensa en 800 nm.

En este trabajo, se fabrican y caracterizan materiales luminiscentes dopados con iones de tierras raras, en particular se realizaron cuatro series de muestras, con el objetivo de obtener la mayor cantidad de emisión integrada:

- muestras dopadas con $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$, con variación en la concentración de MnCl_2 en la composición, para maximizar la señal de emisión en la región de 650 nm.
- muestras dopadas con $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$, con variación en la concentración de BaCl_2 en la composición, para maximizar la señal de emisión en la región de 650 nm.
- muestras dopadas con $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$, con variación en la concentración de TeO_2 para maximizar la señal de emisión en 360 nm.
- muestras dopadas con $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$, con variación en la concentración de Yb_2O_3 y LiF , para maximizar la señal de emisión en 800 nm.

Las primeras dos series, se compararon con el fósforo comercial de $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+} - 3\text{Er}^{3+}$ de la marca SIGMA-ALDRICH . De igual forma, para la tercera y cuarta serie, se comparó con $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+} - 3\text{Tm}^{3+}$. Dichas referencias contienen un tamaño de partícula del material del orden de $5 \mu\text{m}$ y son los materiales comerciales más eficientes que se ofrecen.

De cada serie, se realizó la caracterización de las muestras mediante las siguientes mediciones:

- espectros de emisión
- patrón de difracción de rayos X
- morfología y tamaño de partícula

El contenido de la tesis se dividió de la siguiente forma. En el primer capítulo se describen las características espectroscópicas de los iones de tierras raras. En el

segundo capítulo se describe la metodología que se llevó a cabo para la preparación de las muestras. En el tercer capítulo, se presentan los resultados y discusión de los mismos, que se obtuvieron de los materiales dopados con $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ variando el % de MnCl_2 e $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ variando el % de BaCl_2 con emisión en el rango verde (540 nm) y rojo (650nm); el sistema $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$ variando el % de TeO_2 con emisión intensa en ultravioleta (360 nm) y azul (479 nm), finalmente el sistema $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$ variando el % de Yb_2O_3 y LiF , con emisión en la región del infrarrojo cercano (800 nm).

Finalmente, el cuarto capítulo contiene las conclusiones generales del trabajo de tesis, así como una sección del trabajo a futuro que se puede llevar a cabo a partir del análisis de resultados.

Capítulo 1

Mecanismos de conversión hacia arriba en materiales dopados con iones de tierras raras

1.1. Introducción

Los iones de tierras raras presentan interesantes propiedades espectroscópicas tales como: múltiples emisiones que van desde la región ultravioleta hasta el infrarrojo, bandas de emisión muy estrechas, tiempos de vida largos, que van desde μ s hasta ms, entre otras. Por lo anterior, se convierten en candidatos para varias aplicaciones, entre las que destacan: biomédica, seguridad, celdas solares, entre otras. PONER REFERENCIAS. En el presente capítulo se describe la importancia de utilizar iones de tierras raras (igualmente se refieren como lantánidos) para obtener materiales luminiscentes, así como los procesos que se llevan a cabo a nivel atómico.

1.2. Componentes para fabricar materiales dopados con iones de tierras raras

Para la preparación de materiales luminiscentes se utilizan los siguientes componentes:

- compuesto matriz o anfitrión
- modificadores de red
- iones dopantes

El compuesto de matriz es el formador de la red cristalina del material, puede contener una de los siguientes sistemas cristalinos:

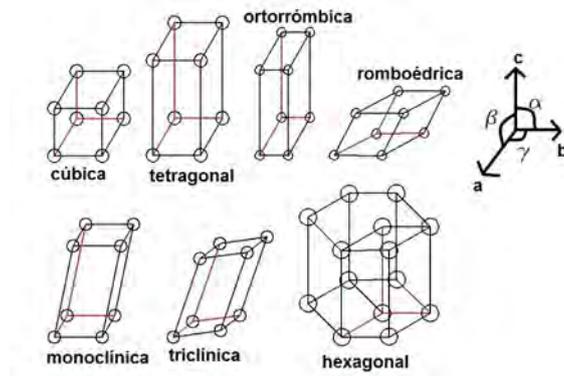


Figura 1.1: Distintos sistemas cristalinos.

En la figura 1.1, se observa que la diferencia entre cada sistema cristalino son los valores de a , b , c , conocidos como parámetros de red y los valores de α , β , γ son los ángulos que forman con cada uno de los ejes. Los valores que corresponden a cada sistema cristalino se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 1.1: Valores de los parámetros de red y de los ángulos para cada uno de las fases.

| Sistema cristalino | Condiciones que deben cumplirse |
|--------------------|---|
| Triclínica | $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$ |
| Monoclínica | $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ |
| Ortorrómbica | $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Tetragonal | $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Cúbica | $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| romboédrica | $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \text{ pero } \neq 90^\circ$ |
| Hexagonal | $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |

Los modificadores de red, se utilizan cuando se fabrican materiales cerámicos, su función es formar roturas en la red cristalina del compuesto formador, con el objetivo de llevar el proceso de desvitrificar. Las propiedades que otorga al material son: debilita su cohesión, disminuye el punto de fusión, alta dureza y estabilidad química. Además, aumenta la solubilidad, lo que significa que se puede agregar una mayor cantidad de iones dopantes (se discutirán en el siguiente párrafo). Generalmente, los compuestos modificadores de red son óxidos básicos, en el cual el metal corresponde al grupo IA o IIA de la tabla periódica, son de la forma: $MO - R_2O$ donde M corresponde a un metal de grupo IIA y R corresponde a uno del grupo IA, [69–71].

Los iones dopantes, se les conoce como centros ópticamente activos, que se agregan de forma intencional en la red cristalina del compuesto matriz, provocando defectos en la red. Durante el proceso de síntesis, es cuando se agregan dichos iones. La importancia de agregar los iones es para promover de nuevos niveles de energía para excitar el material, [72].

Para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas, los iones dopantes más utilizados

son: los iones de tierras raras y los iones de metales de transición. Lo anterior se debe a que los iones de tierras raras presentan electrones activos de la capa 4f y están inmersos por las capas $5s^2$ y $5p^6$, de tal forma que estas capas funcionan como un tipo blindaje para los electrones de la capa incompleta 4f, lo que genera picos de emisión muy angostos y sus transiciones radiactivas son entre los estados f-f, [31, 72–74]; en cambio, los iones de metales de transición exhiben electrones activos debido a la capas sin llenar 3d, 4d o 5d; en este caso, las transiciones son entre estados d-d. En general, los iones de tierras raras son más utilizados, debido a la gran cantidad de niveles de energía metaestables, [72, 75].

Los iones de tierras raras están formados por la ionización de los elementos que se localizan en la serie de los de los lantánidos, comenzando con el elemento Cerio y terminando hasta el Iterbio. Además, algunos presentan estados de oxidación 2+, 3+ y 4+, pero los iones trivalentes tienen la configuración electrónica $5s^2 5p^6 4f^n$, en el cual $n = 1$ le corresponde a Ce^{3+} hasta Yb^{3+} . Además, los electrones del orbital $4f^n$ son los que provocan las transiciones radiativas, [72]. Sus niveles de energía se presentan en la figura 1.2, a la representación de los niveles de energía de los iones de tierras raras se les conoce como diagrama de Energías de Dieke, en referencia al físico G. H. Dieke y colaboradores, que fueron los primeros en calcular los niveles de energía en la matriz de $LaCl_3$ alrededor del año 1968, [72, 76].

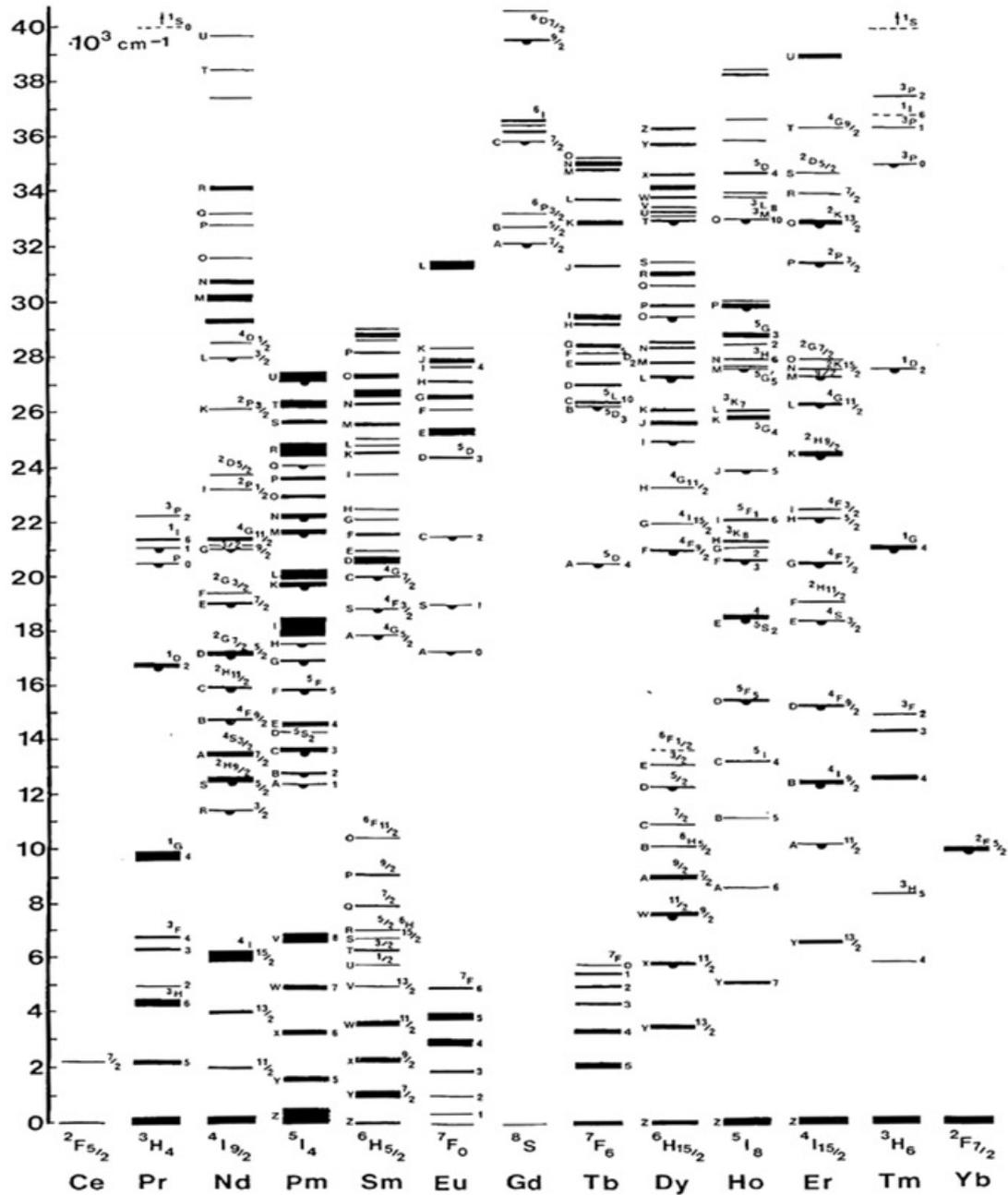


Figura 1.2: Diagrama de Dieke, que se muestran los niveles de energía para los iones de tierras raras trivalentes en LaCl_3 , [72].²

Analizando la figura 1.2, cada línea se etiqueta mediante $2S+1L_J$, en el cual el conjunto (J, L, S) corresponden a los números cuánticos, donde $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ correspon-

de al momento angular total de los electrones ópticamente activos, \mathbf{L} es el momento angular orbital total y \mathbf{S} es el momento angular del espín total. Además cada nivel de energía $^{2S+1}L_J$, es degenerado debido a que los iones de tierras raras están inmersos en una estructura cristalina, por lo que se presenta una nueva interacción conocida como campo cristalino. Por lo tanto, en cada nivel, existen múltiples subniveles igual a $2S + 1$, que están solo separados por unos cientos de cm^{-1} de energía, [77]. Por otro lado, se observa que en el eje Y de la misma figura, se utiliza las unidades de cm^{-1} para la energía, dado que son las que se emplean en espectroscopia, y se puede relacionar con la longitud de onda, mediante la siguiente ecuación:

$$E(\text{cm}^{-1}) = \frac{1 * 10^7}{\lambda[\text{nm}]} \quad (1.1)$$

En la ecuación 1.2 el valor de la longitud de onda se debe colocar en nm, con dicha ecuación se puede conocer el valor de la longitud de onda de bombeo que se necesita para poblar cierto nivel de energía del diagrama de Dieke. Por ejemplo, para poblar el nivel $^4I_{11/2}$ del ión de Er^{3+} , que presenta un valor de 10100 cm^{-1} , aproximadamente [78], se obtiene que la longitud de onda, corresponde a 990 nm. Es decir, si conseguimos un diodo láser con longitud de onda de bombeo cercana a este valor, se podrá promover iones del estado base al estado excitado $^4I_{11/2}$.

1.3. Procesos para generar emisión por conversión hacia arriba

En la sección anterior, se mencionó los componentes necesarios para la fabricación de materiales luminiscentes dopados con iones de tierras raras; ahora, se discutirá los procesos físicos que se llevan a cabo para generar la emisión. Se puede clasificar en

dos mecanismos la luminiscencia en RE^{3+} ,³ en conversión hacia abajo⁴ y conversión hacia arriba⁵.

El primer mecanismo se lleva a cabo cuando se excita con fotones de alta energía al material, para obtener emisión de fotones de menor energía. En otras palabras, por cada fotón incidente, se obtiene un fotón a la salida de menor energía al de excitación, ver figura 1.3. Este proceso, se emplean extensamente para el desarrollo de fósforos para ser utilizados en iluminación, celdas solares, entre otras, [79–82]. El segundo, sucede cuando se necesita dos o más fotones de excitación, para obtener un fotón de mayor energía comparado con el de bombeo. Normalmente, para este mecanismo se utiliza fuentes de diodo láser en el infrarrojo cercano (NIR)⁶ para excitar a los materiales luminiscentes, para obtener emisión en la región visible y ultravioleta, ver figura 1.3 que ilustra el proceso.

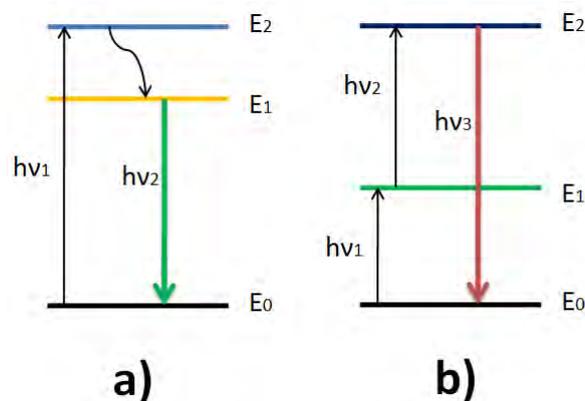


Figura 1.3: En a) mecanismo de conversión hacia abajo y en b) conversión hacia arriba. Los niveles de energía se denotan como E_0 , E_1 , E_2 , los fotones emitidos se representa por $h\nu_2$ para el primer caso y $h\nu_3$ para el segundo. Los fotones de bombeo se denotan por las flechas negras.

³Cuando se simbolice con RE^{3+} , se referirá a los iones de tierras raras

⁴Se le conoce del inglés como *quantum cutting* y *downconversion*

⁵También se le conoce del inglés como *upconversion*

⁶NIR proviene del inglés, que significa infrarrojo cercano

En este trabajo, se enfoca en el segundo mecanismo, conversión hacia arriba, que fue propuesto por N. Bloembergen en 1959 [83], después en 1966 fue interpretado y explicado en detalle, de forma independiente por F. Auzel, V.V. Ovsyankin y P.P. Feofilov, [84, 85]. Los procesos de conversión hacia arriba más importantes son, ver figura 1.4:

- Absorción en estado excitado
- Transferencia de energía por conversión hacia arriba
- Sensibilización cooperativa
- Relajación cruzada

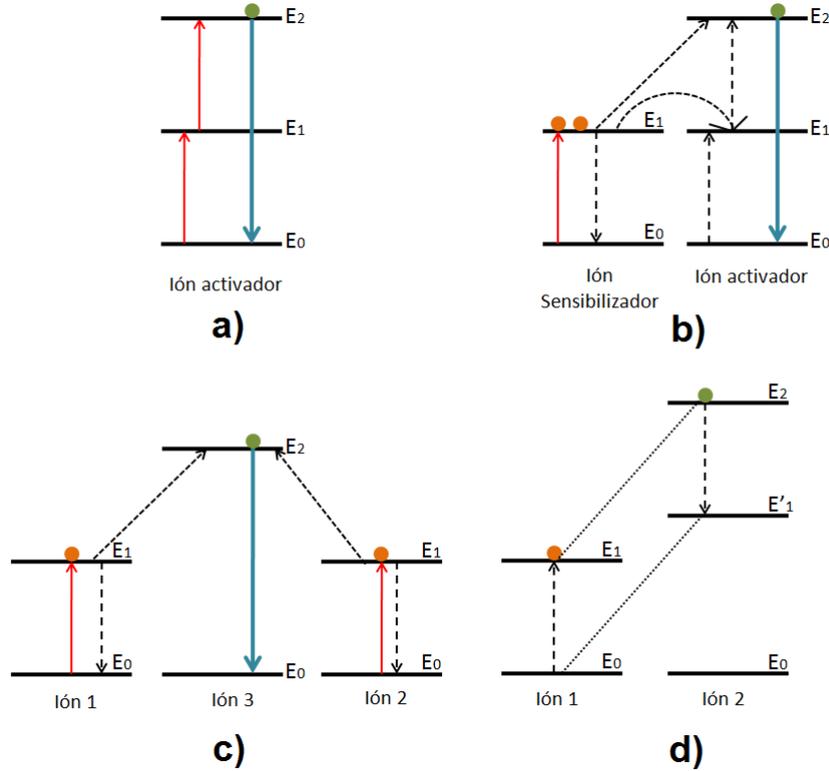


Figura 1.4: Procesos de conversión hacia arriba en RE³⁺, a) absorción en un estado excitado, b) transferencia de energía por conversión hacia arriba, c) sensibilización cooperativa e d) relajación cruzada. Las flechas rojas indican absorción de fotones de bombeo, las flechas punteadas, se refiere a transferencias de energía y las flechas azules indican emisión radiativa, E_0 , E_1 , E'_1 , E_2 simboliza los niveles de energía de los iones, [32] ⁸

Todos los procesos, a excepción a la relajación cruzada, favorecen en aumentar la señal de emisión por conversión hacia arriba. El proceso de absorción en estado excitado (ESA)⁹, ocurre cuando un ión absorbe de forma seguida dos fotones de bombeo. Dicho ión debe presentar niveles de energía, en el cual las cantidades $\Delta E_1 = E_1 - E_0$ y $\Delta E_2 = E_2 - E_1$ sean aproximadamente del mismo valor y a su vez, deberán coincidir con la energía de los fotones de bombeo, si se cumple con lo anterior, se dice que

⁹proviene del inglés, Excitation State Absorption

las transiciones de los niveles son resonantes con la energía de excitación, [32, 86]. Un último requerimiento, es que el nivel intermedio E_1 sea un nivel metaestable, es decir que el tiempo de vida de ese nivel sea largo, en el orden de los μs o ms , para que haya el tiempo suficiente para que el ión en el nivel E_1 , pueda absorber un segundo fotón y así promoverse al E_2 . Una vez en E_2 , el ión llegará al estado base E_0 , emitiendo un fotón con energía igual a $E = E_2 - E_0$, ver figura 1.4 en a), [32, 87]. Este proceso, se da con mayor probabilidad cuando el dopaje del ión activador es menor a 1 %, si se llega a aumentar la concentración, se podría dar otro proceso, como el de relajación cruzada, lo que disminuye la intensidad de emisión [86, 87]. Como se mencionó, los niveles de energía deben de cumplir ciertas condiciones, por lo que no todos los RE^{3+} pueden cumplirlas; se ha reportado que sólo los niveles de energía de los Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+} se puede llevar a cabo el proceso de ESA si se utilizan fuentes de bombeo con longitudes de onda aproximadamente a 975 y/o 808 nm, [31].

El segundo mecanismo, transferencia de energía por conversión hacia arriba (ETU)¹⁰, se necesita dos tipos de iones: el ión sensibilizador y el activador, que deben estar muy próximos entre sí y que las brechas de energía sean aproximadamente resonantes, es decir $\Delta E_1 = E_1 - E_0 = \Delta E_2 = E_2 - E_1$. Además el ión sensibilizador debe presentar una sección transversal de absorción mucho mayor que del activador, [87, 88].

El primer paso para el proceso ETU, es promover los iones sensibilizador y activador al estado excitado E_1 , mediante la absorción de fotones de bombeo. Enseguida, el ión sensibilizador le transfiere la energía mediante una interacción resonante tipo dipolo-dipolo al ión activador para promoverlo al nivel E_2 , [86, 87, 89]. Una vez en el nivel E_2 , decae de forma radiativa al estado base emitiendo un fotón de energía igual a $E = E_2 - E_0$. Una forma alternativa, es que se lleve a cabo dos transferencias de

¹⁰Del inglés Energy Transfer *upconversion*

energía a través de dos iones sensibilizadores, que se promueven al nivel E1 después de absorber dos fotones de bombeo, para promover al ión activador desde el estado base al nivel E2, ver figura 1.4 en b).

Como se mencionó, la razón del proceso ETU, W_{SA} , depende de la distancia entre el ión sensibilizador y activador, esto se puede explicar a partir del modelo de Foster-Dexter, [89–91], que está dado por la siguiente expresión:

$$W_{SA} = \left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \quad (1.2)$$

$$W_{SA} \propto \left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \quad (1.3)$$

En el cual, W_S es el valor de la tasa radiativa, R es la distancia entre el ión sensibilizador y activador, R_0 se le conoce como radio de Foster, que es la distancia que se tiene la condición $W_{SA} = W_S$. Se observa en la ecuación 1.3, que el valor de W_{SA} es inversamente proporcional a la distancia, de la forma R^{-6} ; además que decrece cuando $R > R_0$, [89]. Por lo tanto, la distancia es un valor clave para que sea eficiente el proceso de ETU, [92]. El valor óptimo de R se obtiene cuando las concentraciones de los dopantes maximizan la señal de emisión, dado que en una distribución irregular de iones activadores y sensibilizadores, R será el valor promedio de las distancias entre cada uno de ellos, este valor se modificará conforme se varía la concentración de los dopantes, [31].

Se han reportado configuraciones para utilizar este mecanismo bajo excitación de 975 nm, por ejemplo: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, en el cual el ión Yb^{3+} funciona como ión sensibilizador, además que presenta una enorme sección trans-

versal de absorción en la región de infrarrojo cercano, sólo presenta dos niveles de energía y la concentración óptima en la matriz puede ser superior al 20 % sin presentar relajaciones cruzadas (que se explicará más adelante, pero reduce la intensidad de emisión), [31, 88, 93]. Además, se han empleado otros sensibilizadores, con el fin de mejorar o disminuir la intensidad de ciertas bandas de emisión, por ejemplo Nd^{3+} , Ce^{3+} , Ho^{3+} , [31].

Por otro lado, cuando no se cumple la condición de $\Delta E_1 = E_1 - E_0 = \Delta E_2 = E_2 - E_1$, es decir que las transiciones no son resonantes, entonces, existe la probabilidad de que exista el proceso de transferencia de energía asistido por fonones, ver figura 1.5. La diferencia de energía ΔE , puede ser hasta del orden de 1000 cm^{-1} , como en el sistema de $\text{Yb}^{3+} / \text{Tm}^{3+}$, en el cual la transferencia de energía se lleva a cabo en los niveles ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ del ión Yb^{3+} al ión Tm^{3+} , para promoverlo desde el nivel ${}^3\text{H}_6$ hasta el ${}^3\text{H}_5$; la diferencia de energía que falta, $\Delta E = 1600 \text{ cm}^{-1}$ se obtiene a partir de los modos vibraciones de la red cristalina (fonones), donde están inmersos los iones, [89, 94].

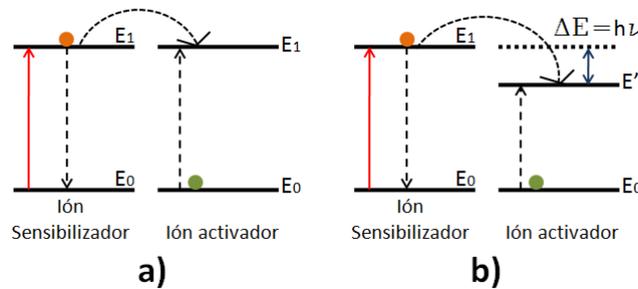


Figura 1.5: Rutas para el proceso de transferencia de energía. En a) caso resonante: $\Delta E = 0$, en b) no resonante asistido por fonones $\Delta E \neq 0$, [89] ¹²

El tercer mecanismo, sensibilización cooperativa, interactúan 3 iones, en los cuales, el ión 1 y 2 son iones sensibilizadores de la misma especie atómica; el ión 3, es el activador, y no presenta un estado intermedio entre E_0 y E_2 , ver figura 1.4. La

secuencia del mecanismo es la siguiente, los iones 1 y 2 absorben fotones de bombeo, promoviendolos al estado excitado E_1 , y de forma simultánea los dos iones transfieren la energía al ión activador, para promoverlo al estado E_2 , [31, 92]. Después, éste último decae de forma radiativa hasta el estado base E_0 , emitiendo un fotón con energía $E = E_2 - E_1$. La eficiencia de este mecanismo, es de unos ordenes de magnitud menor comparado con ETU o ESA, debido a que el activador carece de un estado intermedio, por lo que la probabilidad de que se transfiera la energía de forma simultanea será de menor valor, [31]. Se han reportado sistemas, en el que se presenta dicho mecanismo por ejemplo: $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ [95, 96], $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ [97, 98].

Por último, el mecanismo de relajación cruzada, el cual es no radiativo; se lleva a cabo cuando: se cumple la relación de transiciones resonantes, es decir con $E_1 - E_0 = E_2 - E'_1$ y existe una alta concentración de iones (pueden ser de la misma especie atómica) con el fin de que se reduzca la distancia entre los mismos iones. La secuencia del mecanismo es la siguiente, primeramente el ión 1 se localiza en el estado E_0 y se promueve al estado E_1 , mediante un proceso de transferencia de energía dado por la interacción con el ión 2, ver figura 1.4. La energía proviene del ión 2 que se ubica en el estado E_2 y se relaja al E'_1 . Es decir, el mecanismo promueve al ión 1 a un estado excitado y a la vez el ión 2 se relaja a un estado inferior. Además, aumenta la probabilidad de ocurrir cuando se aumenta la concentración de los dopantes. Es necesario recalcar, que la relajación cruzada, en la mayoría de los casos, no hace más eficiente el proceso de conversión hacia arriba debido a que no hay emisión de fotones (CITAS) sin embargo se utiliza para una única banda de emisión [99, 100], sintonizar el color [101], y/o tiempos de vida [102], entre otras [103]. Las configuraciones más importantes que se ha empleado este mecanismo, con altas cantidades de dopaje son: $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{11} : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ [104], $\text{NaYbF}_4 : \text{Tm}(\text{Er})$ [99]. Por lo tanto, en este capítulo se detalló la importancia de utilizar iones de tierras raras para fabricar materiales luminiscentes por le mecanismo de conversión hacia

arriba.

Capítulo 2

Fabricación de materiales cerámicos luminiscentes dopados con Yb^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} , Tm^{3+}

2.1. Introducción

Para la fabricación de materiales por conversión hacia arriba se utilizan distintos tipos de síntesis química como por ejemplo: reacción en estado sólido, fusión directa¹, descomposición térmica, hidrotermal o solvotermal, precipitación o coprecipitación, combustión ,sol-gel, microemulsión, asistido por microonda, basado en líquido iónicos, entre otros [31, 88, 105]. Generalmente, los primeros dos métodos se obtienen un tamaño de partícula micrométrico y los otros métodos se utilizan para obtener partículas desde tamaño nanométrico hasta micrométrico, además existen parámetros tales como temperatura, tiempo, pH, concentración de los precursores y surfactantes, que se pueden modificar durante el proceso de síntesis, [31, 88]. En el presente capítulo se describe tres metodologías que se llevaron a cabo para la fabricación de los materiales cerámicos:

¹En inglés se le conoce como *melt quenching*

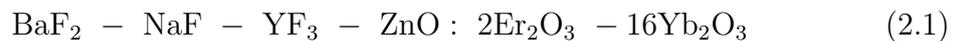
- Método de reacción en estado sólido a una temperatura entre 900 y 1200 °C, muestras dopadas con Yb³⁺, Er³⁺ para generar emisión roja.
- Método de fusión directa², a una temperatura entre 1000 y 1250 °C, muestras dopadas con Yb³⁺, Tm³⁺ para generar emisión ultravioleta y azul.
- Método de reacción en estado sólido a una temperatura entre 400 y 800 °C Yb³⁺, Tm³⁺ para generar emisión en el infrarrojo cercano.

2.2. Preparación de los materiales dopados con: Yb³⁺, Er³⁺

Como se mencionó en el capítulo 1, se deben elegir los compuestos para formar el material cerámico, que consta de:

- Formadores de red
- Modificadores de red
- Activadores

Para la primer metodología, se realizó con el objetivo de obtener materiales luminiscentes eficientes en la región roja. Por lo que se partió de la composición más eficiente que presenta una banda intensa en la región verde y una de menor intensidad en la región roja, que se ha obtenido en el grupo de laboratorio, la cual se presenta a continuación:



Los compuestos BaF₂, YF₃ y ZnO funcionan como formadores de red. ; NaF como modificador de red, y Er₂O₃ y Yb₂O₃ son los activadores. Estos últimos con-

²En inglés se le conoce como *melt quenching*

tienen un 2 % y 16 % de porcentaje en peso.

La primera estrategia para obtener sólo emisión roja fue modificar la fórmula 2.2 introduciendo un dopaje del compuesto MnCl_2 con el fin de obtener iones del metal de transición, Mn^{2+} . Para esto, se prepararon cuatro muestras con los siguientes porcentajes³: 1, 2.5, 5 y 20 %. Para una mayor claridad, a cada muestra se le asignó un código, que se ilustra en la siguiente tabla:

Tabla 2.1: Grupo 1 de muestras, variando el % de MnCl_2 .

| Código de la muestra | Porcentaje de MnCl_2 en la muestra |
|----------------------|---|
| Mn-1 | 1 |
| Mn-2.5 | 2.5 |
| Mn-5 | 5 |
| Mn-20 | 20 |

La segunda estrategia, fue utilizar la siguiente composición que se ha trabajado anteriormente en el grupo de investigación:



En este caso, los compuestos BaF_2 , BaCl_2 y ZnO son los formadores de red; Na_2CO_3 es el modificador de red y Er_2O_3 y Yb_2O_3 son los activadores. Para esta composición, se realizó una variación en el compuesto BaCl_2 , con los porcentajes: 20, 30 y 40 %.

³Los porcentajes son en peso

Tabla 2.2: Grupo 2 de muestras, variando el % de BaCl₂.

| Código de la muestra | Porcentaje de BaCl ₂ en la muestra |
|------------------------|---|
| BaCl ₂ – 20 | 20 |
| BaCl ₂ – 30 | 30 |
| BaCl ₂ – 40 | 40 |

Para la preparación de muestras dopadas con Yb³⁺, Er³⁺ se utilizó el método de síntesis por reacción en estado sólido. El procedimiento para la preparación fue el siguiente:

1. Pesaje de los compuestos químicos para preparar cada una de las muestras
2. Mezcla en seco con espátula entre 5 y 10 minutos
3. Primer recocido en el horno entre 900 y 1200 °C
4. Trituración del material
5. Molienda del material en el equipo de molino de bolas por 5 minutos
6. Segundo recocido en el horno entre 400 y 600 °C del material mezclado con ácido fluorhídrico
7. molienda en mortero de agata
8. Relleno de un capilar con material para mediciones posteriores.

En la figura 2.1, se observa la muestra que se obtiene del primer recocido de la muestra, el material se confina y se obtiene una especie de granulado. Como se puede apreciar, la muestra que contiene MnCl₂ en su composición, presenta un color rojizo debido a este compuesto, en cambio la muestra que contiene BaCl₂, presenta un color rozado.

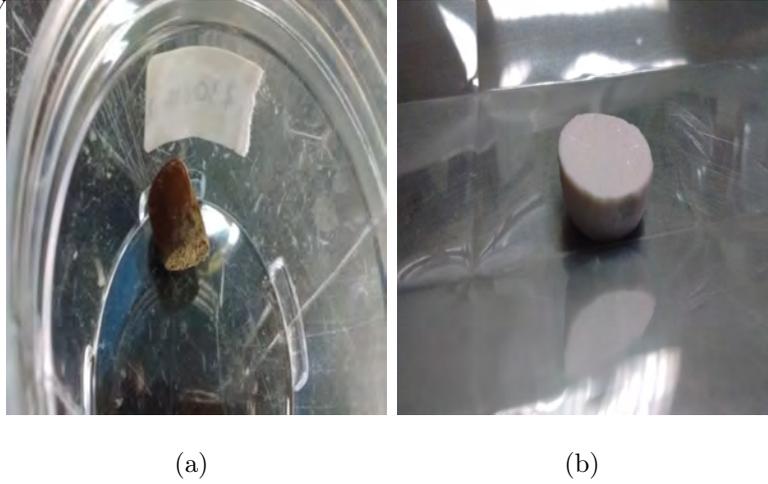


Figura 2.1: En la figura de la izquierda, se representa la muestra que contiene MnCl_2 y en la derecha la que contiene BaCl_2 .

2.3. Preparación de los materiales dopados con: Yb^{3+} , Tm^{3+} con emisión en ultravioleta y azul

Para la segunda metodología se empleó el método de fusión directa, el objetivo de la misma fue para obtener materiales luminiscentes eficientes en la región ultravioleta y azul, además de tratar de reducir la dureza del material, por lo que se reemplazó completamente el % de ZnO por TeO_2 . La composición inicial que se utilizó fue:



Partiendo de la composición de 2.3, se fue variando el % de TeO_2 de tal forma de reducirlo al máximo sin perder la intensidad de emisión, por lo que se realizó la siguiente serie de muestras:

Tabla 2.3: Grupo 3 de muestras, variando el % de TeO₂.

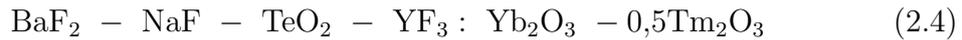
| Código de la muestra | Porcentaje de TeO ₂ en la muestra |
|----------------------|--|
| Te-20.95 | 20.95 |
| Te-15.95 | 15.95 |
| Te-10.95 | 10.95 |
| Te-5.95 | 5.95 |

Para la serie anterior de muestras, el procedimiento de preparación fue el siguiente:

1. Pesaje de los compuestos químicos para preparar cada una de las muestras.
2. Mezcla en seco con espátula entre 5 y 10 minutos.
3. Primer recocido en el horno entre 1000 y 1250 °C.
4. Trituración del material de la muestra.
5. Molienda del material de la muestra por 1 hora en metanol mediante el equipo de molino de bolas a 30 rev/s. Tamaño de bola para la molienda $\approx 3mm$.
6. Molienda del material en seco mediante el equipo de molino de bolas por 5 minutos a 45 rev/s.
7. Segundo recocido en el horno entre 400 y 600 °C del material mezclado con ácido fluorhídrico.
8. molienda en mortero de agata
9. Relleno de un capilar con material de la muestra para mediciones posteriores.

2.4. Preparación de los materiales dopados con: Yb^{3+} , Tm^{3+} con emisión en el infrarrojo cercano

Para la preparación de las muestras dopadas con Yb^{3+} , Tm^{3+} con emisión en el infrarrojo cercano se utilizó el método de reacción en estado sólido a bajas temperaturas de cocido. El objetivo fue obtener muestras con la mayor cantidad de emisión en la región de 800 nm. Además, con este fin, se ha reportado que para optimizar la banda de emisión en 800 nm, es necesario aumentar la concentración de los dopantes: Yb^{3+} , Tm^{3+} . La cantidad de material que se preparó fue 5g; la primer muestra que se preparó y con la cual se basó para las futuras muestras fue:



La primer variación que se realizó a la composición en 2.4 fue aumentar el % molar de Yb_2O_3 , por lo que se prepararon tres muestras con: 20, 30 y 40 %.

Tabla 2.4: Grupo 4 de muestras, variando el % de Yb_2O_3 .

| Código de la muestra | Porcentaje de Yb_2O_3 en la muestra |
|----------------------|---|
| Yb-20 | 20 |
| Yb-30 | 30 |
| Yb-40 | 40 |

La siguiente estrategia fue agregar el compuesto LiF a la composición, por lo que se prepararon tres muestras: 2, 4 y 6 %, con 20 % Yb_2O_3 y 0.5 % Tm_2O_3 , las etiquetas de estas muestras son:

Tabla 2.5: Grupo 5 de muestras, variando el % de LiF.

| Código de la muestra | Porcentaje de LiF en la muestra |
|----------------------|---------------------------------|
| Yb-20/Li-0 | 0 |
| Li-2 | 2 |
| Li-4 | 4 |
| Li-6 | 6 |

Resultando la muestra con 4% de LiF la más eficiente en cuanto a señal de emisión, siendo superior a la del fósforo comercial NaYF₄ : 20Yb³⁺, 3Tm³⁺.

Los pasos que se siguieron para la preparación de las muestras de esta sección, fueron los siguientes:

1. Pesaje de los compuestos químicos para preparar cada una de las muestras.
2. Mezcla en seco con espátula entre 5 y 10 minutos.
3. Primer recocido en el horno entre 500 y 700 °C.
4. Molienda de la muestra por 1 hora en metanol mediante el equipo de molino de bolas a 30 rev/s. Tamaño de bola para la molienda $\approx 3mm$.
5. Segundo recocido en el horno entre 400 y 600 °C del material mezclado con ácido fluorhídrico.
6. Molienda en mortero de agata
7. Relleno de un capilar con material para mediciones posteriores.

Por lo tanto, estos fueron los pasos a seguir para la preparación de cada una de las muestras que se estudian en el presente trabajo.

Capítulo 3

Caracterización de los materiales cerámicos luminiscentes

3.1. Introducción

Como se describió en el capítulo previo, una parte importante en el desarrollo de materiales es la metodología para la fabricación de los mismos. El siguiente paso a seguir, es emplear técnicas experimentales para caracterizarlos, con el fin de entender y explicar cómo funcionan los materiales y el porqué lo hacen de esa forma. En el presente capítulo se detalla las técnicas de caracterización que se utilizaron, así como los resultados y la discusión de los mismos que se obtuvo en cada técnica. Las técnicas de caracterización que se emplearon fueron:

- difracción de rayos X
- microscopia electrónica de barrido
- luminiscencia
- tiempos de vida

3.2. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X se utiliza en la caracterización de materiales debido a que se puede obtener información como tipo de fase cristalina, tamaño de cristal y posiciones atómicas. Cuando se realiza la medición por el método en polvo, se adquiere un patrón de difracción donde la intensidad de los rayos X difractados son función del ángulo de esparcimiento, igual a 2θ , ver figura 3.1.

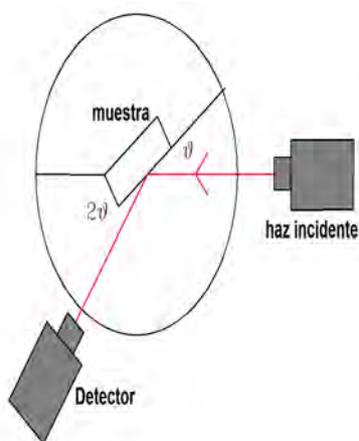


Figura 3.1: Arreglo para medir el patrón de difracción de rayos X.

Para realizar las mediciones, se empleó el equipo D2 PHASER, segunda generación de la marca BRUKER. Las condiciones fueron de 20 a 70°, con un tamaño de paso de 0.02° y una detección de 2° por minuto. El análisis de los difractogramas se llevó a cabo con el software Match!. La base de datos que se realizó para la identificación de las fases cristalinas fue COD ¹ 20181025.

¹Proviene de Crystallography Open Database

3.2.1. Patrones de difracción de las muestras dopadas con Yb^{3+} , Er^{3+}

En la figura 3.2 se ilustran los difractogramas de las primeras muestras que se prepararon con la dupla Yb^{3+} , Er^{3+} , las cuales se les agregó un tercer dopaje, de MnCl_2 , se utilizaron las etiquetas que se describen en el capítulo anterior; por ejemplo la etiqueta Mn-1 representa a la muestra que contiene 1 % en peso de MnCl_2 y así respectivamente. Como se puede observar, las muestras exhiben dos fases cristalinas predominantes: $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ y ZnO , aunque existen picos de baja intensidad que no fueron identificados, que se pueden asociar a fases adicionales. De acuerdo al número de archivo PDF 96-153-4928, la fase $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ presenta un sistema cristalino trigonal, grupo espacial R-3(148) mientras que el número de archivo PDF 96-900-8878 indica que la fase ZnO le corresponde un sistema hexagonal y un grupo P 63 mc(186). La fase $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ se reportó desde el año 1996 [106], y hasta la actualidad sólo existen algunos trabajos en la literatura, como por ejemplo en la fabricación de nano fibras dopadas con Er^{3+} [107], y más reciente, J. Grube y G. Krieke, realizaron un estudio de las propiedades espectroscópicas [108].

Como se puede apreciar en la figura 3.2, los picos del patrón de difracción de la muestra Mn-20 presenta un desplazamiento muy significativo hacia ángulos mayores comparado con los picos del difractograma de la muestra Mn-1. Esto es ocasionado debido a que los iones de Mn^{2+} (radio iónico igual a 0.81 Å) sustituyen a los iones de Y^{3+} (radio ionico igual a 0.89 Å), por lo que el volumen de la celda unitaria se reduce y por lo tanto los ángulos deben desplazarse a la derecha, [19]. por otra parte, la fase cristalina de ZnO no se encuentra presente en la muestra Mn-20, por lo que sólo se pudo identificar la fase de $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$.

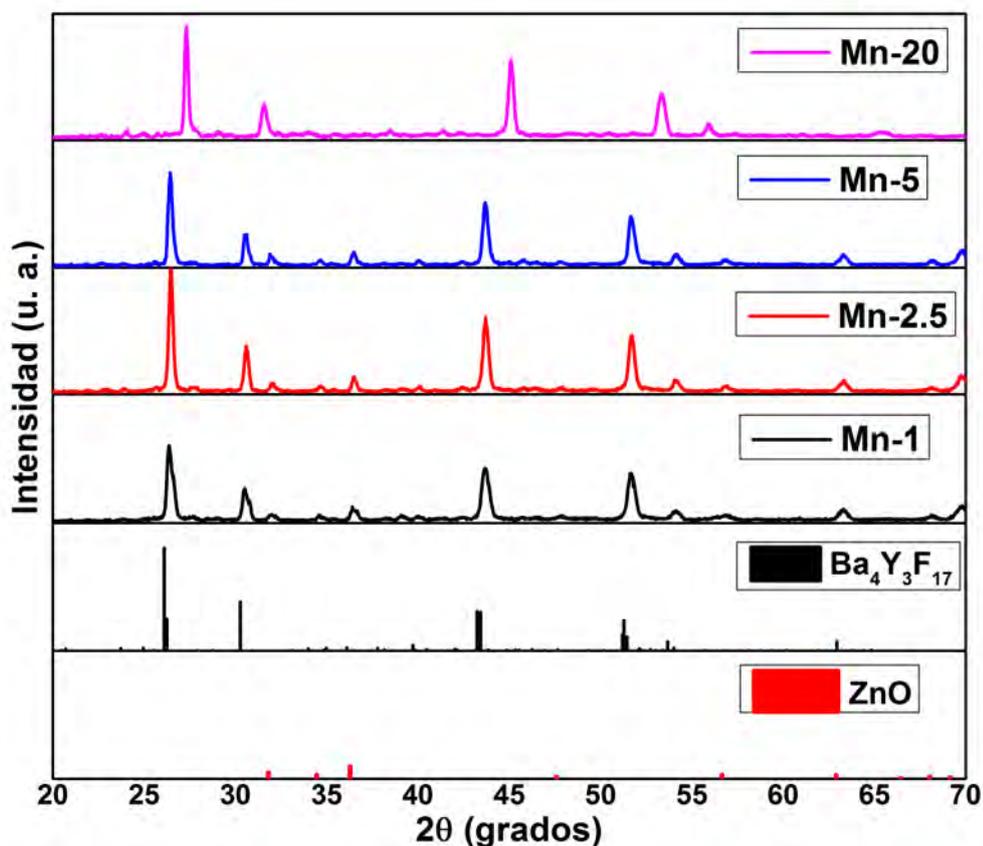


Figura 3.2: Patrón de difracción de rayos X de las muestras dopadas con $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ variando el % de MnCl_2 .

En la figura 3.3 se ilustra los difractogramas de las muestras $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ variando el % de BaCl_2 , se puede observar que están presentes dos fases cristalinas: $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$ y BaClF , con números de archivos PDF 96-153-4932 y 96-153-0188, respectivamente. La fase $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$ es un sistema trigonal, grupo espacial R-3(148) y BaClF le corresponde una fase tetragonal y grupo P4/n m m, la información se obtuvo de los archivos correspondientes.

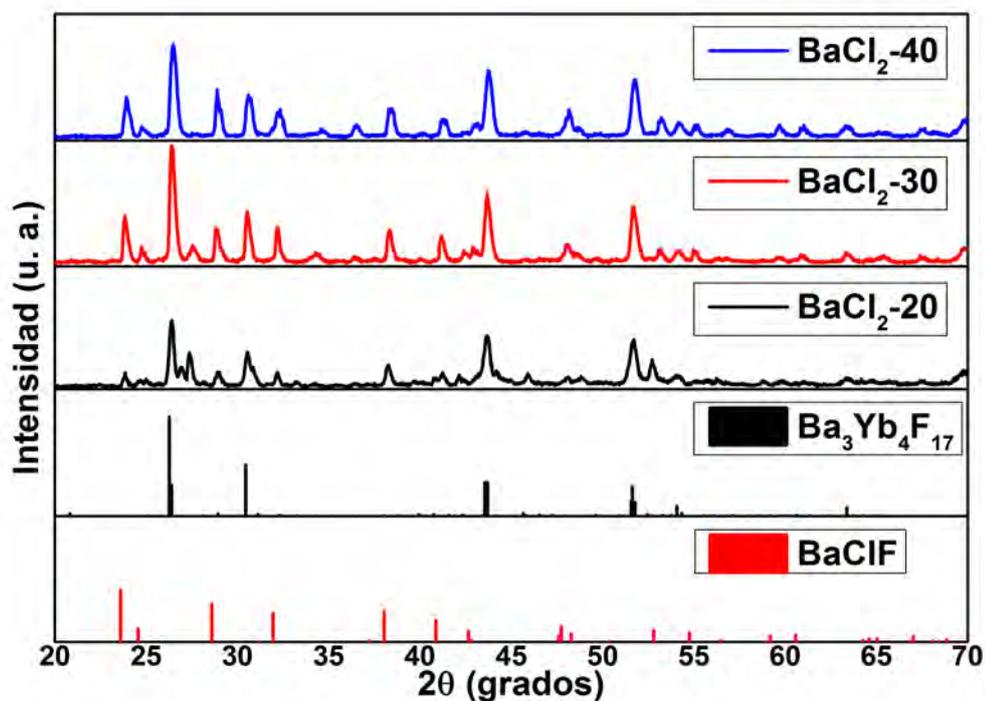


Figura 3.3: Patrón de difracción de rayos X de las muestras dopadas con Yb^{3+} / Er^{3+} variando el % de BaCl_2 .

Al analizar la figura 3.3, se observa que en las muestras $\text{BaCl}_2\text{-20}$ y $\text{BaCl}_2\text{-30}$, los picos de la fase BaClF se hacen más definidos, comparados con la muestra $\text{BaCl}_2\text{-10}$, esto es de esperarse debido a que se aumentó el % del compuesto BaCl_2 en la composición de la muestra. Por otra parte, la fase $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$ tiene un patrón muy similar a $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$, los picos de difracción sólo tienen una ligera variación en los valores de los ángulo, además tienen el mismo sistema cristalino y grupo espacial (. Se debe recordar, que las series de muestras de BaCl_2 no contienen YF_3 (ver la sección 2.2) por lo que no es posible que esté presente la fase $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ en dichas muestras. En la figura 3.4, se ilustra los patrones de la fase $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ y $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$,

en la cual se observa la similitud entre dichos patrones de difracción.

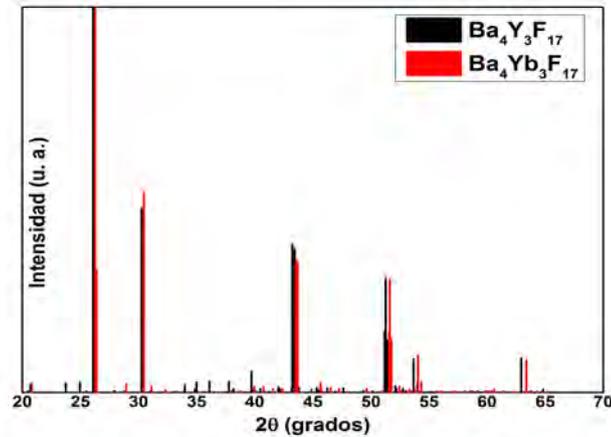


Figura 3.4: Patrón de difracción de rayos X de las fases $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ y $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$.

3.2.2. Patrones de difracción de las muestras dopadas con Yb^{3+} , Tm^{3+}

En la figura 3.5 se ilustran los patrones de difracción de la serie de muestras dopadas con Yb^{3+} , Tm^{3+} , las cuales se les varió el porcentaje en peso de TeO_2 en la composición, cabe recordar que dichas muestras se prepararon para maximizar la señal de emisión del Tm^{3+} en la banda del UV, en 363 nm. Al analizar los patrones con el software, se identificaron las fases cristalinas de $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$ y BaF_2 . Cabe recordar, que dichas muestras no contienen el compuesto de YF_3 , por lo que no es posible que se observe la fase $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$. La fase $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$ presenta un sistema hexagonal y un grupo P 63 m c(186) y BaF_2 corresponde a un sistema cúbico, grupo espacial F m $\bar{3}$ m (225) de acuerdo a los números de archivos PDF 96-153-4932 y 96-720-3815, respectivamente.

Un aspecto importante en los difractogramas, se observa en el patrón de la muestra Te-5.95 que los picos correspondientes a la fase cristalina de BaF_2 son más intensos a comparación a las demás muestras y los picos de difracción de $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$,

son de menor intensidad conforme se agrega un mayor contenido de TeO_2 . Lo anterior se puede deber al alto contenido del compuesto de BaF_2 en la composición de la muestra. Es importante mencionar, que conforme se reducía el porcentaje de TeO_2 , se le agregaba al BaF_2 . El resultado de obtener la fase de BaF_2 significa que cierta cantidad del compuesto de BaF_2 no se rompe para formar nuevos enlaces en la composición por lo que algunos iones de Ba^{2+} no participan para formar la fase de $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$ que es la fase predominante en todas las muestras; es decir se forman aglomerados de BaF_2 en la red cristalina.

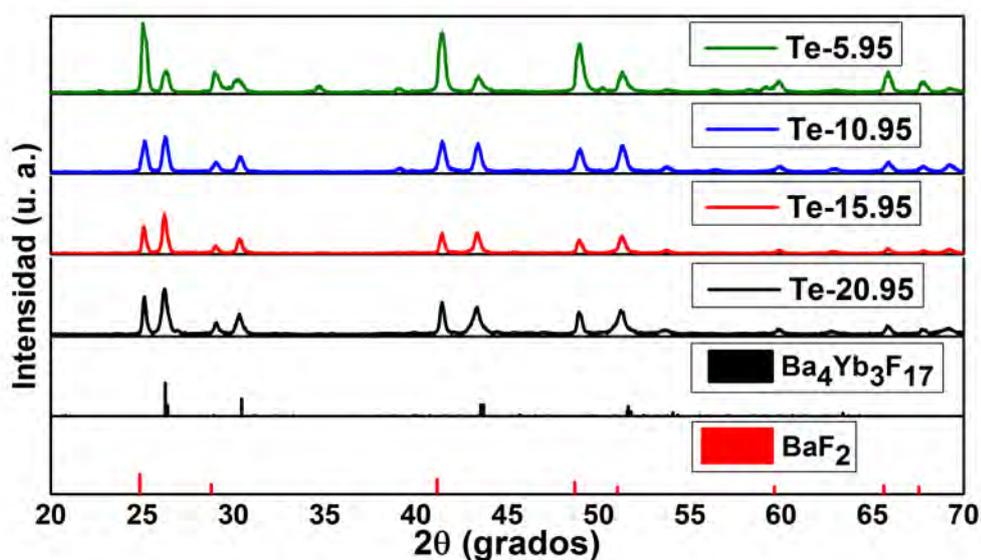


Figura 3.5: Patrón de difracción de rayos X de las muestras dopadas con $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ variando el % de TeO_2 .

En las figuras 3.6 y 3.7 se ilustran los difractogramas de las muestras que se

prepararon para mejorar la emisión del Tm^{3+} en la banda del infrarrojo en 807 nm. Los patrones de difracción de la figura 3.6 corresponden a las muestras que se les varió el porcentaje en peso del compuesto Yb_2O_3 . Al realizar el análisis con el software, se obtuvo las fases cristalinas de: $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$, BaF_2 , NaF y Yb_2O_3 . La fase $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ presenta un sistema cristalino trigonal, grupo espacial R-3(148); la fase NaF un sistema cúbico con grupo espacial F m -3 m (225) y la fase Yb_2O_3 presenta un sistema cúbico, con grupo espacial I 21 3 (199) de acuerdo a los números de archivo PDF 96-153-4928, 96-101-1142 y 96-101-0333, respectivamente; para la fase BaF_2 se mencionó al inicio de esta sección.

Como se puede observar en la figura 3.6, en la muestra Yb-20, no exhibe la fase de Yb_2O_3 , en cambio cuando se aumenta el % en peso a 30 y 40, empiezan a formarse los picos de difracción. Esto es de esperarse debido al alto contenido del compuesto de Yb_2O_3 y este resultado puede implicar que ciertos iones de Yb^{3+} no sustituyen en la red cristalina a iones de Y^{3+} o Ba^{2+} ; es decir, que se generan aglomerados de Yb_2O_3 , por lo que este hecho puede disminuir la señal de emisión dado que cierta cantidad de iones de Yb^{3+} no van a favorecer la transferencia de energía a los iones de Tm^{3+} sino que podría ser transferencia de energía entre iones de Yb^{3+} .

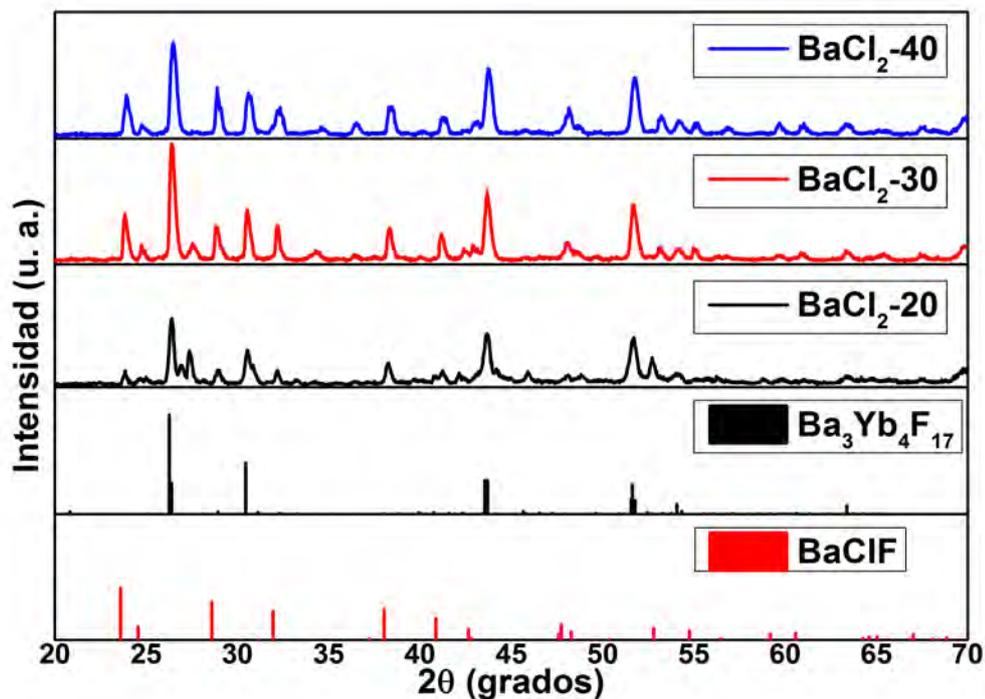


Figura 3.6: Patrón de difracción de rayos X de las muestras dopadas con $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ variando el % de Yb_2O_3 .

Analizando la figura 3.7, se puede observar que las fases que están presentes en las muestras que se varió el % de LiF son: $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$, BaF_2 , NaF y LiF. Las primeras tres, ya se describieron en los párrafos anteriores, y la fase LiF le corresponde un sistema cristalino cúbico con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225), de acuerdo al número de archivo PDF 96-900-8668. Se puede apreciar a partir de los difractogramas que la fase de LiF no aparece en la muestra Yb-20/Li-0 dado que no aparecen los picos de difracción aproximadamente en 45 y 66 grados; lo anterior es de esperarse dado que dicha muestra no contiene el compuesto LiF en la composición.

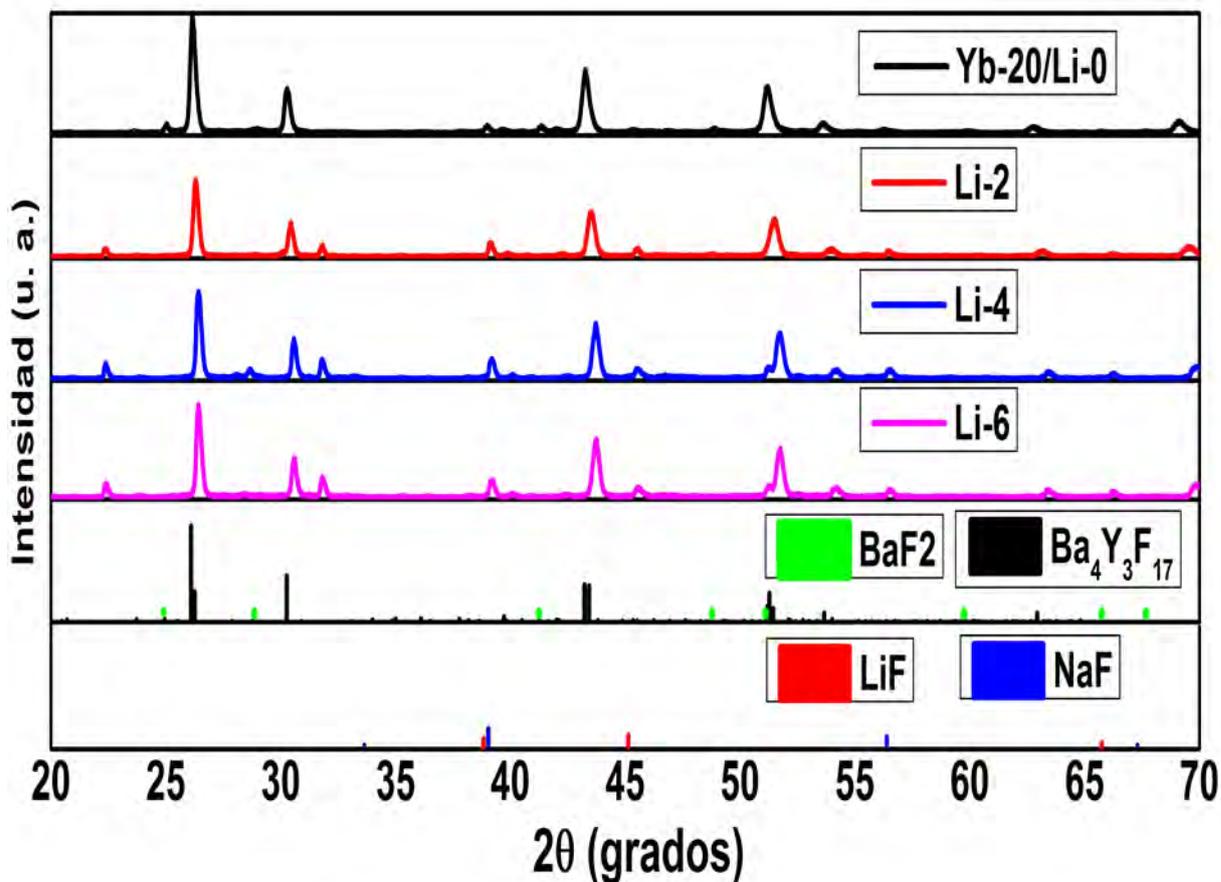


Figura 3.7: Patrón de difracción de rayos X de las muestras dopadas con $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ variando el % de LiF.

Por otro lado, los picos de la fase $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ presentan un corrimiento hacia ángulos mayores conforme se aumenta el % del compuesto LiF en la composición, como se puede observar en la figura 3.8. El fenómeno anterior se ha reportado en algunos trabajos, en los cuales preparan materiales dopados con iones de tierras raras y realizan un codopaje de iones de Li^+ [109–112]. La explicación se basa en que los iones de Li^+ ocupa sitios de sustitución por iones de Na^+ en la red cristalina, lo que provoca que la red cristalina disminuya de tamaño, pero hay una cantidad límite de iones Li^+ dado que después de esta cantidad, los iones de Li^+ se colocan preferentemente en sitios intersticiales en la red cristalina y esto se ve reflejado en

que los picos de difracción dejan de desplazarse a ángulos mayores y comienzan ahora a desplazarse a ángulos menores, lo anterior provoca que la red cristalina se expanda [109–112]. Por lo tanto, observando la figura 3.8, se puede inferir que los iones de Li^+ en la serie de muestras que se prepararon, sustituyen preferentemente a los iones de Na^+ .

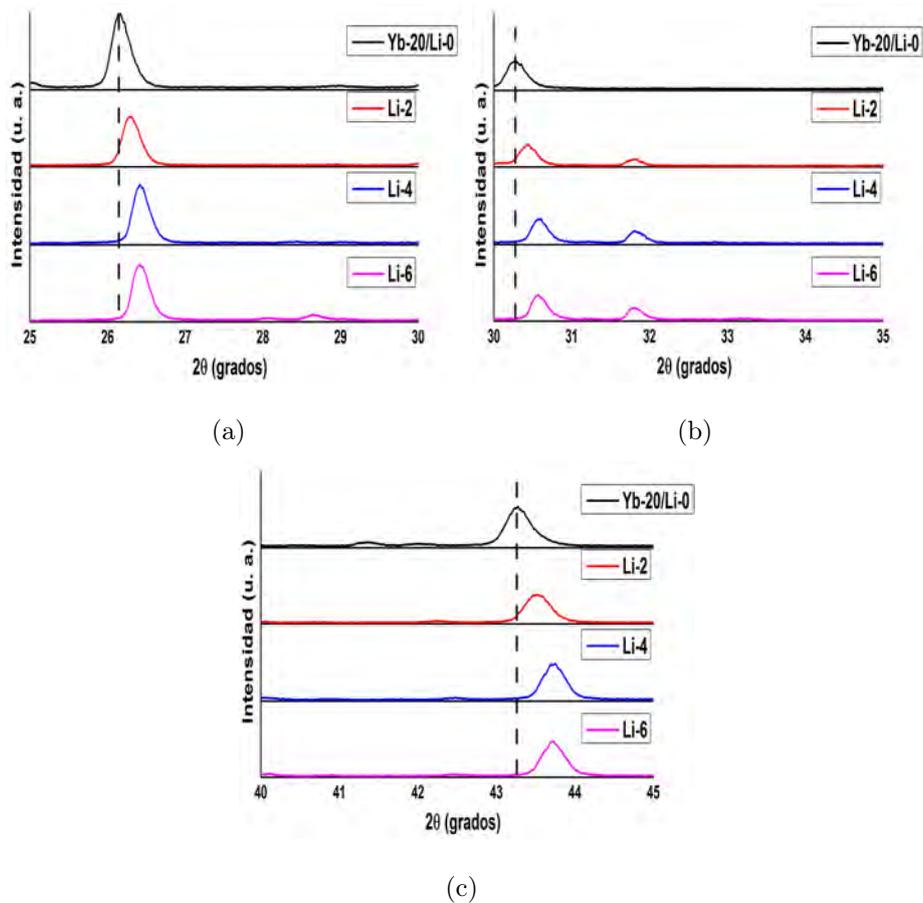


Figura 3.8: Picos de difracción desplazados a ángulos mayores conforme se aumenta el % de LiF en las muestras de $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$

3.3. Espectros de emisión

Todos los materiales, al ser excitados con cierta longitud de onda exhiben emisión de radiación electromagnética. En el caso de los materiales dopados con iones

de Er^{3+} , Tm^{3+} o Ho^{3+} , es posible excitarlos con una fuente de diodo láser de 980 nm para que presenten emisión por conversión hacia arriba. El tipo de gráfico que la intensidad de la señal de emisión, así como las longitudes de onda donde emite el material se le conoce como espectro de emisión, cada espectro de emisión es muy particular para cada material.

Los espectros de emisión se obtuvieron mediante el siguiente arreglo experimental:

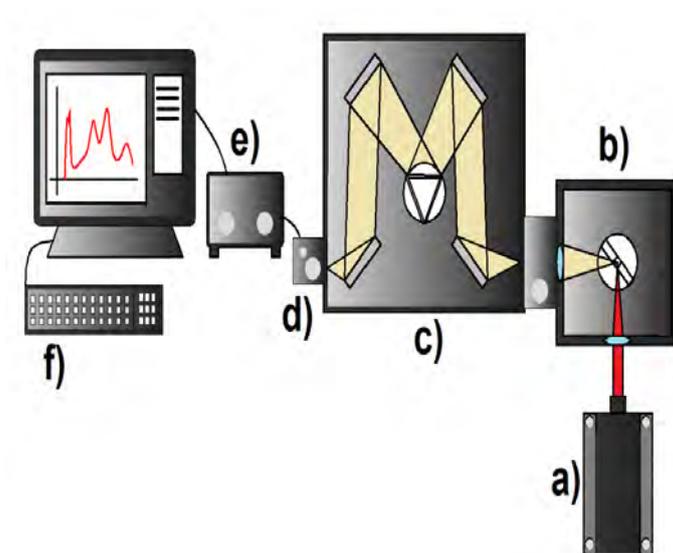


Figura 3.9: Arreglo experimental para medir el espectro de emisión. En a) diodo láser de 975 nm de longitud de onda, b) sección para colocar la muestra a medir, c) arreglo interno del monocromador SP-2300i, d) tubo fotomultiplicador, e) sistema para la adquisición de datos y f) software para visualizar los espectros de emisión.

Para obtener los espectros de emisión, se realizó de la siguiente forma. Cada capilar de las muestras que se fabricaron, se coloca en el portamuestras, después el haz de 975 nm, incide sobre la muestra obteniendo la señal de emisión. La emisión de la muestra llega al monocromador SP-2300i de la marca *Acton Instruments*. Una vez

que la radiación llega al monocromador, la radiación se refleja a través de un par de espejos para que incida sobre la rejilla movable, la función de la rejilla es descomponer la radiación en sus múltiples longitudes de onda, después la radiación se refleja por otro par de espejos para salir del monocromador. Una vez que la radiación sale del monocromador, se recolecta en el tubo fotomultiplicador para generar una señal eléctrica. Dicha señal, se recibe en el sistema de adquisición de datos Spectra Hub 210187 para generar el espectro de emisión mediante el software *Spectra Sense*.

3.3.1. Muestras dopadas con Yb^{3+} , Er^{3+}

Como se ha mencionado anteriormente, los materiales dopados con Yb^{3+} , Er^{3+} , presentan emisión en la región verde y roja. Esto se puede observar a partir de los espectros de emisión de las figuras 3.10 y 3.11. Los espectros de emisión se midieron a tres diferentes potencias: 60, 300 y 1100 mW; con el fin de analizar las razones de emisión de cada banda. Además, la intensidad de emisión se comparó con el fósforo comercial $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+}, 3\text{Er}^{3+}$ de la marca SIGMA-ALDRICH, el cual se ha reportado que es de los materiales más eficientes por el mecanismo de conversión hacia arriba para generar emisión en la región verde [28], lo anterior con el objetivo de conocer si las muestras que se prepararon superan en intensidad de emisión con la referencia comercial.

En la figura 3.10 se ilustran los espectros de emisión del grupo de muestras variando el % del compuesto MnCl_2 . Las muestras presentan dos bandas de emisión, en la región verde y roja, siendo esta primera de mayor intensidad; además, se observa que la tasa de razón de la banda roja se hace mayor en comparación a la banda verde, conforme se aumenta la potencia del diodo láser. Por otra parte, la muestra con etiqueta Mn-5 presenta la mayor cantidad de señal, superando a potencias bajas (menor a 300 mW) a la referencia comercial ($\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+}, 3\text{Er}^{3+}$); en la figura (c) se visualiza que la emisión de la referencia, supera a la muestra Mn-5. Final-

mente, dado que se buscaba maximizar la emisión de la banda roja, se optó por la siguiente metodología, cambiar de composición en la muestra, por lo que se utilizó la matriz de BaCl_2 , que se describe a continuación.

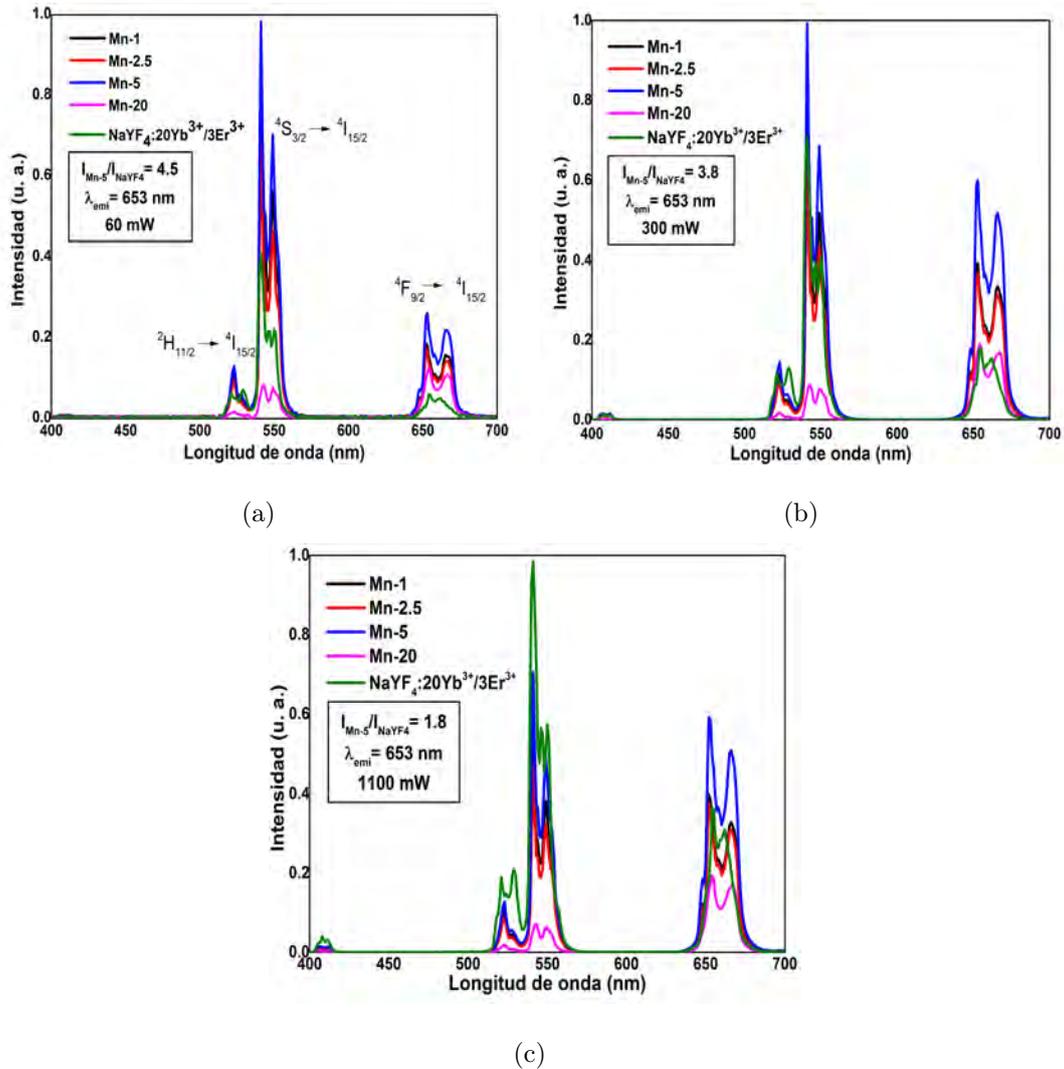


Figura 3.10: Espectros de emisión de las muestras Yb^{3+} , Er^{3+} variando el % de MnCl_2 a diferentes potencias: 60, 300 y 1100 mW, respectivamente

Los espectros de emisión de la serie de muestras con BaCl_2 se ilustran en la figura 3.11. A diferencia de los espectros de la serie de muestras de MnCl_2 , se observa en este caso, que la emisión más intensa se localiza en la región roja y la tasa de emisión de dicha banda es mayor en comparación a la banda verde conforme se

eleva la potencia del diodo láser; es decir, se presenta el fenómeno contrario que la serie de MnCl_2 . La muestra BaCl_2 -20, es la que exhibe la mayor cantidad de emisión, superando a potencias bajas al fósforo comercial, aún a potencias de 1100 mW, la intensidad de emisión de la banda roja, es comparable con la emisión de la banda verde de la referencia.

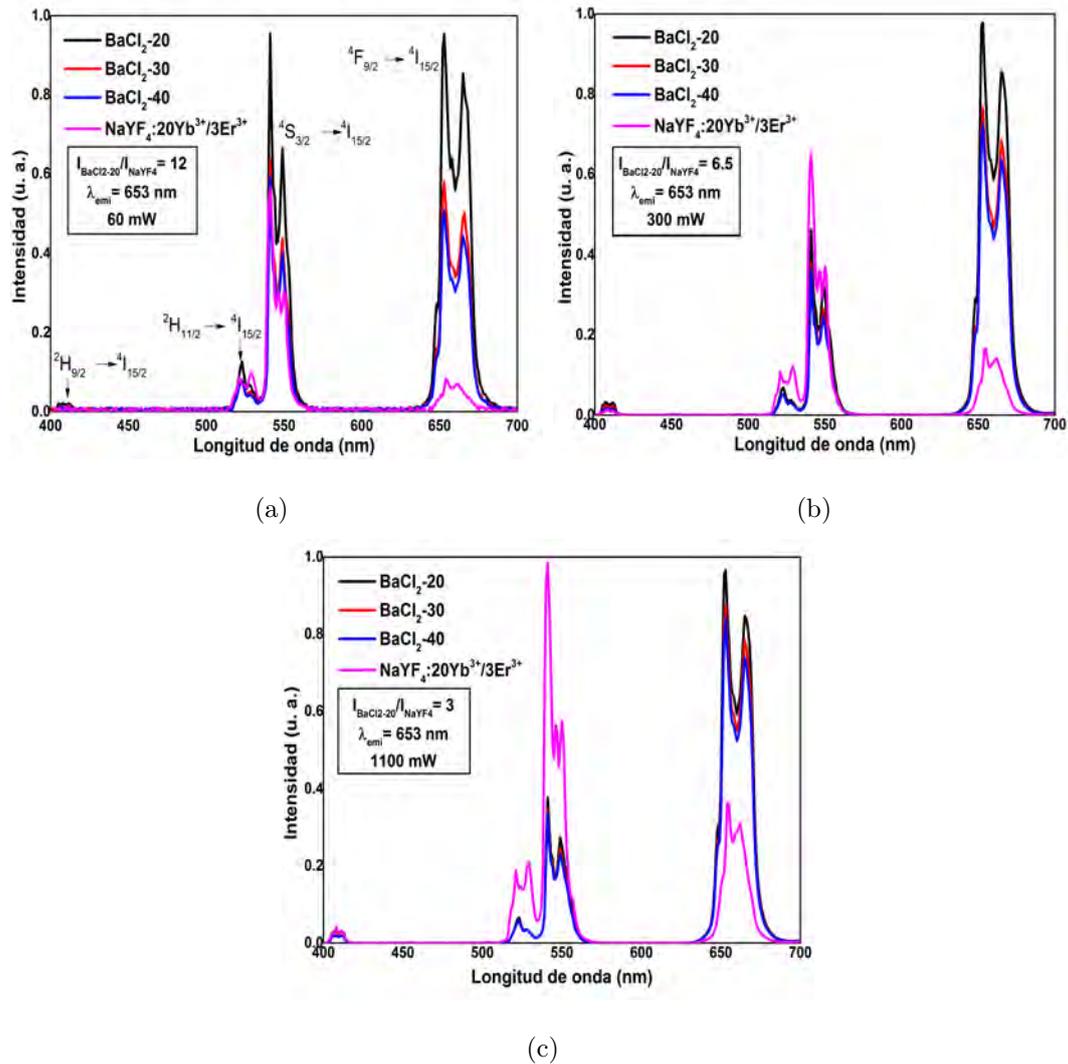


Figura 3.11: Espectros de emisión de las muestras Yb^{3+} , Er^{3+} variando el % de BaCl_2 a diferentes potencias: 60, 300 y 1100 mW, respectivamente

Como se puede observar, en las figuras 3.10 y ??, se presentan dos bandas de emisión muy intensas, siendo los máximos de cada banda localizados en 523 y 542

nm para las bandas en la región verde mientras que para la banda roja se localizan en 653 y 665 nm. Dichas emisiones provienen de los niveles de energía de los iones de Er^{3+} , la figura ?? ilustra las transiciones de energía de donde se originan dichas emisiones; las líneas punteadas que parten del nivel de energía de $^2\text{F}_{5/2}$ del Yb^{3+} hacia niveles de los iones de Er^{3+} representan transferencias de energía entre dichos iones, las líneas punteadas entre los mismos niveles de Er^{3+} simbolizan decaimientos no radiativos, es decir los iones decaen a un nivel inferior de energía sin emisión de fotones, dando lugar a emisión de fonones, que son modos vibraciones de la red cristalina, esto sucede cuando hay niveles de energía muy próximos entre sí. De la misma figura, se visualiza que para obtener un fotón en la emisión verde o roja, se requieren dos fotones de bombeo o dos procesos de transferencia de energía y para la emisión en 410 nm, se necesitan tres, por lo que la probabilidad es baja de observar emisión intensa en dicha longitud de onda.

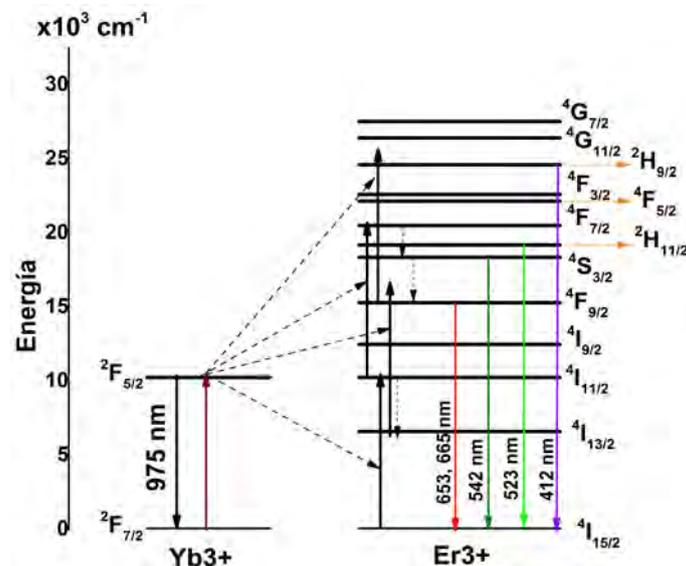


Figura 3.12: Diagrama de energías del sistema $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$.

En la figura 3.13, se puede mostrar la emisión de las muestra $\text{BaCl}_2\text{-20}$, en la izquierda, a una potencia de 60 mW y en la derecha a una potencia de 300 mW, se observa que a mayor potencia del diodo láser, la emisión tiende hacia el amarillo,

que al verde, esto está en totalmente de acuerdo con los espectros de emisión que se obtuvieron (ver figura 3.11).



Figura 3.13: En la figura de la izquierda, se observa la emisión de la muestra BaCl_2 a una potencia de 150 mW y en la derecha a 300 mW.

3.3.2. Muestras dopadas con Yb^{3+} , Tm^{3+}

En este apartado, se analiza las muestras dopadas con Yb^{3+} , Tm^{3+} , en la primera parte para la serie de TeO_2 , dicha serie es para obtener la mayor cantidad de emisión en la región ultravioleta y azul. La segunda parte, se consideran las series de Yb_2O_3 y LiF para maximizar la emisión en la región de infrarrojo cercano (800 nm). Para la primera serie de muestras, se midió los espectros de emisión a una potencia de 60, 300 y 1100 mW; para la segunda serie únicamente a 60 mW y para la tercera serie a 60, 150 y 300 mW. Todas las mediciones se compararon con el fósforo comercial $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+}, 3\text{Tm}^{3+}$ de la marca SIGMA-ALDRICH dado que es de los materiales más eficientes en la región azul e infrarroja.

En la figura 3.14 se ilustran los espectros de emisión de la serie TeO_2 , como se puede observar hay dos emisiones intensas en la región ultravioleta y azul. Además,

la tasa de emisión de la banda ultravioleta es mayor que la azul, conforme se eleva la potencia pero llega a un límite en el cual, dichas tasas son aproximadamente iguales, esto se visualiza en las gráficas del (b) e (c). La muestra etiquetada como $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ (nm) corresponde a nanopartículas de 300 nm de tamaño, con el fin de comparar la emisión, como se verá más adelante en la sección de microscopía electrónica de barrido, la distribución de tamaños de partículas de las muestras preparadas, van desde valores menores a 1 μm hasta de varios μm .

La muestra que presenta una mayor emisión en la región ultravioleta corresponde a la muestra Te-15.95 y en la región azul a Te-20.95 y Te-15.95; además para el caso de la gráfica en (c), se visualiza que la emisión de las muestras en la región azul es similar a la del fósforo comercial y es para la región del ultravioleta, cabe señalar que en este caso se midió a una potencia de 1100 mW.

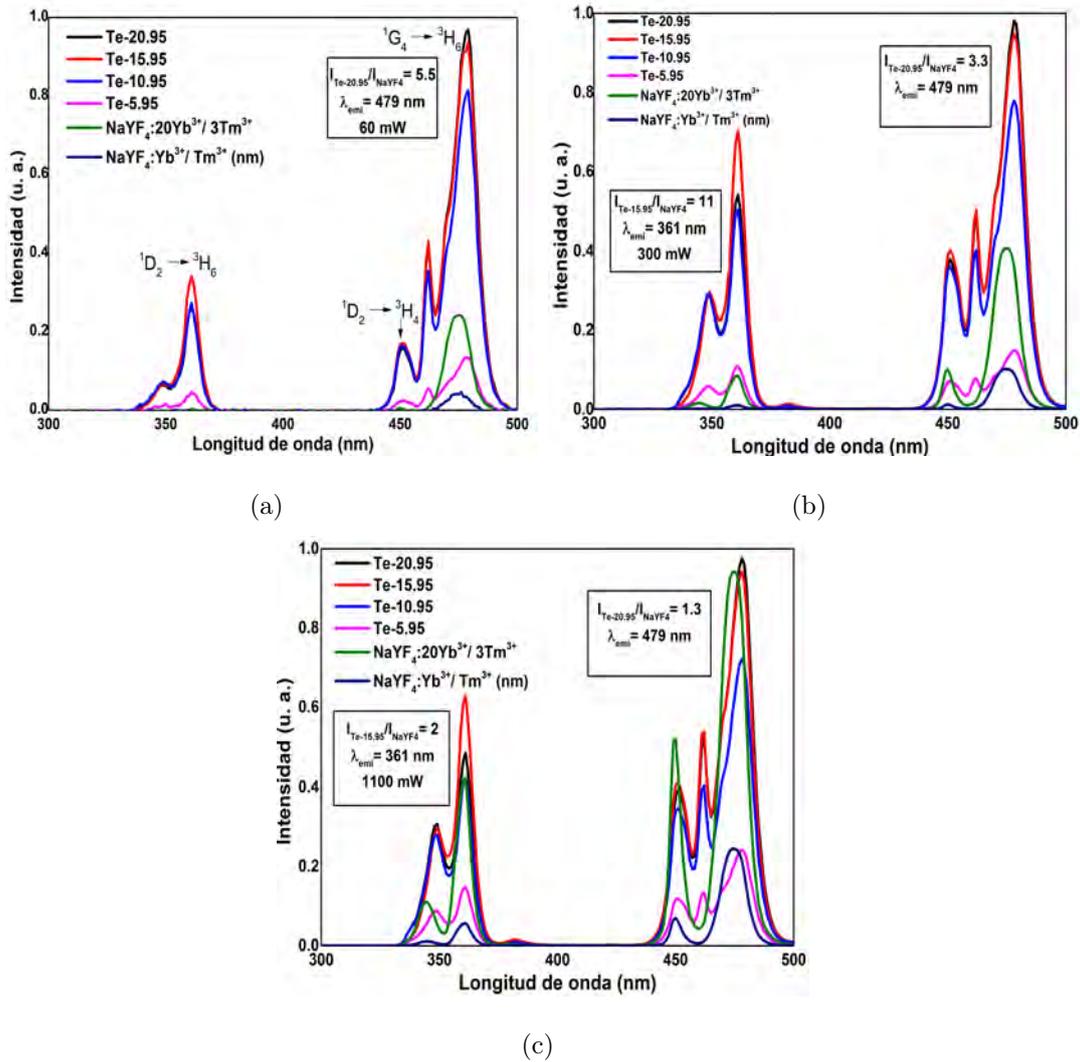


Figura 3.14: Espectros de emisión de las muestras Yb^{3+} , Tm^{3+} variando el % de TeO_2 a diferentes potencias: 60, 300 y 1100 mW, respectivamente

En la figura 3.15, se puede mostrar la emisión de la muestra Te-15.95, en la izquierda, a una potencia de 150 mW y en la derecha a una potencia de 300 mW, se observa que a mayor potencia del diodo láser, la emisión permanece con la misma tonalidad, azul, esto está en totalmente de acuerdo con los espectros de emisión que se obtuvieron (ver figura 3.14).

Para el caso de las series de muestras Yb_2O_3 y LiF , sus espectros correspondientes se ilustran en las figuras 3.16 y 3.17, en estas series de muestras, el interés fue

de obtener la mayor cantidad de emisión en la región infrarroja en 800 nm. En la primera figura, se observa que la muestra Yb-20 es la que presenta la mayor cantidad de emisión, por lo que se dejó en 20 % de Yb para la composición de la muestra óptima. Después de esto, se le agregó a la composición el compuesto de LiF, con 2, 4 y 6 %, los espectros de las mismas se ilustran en la figura 3.17. De dicha figura, se visualiza el porcentaje óptimo corresponde a 4 % de LiF. Por lo tanto, la muestra Li-4 es la óptima para la emisión de infrarrojo. Cabe señalar, que se midió a potencias bajas: 60, 150 y 300 mW debido a que mayores potencias la emisión del fósforo comercial fue mayor que de las muestras preparadas, como se observa en la gráfica del (c), que a una potencia de 300 mW, la emisión en 800 nm del fósforo es mayor que la de Li-4.



(a)

(b)

Figura 3.15: Emisión de la muestra Te-15.95, en la izquierda a una potencia de 150 mW y en la derecha a 300 mW.

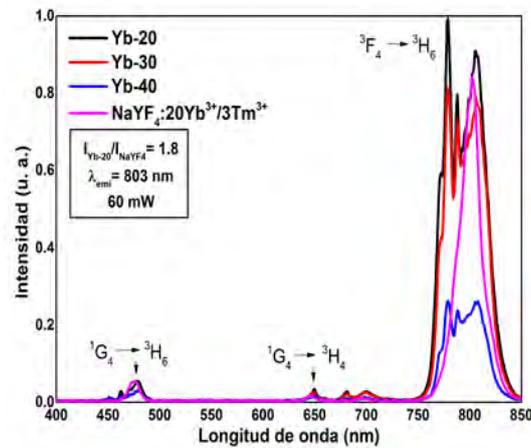


Figura 3.16: Espectros de emisión de la serie de muestras con $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ variando el % de Yb_2O_3 a una potencia de 60 mW.

Otro aspecto importante de estas series de muestras, es que exhiben una banda de emisión en 779 nm, el cual no presenta la referencia comercial. Dicha banda, es atípica y no se observa en todas las matrices dopadas con $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. Por lo tanto, se tiene una mayor cantidad de emisión en el infrarrojo si se considera la intensidad integrada de las bandas en 779 nm y en 807 nm.

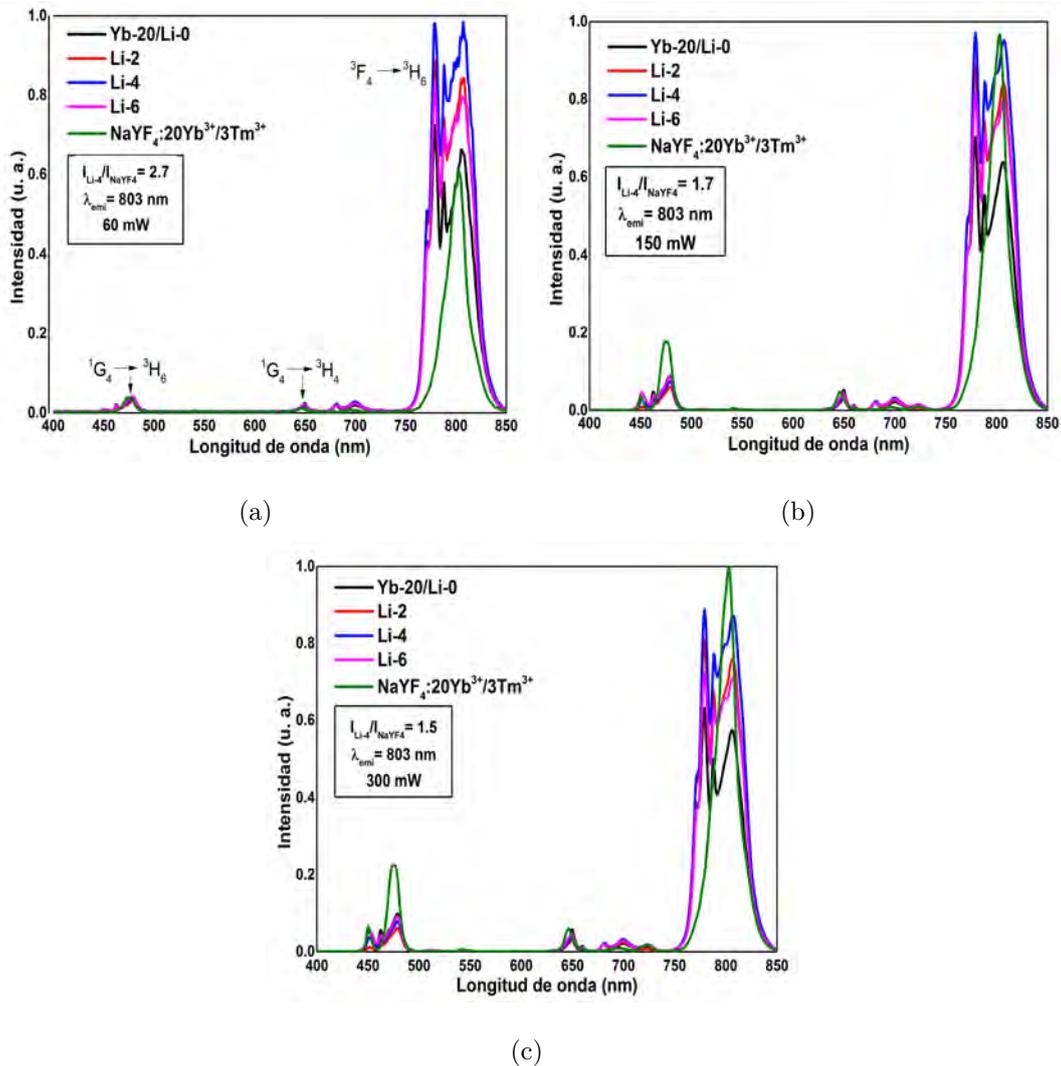


Figura 3.17: Espectros de emisión de las muestras Yb^{3+} , Tm^{3+} variando el % de LiF a diferentes potencias: 60, 150 y 300 mW, respectivamente

Las emisiones que exhiben las muestras de las figuras 3.14, 3.16 y 3.17 provienen de los niveles de energía de los iones de Tm^{3+} , como se observa en la figura 3.18. De acuerdo con la figura 3.18, para obtener un fotón en la región azul se requieren tres fotones de bombeo o tres procesos de transferencia de energía entre los iones de Tm^{3+} e Yb^{3+} , y para la región ultravioleta se necesitan 4, este hecho es el que representa la dificultad de hacer materiales eficientes en estas regiones, por el número elevado de fotones que se requieren. Por otro lado, la emisión en infrarrojo de la serie

De forma general, la evolución temporal de la población del estado excitado, se puede modelar por, [?]:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_T N(t) \quad (3.1)$$

en el cual, A_T es la razón del decaimiento total, que se puede expresar como:

$$A_T = A + A_{nr} \quad (3.2)$$

es decir, el parámetro A_T es la suma de la razón del decaimiento radiativo y no radiativo. Al resolver la ecuación 3.4, se obtiene:

$$N(t) = N_0 e^{-A_T t} \quad (3.3)$$

en el cual N_0 es la densidad de población de iones en el tiempo $t = 0$, es decir justo después de que el pulso de excitación ha sido absorbido. Por otra parte, la ecuación se puede expresar en función de la intensidad de emisión, de la forma, [?]:

$$I_{em}(t) = I_0 e^{-A_T t} \quad (3.4)$$

de la ecuación 3.4, se observa que la gráfica de la emisión emitida exhibe un comportamiento exponencial, donde el parámetro $\tau = 1/A_T$, se le conoce como tiempo de vida ², que representa el tiempo en el cual la intensidad emitida decae a un valor de I_0/e . Este valor τ , da la razón de decaimiento total, por lo que se puede escribir como, [?]:

²En la literatura se le conoce también como tiempo de decaimiento

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + A_{nr} \quad (3.5)$$

en el cual $\tau_0 = 1/A$, se le conoce como el tiempo de vida radiativo, que corresponde al tiempo de decaimiento luminiscente medido cuando solo existe el proceso radiativo, es decir cuando está en régimen en el que se cumple que $A_{nr} = 0$.

El valor de $\tau_0 = 1/A$ es el que se midió para cada una de las muestras preparadas. Se utilizó un diodo láser pulsado con una longitud de onda de 975 nm, a potencias bajas, que fue menor a 60 mW, esto último se empleó para que la probabilidad de generar procesos no radiativos fuera aproximadamente igual a cero y por consiguiente que se cumpla $A_{nr} = 0$. Por lo tanto, la gráfica del decaimiento del tiempo de vida será una sola exponencial, [?].

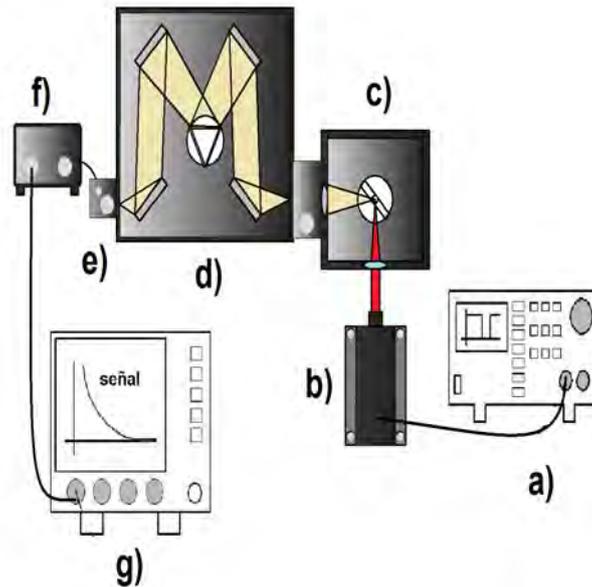


Figura 3.19: Arreglo experimental para medir los tiempos de vida. En a) Generador de funciones, b) diodo láser de 975 nm de longitud de onda, c) sección para colocar la muestra a medir, d) arreglo interno del monocromador SP-2300i, e) tubo fotomultiplicador, f) sistema para la adquisición de datos y g) osciloscopio.

Para medir los tiempos de vida, se realizó el arreglo experimental ilustrado en la figura 3.19, como se puede observar el diodo láser pulsado incide sobre la muestra y la emisión que se genera es captada por un monocromador Spectra Pro 300 de la marca ACTON RESEARCH CORPORATION, el cual permite obtener solo la transición de emisión que será analizada; posteriormente la señal de emisión se amplifica mediante un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R955. La señal de salida es enviada a un cable coaxial BNC, para que se pueda visualizar en el osciloscopio Teledyne Lecroy HDO4054. Los datos que se obtienen de la señal que se registra en el osciloscopio, se procesa para realizar un ajuste a una decaimiento exponencial y de esta forma obtener el parámetro τ_0 , ver el ejemplo de la señal obtenida del osciloscopio y la curva del ajuste de la señal en la figura 3.20.

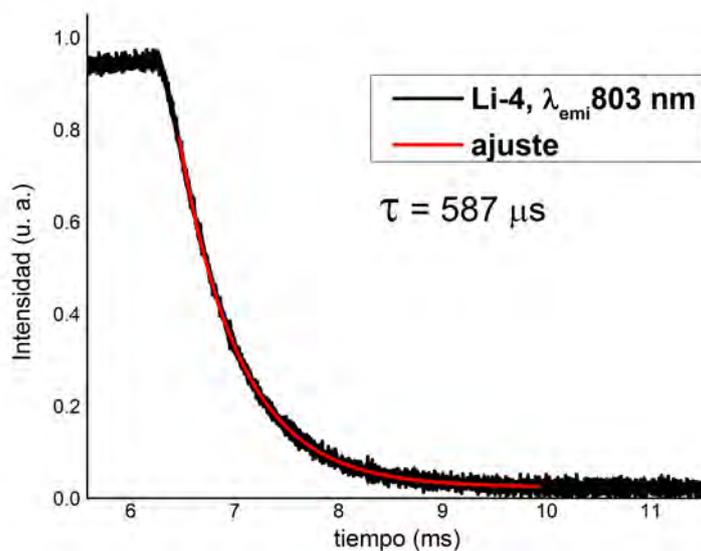


Figura 3.20: Señal del decaimiento de la muestra Li-4 de la transición ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$.

Para la serie de muestras dopadas con Yb^{3+} , Er^{3+} , se obtuvieron los tiempos de vida de las siguientes transiciones:

- banda de emisión centrada en 542 nm: transición entre los niveles ${}^4S_{3/2}$ y ${}^4I_{15/2}$
- banda de emisión centrada en 653 nm: transición entre los niveles ${}^4F_{9/2}$ y ${}^4I_{15/2}$.

Para la serie de muestras dopadas con Yb^{3+} , Tm^{3+} que exhiben emisión intensa en la región UV y azul, se obtuvieron los tiempos de vida de las siguientes transiciones:

- banda de emisión centrada en 361 nm: transición entre los niveles 1D_2 y 3H_6
- banda de emisión centrada en 479 nm: transición entre los niveles 1G_4 y 3H_6 .

Finalmente, para la serie de muestras dopadas con Yb^{3+} , Tm^{3+} que exhiben emisión intensa en la región de infrarrojo cercano, se obtuvieron los tiempos de vida de las siguientes transiciones:

- banda de emisión en 779 nm: transición entre los niveles 3F_4 y 3H_6

- banda de emisión en 803 nm: transición entre los niveles 3F_4 y 3H_6 .

Como se puede observar, se parte que las dos emisiones intensas en 779 y 803 nm se originan de la misma transición de energía. Esto se confirmará con los resultados que se mostraran a continuación, dado que los valores de los tiempos de vida son prácticamente iguales, lo que reafirma que se originen las dos emisiones de la transición 3F_4 y 3H_6 .

Los resultados de los tiempos de vida, se ilustran en la tabla 3.1:

Tabla 3.1: Valores de los tiempos de vida para cada transición de energía de las muestras preparadas.

| Muestras dopadas con Yb ³⁺ , Er ³⁺ | Valores de los tiempos de vida(μs) | |
|---|--|--|
| | 542 nm, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ | 653 nm, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ |
| Mn-1 | 876 | 1089 |
| Mn-2.5 | 844 | 911 |
| Mn-5 | 875 | 986 |
| Mn-20 | 525 | 676 |
| BaCl ₂ – 20 | 722 | 804 |
| BaCl ₂ – 30 | 568 | 761 |
| BaCl ₂ – 40 | 533 | 707 |
| NaYF ₄ : 20Yb ³⁺ /3Er ³⁺ | 638 | 1252 |
| Muestras dopadas con Yb ³⁺ , Tm ³⁺ | 361 nm, $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ | 479 nm, $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ |
| Te-20.95 | 729 | 387 |
| Te-15.95 | 725 | 392 |
| Te-10.95 | 674 | 347 |
| Te-5.95 | 669 | 348 |
| NaYF ₄ : 20Yb ³⁺ /3Tm ³⁺ | 1057 | 597 |
| NaYF ₄ : Yb ³⁺ /Tm ³⁺ (nm) | 805 | 337 |
| Muestras dopadas con Yb ³⁺ , Tm ³⁺ | 779 nm, $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ | 803 nm, $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ |
| Yb-20/Li-0 | 510 | 512 |
| Li-2 | 509 | 518 |
| Li-4 | 579 | 587 |
| Li-6 | 654 | 658 |
| NaYF ₄ : 20Yb ³⁺ /3Tm ³⁺ | NA | 1799 |
| NaYF ₄ : Yb ³⁺ /Tm ³⁺ (nm) | NA | 1316 |

Al analizar los resultados de la tabla anterior, se puede observar que los tiempos de vida son menores conforme se incrementa la brecha de energía de la cual se obtiene dicha emisión. Por ejemplo, para el caso de las muestras dopadas con Yb^{3+} , Er^{3+} , los tiempos de vida de la transición $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, de la cual se genera la emisión en 542 nm, son menores comparados con los de la transición $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, que proviene la emisión en 653 nm. Otro ejemplo, es el caso de las muestras dopadas con Yb^{3+} , Tm^{3+} , los tiempos de vida de la transición $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (361 nm) son menores a los de la transición $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (479 nm). Lo anterior se cumple porque se ha observado que conforme se aumenta el valor de la energía del estado donde se origina la transición, los iones tienden a permanecer el menor tiempo posible y a menor valor, los iones tienden a permanecer en un tiempo mayor.

Para el caso de las muestras dopadas con Yb^{3+} , Tm^{3+} con emisión en el infrarrojo, los tiempos de vida de las cuales se origina la emisiones en 779 y 803 nm, se obtuvo valores muy próximos entre sí, este hecho puede sustentar que provienen de la misma transición: $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, esto es de suma importancia dado que no todas las matrices se observa la banda de emisión en 779 nm, como se puede observar el espectro de emisión para el caso del fósforo comercial, $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+}/3\text{Tm}^{3+}$.

Por otro lado, se puede observar a partir de la tabla, que los valores de los tiempos de vida se encuentran entre valores de 350 a 1000 μs , esto es importante debido a que para ciertas aplicaciones tales como imagenología en la segunda ventana biológica, es necesario que los tiempos de vida sean en la escala de μs , [?, ?].

3.5. Microscopia electrónica de barrido

Para observar la morfología y la distribución de tamaños de partículas, se empleó un microscopio electrónico de barrido ³ JSM-7800F de la marca JEOL. Las condiciones para llevar a cabo las mediciones fueron a una temperatura de 18 °C,

³SEM, por su acrónimo en inglés: Scanning Electron Microscope

una energía del haz del equipo de 1.0 kV y un aumento de x10000. Con dichas condiciones se obtuvieron las siguientes imágenes de alta resolución. El objetivo de utilizar esta técnica de caracterización es para comparar el tamaño de las muestras con el fósforo comercial $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+}, 3\text{Er}^{3+}$ de la marca SIGMA-ALDRICH, en el cual el fabricante reporta un tamaño de partícula entre 1 a 5 μm mientras que para el fósforo $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+}, 3\text{Tm}^{3+}$ corresponde un tamaño de 5 a 8 μm .

Las figuras 3.21 y 3.22, corresponden a las series de muestras con Yb^{3+} , Er^{3+} que se les agregó MnCl_2 y BaCl_2 en la composición de la muestra, respectivamente.

En la figura 3.21 se ilustra las imágenes de la serie de muestras que se les varió el el % del compuesto MnCl_2 . Como se puede observar, se obtiene una distribución de tamaños que van desde partículas menores a 1 μm hasta partículas de varios μm aunque en su mayoría, son partículas de tamaños menores de 1 μm . Además, no hay una única morfología presente dado que existen nanobarras con espesores desde 0.1 μm y partículas con formas no definidas. Lo anterior se debe al método de síntesis de reacción en estado sólido, así como la molienda que se realiza en cada muestra dado que ese método es complicado controlar la morfología de las partículas y con la molienda no se puede obtener un tamaño regular en las mismas, [113]. Otro aspecto importante que se puede visualizar, es que conforme se incrementa el porcentaje de MnCl_2 en la composición de la muestra, la cantidad de nanobarras aumenta; por lo tanto el MnCl_2 afecta en la morfología de las muestras.

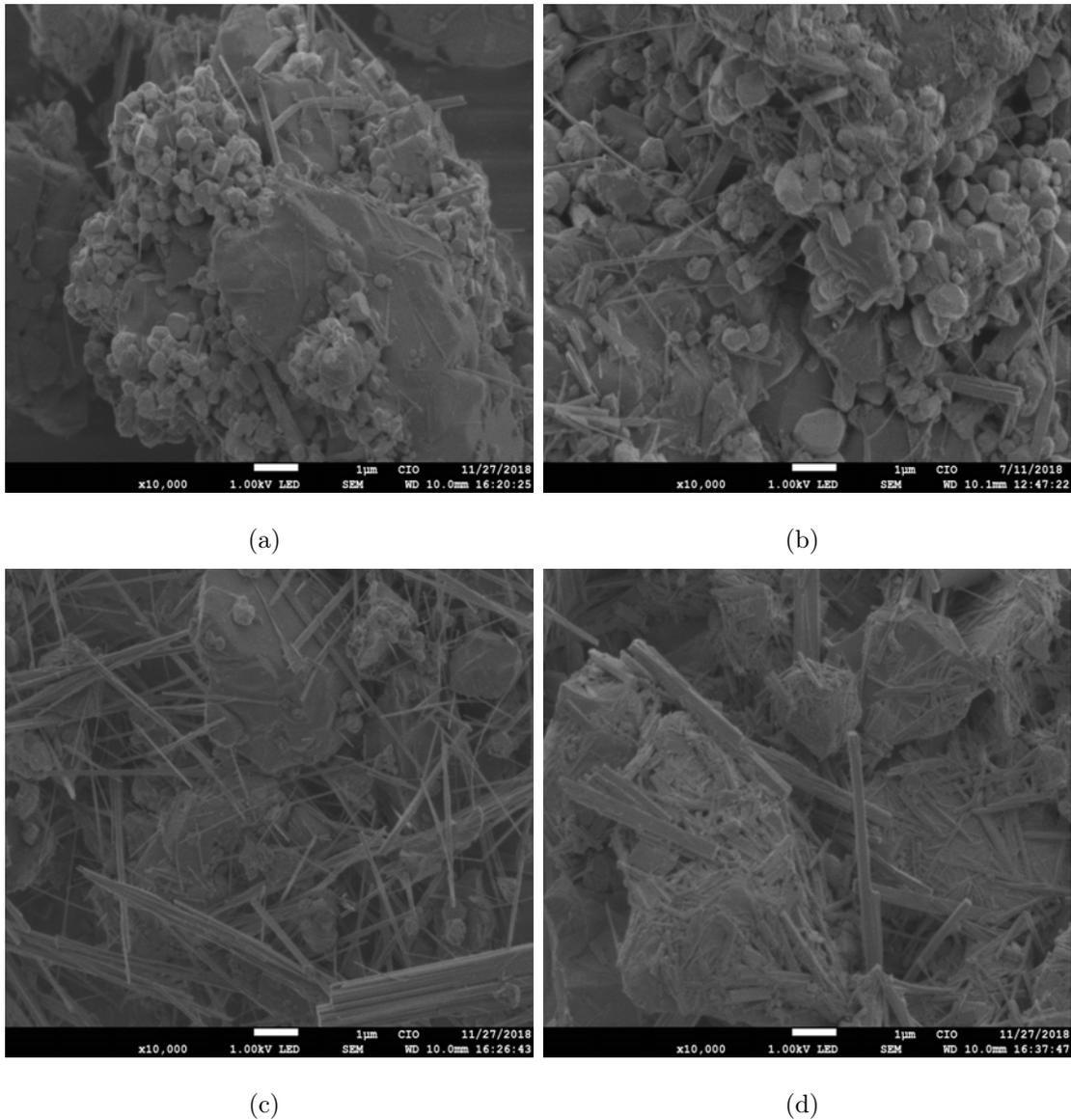
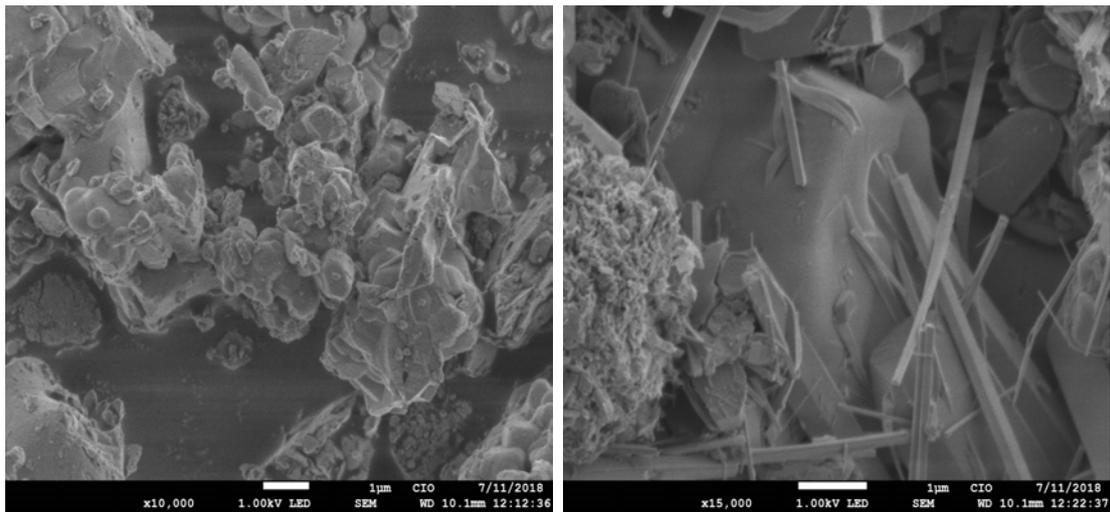


Figura 3.21: En (a), se ilustra la imagen del equipo SEM de la muestra Mn-1, en (b) Mn-2.5, en (c) Mn-5 y en (d) Mn-20.

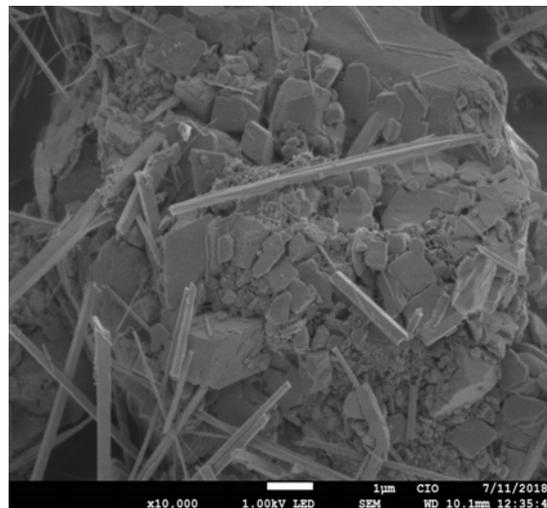
En la figura 3.22, se exhiben las imágenes de la serie de muestras que se les varió el compuesto BaCl_2 . Se puede visualizar que hay una distribución de tamaños, desde partículas menores a $1 \mu\text{m}$ hasta partículas de varios μm . De forma general, no existe una morfología predominante dado que hay formas irregulares; en particular, las imágenes correspondientes a BaCl_2 -30 y BaCl_2 -40 hay partículas con forma de

nanobarras y cuasi cubos, es decir que al elevar el % de BaCl_2 en la composición de la muestras, se tienden a formar dicha morfología, esto se puede deber a la combinación de fases cristalinas que hay en estas muestras (ver sección 3.2.1, dado que en los difractogramas de BaCl_2 -30 y BaCl_2 -40, presentan picos más definidos e intensos de la fase BaClF en comparación de la muestra BaCl_2 -20.



(a)

(b)



(c)

Figura 3.22: En (a), se ilustra la imagen del equipo SEM de la muestra BaCl_2 -20, en (b) BaCl_2 -30 y en (d) BaCl_2 -40.

Las imágenes de la figura 3.23 corresponden a la serie de muestras con Yb^{3+} , Tm^{3+} que se les varió el % del compuesto TeO_2 , para obtener la mayor cantidad de emisión en la región ultravioleta. Se puede visualizar, de forma general que en su mayoría las partículas exhiben tamaños menores a μm pero a su vez, en menor cantidad, hay partículas de tamaño de varios μm . Otro aspecto es que no hay una morfología bien definida en ninguna de la muestra; por lo tanto la variación en % de TeO_2 en la composición de la muestra no favorece algún tipo de morfología en particular.

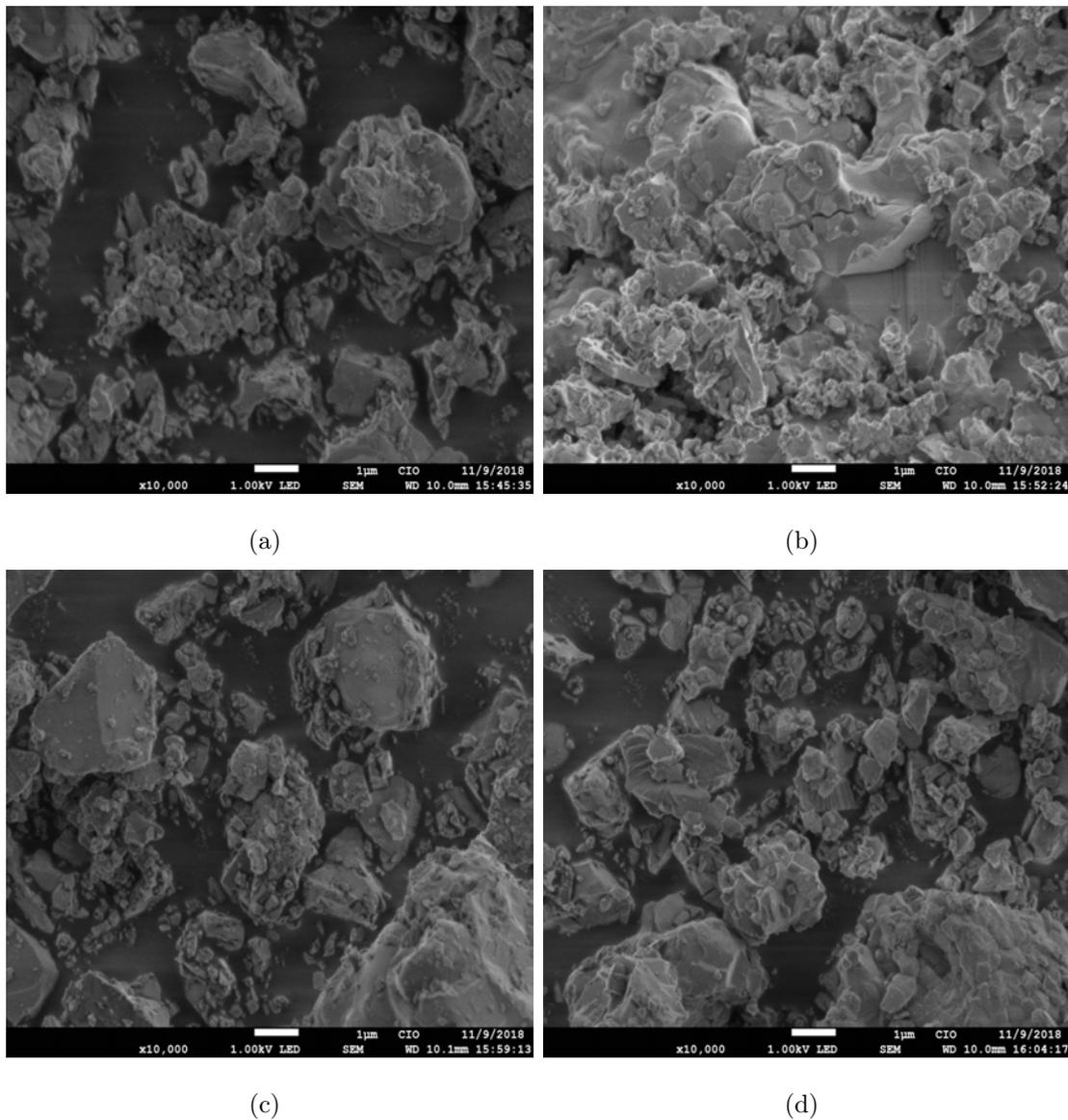
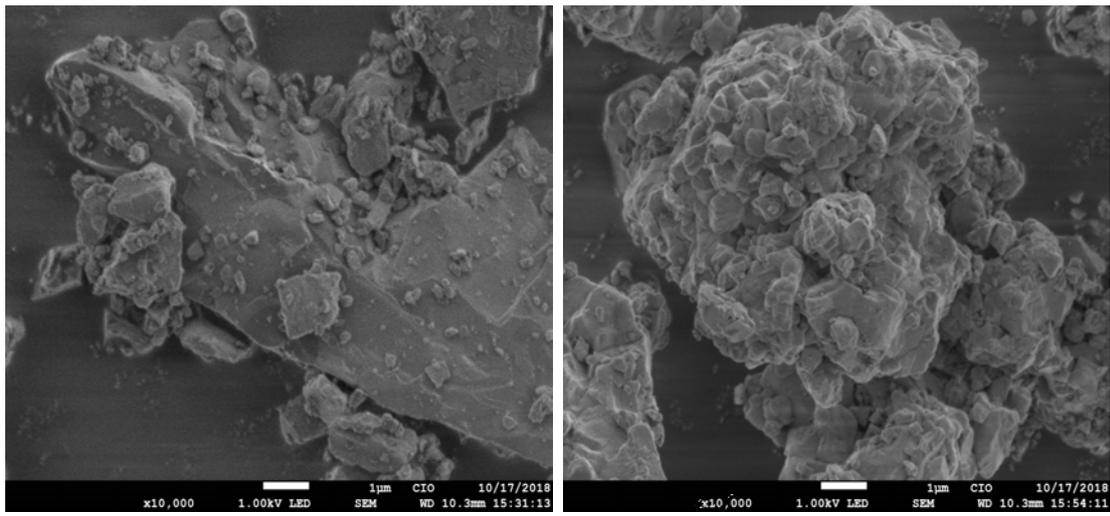


Figura 3.23: En (a), se ilustra la imagen del equipo SEM de la muestra Te-20.95, en (b)Te-15.95, en (c)Te-10.95 y en (d)Te-5.95.

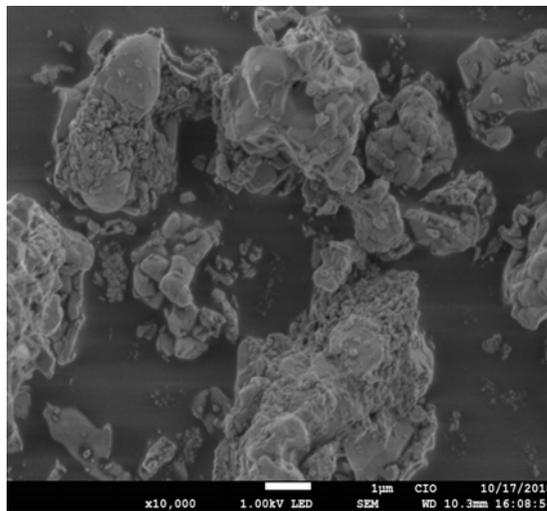
En las figuras 3.24 y 3.25 se ilustran las imágenes de las series de muestras con Yb^{3+} , Tm^{3+} que se les varió el % del compuesto Yb_2O_3 y la serie que se agregó un dopaje de LiF en la muestra, respectivamente. Cabe recordar, que estas dos series de muestras se prepararon para obtener la mayor cantidad de señal de emisión de la banda de 807 nm. Algunas características que se observan en dichas imágenes son

los tamaños de las partículas, dado que no hay un tamaño homogéneo porque hay una distribución de tamaños, en su mayoría menores a $1 \mu m$ pero así mismo hay partículas de varios $1 \mu m$. Además, dichas variaciones en Yb_2O_3 y LiF no favorecen alguna morfología en particular; por lo tanto las variaciones que se realizaron en la composiciones de las muestra, no tienden a formar alguna morfología en especial.



(a)

(b)



(c)

Figura 3.24: En (a), se ilustra la imagen del equipo SEM de la muestra Yb-20, en (b) Yb-30 y en (d) Yb-40.

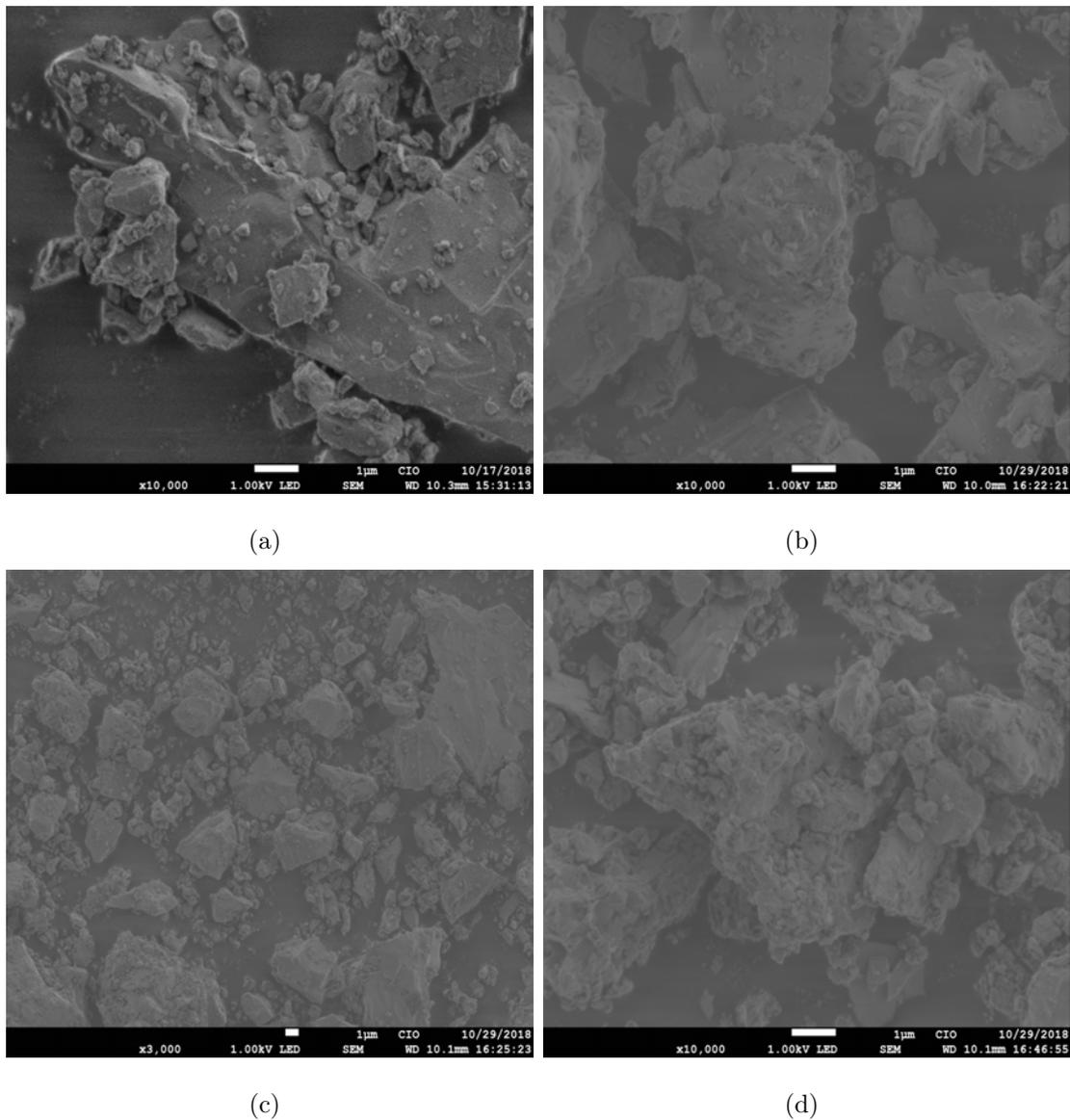


Figura 3.25: En (a), se ilustra la imagen del equipo SEM de la muestra Yb-20/Li-0, en (b) Li-2, en (c) Li-4 y en (d) Li-6.

De forma general, al analizar desde la figura 3.21 hasta 3.25, se puede inferir que la distribución de tamaños de partículas es muy amplio, en su mayoría presentan un tamaño menor a $1 \mu m$ pero hay partículas de tamaños mayores, de varios μm . Además, no hay una morfología bien definida aunque en las figuras 3.21 y 3.22 se visualizan nano barras en conjunto con partículas sin forma definida, en estos casos

las variaciones de MnCl_2 y BaCl_2 en la composición de las muestras favorecen a formar nano barras; en las demás series de muestras no se exhibe algo similar. Todo lo anterior se debe al método de síntesis empleado (reacción en estado sólido) y a la molienda que se les aplicó a las muestras debido a que se ha reportado que con dicho método no es posible controlar de forma precisa el tamaño o la morfología de las partículas [113]. Por otra parte, el rango de tamaño de partícula que se obtuvo es similar al fósforo comercial $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+}, 3\text{Er}^{3+}$ de la marca SIGMA-ALDRICH con un tamaño entre 1 a 5 μm mientras que para el fósforo $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+}, 3\text{Tm}^{3+}$ corresponde un tamaño de 5 a 8 μm ; por lo tanto, es válido el análisis de los resultados que se mostraron anteriormente, en la sección de espectros de emisión.

Capítulo 4

Conclusiones

En el presente trabajo se ha presentado la metodología de fabricación y caracterización de materiales cerámicos luminiscentes dopados con $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ para obtener emisión en la región verde y roja, y dopados con $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ para generar emisión en la región ultravioleta-azul y en la región infrarroja por el mecanismo de conversión hacia arriba, utilizando una fuente de diodo láser en 975 nm. El método de síntesis que se utilizó fue el de reacción en estado para las muestras con $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ (emisión ultravioleta-azul); en cambio se utilizó el método de fusión directa¹ para las muestras con $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ (emisión infrarroja).

La muestra más eficiente en la región roja (653 y 665 nm) fue la muestra con porcentajes en peso igual $15\text{Yb}^{3+}/2\text{Er}^{3+} - 20\text{BaCl}_2$ (etiquetada como $\text{BaCl}_2\text{-20}$, siendo 12 veces superior a potencia de 60 mW, en cuanto a señal integrada de emisión comparada con el fósforo comercial de $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+}, 3\text{Er}^{3+}$ (porcentajes molares) de la marca SIGMA-ALDRICH, incluso a potencias de 1100 mW, siendo 3 veces superior la intensidad integrada; dicha emisión en rojo se podría emplear en el proceso de terapia fotodinámica. Además la muestra $\text{BaCl}_2\text{-20}$ presenta intensa emisión en la región verde, la cual se puede utilizar como biosensor, detectando moléculas que ex-

¹En inglés se le denomina como *melt quenching*

hiban absorción en dicha región o para utilizarlo para terapia fototérmica mediante una coraza de partículas de oro que exhiban un plasmón de resonancia en la región verde. Por lo tanto, las ventajas de obtener intensas emisiones en la región verde y roja, sería para emplearlas en las aplicaciones biomédicas de terapia fototérmica y fotodinámica.

La muestra más eficiente en la región ultravioleta- azul (361 y 479 nm) fue la muestra con los porcentajes de $19\text{Yb}^{3+} / 0,05\text{Tm}^{3+} - 15.95\text{TeO}_2$, etiquetada como Te-15.95. Dichas emisiones son superiores a potencias menores a 300 mW y similares a 1100 mW, comparadas con la emisión del fósforo comercial $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+}, 3\text{Tm}^{3+}$ (porcentajes molares) de la marca SIGMA-ALDRICH. Para la emisión integrada en la región UV (361 nm) se obtuvo 11 y 2 veces mayor comparado con el fósforo comercial, a potencias de 300 mW y 1100 mW, respectivamente. Para el caso de la emisión en la integrada en la región azul (450 y 479 nm), se obtuvo 5.5 y 1.3 veces superior comparado con el fósforo comercial, a potencias de 60 mW y 1100 mW, respectivamente. Por lo tanto, la señal de emisión es superior a potencias bajas y altas. Dichas emisiones se pueden utilizar en aplicaciones biomédicas, en las cuales algunas moléculas llevan a cabo reacciones cuando están en presencia de radiación ultravioleta o azul, que en este caso las moléculas se podrían excitar con la emisión de los materiales cerámicos.

Por otra parte, la muestra más eficiente en la región infrarroja (779 y 803 nm) fue $20\text{Yb}^{3+} / 0,5\text{Tm}^{3+} - 4\text{LiF}$ (etiquetada como Li-4). Las emisiones que exhibe en la región de infrarrojo cercano (779 y 803 nm) la muestra Li-4, son superiores a potencias menores de 150 mW y de igual intensidad a 300 mW, comparada con el fósforo comercial. Para el caso de potencias de 60 mW, se obtuvo que la intensidad integrada fue 2.7 veces; en cambio a una potencia de 300 mW se obtuvo 1.5 veces, comparado con el fósforo comercial, esto es así debido a que las muestras preparadas con $\text{Yb}^{3+} / \text{Tm}^{3+}$ exhiben una banda de emisión en 779 nm, la cual no está presente

en el fósforo comercial y que contribuye al cálculo de la intensidad integrada.

Para este caso, las emisiones se pueden emplear como agentes de contraste en el área de imagenología dado que es una emisión que puede salir del tejido. Además, una emisión atípica en 779 nm exhibe la muestra Li-4 y que no está presente en el fósforo comercial, dicha emisión no está presente en cualquier matriz por la cantidad de fotones de bombeo que se requieren para producir un fotón en 779 nm, debido a que se ha reportado que dicha emisión proviene del nivel 1D_2 al 3F_2 . Por lo que este resultado es relevante y se podría utilizar como sistema de seguridad que detecte esta emisión.

Los tiempos de vida que se obtuvieron en las muestras dopadas con Yb^{3+}/Er^{3+} y Yb^{3+}/Tm^{3+} , están en el rango de entre 350 y 1000 μs , esto es importante dado que se pueden diseñar puertas de tiempo de vida, las cuales solo dejan pasar la emisión después de cierto tiempo dado; esto se utiliza en el área de imagenología para la segunda ventana óptica, con el fin de quitar la señal de autofluorescencia de los tejidos dado que el tiempo de vida de la emisión de autofluorescencia está en el rango de ns. Además, con la medición de los tiempos de vida de las emisiones en 779 y 803 nm, de las muestras dopadas con Yb^{3+}/Tm^{3+} se obtuvo valores muy cercanos entre sí (entre 500 y 600 μs), esto puede servir como evidencia para suponer que las dos emisiones provienen de la misma transición de energía: $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$.

La fase cristalina de las muestras fue $Ba_4Y_3F_{17}$ con sistema cristalino trigonal y grupo espacial R-3(148), dicha fase sólo se ha reportado en pocos trabajos publicados. Por lo tanto, esto es un resultado novedoso por obtener materiales eficientes con dicha fase.

la distribución de tamaños de las partículas van desde menores a 1 μm hasta tamaños de varias μm . Dichos tamaños están en el rango a las partículas del fósforo

comercial, que el fabricante reporta entre 1 a 5 μm para $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+}, 3\text{Er}^{3+}$ y de 5 a 10 μm para $\text{NaYF}_4 : 20\text{Yb}^{3+}, 3\text{Tm}^{3+}$. Por lo tanto, se pudo hacer una comparación adecuada de los espectros de emisión entre las muestras y el fósforo comercial. Cabe señalar que para aplicaciones biomédicas, se necesita un tamaño menor a 100 nm, por lo que las muestras más eficientes que se obtuvieron en este trabajo se les debe aplicar un proceso de ablación láser, dicha técnica permite obtener tamaños de partículas menores a 100 nm.

Finalmente, los materiales que se prepararon presentan un potencial para utilizarlos en aplicaciones biomédicas, pero faltan algunos pasos, entre el más importante es reducir el tamaño de partícula, menor a 100 nm por la técnica de ablación láser y posteriormente, realizar pruebas en aplicaciones biomédicas como: terapia fototérmica, fotodinámica y/o imagenología.

Referencias

- [1] R. Weissleder, “A clearer vision for in vivo imaging,” 2001.
- [2] J. V. Frangioni, “In vivo near-infrared fluorescence imaging,” *Current opinion in chemical biology*, vol. 7, no. 5, pp. 626–634, 2003.
- [3] D. K. Chatterjee, A. J. Rufaihah, and Y. Zhang, “Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals,” *Biomaterials*, vol. 29, no. 7, pp. 937–943, 2008.
- [4] W. J. Kim, M. Nyk, and P. N. Prasad, “Color-coded multilayer photopatterned microstructures using lanthanide (iii) ion co-doped NaYF₄ nanoparticles with upconversion luminescence for possible applications in security,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 18, p. 185301, 2009.
- [5] J. M. Meruga, W. M. Cross, P. S. May, Q. Luu, G. A. Crawford, and J. J. Kellar, “Security printing of covert quick response codes using upconverting nanoparticle inks,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 39, p. 395201, 2012.
- [6] M. Guan, H. Dong, J. Ge, D. Chen, L. Sun, S. Li, C. Wang, C. Yan, P. Wang, and C. Shu, “Multifunctional upconversion–nanoparticles–trismethylpyridylporphyrin–fullerene nanocomposite: a near-infrared light-triggered theranostic platform for imaging-guided photodynamic therapy,” *NPG Asia Materials*, vol. 7, no. 7, p. e205, 2015.

- [7] N.-N. Dong, M. Pedroni, F. Piccinelli, G. Conti, A. Sbarbati, J. E. Ramírez-Hernández, L. M. Maestro, M. C. Iglesias-de la Cruz, F. Sanz-Rodriguez, A. Juarranz, *et al.*, “Nir-to-nir two-photon excited CaF₂: Tm³⁺, Yb³⁺ nanoparticles: multifunctional nanoprobe for highly penetrating fluorescence bio-imaging,” *ACS nano*, vol. 5, no. 11, pp. 8665–8671, 2011.
- [8] F. Wang, W. B. Tan, Y. Zhang, X. Fan, and M. Wang, “Luminescent nanomaterials for biological labelling,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 1, p. R1, 2005.
- [9] F. Ai, Q. Ju, X. Zhang, X. Chen, F. Wang, and G. Zhu, “A core-shell-shell nanoplatform upconverting near-infrared light at 808 nm for luminescence imaging and photodynamic therapy of cancer,” *Scientific reports*, vol. 5, p. srep10785, 2015.
- [10] L. Aarts, B. Van der Ende, and A. Meijerink, “Downconversion for solar cells in NaYF₄: Er, Yb,” *Journal of applied physics*, vol. 106, no. 2, p. 023522, 2009.
- [11] M. Eichhorn, “Quasi-three-level solid-state lasers in the near and mid infrared based on trivalent rare earth ions,” *Applied Physics B*, vol. 93, no. 2-3, p. 269, 2008.
- [12] N. M. Idris, M. K. Gnanasammandhan, J. Zhang, P. C. Ho, R. Mahendran, and Y. Zhang, “In vivo photodynamic therapy using upconversion nanoparticles as remote-controlled nanotransducers,” *Nature medicine*, vol. 18, no. 10, pp. 1580–1585, 2012.
- [13] C. Wang, H. Tao, L. Cheng, and Z. Liu, “Near-infrared light induced in vivo photodynamic therapy of cancer based on upconversion nanoparticles,” *Biomaterials*, vol. 32, no. 26, pp. 6145–6154, 2011.
- [14] L. Cheng, K. Yang, Y. Li, J. Chen, C. Wang, M. Shao, S.-T. Lee, and Z. Liu, “Facile Preparation of Multifunctional Upconversion Nanoprobes for Multimodal

- dal Imaging and Dual-Targeted Photothermal Therapy,” *Angewandte Chemie*, vol. 123, no. 32, pp. 7523–7528, 2011.
- [15] Q. Xiao, X. Zheng, W. Bu, W. Ge, S. Zhang, F. Chen, H. Xing, Q. Ren, W. Fan, K. Zhao, *et al.*, “A core/satellite multifunctional nanotheranostic for in vivo imaging and tumor eradication by radiation/photothermal synergistic therapy,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 35, pp. 13041–13048, 2013.
- [16] P. Y. Il, K. H. Min, K. J. Hyun, M. K. Chul, Y. Byeongjun, L. K. Taek, L. Nohyun, C. Yoonseok, P. Wooram, L. Daishun, N. Kun, M. W. Kyung, C. S. Hong, P. H. Seok, Y. Soo-Young, S. Y. Doug, L. S. Ho, and H. Taeghwan, “Theranostic probe based on lanthanide-doped nanoparticles for simultaneous in vivo dual-modal imaging and photodynamic therapy,” *Advanced Materials*, vol. 24, no. 42, pp. 5755–5761, 2012.
- [17] M. Nyk, R. Kumar, T. Y. Ohulchansky, E. J. Bergey, and P. N. Prasad, “High contrast in vitro and in vivo photoluminescence bioimaging using near infrared to near infrared up-conversion in tm^{3+} and yb^{3+} doped fluoride nanophosphors,” *Nano Letters*, vol. 8, no. 11, pp. 3834–3838, 2008.
- [18] J. Zhou, Y. Sun, X. Du, L. Xiong, H. Hu, and F. Li, “Dual-modality in vivo imaging using rare-earth nanocrystals with near-infrared to near-infrared (nir-to-nir) upconversion luminescence and magnetic resonance properties,” *Biomaterials*, vol. 31, no. 12, pp. 3287–3295, 2010.
- [19] G. Tian, Z. Gu, L. Zhou, W. Yin, X. Liu, L. Yan, S. Jin, W. Ren, G. Xing, S. Li, *et al.*, “ Mn^{2+} dopant-controlled synthesis of NaYF_4 : Yb/Er upconversion nanoparticles for in vivo imaging and drug delivery,” *Advanced Materials*, vol. 24, no. 9, pp. 1226–1231, 2012.

- [20] T. Yang, Y. Sun, Q. Liu, W. Feng, P. Yang, and F. Li, "Cubic sub-20 nm NaYF_4 -based upconversion nanophosphors for high-contrast bioimaging in different animal species," *Biomaterials*, vol. 33, no. 14, pp. 3733–3742, 2012.
- [21] L. Sun, R. Wei, J. Feng, and H. Zhang, "Tailored lanthanide-doped upconversion nanoparticles and their promising bioapplication prospects," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 364, pp. 10–32, 2018.
- [22] D. Yang, P. Ma, Z. Hou, Z. Cheng, C. Li, and J. Lin, "Current advances in lanthanide ion (Ln^{3+})-based upconversion nanomaterials for drug delivery," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, pp. 1416–1448, 2015.
- [23] J. Feng and H. Zhang, "Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 1, pp. 387–410, 2013.
- [24] G. S. Yi and G. M. Chow, "Synthesis of hexagonal-phase NaYF_4 : Yb, Er and NaYF_4 : Yb, Tm nanocrystals with efficient up-conversion fluorescence," *Advanced Functional Materials*, vol. 16, no. 18, pp. 2324–2329, 2006.
- [25] N. Menyuk, K. Dwight, and J. Pierce, " NaYF_4 : Yb, Er—an efficient upconversion phosphor," *Applied Physics Letters*, vol. 21, no. 4, pp. 159–161, 1972.
- [26] S. JL and A. Bril, "Phosphors for conversion of infrared radiation into visible light," *Philips technical review*, vol. 34, no. 1, pp. 24–32, 1974.
- [27] J.-H. Zeng, J. Su, Z.-H. Li, R.-X. Yan, and Y.-D. Li, "Synthesis and upconversion luminescence of hexagonal-phase NaYF_4 : Yb, Er^{3+} phosphors of controlled size and morphology," *Advanced Materials*, vol. 17, no. 17, pp. 2119–2123, 2005.
- [28] K. W. Krämer, D. Biner, G. Frei, H. U. Güdel, M. P. Hehlen, and S. R. Lüthi, "Hexagonal sodium yttrium fluoride based green and blue emitting upconversion phosphors," *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 7, pp. 1244–1251, 2004.

- [29] D. Chen, P. Huang, Y. Yu, F. Huang, A. Yang, and Y. Wang, "Dopant-induced phase transition: a new strategy of synthesizing hexagonal upconversion β - NaYF_4 at low temperature," *Chemical Communications*, vol. 47, no. 20, pp. 5801–5803, 2011.
- [30] F. Wang, Y. Han, C. S. Lim, Y. Lu, J. Wang, J. Xu, H. Chen, C. Zhang, M. Hong, and X. Liu, "Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping," *nature*, vol. 463, no. 7284, p. 1061, 2010.
- [31] G. Chen, H. Qiu, P. N. Prasad, and X. Chen, "Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics," *Chemical reviews*, vol. 114, no. 10, pp. 5161–5214, 2014.
- [32] J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun, and F. Li, "Upconversion luminescent materials: advances and applications," *Chemical reviews*, vol. 115, no. 1, pp. 395–465, 2014.
- [33] D. Gao, X. Zhang, H. Zheng, W. Gao, and E. He, " $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped β - NaYF_4 microrods: Synthesis and tuning of multicolor upconversion," *Journal of alloys and compounds*, vol. 554, pp. 395–399, 2013.
- [34] G. Chen, H. Qiu, R. Fan, S. Hao, S. Tan, C. Yang, and G. Han, "Lanthanide-doped ultrasmall yttrium fluoride nanoparticles with enhanced multicolor upconversion photoluminescence," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 38, pp. 20190–20196, 2012.
- [35] J. Tang, L. Chen, J. Li, Z. Wang, J. Zhang, L. Zhang, Y. Luo, and X. Wang, "Selectively enhanced red upconversion luminescence and phase/size manipulation via Fe^{3+} doping in NaYF_4 : Yb , Er nanocrystals," *Nanoscale*, vol. 7, no. 35, pp. 14752–14759, 2015.

- [36] W. Gao, H. Zheng, Q. Han, E. He, F. Gao, and R. Wang, "Enhanced red upconversion luminescence by codoping Ce^{3+} in $\beta\text{-NaY}(\text{Gd}0.4)\text{F}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ nanocrystals," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no. 27, pp. 5327–5334, 2014.
- [37] G. Chen, H. Liu, G. Somesfalean, H. Liang, and Z. Zhang, "Upconversion emission tuning from green to red in $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -codoped NaYF_4 nanocrystals by tridoping with Ce^{3+} ions," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 38, p. 385704, 2009.
- [38] W. Gao, R. Wang, Q. Han, J. Dong, L. Yan, and H. Zheng, "Tuning red upconversion emission in single $\text{LiYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ microparticle," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 5, pp. 2349–2355, 2015.
- [39] W. Yin, L. Zhao, L. Zhou, Z. Gu, X. Liu, G. Tian, S. Jin, L. Yan, W. Ren, G. Xing, *et al.*, "Enhanced red emission from $\text{GdF}_3\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ upconversion nanocrystals by Li^+ doping and their application for bioimaging," *Chemistry—A European Journal*, vol. 18, no. 30, pp. 9239–9245, 2012.
- [40] B. Cao, Y. He, Z. Feng, M. Song, and B. Dong, "Crystalline-structure-dependent green and red upconversion emissions of $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}-\text{Li}^+$ codoped TiO_2 ," *Optics Communications*, vol. 284, no. 13, pp. 3311–3314, 2011.
- [41] J. Wang, F. Wang, C. Wang, Z. Liu, and X. Liu, "Single-band upconversion emission in lanthanide-doped KLnF_3 nanocrystals," *Angewandte Chemie*, vol. 123, no. 44, pp. 10553–10556, 2011.
- [42] L. Zhou, R. Wang, C. Yao, X. Li, C. Wang, X. Zhang, C. Xu, A. Zeng, D. Zhao, and F. Zhang, "Single-band upconversion nanoprobe for multiplexed simultaneous in situ molecular mapping of cancer biomarkers," *Nature communications*, vol. 6, p. 6938, 2015.
- [43] W. Niu, S. Wu, and S. Zhang, "A facile and general approach for the multicolor tuning of lanthanide-ion doped NaYF_4 upconversion nanoparticles within a

- fixed composition,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 41, pp. 9113–9117, 2010.
- [44] R. Wang and F. Zhang, “Nir luminescent nanomaterials for biomedical imaging,” *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 2, no. 17, pp. 2422–2443, 2014.
- [45] Y. Liu, D. Tu, H. Zhu, and X. Chen, “Lanthanide-doped luminescent nanoprobe: controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications,” *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 16, pp. 6924–6958, 2013.
- [46] Y. Wei, X. Yang, Y. Ma, S. Wang, and Q. Yuan, “Lanthanide-doped nanoparticles with near-infrared-to-near-infrared luminescence for bioimaging,” *Chinese Journal of Chemistry*, vol. 34, no. 6, pp. 558–569, 2016.
- [47] A. Xia, Y. Gao, J. Zhou, C. Li, T. Yang, D. Wu, L. Wu, and F. Li, “Core-shell $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+} @ \text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocrystals for dual-modality t2-enhanced magnetic resonance and nir-to-nir upconversion luminescent imaging of small-animal lymphatic node,” *Biomaterials*, vol. 32, no. 29, pp. 7200–7208, 2011.
- [48] L. Xiong, Z. Chen, Q. Tian, T. Cao, C. Xu, and F. Li, “High contrast upconversion luminescence targeted imaging in vivo using peptide-labeled nanophosphors,” *Analytical chemistry*, vol. 81, no. 21, pp. 8687–8694, 2009.
- [49] J. Zhou, Y. Sun, X. Du, L. Xiong, H. Hu, and F. Li, “Dual-modality in vivo imaging using rare-earth nanocrystals with near-infrared to near-infrared (nir-to-nir) upconversion luminescence and magnetic resonance properties,” *Biomaterials*, vol. 31, no. 12, pp. 3287–3295, 2010.
- [50] Q. Liu, Y. Sun, T. Yang, W. Feng, C. Li, and F. Li, “Sub-10 nm hexagonal lanthanide-doped NaLuF_4 upconversion nanocrystals for sensitive bioimaging in vivo,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 43, pp. 17122–17125, 2011.

- [51] A. Xia, M. Chen, Y. Gao, D. Wu, W. Feng, and F. Li, "Gd³⁺ complex-modified naluf4-based upconversion nanophosphors for trimodality imaging of nir-to-nir upconversion luminescence, x-ray computed tomography and magnetic resonance," *Biomaterials*, vol. 33, no. 21, pp. 5394–5405, 2012.
- [52] H. Xing, W. Bu, Q. Ren, X. Zheng, M. Li, S. Zhang, H. Qu, Z. Wang, Y. Hua, K. Zhao, *et al.*, "A naybf4: Tm³⁺ nanoprobe for ct and nir-to-nir fluorescent bimodal imaging," *Biomaterials*, vol. 33, no. 21, pp. 5384–5393, 2012.
- [53] C.-J. Carling, J.-C. Boyer, and N. R. Branda, "Remote-control photoswitching using nir light," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 31, pp. 10838–10839, 2009.
- [54] C.-J. Carling, F. Nourmohammadian, J.-C. Boyer, and N. R. Branda, "Remote-control photorelease of caged compounds using near-infrared light and upconverting nanoparticles," *Angewandte Chemie*, vol. 122, no. 22, pp. 3870–3873, 2010.
- [55] Y. Yang, F. Liu, X. Liu, and B. Xing, "Nir light controlled photorelease of sirna and its targeted intracellular delivery based on upconversion nanoparticles," *Nanoscale*, vol. 5, no. 1, pp. 231–238, 2013.
- [56] J. Liu, W. Bu, L. Pan, and J. Shi, "Nir-triggered anticancer drug delivery by upconverting nanoparticles with integrated azobenzene-modified mesoporous silica," *Angewandte Chemie*, vol. 125, no. 16, pp. 4471–4475, 2013.
- [57] S. Wu and H.-J. Butt, "Near-infrared-sensitive materials based on upconverting nanoparticles," *Advanced Materials*, vol. 28, no. 6, pp. 1208–1226, 2016.
- [58] J.-F. Gohy and Y. Zhao, "Photo-responsive block copolymer micelles: design and behavior," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 17, pp. 7117–7129, 2013.

- [59] M. Xiao, C. Jiang, and F. Shi, "Design of a uv-responsive microactuator on a smart device for light-induced on-off-on motion," *NPG Asia Materials*, vol. 6, no. 9, p. e128, 2014.
- [60] K. Nakai, S. Fujii, Y. Nakamura, and S.-i. Yusa, "Ultraviolet-light-responsive liquid marbles," *Chemistry Letters*, vol. 42, no. 6, pp. 586–588, 2013.
- [61] A. Natansohn and P. Rochon, "Photoinduced motions in azo-containing polymers," *Chemical reviews*, vol. 102, no. 11, pp. 4139–4176, 2002.
- [62] P. Zijlstra, J. W. Chon, and M. Gu, "Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods," *nature*, vol. 459, no. 7245, p. 410, 2009.
- [63] S. Wu, S. Duan, Z. Lei, W. Su, Z. Zhang, K. Wang, and Q. Zhang, "Supramolecular bisazopolymers exhibiting enhanced photoinduced birefringence and enhanced stability of birefringence for four-dimensional optical recording," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 25, pp. 5202–5209, 2010.
- [64] Z. Tian and A. D. Li, "Photoswitching-enabled novel optical imaging: innovative solutions for real-world challenges in fluorescence detections," *Accounts of chemical research*, vol. 46, no. 2, pp. 269–279, 2012.
- [65] A. M. Kloxin, A. M. Kasko, C. N. Salinas, and K. S. Anseth, "Photodegradable hydrogels for dynamic tuning of physical and chemical properties," *Science*, vol. 324, no. 5923, pp. 59–63, 2009.
- [66] Y.-H. Chien, Y.-L. Chou, S.-W. Wang, S.-T. Hung, M.-C. Liao, Y.-J. Chao, C.-H. Su, and C.-S. Yeh, "Near-infrared light photocontrolled targeting, bioimaging, and chemotherapy with caged upconversion nanoparticles in vitro and in vivo," *Acs Nano*, vol. 7, no. 10, pp. 8516–8528, 2013.

- [67] A. N. S. Institute, *American national standard for safe use of lasers*. Laser Institute of America, 2007.
- [68] S. Karsai and C. Raulin, *Laser and IPL Technology in Dermatology and Aesthetic Medicine*. Springer, 2011.
- [69] P. E. C. Velázquez, “Emisión por conversión hacia abajo para la generación de luz blanca en vidrios cerámicos contaminados con Tb^{3+}/Eu^{3+} , Tb^{3+}/Sm^{3+} y Eu^{2+} ,” Master’s thesis, Centro de Investigaciones en Óptica, 2016.
- [70] D. R. Askeland and P. P. Phulé, *The science and engineering of materials*, ch. 15. Cengage Learning, 2010.
- [71] “Lección 7. estructura de algunos vidrios.” //studylib.es/doc/4477983/leccion-7.-vidrio-.-estructura-de-algunos-vidrios.-1. Fecha de consulta: 10-07-2018.
- [72] J. Solé, L. Bausa, and D. Jaque, *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*, ch. 5,6. John Wiley & Sons, 2005.
- [73] M. Haase and H. Schäfer, “Upconverting nanoparticles,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 26, pp. 5808–5829, 2011.
- [74] R. K. Sharma, A.-V. Mudring, and P. Ghosh, “Recent trends in binary and ternary rare-earth fluoride nanophosphors: How structural and physical properties influence optical behavior,” *Journal of Luminescence*, vol. 189, pp. 44–63, 2017.
- [75] J. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K. Krämer, C. Reinhard, and H.-U. Güdel, “Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion,” *Optical Materials*, vol. 27, no. 6, pp. 1111–1130, 2005.
- [76] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, H. Crosswhite, *et al.*, “Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals,” 1968.

- [77] D. Talavera-Velázquez, *Láseres basados en fibras dopadas con Tm^{3+} y Ho^{3+} para emisión en azul e infrarrojo*. PhD thesis, Centro de Investigaciones en Óptica, 2006.
- [78] A. Kaminskii, *Crystalline lasers: physical processes and operating schemes*, vol. 12. CRC press, 1996.
- [79] L. D. Carlos, R. A. Ferreira, V. de Zea Bermudez, B. Julian-Lopez, and P. Escribano, “Progress on lanthanide-based organic–inorganic hybrid phosphors,” *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 2, pp. 536–549, 2011.
- [80] X. Huang, S. Han, W. Huang, and X. Liu, “Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters,” *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 1, pp. 173–201, 2013.
- [81] G. Li, Y. Tian, Y. Zhao, and J. Lin, “Recent progress in luminescence tuning of ce^{3+} and eu^{2+} -activated phosphors for pc-wleds,” *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 23, pp. 8688–8713, 2015.
- [82] T. Jüstel, H. Nikol, and C. Ronda, “New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 37, no. 22, pp. 3084–3103, 1998.
- [83] N. Bloembergen, “Solid state infrared quantum counters,” *Physical Review Letters*, vol. 2, no. 3, p. 84, 1959.
- [84] F. Auzel, “Compteur quantique par transfert denergie de yb^{3+} a tm^{3+} dans un tungstate mixte et dans un verre germanate,” *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie B*, vol. 263, no. 14, p. 819, 1966.

- [85] V. Ovsyankin and P. Feofilov, "Mechanism of summation of electronic excitations in activated crystals," *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, vol. 3, p. 322, 1966.
- [86] A. Gulzar, J. Xu, P. Yang, F. He, and L. Xu, "Upconversion processes: versatile biological applications and biosafety," *Nanoscale*, vol. 9, no. 34, pp. 12248–12282, 2017.
- [87] H. Dong, L.-D. Sun, and C.-H. Yan, "Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 6, pp. 1608–1634, 2015.
- [88] S. Gai, C. Li, P. Yang, and J. Lin, "Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications," *Chemical reviews*, vol. 114, no. 4, pp. 2343–2389, 2013.
- [89] A. Nadort, J. Zhao, and E. M. Goldys, "Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: fundamentals and optical properties," *Nanoscale*, vol. 8, no. 27, pp. 13099–13130, 2016.
- [90] D. L. Dexter, "A theory of sensitized luminescence in solids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, no. 5, pp. 836–850, 1953.
- [91] T. Förster, "Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz," *Annalen der physik*, vol. 437, no. 1-2, pp. 55–75, 1948.
- [92] W. Zheng, P. Huang, D. Tu, E. Ma, H. Zhu, and X. Chen, "Lanthanide-doped upconversion nano-bioprobes: electronic structures, optical properties, and biodetection," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 6, pp. 1379–1415, 2015.

- [93] X. Li, F. Zhang, and D. Zhao, "Lab on upconversion nanoparticles: optical properties and applications engineering via designed nanostructure," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 6, pp. 1346–1378, 2015.
- [94] J. Chen and J. X. Zhao, "Upconversion nanomaterials: synthesis, mechanism, and applications in sensing," *Sensors*, vol. 12, no. 3, pp. 2414–2435, 2012.
- [95] H. Liang, G. Chen, L. Li, Y. Liu, F. Qin, and Z. Zhang, "Upconversion luminescence in $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codoped monodisperse NaYF_4 nanocrystals," *Optics Communications*, vol. 282, no. 14, pp. 3028–3031, 2009.
- [96] A. Prasad, A. Rao, M. Gupta, and G. V. Prakash, "Morphological and luminescence studies on K_2GdF_4 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ up-conversion nanophosphors," *Materials Chemistry and Physics*, 2018.
- [97] Y. Dwivedi, S. Thakur, and S. Rai, "Study of frequency upconversion in $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ by cooperative energy transfer in oxyfluoroborate glass matrix," *Applied Physics B*, vol. 89, no. 1, pp. 45–51, 2007.
- [98] X. Liu, Y. Li, T. Aidilibike, J. Guo, W. Di, and W. Qin, "Pure red upconversion emission from CaF_2 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$," *Journal of Luminescence*, vol. 185, pp. 247–250, 2017.
- [99] W. Wei, Y. Zhang, R. Chen, J. Goggi, N. Ren, L. Huang, K. K. Bhakoo, H. Sun, and T. T. Y. Tan, "Cross relaxation induced pure red upconversion in activator-and sensitizer-rich lanthanide nanoparticles," *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 18, pp. 5183–5186, 2014.
- [100] D. Chen, L. Liu, P. Huang, M. Ding, J. Zhong, and Z. Ji, " Nd^{3+} -sensitized Ho^{3+} single-band red upconversion luminescence in core-shell nanoarchitecture," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 6, no. 14, pp. 2833–2840, 2015.

- [101] R. Deng, F. Qin, R. Chen, W. Huang, M. Hong, and X. Liu, "Temporal full-colour tuning through non-steady-state upconversion," *Nature nanotechnology*, vol. 10, no. 3, p. 237, 2015.
- [102] Y. Lu, J. Zhao, R. Zhang, Y. Liu, D. Liu, E. M. Goldys, X. Yang, P. Xi, A. Sunna, J. Lu, *et al.*, "Tunable lifetime multiplexing using luminescent nanocrystals," *Nature Photonics*, vol. 8, no. 1, p. 32, 2014.
- [103] S. Wen, J. Zhou, K. Zheng, A. Bednarkiewicz, X. Liu, and D. Jin, "Advances in highly doped upconversion nanoparticles," *Nature communications*, vol. 9, no. 1, p. 2415, 2018.
- [104] C. Mi, J. Wu, Y. Yang, B. Han, and J. Wei, "Efficient upconversion luminescence from $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ based on a demonstrated cross-relaxation process," *Scientific reports*, vol. 6, p. 22545, 2016.
- [105] Q.-C. Sun, Y. C. Ding, D. M. Sagar, and P. Nagpal, "Photon upconversion towards applications in energy conversion and bioimaging," *Progress in Surface Science*, 2017.
- [106] B. Maksimov, K. Solans, A. Dudka, E. Genkina, M. Font-Badria, I. Buchinskaya, A. Loshmanov, A. Golubev, V. Simonov, M. Font-Altaba, *et al.*, "The fluorite-matrix-based $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Yb}$) crystal structure. ordering of cations and specific features of the anionic motif," *Crystallography Reports*, vol. 41, no. 1, pp. 50–57, 1996.
- [107] Y. Liu, D. Li, Q. Ma, W. Yu, X. Xi, X. Dong, J. Wang, and G. Liu, "Fabrication of novel $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Er}^{3+}$ nanofibers with upconversion fluorescence via combination of electrospinning with fluorination," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, no. 11, pp. 11666–11673, 2016.

- [108] J. Grube and G. Krieken, “How activator ion concentration affects spectroscopic properties on Ba^{2+} Y^{3+} F^{17} : Er^{3+} , Yb^{3+} , a new perspective up-conversion material,” *Journal of Luminescence*, 2018.
- [109] Q. Cheng, J. Sui, and W. Cai, “Enhanced upconversion emission in Yb^{3+} and Er^{3+} codoped NaGdF_4 nanocrystals by introducing Li^+ ions,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 3, pp. 779–784, 2012.
- [110] C. Zhao, X. Kong, X. Liu, L. Tu, F. Wu, Y. Zhang, K. Liu, Q. Zeng, and H. Zhang, “ Li^+ ion doping: an approach for improving the crystallinity and upconversion emissions of NaYF_4 : Yb^{3+} , Tm^{3+} nanoparticles,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 17, pp. 8084–8089, 2013.
- [111] Y. Wang, T. Wei, X. Cheng, H. Ma, Y. Pan, J. Xie, H. Su, X. Xie, L. Huang, and W. Huang, “Insights into Li^+ -induced morphology evolution and upconversion luminescence enhancement of KScF_7 : Yb/Er nanocrystals,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 14, pp. 3503–3508, 2017.
- [112] H. Lin, D. Xu, D. Teng, S. Yang, and Y. Zhang, “Shape-controllable synthesis and enhanced upconversion luminescence of Li^+ doped $\beta\text{-NaLuF}_4$: Yb^{3+} , Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Ho}$) microcrystals,” *New Journal of Chemistry*, vol. 39, no. 4, pp. 2565–2572, 2015.
- [113] J. Han, J. Choi, A. Piquette, M. Hannah, M. Anc, M. Galvez, J. Talbot, and J. McKittrick, “Phosphor development and integration for near-uv led solid state lighting,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 2, no. 2, pp. R3138–R3147, 2013.