

UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ DE ELCHE

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ELCHE

GRADO EN INGENIERÍA ELECTRÓNICA Y
AUTOMÁTICA INDUSTRIAL



UNIVERSITAS
Miguel Hernández

Síntesis de nanopartículas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}$
para procesos de “upconversion”

TRABAJO FIN DE GRADO

Septiembre - 2020

AUTOR: María Rosario Abellán Baeza

DIRECTOR: Juan Carlos Ferrer Millán



AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi tutor y profesor D. Juan Carlos Ferrer Millán por su inestimable ayuda, por su guía en el proceso de investigación, por su disposición a resolver las dudas que han surgido en este trabajo y especialmente por su apoyo.

También, quiero agradecer a mi familia: a mis padres, mi hermana y tíos, que me han animado a seguir adelante.

Por todo ello, debo expresar mis más profundas y sinceras gracias.



ÍNDICE

Resumen.....	7
Abstract.....	8
1. Introducción.....	9
1.1. Objetivos.....	9
1.2. Fundamentación teórica.....	10
1.2.1. Upconversion.....	10
1.2.2. Nanopartículas.....	10
1.2.3. Matrices.....	11
1.2.4. Dopantes.....	12
1.2.5. Ligandos orgánicos.....	13
1.2.6. Transferencia de energía de resonancia de Förster.....	14
1.2.7. Diferentes procesos.....	15
1.2.8. Proceso y materiales seleccionados.....	16
1.2.9. Aplicaciones.....	18
2. Procedimientos experimentales.....	19
2.1. Método de fabricación de nanopartículas.....	19
2.1.1. Coprecipitación.....	19
2.1.2. Descomposición térmica.....	20
2.1.3. Hidro(solvo)termal.....	20
2.1.4. Coprecipitación a alta temperatura (Método Ostwald Ripening).....	21
2.1.5. Líquidos iónicos.....	22
2.1.6. Síntesis con microondas.....	22

2.1.7.	Procedimiento de Laboratorio.....	23
2.1.7.1.	Material.....	23
2.1.7.2.	Síntesis.....	25
2.2.	Métodos de caracterización.....	26
2.2.1.	Óptica: Fluorímetro.....	26
2.2.2.	Estructural: Microscopía electrónica de transmisión.....	28
2.2.2.1.	Microscopía Electrónica Transmisión (TEM).....	28
2.2.2.2.	Microscopía Electrónica de Barrido: Scanning Electron Microscope (SEM).....	30
2.2.2.3.	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (Field Emission Scanning Electron Microscopy: FESEM).....	31
3.	Resultados y discusión.....	33
3.1.	Comparación de las gráficas.....	37
3.1.1.	Influencia del ruido de fondo.....	37
3.1.2.	Disoluciones en ácido oléico.....	38
3.1.2.1.	Influencia de las variaciones en la síntesis.....	38
3.1.2.2.	Influencia del recocido posterior.....	40
3.1.2.2.1.	Muestra 5.....	40
3.1.2.2.2.	Muestra 6.....	41
3.1.2.3.	Estabilidad con el tiempo.....	42
3.1.2.3.1.	Muestra 3.....	42
3.1.2.3.2.	Muestra 4.....	43
3.1.2.3.3.	Muestra 5.....	44
3.1.2.4.	Influencia del centrifugado.....	45
3.1.2.4.1.	Muestra 3.....	45

3.1.2.4.2.	Muestra 4.....	46
3.1.2.4.3.	Muestra 5.....	47
3.1.3.	Láminas en PMMA.....	48
3.1.3.1.	Nanopartículas M5 en lámina PMMA.....	48
3.2.	Imágenes microscopio.....	49
3.2.1.	TEM.....	50
3.2.1.1.	Sedimento de la muestra 4 centrifugada.....	50
3.2.1.2.	Sedimento de la muestra 4.....	51
3.2.1.3.	Muestra 5 centrifugada.....	52
3.2.1.4.	Muestra 5 sobrenadante.....	53
3.2.2.	FESEM.....	54
3.2.2.1.	Muestra 4 centrifugada.....	54
3.2.2.2.	Muestra 5 centrifugada.....	55
3.3.	Tamaño de las nanopartículas.....	56
3.3.1.	Muestra 4.....	56
3.3.2.	Muestra 5 centrifugada.....	57
3.4.	Distancia interplanar de la red cristalina.....	58
4.	Conclusiones.....	60
5.	Glosario.....	61
6.	Índice de tablas.....	65
7.	Índice de figuras.....	65
8.	Índice de gráficas.....	66
9.	Bibliografía.....	68

RESUMEN

Este trabajo se ha elaborado en el laboratorio de Electrónica de la Universidad Miguel Hernández (Elche) y consiste en la fabricación de nanopartículas para procesos de luminiscencia upconversion con la finalidad de comprobar los factores que influyen en su elaboración y su influencia en el espectro de emisión.

Se ha realizado el montaje de todo el sistema con el fin de sintetizar estas nanopartículas mediante el método de Oswald Rippening, habiendo seleccionado la matriz β -NaYF₄ dopada con Yb³⁺ y Er³⁺. En el proceso de síntesis hemos modificado diversos parámetros con el fin de comprobar su influencia mediante el contraste de las distintas muestras obtenidas a través de técnicas de caracterización óptica (fluorímetro) y estructural mediante microscopía de transmisión y de barrido. Finalmente, se ha realizado un análisis del espectro visible de la luz emitida por dichas muestras.

Este trabajo se ha llevado a cabo en el periodo comprendido entre principios de octubre de 2019 y finales de junio de 2020. Sin embargo, debido a la situación del estado de alarma y confinamiento de la población, a partir del 14 de marzo no se ha podido acceder al laboratorio y durante este periodo se ha realizado trabajos de búsqueda bibliográfica, análisis de datos y redacción de informes. Lo que aquí presentamos son los resultados obtenidos en las experiencias realizadas durante el tiempo que pudimos asistir al laboratorio. Aquellas partes de los experimentos que no se han podido finalizar, han quedado pendientes para investigaciones futuras.

ABSTRACT

This project has been carried out in the Electronics laboratory of the University Miguel Hernández (Elche). It consists on the fabrication of nanoparticles for upconversion luminescence processes with the purpose of analysing the aspects that influence its synthesis and its effect in the emission spectre.

We assembled the system to synthesise these nanoparticles with the Oswald Rippening method. We have chosen the crystallin structure β -NaYF₄ doped with Yb³⁺ and Er³⁺ and we have modified different parameters throughout the synthesis in order to compare the different samples obtained by optical (fluorimeter) and structural characterization techniques (Transmission electron microscopy and Field Emission Scanning Electron Microscopy). Finally, we have analysed the visible spectrum of the light emitted by these samples.

This Project was elaborated during the period between the beginning of October 2019 and the end of June 2020. Nevertheless, due to the fact that the state of alarm and the lockdown were declared, since the 14th of March it cannot been possible to access to the laboratory and from then on bibliographic researching, data analysing and report drafting have been done. What we present here are the results acquired during the period when we could access the laboratory. Those experiments that we could not accomplish, might be finished in future investigations.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo consiste en la fabricación de nanopartículas para procesos de upconversion con la finalidad de comprobar los factores que influyen en su síntesis y su influencia en el espectro de emisión, además de poder solubilizarlas en un líquido que sea compatible con un polímero para así depositarlo sobre una lámina.

Como objetivos particulares:

- Realizar una búsqueda bibliográfica de métodos de síntesis de nanopartículas y seleccionar el método idóneo para nuestros fines.
- Seleccionar el material necesario, adquirirlo y montar el sistema para fabricar nanopartículas upconversion. (UCNP)
- Llevar a cabo el proceso de síntesis de UCNP modificando algunos parámetros para contrastar los resultados obtenidos.
- Realizar la caracterización óptica y estructural.

Finalmente, nuestro último objetivo era incluir las UCNP en una lámina para poderlas integrar en otros dispositivos. Sin embargo, este objetivo no se ha podido cumplir por la falta de tiempo debido al confinamiento a causa de la pandemia

1.2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

1.2.1. UPCONVERSION

La fotoluminiscencia de conversión ascendente (upconversion) es un fenómeno físico por el cual un sistema es capaz de generar radiación de alta energía como resultado de la absorción sucesiva de fotones de baja energía. Básicamente consiste en la emisión de fotones de alta energía en el espectro visible y/o ultravioleta mediante la absorción secuencial de fotones de menor energía en el infrarrojo cercano (NIR) [1].

Los procesos upconversion consisten en la absorción de un fotón en el infrarrojo cercano (NIR) por parte de un material determinado que excite el sistema a un nivel mayor de energía, que dure lo suficiente, para que sea excitado de nuevo por otro fotón NIR a un nivel de energía superior, y posteriormente, el sistema decaiga al nivel fundamental, emitiendo un fotón en el intervalo ultravioleta-visible-infrarrojo cercano, con una energía mayor (longitud de onda más corta) que los anteriormente absorbidos.

1.2.2. NANOPARTICULAS:

Las nanopartículas (NP) son partículas con un tamaño mayor a los átomos, pero menor que los sólidos masivos (bulk) cuyas dimensiones tienen una escala nanométrica, es decir, un valor entre 1 y 100 nm. Suelen formarse mediante crecimiento ya que son muy difíciles de formar a partir de la rotura del sólido.

En general, las NP están formadas por un núcleo metálico, estabilizado por una capa de un ligando orgánico o surfactante, que determinará tanto sus propiedades físicas, químicas u ópticas como su dispersabilidad en diferentes medios.

Las NP pueden tener características diferentes con respecto a su material bulk debido a su tamaño reducido, puesto que el comportamiento de los electrones está definido por efectos cuánticos. Otra propiedad importante es su gran fracción de átomos en la superficie por lo que poseen una elevada actividad superficial. Esta fracción es mayor cuanto menor es el diámetro de la NP.

Las nanopartículas con fluorescencia pueden clasificarse en cuatro grupos: [2]

- a. NP semiconductoras
- b. Nanoclústeres metálicos,
- c. NP basadas en carbono
- d. NP dopadas con metales.

Descartamos los tres primeros grupos (a,b,c) por ser ajenos a nuestro trabajo y nos centramos en el último grupo (NP dopadas con metales) ya que en él se encuentran las nanopartículas de upconversion (UCNP)

Las UCNPs son nanocristales que se componen de una matriz inorgánica en forma de red cristalina (hospedadora), dopada con iones lantánidos en baja concentración, que convierten la luz de excitación en el infrarrojo cercano (NIR) en emisiones en las regiones ultravioleta, visible, o infrarrojo cercano de menores longitudes de onda (mayor energía), es decir, son capaces de absorber radiación infrarroja y emitir radiación visible y/o ultravioleta, mediante un proceso de absorción sucesiva de múltiples fotones.

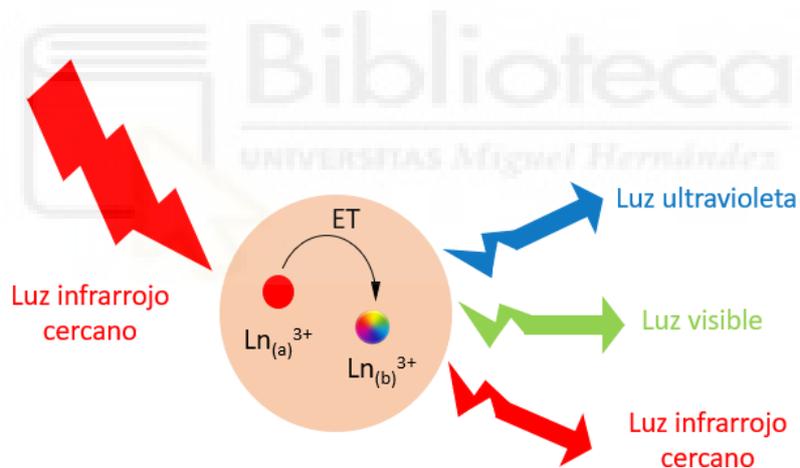


Figura 1.1: Esquema simplificado del proceso upconversion en una UCNP.

1.2.3. MATRICES

La síntesis de las UCNPs requiere la producción de una matriz de soporte que es fundamental en el proceso de luminiscencia upconversion. Estas matrices pueden ser de diferentes tipos: óxidos (Y_2O_3), fluoruros (NaYF_4), oxisulfuro ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$), oxifluoruros u oxiclорuros (GdOCl)..., siendo los fluoruros los más eficientes.

La matriz debe presentar las siguientes propiedades:

- Tolerancia a los Ln^{3+} luminiscentes.
- Baja energía de fonón para minimizar la relajación no radiativa de los centros Ln^{3+} .
- Alta transparencia en el rango óptico de interés.
- Estabilidad química y térmica.

En general, las matrices cristalinas son una combinación de fluoruros de metales alcalinos (Na^+ , Ca^{2+} , Y^{3+} ...) y de tierras raras, puesto que estos elementos tienen los mismos radios iónicos que los dopantes, se produce un aumento de la estabilidad y reducción de los defectos cristalinos [1]. Entre ellas, las compuestas por NaLnF_4 son las más eficientes debido a su alta estabilidad química [2].

1.2.4. DOPANTES

Podemos aumentar la eficiencia de emisión añadiendo a la matriz dos tipos de iones de tal forma que uno de ellos absorba energía y la transfiera al otro. Esta técnica recibe el nombre de co-dopaje. Los dopantes se pueden agrupar en un componente absorbedor y un componente emisor, según su función [3,4]. Los iones **absorbedores** (sensibilizadores o donadores) son lantánidos Ln^{3+} ópticamente inertes (Yb^{3+} , Nd^{3+} y Gd^{3+} ...) que absorben los fotones NIR de baja energía (980 nm), promocionando a su estado excitado y transfieren su energía a los emisores. Los iones **emisores** (activadores o aceptores) son lantánidos Ln^{3+} ópticamente activos (Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} ...) que emiten en el espectro visible-UV (350-800 nm) la energía que les ha sido transmitida por el absorbedor a través del decaimiento radiativo desde sus estados excitados, permitiendo la emisión de luz visible mediante absorción sucesiva de fotones infrarrojos.

Los espectros de emisión son específicos de cada elemento, puesto que están originados por las transiciones electrónicas entre distintos niveles de energía. Cuando un electrón que se encuentra en un nivel superior realiza una transición al estado fundamental (o a otro nivel excitado de energía inferior) este exceso de energía se libera mediante la emisión de un fotón cuya longitud de onda corresponde a la diferencia de energía entre los dos niveles implicados, de acuerdo con la ecuación $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$. De tal forma que cada fotón emitido es específico de una transición electrónica concreta, así podemos

identificar cada elemento de la tabla periódica por su espectro. Particularizando, en el caso de nanopartículas UC dopadas con Ln^{3+} , el espectro de emisión dependerá del lantánido elegido para dopar la matriz.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la emisión de luz está directamente relacionada con las transiciones de electrones con distintos niveles de energía. Una de las propiedades por las que usamos lantánidos es debida a su configuración electrónica, puesto que los orbitales 4f están parcialmente llenos y se encuentran aislados del entorno por los orbitales completos $5s^2$ y $5p^6$ (apantallamiento) [5,6]. Esto implica transiciones 4f - 4f que normalmente están prohibidas por la regla de la paridad, pero son parcialmente permitidas cuando los iones se encuentran localizados en redes cristalinas como es el caso que estamos estudiando [2]. Estas transiciones de los electrones pueden generar varios espectros de absorción y de emisión característicos de cada elemento.

Buscando la máxima eficiencia en el proceso UC, se precisa que los iones absorbedor y emisor tengan niveles de energía compatibles, que el tiempo de vida de los emisores sea lo suficientemente largo (varios μs a ms) para poder permitir una absorción secuencial de fotones y obtener una población de estados excitados de alta energía. Una adecuada selección de iones Ln^{3+} , permite la emisión a diferentes longitudes de onda, presentan escasa toxicidad, y una gran fotoestabilidad de tal forma que no varían sus propiedades después de horas excitación continua en el NIR o en el UV.

1.2.5. LIGANDOS ORGÁNICOS

Los ligandos orgánicos o surfactantes estabilizan las UCNP durante su proceso de síntesis en disolución, son esenciales para controlar la forma y el tamaño, así como para evitar el colapso de las nanopartículas y, como consecuencia, su precipitación [7]. Además, determinan su dispersabilidad en los diferentes medios y pueden modificar las propiedades ópticas y/o proporcionar funcionalidad extra. Los más habituales son oleilamina (OM), polietilenglicol (PEG-SH), ácido oleico (OA)...

1.2.6. TRANSFERENCIA DE ENERGÍA DE RESONANCIA DE FÖRSTER (FRET)

El mecanismo FRET (Förster resonance energy transfer) describe la transferencia de energía no radiante entre dos moléculas sensibles a la luz (cromóforos). Se basa en que la excitación de un cromóforo (donador) puede transferirse a otro cercano (aceptor), a través de un acoplamiento dipolo-dipolo no radiativo; cuando se trata de emisión fluorescente, por analogía, los átomos responsables reciben el nombre de fluoróforos o fluorocromos. Esta interacción ocurre solo a muy corta distancia (radio de Förster) entre dos estados de excitación electrónica de dos moléculas fluorescentes en los que el espectro de emisión del donador y de excitación del aceptor se superponen lo suficiente para que el donador, una vez excitado, transfiera energía que permita la respuesta del aceptor, con su correspondiente emisión de fluorescencia.

Cuando dos fluorocromos se encuentran muy próximos, se produce un proceso de transferencia de energía del átomo donador al átomo aceptor de tal forma que un electrón del donador en un estado excitado pasa al estado fundamental, transfiriendo su energía y provocando que un electrón del aceptor realice una transición a niveles superiores de energías, de esta manera, la radiación NIR absorbida por el fluoróforo donador produce emisión de luz visible desde los niveles superiores del aceptor.

La eficacia de esta transferencia de energía es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia entre los dos fluorocromos por lo que solo puede producirse cuando el donante y el aceptor están muy próximos, a su vez, esta transferencia es más eficaz cuanto mayor superposición se produzca entre los espectros de excitación-emisión de donador y aceptor y cuanto más favorable sea la orientación espacial relativa de los fluoróforos.

Este mecanismo de transferencia de energía por resonancia de fluorescencia verifica las siguientes condiciones:

- Es precisa una gran cercanía entre los fluorocromos: las moléculas del donador y aceptor deben estar muy próximas entre sí (10-100 Å).
- El espectro de absorción del fluorocromo aceptor debe superponerse al espectro de emisión de fluorescencia del donador.

- Si extinguimos la fluorescencia del fluorocromo aceptor, aumenta la intensidad de la emisión del donador. Esto se debe a la inhibición de la transferencia debido a que el aceptor ya es incapaz de absorber fotones: al excitar al donador, la intensidad de emisión aumenta porque los fotones que emite ya no son absorbidos por el aceptor, que está bloqueado.

1.2.7. DIFERENTES PROCESOS

Una vez realizada la absorción secuencial de dos o más fotones en el NIR, la emisión de luminiscencia upconversion (LUC) se puede realizar mediante diferentes procesos: absorción de excitación, en inglés Excited State Absorption (ESA), transferencia de energía upconversion, en inglés, Energy Transfer Up-conversion (ETU) [8] y avalancha de fotones, en inglés, Photon Avalanche (PA) [9]

- **ESA:** Este proceso es el más sencillo de todos. Se requiere de un sólo ion con múltiples niveles energéticos que absorbe dos fotones de forma secuencial. El primer fotón induce la transición desde el estado fundamental E_0 a un primer estado excitado E_1 . El segundo fotón promociona al ion desde E_1 a otro estado excitado E_2 de energía superior. La relajación desde el segundo estado excitado E_2 al nivel fundamental E_0 , provoca la emisión UC.
- **ETU:** Este es el proceso más eficiente. Se requiere de dos iones lantánidos diferentes (absorbedor, Ln(a)^{3+} y emisor, Ln(b)^{3+}) y se divide en tres fases [10, 11]: a) Excitación del ion absorbedor de estado fundamental E_{a0} a sucesivos estados excitados (E_{a1}, E_{a2}, \dots) a través de varios fotones NIR. b) Transferencia de energía del ion absorbedor al ion emisor ($\text{Ln(a)}^{3+} \rightarrow \text{Ln(b)}^{3+}$), promoviendo a este último a estados excitados superiores. c) Relajación del emisor a su estado fundamental ($E_{b2} \rightarrow E_{b0}$), mediante la emisión de un fotón en el intervalo del espectro visible-ultravioleta.
- **PA:** En este proceso la longitud de onda de excitación no es resonante con ninguna transición desde el estado fundamental E_0 sino con la transición desde el estado intermedio al excitado: $E_1 \rightarrow E_2$. En este caso el nivel intermedio (E_1) es

poblado mediante un proceso de relajación cruzada entre dos iones próximos de la misma naturaleza, produciendo la población de los estados intermedios E_1 y E' tras varios ciclos de excitación. Seguidamente, los dos iones pueblan el estado E_2 , produciéndose la avalancha de fotones responsables de la emisión UC [2].

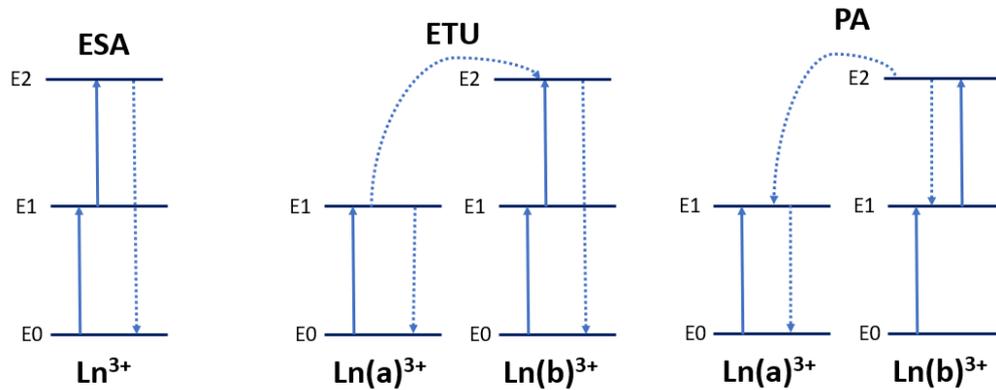


Figura 1.2: Representación gráfica de los principales procesos UC. Los procesos de excitación vienen representados por líneas continuas y los procesos de transferencia de energía las líneas discontinuas.

1.2.8. PROCESO Y MATERIALES SELECCIONADOS

En nuestro caso, hemos seleccionado el proceso ETU debido a su eficiencia anteriormente mencionada. La matriz que hemos usado está compuesta por la red NaYF_4 que puede cristalizar en dos fases distintas: la fase α que presenta una estructura cúbica y es poco eficiente para los procesos de upconversion y la fase β que presenta una estructura hexagonal, más estable termodinámicamente y muestra una emisión 10 veces mayor [9,11]. Por este motivo, en la elaboración procuraremos conseguir la matriz β .

Hemos utilizado el ácido oleico como ligando y se ha dopado la matriz con Yb^{3+} como ion absorbedor (ya que posee una mayor sección transversal de absorción) y Er^{3+} como ion emisor, (es ópticamente activo pero presenta una baja sección transversal de absorción de luz), el ion Yb^{3+} funciona como un donador al transferir energía al Er^{3+} .

Hemos seleccionado el Yb^{3+} debido a que solo tiene un nivel excitado ${}^2F_{5/2}$, por lo cual la energía no es transferida a niveles superiores, además de tener una sección transversal

de absorción en la región NIR mayor que la de los iones anteriormente mencionados (Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+}), por lo cual se incrementa la posibilidad de absorber fotones.

El ion Er^{3+} es ópticamente activo, y presenta cuatro emisiones correspondientes a las siguientes transiciones al nivel fundamental ($^4\text{I}_{5/2}$). La de menor energía parte del nivel $^4\text{F}_{9/2}$ y su emisión corresponde a una longitud de onda de 655 nm; la siguiente emisión corresponde a una longitud de onda de 542 nm y parte del nivel $^4\text{S}_{3/2}$; la tercera emisión presenta una longitud de onda de 525 nm y parte del nivel $^2\text{H}_{11/2}$ y la de mayor energía parte del nivel $^2\text{H}_{9/2}$ y corresponde a una emisión de 415 nm [12].

A continuación, vamos a describir el proceso ETU particularizando para los materiales utilizados en el laboratorio y comprobar los resultados teóricos.

Para excitar nuestras muestras de UCNPs, hemos usado un láser infrarrojo de longitud de onda continua (980 nm) de baja intensidad ($1\text{-}10^3 \text{ W.cm}^{-2}$), que produce bandas de emisión estrechas e intensas. Como resultado final del proceso se observa la emisión en el violeta (415 nm), en el verde (525 y 542 nm) y en el rojo (655 nm). Más adelante se mostrarán los resultados obtenidos experimentalmente.

En la figura 1.3 se puede observar de forma esquemática dicho proceso. Un electrón del Yb^{3+} es excitado desde el nivel fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ al estado $^2\text{F}_{5/2}$ y transmite la energía al nivel excitado $^4\text{I}_{11/2}$ del Er^{3+} . Tras esta transferencia de energía, el Yb^{3+} vuelve a su estado fundamental donde es nuevamente excitado transfiriendo a su vez la energía que provoca la transición desde $^4\text{I}_{13/2}$ al nivel $^4\text{F}_{9/2}$ del Er^{3+} volviendo nuevamente el Yb^{3+} a su estado fundamental. La energía de nuevas excitaciones del Yb^{3+} se transfiere nuevamente al Er^{3+} , provocando las transiciones siguientes: del nivel $^4\text{I}_{11/2}$ al $^4\text{S}_{3/2}$, del nivel $^4\text{I}_{11/2}$ al $^4\text{F}_{7/2}$ y así sucesivamente [13]. La relajación de todos los niveles excitados al nivel fundamental $^4\text{I}_{5/2}$ provoca el espectro de emisión UC del Er^{3+} . Sin embargo, no todas las transiciones electrónicas conllevan la emisión de luz. A veces la energía del estado excitado se puede transferir a la red cristalina disipándose en forma de vibraciones o calor sin llegar a producir emisión de luz (transición no radiativa).

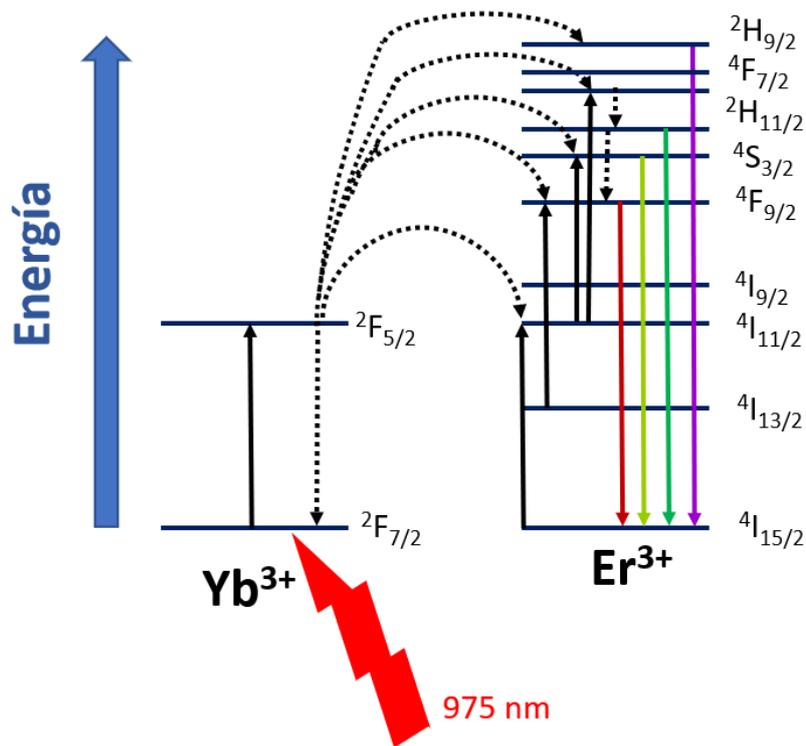


Figura 1.3: Representación gráfica de los niveles de energía de los iones Yb^{3+} y Er^{3+} . Los procesos de absorción y emisión estimulada vienen representados por líneas negras, procesos de transferencia de energía por líneas discontinuas y la fluorescencia upconversion por líneas rojas y verdes.

1.2.9. APLICACIONES

Las UCNPs tienen una gran variedad de aplicaciones:

- Marcadores luminiscentes
- Desarrollo de nanosensores físicos o (bio)químicos
- Biomedicina: visualización de muestras biológicas para detección de enfermedades mediante técnicas no invasivas de bioimagen por fluorescencia.
- Agentes terapéuticos especialmente en terapias contra el cáncer.
- Sensores de temperatura
- Tintas de impresión de seguridad para evitar falsificaciones.
- Construcción de celdas solares.
- Fabricación de dispositivos de iluminación, láseres y pantallas LCD.

2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

2.1. MÉTODO DE FABRICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

Se han diseñado una gran variedad de rutas químicas para la síntesis de UCNP, entre ellas destacan: (coprecipitación, descomposición térmica, hidro(solvo)termal, Ostwald-Ripening, procesado sol-gel, síntesis por combustión...) [14].

En general el requisito principal que deben cumplir las UCNPs consiste en que puedan excitarse y emitir fluorescencia lo suficientemente intensa de modo que pueda ser detectada por imagen o espectroscopía.

Podemos controlar el tamaño, morfología y fase de las UCNP que se van a obtener dependiendo de la composición, temperatura, tiempo de reacción y tipo de ligando de la mezcla que va a reaccionar.

De todos los procedimientos de síntesis de UCNP seleccionamos aquellos basados en la matriz dopada β -NaYF₄ ya que se considera una de las matrices más eficientes en la conversión ascendente [11].

2.1.1. COPRECIPITACIÓN:

Este método es de los más sencillos para elaborar UCNP puesto que presenta una velocidad de crecimiento rápida, necesita condiciones suaves, el material necesario es asequible y no se requieren procedimientos excesivamente complejos. Sin embargo, precisa tratamiento térmico posterior. [15]

Parte una disolución de complejos Ln-EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) que se inyecta en una disolución de NaF bajo agitación, produciéndose una nucleación homogénea. La luminiscencia de las UCNP obtenidas es baja y se precisa de un posterior recalentamiento entre 400-600°C durante 5 horas que provoca la transición de fase $\alpha \rightarrow \beta$, aumentando notablemente su emisión UC. Para controlar el crecimiento de las nanopartículas existe un gran número de ligandos comerciales como la polivinilpirrolidona (PVP) y polietilenimina (PEI)....

2.1.2. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA:

Mediante este procedimiento se obtienen nanocristales de alta calidad, sin embargo, presenta los siguientes inconvenientes: los precursores metálicos son costosos, los componentes son sensibles al aire y se obtienen subproductos tóxicos.

El procedimiento consiste en calentar a altas temperaturas (300°C) una disolución de los precursores de lantánidos, normalmente, compuestos organometálicos. El disolvente orgánico no coordinante habitual es el 1-octadeceno (ODE) cuyo punto de ebullición es elevado y como ligando orgánico coordinante el ácido oleico (AO) [2].

Los compuestos organometálicos se descomponen y comienza la nucleación cuando la mezcla llega a los 250°C, momento en que las nanopartículas empiezan a crecer hasta que los precursores se hayan consumido. A temperaturas próximas a 300°C se produce la transición $\alpha \rightarrow \beta$, y se obtienen nanopartículas β -NaYF₄ con un alto grado de cristalinidad.

2.1.3. HIDRO(SOLVO)TERMAL:

Este procedimiento precisa de altas presiones y temperaturas más bajas (< 250°C), normalmente por encima del punto crítico del disolvente. Presenta las siguientes ventajas: reactivos de partida asequibles, buen control sobre el tamaño y forma de las NP, no genera subproductos tóxicos y no requiere tratamiento térmico posterior. Sin embargo, requiere el uso de reactores de presión (autoclave) que no permiten la observación del crecimiento de las nanopartículas.

Se disuelven los precursores lantánidos Ln(NO₃)₃ en disolventes polares (agua, etanol). Se añade NH₄F como fuente de flúor junto con los surfactantes [ácido oleico (AO), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) o polietilenimina (PEI)] [16]. Se calienta de 12 a 24 horas a temperaturas entre 140-200°C en el interior del autoclave. Se obtienen UCNP muy luminiscentes cuyo tamaño y forma se pueden controlar cambiando el surfactante o el disolvente.

2.1.4. COPRECIPITACIÓN A ALTA TEMPERATURA (MÉTODO DE OSTWALD RIPENING):

Este método de síntesis tiene unas condiciones de reacción más sencillas y suaves, no produce subproductos tóxicos y requiere un menor tiempo de reacción, consiguiéndose la formación de nanopartículas hexagonales con escasos defectos [17]. Está considerado como el mejor procedimiento para obtener UCNP monodispersas, uniformes en tamaño y una sola fase cristalina.

Consiste en un fenómeno de recristalización de partículas en el que los cristales pequeños, más solubles que los cristales grandes, se disuelven y precipitan en forma de partículas de mayor tamaño y más estables. El proceso parte de LnCl_3 y se basa en la disolución de los lantánidos, mediante agitación, en una mezcla de ácido oleico (AO) como ligando y octadeceno (ODE) como disolvente bajo una atmósfera de N_2 [2].

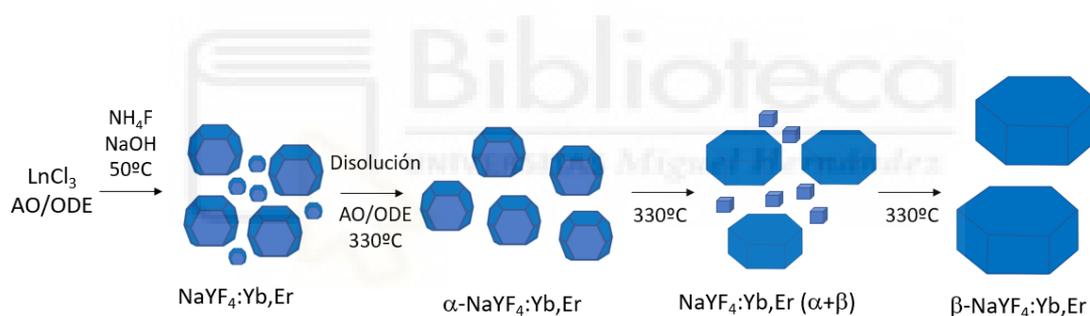


Figura 2.1: Etapas del crecimiento de las nanopartículas $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$.

La mezcla resultante se enfría a temperatura ambiente y, posteriormente se añade metanol que contiene NaOH y NH_4F (como fuente de fluoruro) dando lugar a una suspensión coloidal que se agita durante 30 minutos, para después calentarla a una temperatura mayor de 300°C durante 90 minutos, provocando el crecimiento uniforme de nanopartículas cristalinas. Al enfriar la mezcla a temperatura ambiente, las UCNPs precipitan por adición de etanol y se aíslan por centrifugación, se lavan, se purifican y se dispersan en ciclohexano [11].

2.1.5. LÍQUIDOS IÓNICOS:

Los líquidos iónicos pueden actuar como ligandos o surfactantes en la síntesis de materiales inorgánicos y tienen una gran estabilidad química y térmica [16]. Aunque es un método muy útil, uno de sus principales inconvenientes es que produce aglomerados de UCNP.

Se han sintetizado nanopartículas β -NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺/Tm³⁺ esféricas utilizando el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][BF₄]) con carácter hidrofílico. Los cationes imidazolio actúan como ligando que controla el crecimiento de los núcleos de NaYF₄, y los aniones tetrafluoroborato son una fuente de flúor tras su hidrólisis parcial. Las UCNP se sintetizaron a partir de los Ln(NO₃)₃ en presencia de NaCl y el [Bmim][BF₄] como disolvente en una autoclave a 160°C durante 18 horas. Las UCNP así obtenidas eran dispersables en agua y mostraban una gran luminiscencia UC.

2.1.6. SÍNTESIS CON MICROONDAS:

Esta técnica produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logre un control preciso en la morfología. Su principal ventaja es que necesita tiempos de reacción muy cortos (~ 10 minutos) y el principal inconveniente es la falta de control sobre el tamaño y forma de las UCNP.

El proceso de calentamiento asistido por microondas se ha utilizado como una alternativa para la síntesis de materiales a escala nanométrica, dado que es un método rápido, uniforme y efectivo, que permite incrementar las cinéticas de reacción en uno o dos órdenes de magnitud. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido.

Se han obtenido nanocristales de NaYF₄:Yb,Er calentando una mezcla de AO/ODE y los trifluoroacetatos de lantánidos a 290°C en un reactor de microondas durante 10 minutos. También se ha descrito la síntesis hidrotérmica de NPs de NaYF₄:Yb,Er recubiertas con ácido 3,5-dinitrobenzoico, donde se obtienen UCNP dispersables en agua tras 10 minutos de irradiación con microondas y una temperatura de reacción de 150°C.

2.1.7. PROCEDIMIENTO DE LABORATORIO:

El método de síntesis de UCNP que hemos utilizado en el laboratorio es el de Oswald Rippening, debido fundamentalmente a sus características: se trata de un proceso sencillo, los equipos requeridos no son muy costosos y los reactivos utilizados no producen compuestos perjudiciales para la salud. Además, con esta experiencia se obtienen fácilmente UCNP en fase hexagonal.

Para sintetizar estas nanopartículas hemos seguido el procedimiento explicado anteriormente con algunas modificaciones.

2.1.7.1. MATERIAL:

Los reactivos químicos utilizados son los siguientes:

REACTIVO	FÓRMULA	ESPECIFICACIONES
Cloruro de itrio hexahidratado	$\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich, pureza 99.9%
Cloruro de iterbio hexahidratado	$\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich, pureza 99.9%
Cloruro de erbio hexahidratado	$\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich, pureza 99.9%
1-octadeceno	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}$	Sigma-Aldrich, pureza $\geq 95.0\%$
Ácido oleico	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	Sigma-Aldrich, pureza $\geq 99.0\%$
Hidróxido de sodio	NaOH	Sigma-Aldrich, pureza $\geq 98.0\%$
Fluoruro de amonio	NH_4F	Sigma-Aldrich, pureza $\geq 99.9\%$
Metanol	CH_3OH	Sigma-Aldrich, pureza $\geq 99.9\%$

Tabla 2.1: Materiales utilizados en el laboratorio.

Todos los reactivos se emplearon sin previo tratamiento.

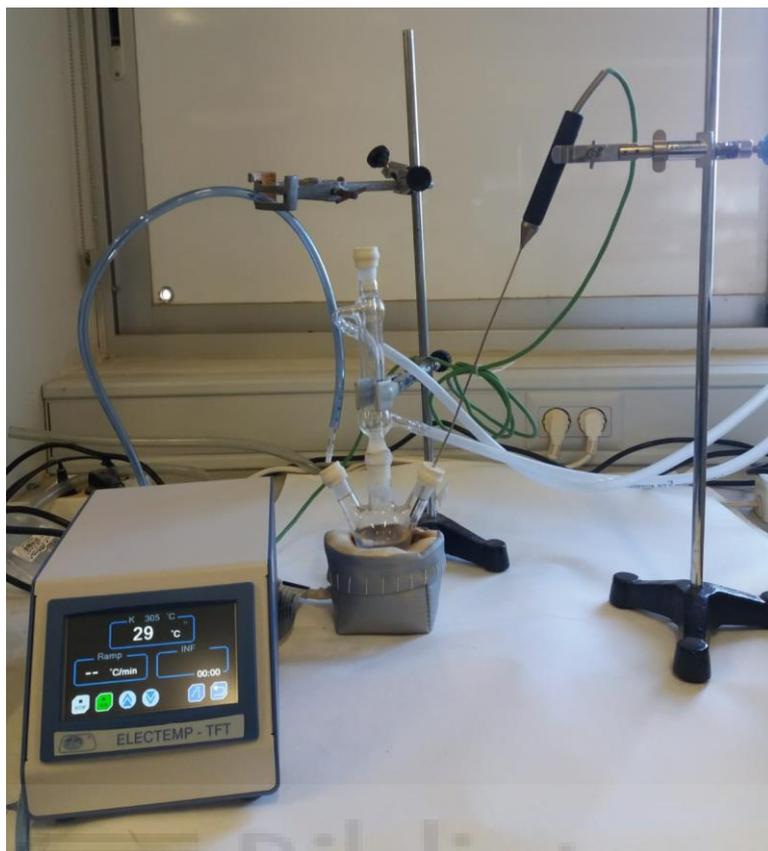


Figura 2.2: Montaje completo usado en nuestro laboratorio para la fabricación de UCNP.

En la figura 2.2 podemos ver el dispositivo montado para la elaboración de UCNP en el laboratorio, que consta de un matraz de tres bocas donde se van a llevar a cabo las reacciones químicas para la síntesis. En la boca central, se encuentra conectado el refrigerante encargado de enfriar el sistema, en la boca derecha está colocada la sonda que marcará la temperatura a la que se encuentran los reactivos y, para mantener el sistema en una atmosfera inerte, hemos introducido nitrógeno a través de la boca izquierda. El matraz está situado sobre una manta térmica conectada a un controlador temperatura.

Para realizar este montaje hemos dedicado un largo periodo de tiempo a seleccionar, buscar y adquirir el material necesario. Algunos instrumentos tardaron en llegar y también fue necesario que un técnico instalara la conexión de nitrógeno. Una vez adquirido todo el instrumental, tuvimos que realizar las pruebas necesarias para habituarnos a su uso. Todo esto provocó la demora del procedimiento experimental, de forma que prácticamente se dedicó más tiempo a la planificación y preparación del dispositivo que a la elaboración de las muestras de $\beta - \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$.

2.1.7.2. SÍNTESIS:

Iniciamos la experiencia disolviendo en un matraz de tres bocas de 50 mL 0.18 mmol (69.7 mg) de $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.8 mmol (242.9 mg) de $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.02 mmol (7.6 mg) de $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 12 mL de ácido oleico y 15 mL de octadeceno a una temperatura de 160°C . Este proceso dura aproximadamente 30 minutos. Una vez disuelto, se deja enfriar hasta una temperatura variable entre 100°C y 150°C . Cuando alcanza esa temperatura, añadimos una disolución gota a gota 2.5 mmol (101.5 mg) de NaOH, 4 mmol (148.3 mg) de NH_4F y metanol. Calentamos la mezcla resultante a 100°C durante 30 minutos que es el tiempo que tarda el metanol en evaporarse. Para terminar el experimento, subimos la temperatura hasta $305\text{-}315^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Todo este proceso se ha llevado a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno y agitación constante.

Tras dejar enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se centrifugan las nanopartículas obtenidas.

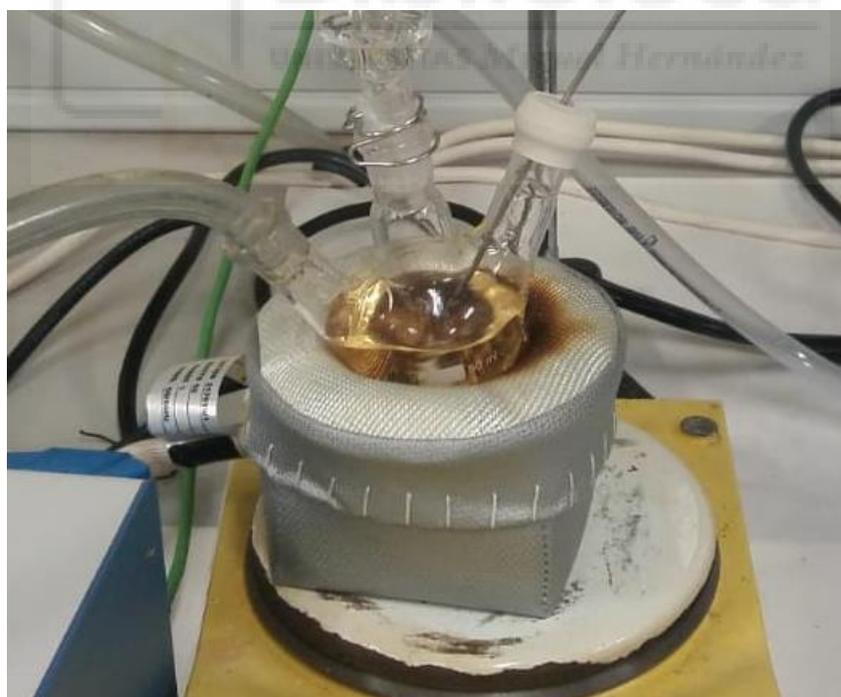


Figura 2.3: Detalle del matraz donde se han realizado las síntesis de UCNPs.

2.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

2.2.1. ÓPTICA: FLUORÍMETRO

Se define la luminiscencia como un proceso de emisión de luz cuyo origen no radica exclusivamente en las altas temperaturas, pudiendo estar provocada en condiciones de temperatura ambiente o baja (“luz fría”). Cuando un sólido recibe energía procedente de una radiación incidente, ésta es absorbida por su estructura electrónica y, posteriormente es de nuevo emitida cuando los electrones vuelven a su estado fundamental.

La emisión de luz tiene lugar a un tiempo característico (τ) después de la absorción de la radiación y este parámetro es el que permite subdividir la luminiscencia en fosforescencia y fluorescencia. Ambas se diferencian en que en la fluorescencia solamente se produce durante el tiempo que permanece la excitación (deja de brillar cuando se detiene la fuente de radiación), mientras que la fosforescencia puede prolongarse durante meses.

La espectrometría de fluorescencia, también llamada fluorimetría o espectrofluorimetría, es un tipo de espectroscopía electromagnética que analiza la emisión fluorescente de una muestra. Se usa un haz de luz que excita a los electrones en ciertas moléculas o átomos y causa la emisión de luz visible, en nuestro caso hemos utilizado un láser infrarrojo.

Un espectrofluorómetro (también llamado fluorómetro o fluorímetro) es un aparato que se utiliza para medir los parámetros de fluorescencias: su intensidad y la distribución de longitudes de onda del espectro de emisión, después de la excitación, por un cierto espectro de luz. Contiene las siguientes partes fundamentales: la fuente de radiaciones, dos monocromadores, uno de excitación y otro de emisión (que, respectivamente, selecciona la longitud de onda adecuada para la excitación y que analiza las emisiones producidas por la fluorescencia de la muestra) y un fotomultiplicador, que recibe las ondas lumínicas y las transforma en un número de cuentas, relacionadas con la intensidad de la luz.

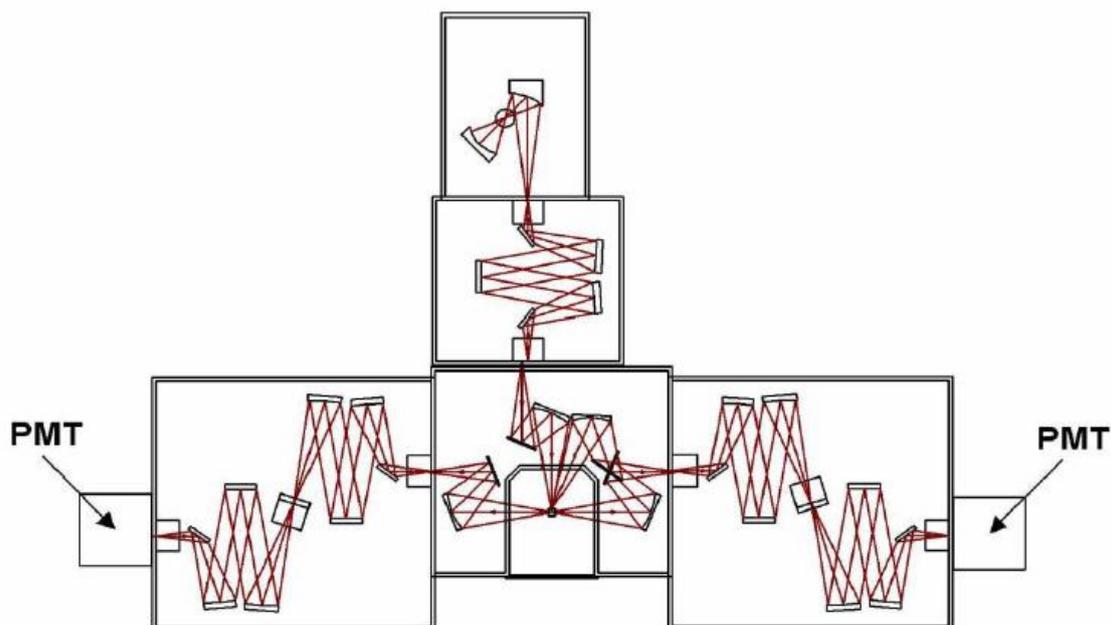


Figura 2.4: Esquema de funcionamiento del fluorímetro.

La luz proveniente de la fuente de radiaciones (una lámpara de Xenón, diodo laser u otra lampara que abarque un espectro mayor de longitudes de onda) se separa en sus componentes por medio del monocromador de excitación. Una vez que la muestra se ha excitado con una longitud de onda específica, que corresponde a la energía resonante de excitación de sus átomos o iones, ésta se relaja emitiendo luz de diferentes longitudes de onda, dicha radiación es recogida por una lente de enfoque y es analizada por medio del monocromador de emisión mediante escaneo, seguido por un detector apropiado conectado a un ordenador.

Los espectros de emisión de nuestras muestras de UCNPs se han obtenido usando un láser diodo de 975 nm de una intensidad de 1 W.cm^{-2} (Opto Engine LLC) acoplado a un fluorímetro FluoroLog Extreme Steady-State Spectrofluorometer from HORIBA Scientific. Los espectros se registraron usando el programa UV/Visible Spectrophotometer (UVWins) version 5.0. Para el análisis de las muestras se usaron cubetas de cuarzo. Los espectros de emisión se midieron en aire y a temperatura ambiente.



Figura 2.5: Fluorímetro utilizado en el laboratorio.

En la figura 2.5 se muestra el fluorímetro utilizado en el laboratorio, donde se le ha acoplado un diodo láser infrarrojo de 975 nm.

2.2.2. ESTRUCTURAL: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

La capacidad de amplificación de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. En un microscopio electrónico se utiliza, en su lugar, un haz de electrones para visualizar un objeto. Los microscopios electrónicos pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

Hemos utilizado dos técnicas de caracterización para analizar el tamaño y morfología de nuestras partículas.

2.2.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA TRANSMISIÓN (TEM)

En el microscopio electrónico de transmisión se irradia una muestra delgada con un haz de electrones, sometido a una fuente de aceleración de 100-400 kV. Cuando éstos colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, (hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados) y otra parte. da lugar a interacciones que producen emisión de luz, electrones secundarios, rayos X, etc.

Si la muestra es cristalina, presenta una estructura de planos periódica que cumplen la condición de Bragg y difractan de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura del/los cristales presentes.

El TEM aplica la difracción de los electrones para conseguir información acerca de la estructura cristalina, la transmisión/dispersión de los electrones para elaborar imágenes, y la emisión de rayos X característicos para mostrar la composición de la muestra

La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes y proporciona información sobre morfología (dimensiones, forma y posición de microcristales o partículas observadas en la muestra) la cristalografía (posición de los planos cristalinos, estudio de los defectos...) así como la composición química del material

Hemos usado el microscopio electrónico de transmisión de la Universidad de Alicante que presenta las siguientes especificaciones: la marca es JEOL, modelo JEM-2010. La cámara de adquisición de imágenes es de la marca GATAN y modelo ORIUS SC600. Está montada en eje con el microscopio en la parte inferior y está integrada dentro del programa de adquisición y tratamiento de imágenes GATAN Digital Micrograph 1.80.70 para GMS 1.8.0.



Figura 2.6: Microscopio electrónico de transmisión (TEM) en Alicante.

2.2.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, SCANNING ELECTRON MICROSCOPE (SEM)

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) es capaz de obtener información de una muestra mediante el barrido con un haz de electrones que interactúan con ella, produciendo varios tipos de señales que son recogidas por diferentes detectores y, tras su análisis, se elaboran imágenes que reflejan las características superficiales de la muestra, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, interactúa con ella y se producen diversos efectos que serán captados y visualizados en función del equipo que utilicemos.

Electrones secundarios: suministran información topográfica de la muestra y se originan cuando un electrón pasa muy cerca del núcleo de un átomo, suministrando la energía necesaria a uno o varios de los electrones de las capas internas para saltar fuera de la muestra.

Electrones retrodispersados: se emplean para adquirir información sobre la composición superficial de la muestra. Se originan cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo rechazado en sentido contrario.

Electrones Auger: se utilizan para recabar información acerca de la composición de pequeñas partes de la superficie de la muestra. Cuando un electrón secundario es expulsado del átomo, otro electrón situado en capas más externas puede saltar hacia el interior para llenar este hueco. El exceso de energía provocado por este desplazamiento puede ser corregido emitiendo un nuevo electrón de la capa más externa.

Rayos X: en el procedimiento detallado en el párrafo anterior (efecto Auger), el exceso de energía puede ser equilibrado mediante la emisión de rayos X, los cuales son específicos de cada elemento, por lo que se aprovechan para obtener información sobre la composición de la muestra.

2.2.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FIELD EMISSION SCANNING ELECTRON MICROSCOPY: FESEM)

En el caso del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) el filamento emisor de los electrones es más fino que los utilizados en microscopía clásica lo que permite que el haz tenga menor diámetro, siendo capaz de diferenciar puntos que estén muy próximos, lo que confiere una mayor resolución con un rango de energía mucho mayor.

El funcionamiento es similar al de un SEM convencional, aunque la mayor diferencia radica en el sistema de propagación de electrones. El FESEM utiliza un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones muy focalizados, lo que mejora considerablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (0.02 - 5 kV); esto ayuda a minimizar el efecto de carga en muestras no conductoras y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico. Así mismo, la intensidad de corriente en el filamento es unas cinco veces mayor que la de un SEM convencional lo que hace que la cantidad de señal recogida por el detector sea también mucho mayor. De esta forma, esta microscopía brinda mayor y mejor resolución en las imágenes que se obtienen.

Otra particularidad fundamental de los FESEM es la incorporación de detectores en el interior de la lente, (in-Lens), optimizados para funcionar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son esenciales para obtener el máximo rendimiento al equipo.

Hemos usado el microscopio electrónico de barrido de la Universidad Miguel Hernández, (Elche) que presenta las siguientes especificaciones: modelo SIGMA 300 VP de ZEISS de emisión de campo de cátodo caliente Schottky. Puede trabajar con un

rango de tensiones que oscila entre 0,02 y 30 kV y presenta una resolución de 1.0 nm a 15 kV y 1.6 nm a 1 kV. La corriente de sonda varía entre 3 pA y 20 nA. El equipo incluye detectores de electrones secundarios (SE) y electrones retrodispersados (BSE), de rayos X (EDX), también cuenta con un detector in-Lens de electrones secundarios y uno de electrones transmitidos (STEM). Permite trabajar tanto en alto vacío (HV) como con presión variable (VP, entre 10 y 133 Pa), para este último caso incluye otro detector de electrones secundarios (VPSE). A su vez, existe la posibilidad de realizar microscopía correlativa (CLEM) con microscopios ópticos con focales. Dispone de una platina motorizada de 5 ejes (x, y, z, inclinación y rotación).



Figura 2.7: Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) en Elche.

La preparación de las muestras, para las dos técnicas utilizadas (TEM y FESEM), se lleva a cabo mediante la colocación de una gota de una suspensión diluida de $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ en tolueno en una rejilla de cobre recubierta de carbono y la posterior evaporación del disolvente a temperatura ambiente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Usando el procedimiento experimental explicado en el apartado anterior hemos realizado seis experiencias en el laboratorio de electrónica donde las muestras están compuestas por la misma matriz dopada (NaYF_4) con los mismos elementos (Yb^{3+} y Er^{3+}) y hemos ido variando algunos parámetros para comprobar su influencia en la intensidad de las emisiones UCNP cuyo proceso de elaboración exponemos a continuación:

Muestra 1 (03-07-2019) y muestra 2 (02-10-2019): con resultados ineficaces ya que su realización no fue la correcta, no se cumplieron todos los requisitos. (Atmosfera de nitrógeno, subida de temperatura a 300°C).

Muestra 3 (23-01-2020 / 28-01-2019): Realizada en dos días. El día 23 iniciamos la experiencia. Después de mezclar los sólidos (Erbio, Yterbio e Ytrio) con los líquidos (ácido oleico y octadeceno) a una temperatura de 160°C , esperamos a que la temperatura se reduzca a 100°C y añadimos gota a gota la disolución $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{F} + \text{metanol}$, dejamos calentando a esa temperatura durante 30 minutos. El día 28, volvemos a calentar la mezcla a 100°C , seguimos subiendo la temperatura a unos 300°C - 305°C y mantenemos calentando a esa temperatura durante una hora aproximadamente. Todo el proceso se realizó en atmosfera de nitrógeno. Se observa que el volumen obtenido de la muestra es menor que el de partida, además, tiene un aspecto turbio y se aprecia precipitado en el fondo del matraz.

Muestra 4 (30-01-2020): Toda la experiencia se realizó en un mismo día. Volvemos a iniciar el proceso mezclando los sólidos (Erbio, Yterbio e Ytrio) con los líquidos (ácido oleico y octadeceno) a una temperatura de 160°C . Una vez que los sólidos se han disuelto, dejamos enfriar hasta 100°C y añadimos gota a gota la disolución $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{F} + \text{metanol}$. Mantenemos a 100°C durante varias horas y después aumentamos su temperatura hasta los 310°C . Mantenemos la temperatura durante unos 45 minutos. Todo el proceso se realizó en atmosfera de nitrógeno. Esta es la única muestra en la que se han seguido exactamente las indicaciones del método Ostwald Ripening, por este motivo, la formación de nanopartículas será más completa que en las demás muestras como se comprobará más adelante.

Muestra 5 (03-02-2020 / 05-02-2020): Hemos seguido los mismos pasos que en la muestra 4 pero esta vez la adición gota a gota de la disolución de $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{F} + \text{metanol}$ se hizo a una temperatura de 150°C en vez de a 100°C . Durante 3 horas la temperatura se mantiene entre los $270\text{-}300^\circ\text{C}$. El día 5 se recalienta la muestra a 310°C . Pero el volumen se reduce tanto que es necesario añadirle un poco de octadeceno. Todo el proceso se realizó en atmosfera de nitrógeno. Se observa que presenta un color más oscuro que el de las muestras 3 y 4, aunque vuelve a ser turbia y con precipitado.

Muestra 6 (11-02-2020): Seguimos todos los pasos como en las muestras anteriores y volvemos a añadir gota a gota la disolución de $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{F} + \text{metanol}$ esta vez a 150°C . Calentamos la muestra a una temperatura inferior a 270°C durante 2 horas. Puesto que no se ha alcanzado una temperatura cercana a los 300°C , no observamos precipitados en el fondo del matraz. Este hecho va a influir negativamente en la formación de nanopartículas, como se mostrará más adelante.

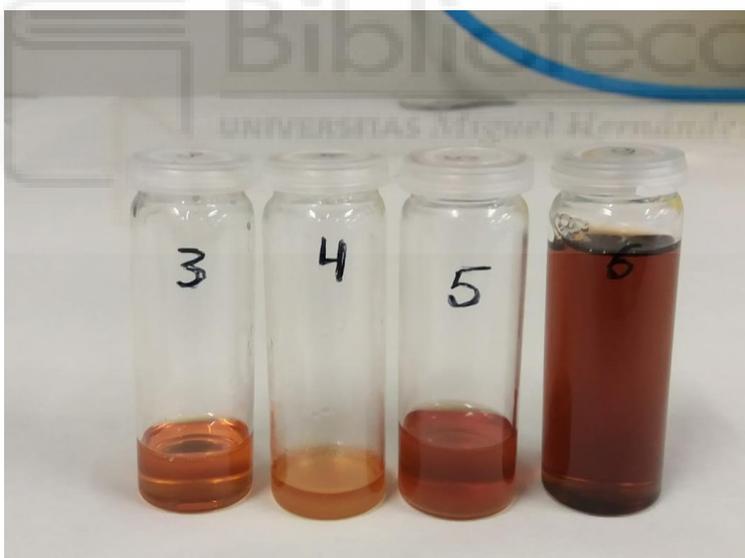
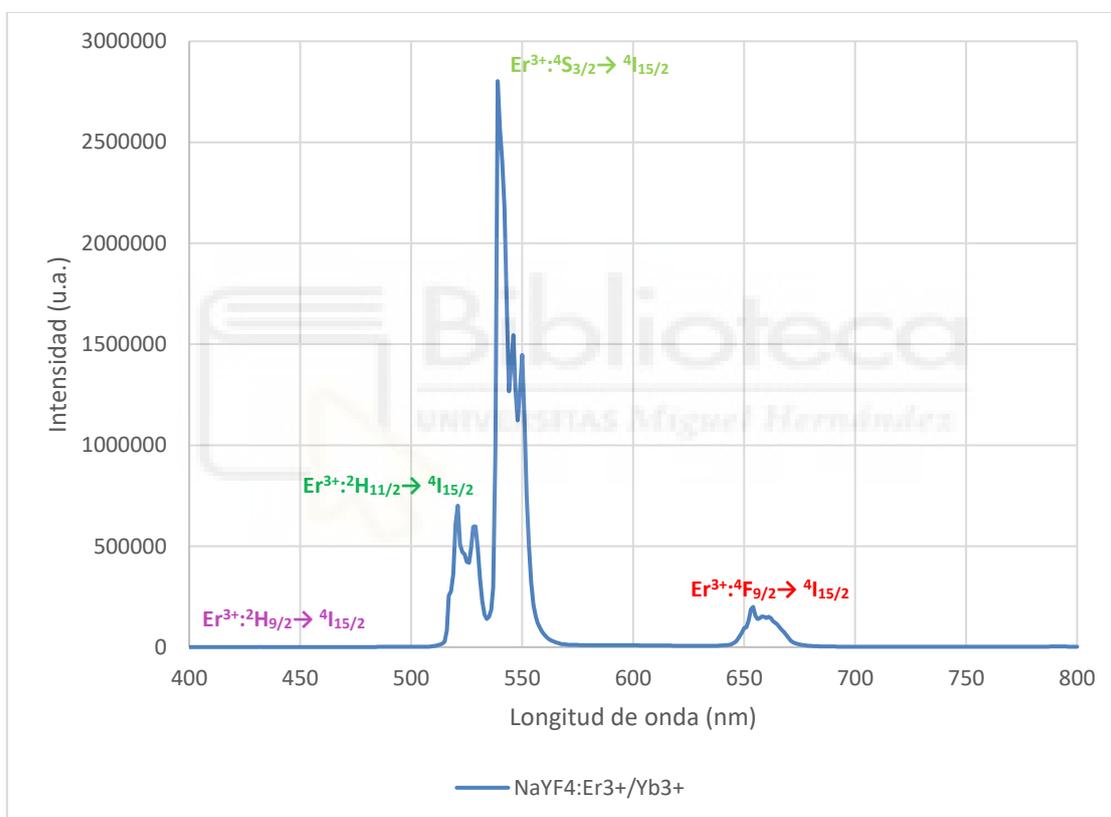


Figura 3.1: Residuos de las diferentes muestras realizadas en el laboratorio.

En la figura 3.1 se presentan las diferentes muestras que hemos realizado en el laboratorio, podemos apreciar diferencias en la tonalidad como consecuencia de las variaciones llevadas a cabo en el proceso de fabricación.

Como se ha señalado en la introducción, cuando el erbio se desexcita en los procesos UCNP, presenta luminiscencia en los colores verde y rojo, además del violeta. Esto se comprueba en las gráficas que hemos obtenido en el laboratorio al analizar las muestras

elaboradas. Un ejemplo de ello se expone en la siguiente gráfica donde se observan picos de emisión en las siguientes longitudes de onda: 655 nm (rojo), 542 nm (verde) y 525 nm (verde). No se ha podido observar el pico correspondiente al violeta (415 nm) puesto que, para su emisión, es preciso que un átomo de Er^{3+} absorba la energía de al menos tres fotones infrarrojos transferidos por otros átomos de Yb^{3+} . Este proceso, de absorción de la energía correspondientes a tres fotones NIR es estadísticamente menos probable y, por tanto, la emisión en violeta presenta una intensidad tan débil que se confunde con el ruido de fondo.



Gráfica 1: Espectro de emisión de nuestras nanopartículas β – $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

En la gráfica 1 se observan cuatro picos claramente diferenciados. El de mayor amplitud representa una longitud de onda de 542 nm que corresponde con la emisión de mayor intensidad y es debido a la transición $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. En cambio, la menor amplitud corresponde a la longitud de onda de 415 nm, debido a la transición $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ que presenta la menor intensidad e incluso en algunos casos presenta niveles tan bajos que no llega a apreciarse confundiendo con el ruido de fondo.

Los dos picos restantes presentan una amplitud intermedia que, dependiendo de las distintas fases del proceso de elaboración, alternan el orden creciente de intensidad. En este caso, el segundo pico de intensidad corresponde a la transición ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ que presenta una emisión de 525 nm. El tercer pico en amplitud corresponde a la transición ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ que presenta una emisión de 655 nm. Según las fases del proceso el orden en la intensidad de estos dos últimos picos puede verse modificado.

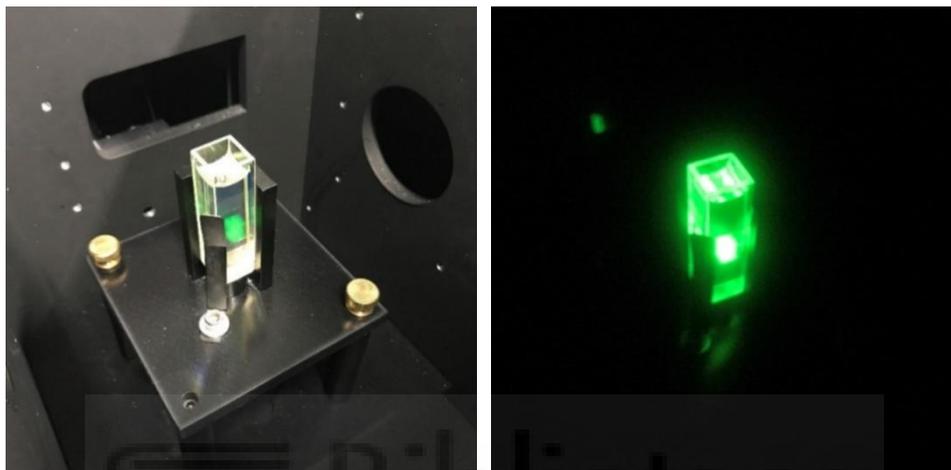


Figura 3.2: Imágenes emisión a simple vista de la muestra 4. La imagen de la izquierda está realizada con la luz encendida y la de la derecha, a oscuras.

El valor de la intensidad con la que emite luz la muestra 4 es tan grande que se puede observar a simple vista (figura 3.2). Se aprecia que la luz emitida es de un tono verde lo que concuerda con lo observado en la teoría y que se corrobora en las gráficas obtenidas para la muestra 4 donde el pico de mayor intensidad se posicionaba en el verde con una longitud de onda de 542 nm.

Después de la elaboración de estas muestras, las hemos analizado mediante caracterización óptica en un espectrofluorímetro y caracterización estructural mediante microscopía electrónica de transmisión.

En todas las gráficas obtenidas de cada muestra se pueden identificar los mismos picos correspondientes a las mismas longitudes de onda (las mismas transiciones electrónicas), manifestando variaciones en su amplitud que corresponde al valor de intensidad o cuentas. Se puede observar diferentes intensidades en esas gráficas ya que ese valor se ve influenciado por los pasos seguidos en su síntesis. En la síntesis de cada

una de las muestras hemos realizado algunas modificaciones cuyos resultados se pueden observar en las gráficas que se presentan más adelante.

3.1. COMPARACIÓN DE LAS GRÁFICAS:

Las condiciones del instrumental con el que se han realizado las experiencias de las cuales hemos obtenido las gráficas que se muestran más adelante, son las siguientes:

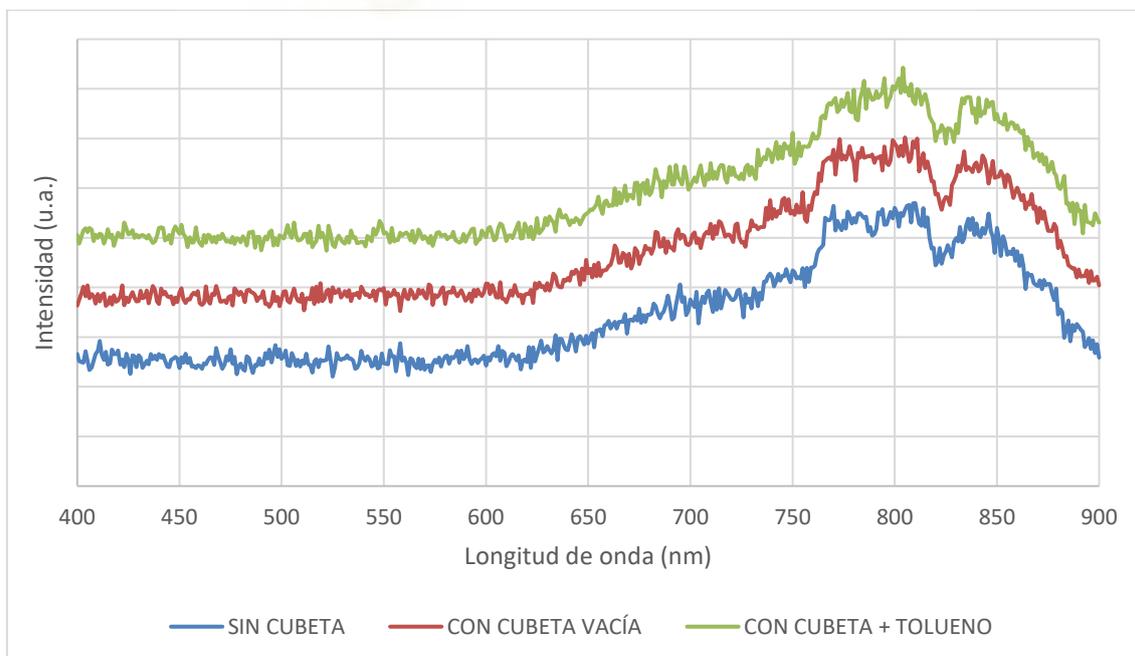
- Intensidad del láser: 1 W.cm^{-2}
- Tamaño de rendija: 1nm
- Tiempo de integración: 1 segundo
- Rango de escaneo: (400 – 900) nm

En primer lugar, hemos tomado una medición del ruido de fondo, a continuación, hemos medido las nanopartículas en ácido oleico y finalmente en láminas de PMMA.

De las seis muestras elaboradas en el laboratorio, hemos seleccionado cuatro de ellas (Muestras 3, 4, 5 y 6) con las que hemos realizado las siguientes comparaciones.

Las curvas han sido desplazadas para una mejor visualización.

3.1.1. INFLUENCIA DEL RUIDO DE FONDO

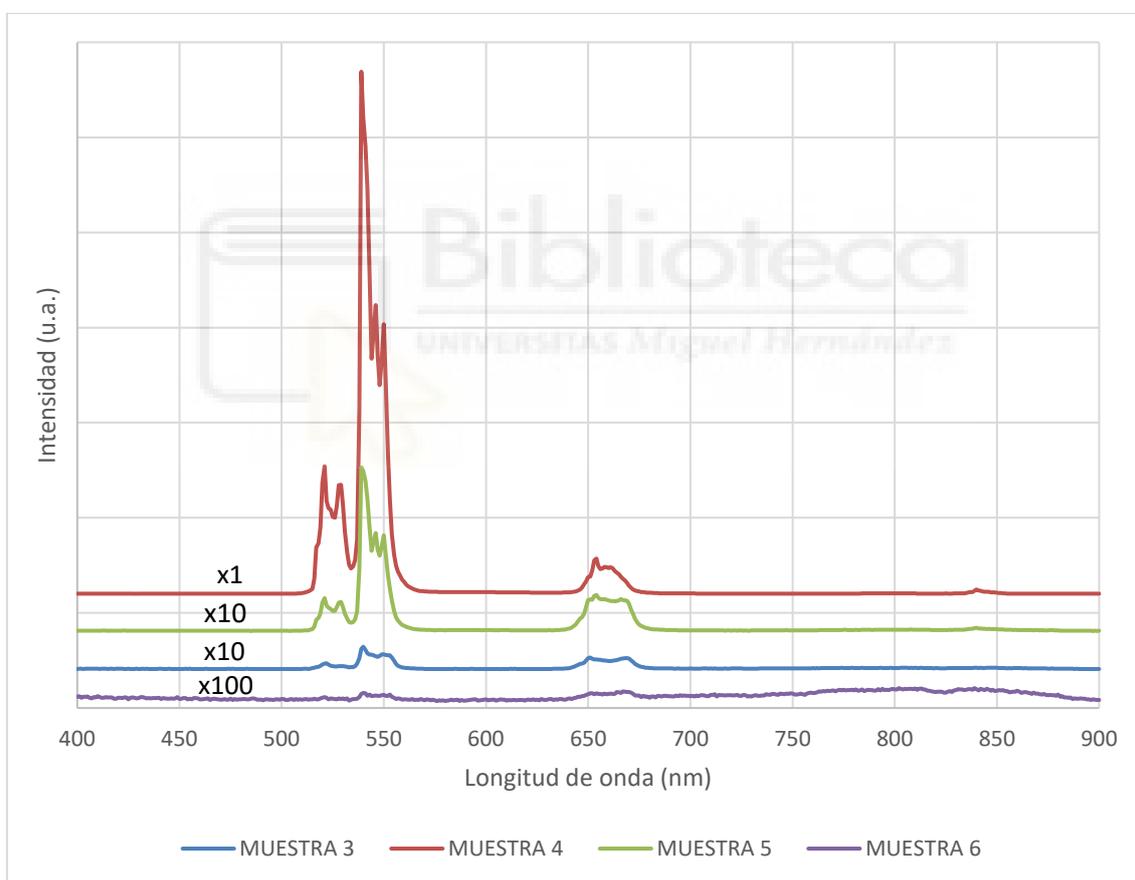


Gráfica 2: Influencia del ruido de fondo en las mediciones del espectrofluorímetro.

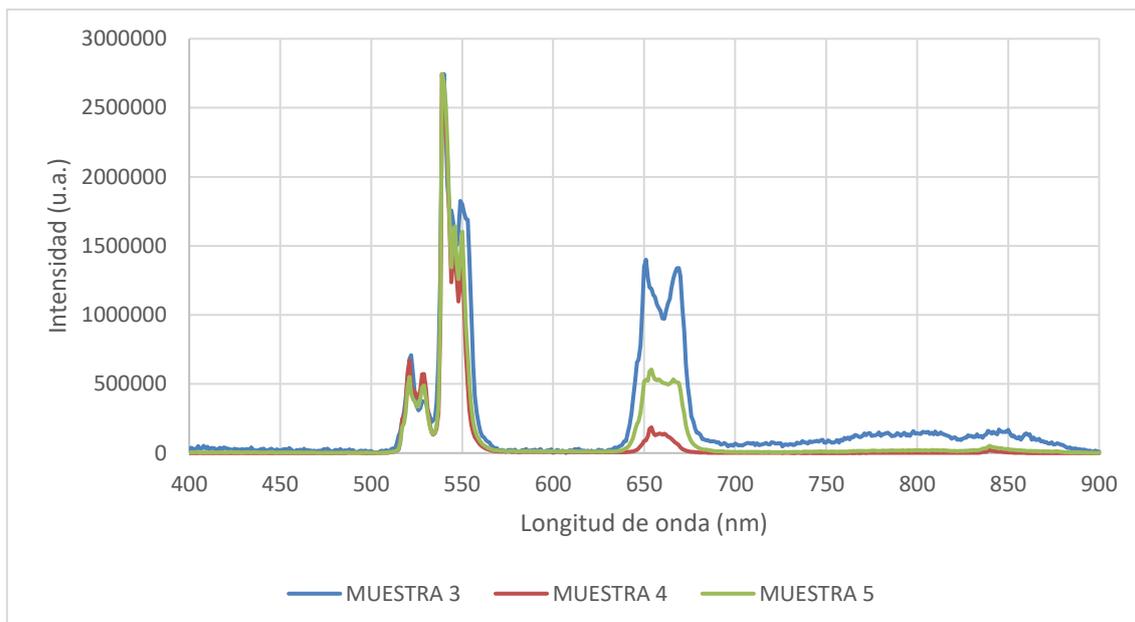
Para determinar el ruido de fondo, hemos realizado varias mediciones sin colocar ninguna muestra en el fluorímetro. Una de ellas se realizó con el porta-muestras vacío (curva azul), la siguiente incluimos la cubeta vacía (curva roja) y por último la cubeta se ha llenado con tolueno (curva verde). En la gráfica 2 se observa que las tres curvas presentan un aspecto muy similar y los niveles de intensidad no son muy elevados, el pico máximo corresponde aproximadamente a 1700 u.a., por lo que podemos suponer que prácticamente no influirán en nuestras mediciones.

3.1.2. DISOLUCIONES EN ÁCIDO OLÉICO

3.1.2.1. INFLUENCIA DE LAS VARIACIONES EN LA SÍNTESIS



Gráfica 3: Influencia de las modificaciones realizadas en la síntesis de las distintas muestras.



Gráfica 4: Influencia de las modificaciones realizadas en la síntesis de las distintas muestras.

En la gráfica 4 las curvas han sido normalizadas para una mejor visualización.

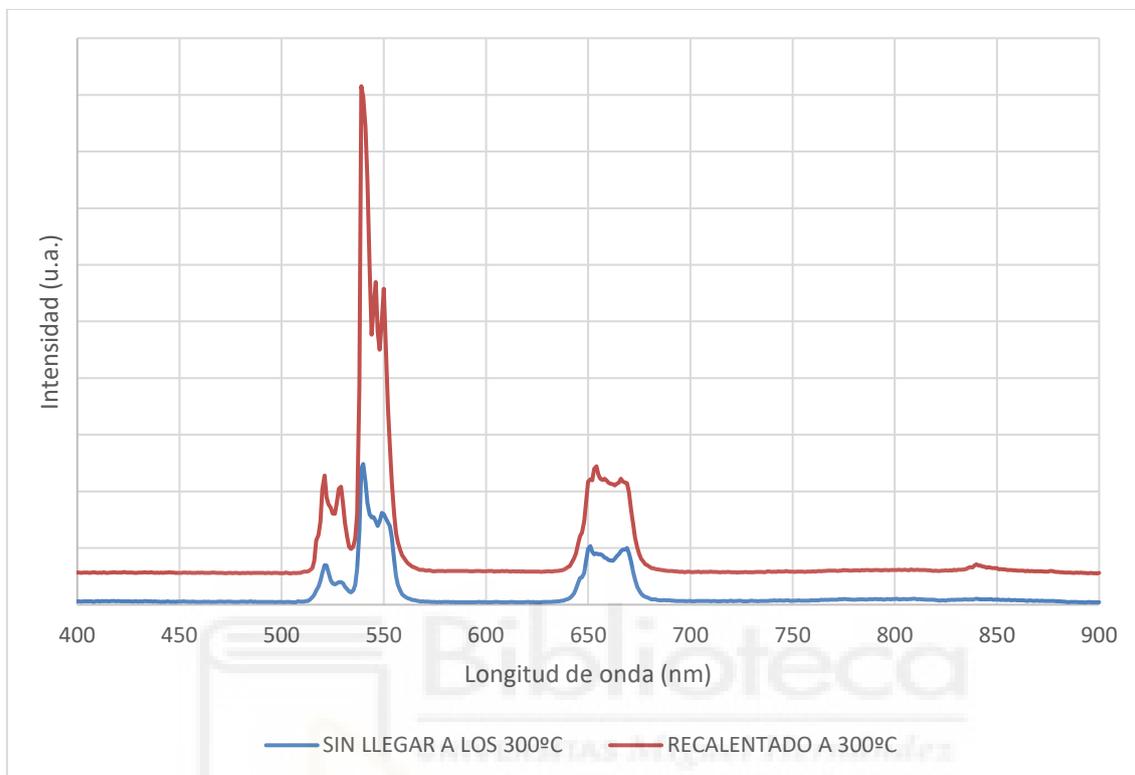
En las gráficas 3 y 4 se exponen las curvas de emisión obtenidas para todas las muestras elaboradas en el laboratorio donde se aprecian los resultados de las modificaciones realizadas en el proceso de síntesis de cada una de ellas. Se puede observar que todas ellas siguen un mismo patrón coincidiendo en los picos de intensidad, variando ésta en cada curva.

En la gráfica 3 podemos observar que la muestra 4 es la que presenta mayor intensidad (curva roja) coincidiendo con la muestra cuyo proceso es el mejor realizado. A continuación, le siguen las muestras 5, 3 y 6, por lo que podemos llegar a la conclusión de que no es conveniente dejar el proceso a mitad durante varios días, es mejor hacerlo de continuado.

La gráfica 4 se ha normalizado respecto al pico a 542 nm que es el que presenta el nivel más alto de intensidad y a partir de éste podemos comparar las intensidades de los picos restantes. Con ello comprobamos que, con respecto al pico de 655 nm, la muestra 3 presenta el doble de intensidad que la muestra 5 y la intensidad de la muestra 4 es notablemente inferior. Sin embargo, respecto al pico de 525 nm apenas se aprecian diferencias en las intensidades de las muestras.

3.1.2.2. INFLUENCIA DEL RECOCIDO POSTERIOR

3.1.2.2.1. MUESTRA 5



Gráfica 5: Emisión antes y después del recocido de la muestra 5.

Como ya se comentó en la explicación del proceso de coprecipitación, es importante calentar la muestra a una temperatura alrededor de los 300°C para la formación de las nanopartículas. En la gráfica 5 se comprueba la diferencia de calentar la muestra 5 por debajo de los 300°C (curva azul) y por encima (curva roja) en la que el mayor nivel de intensidades debido a la mayor presencia de nanopartículas.

3.1.2.2. MUESTRA 6

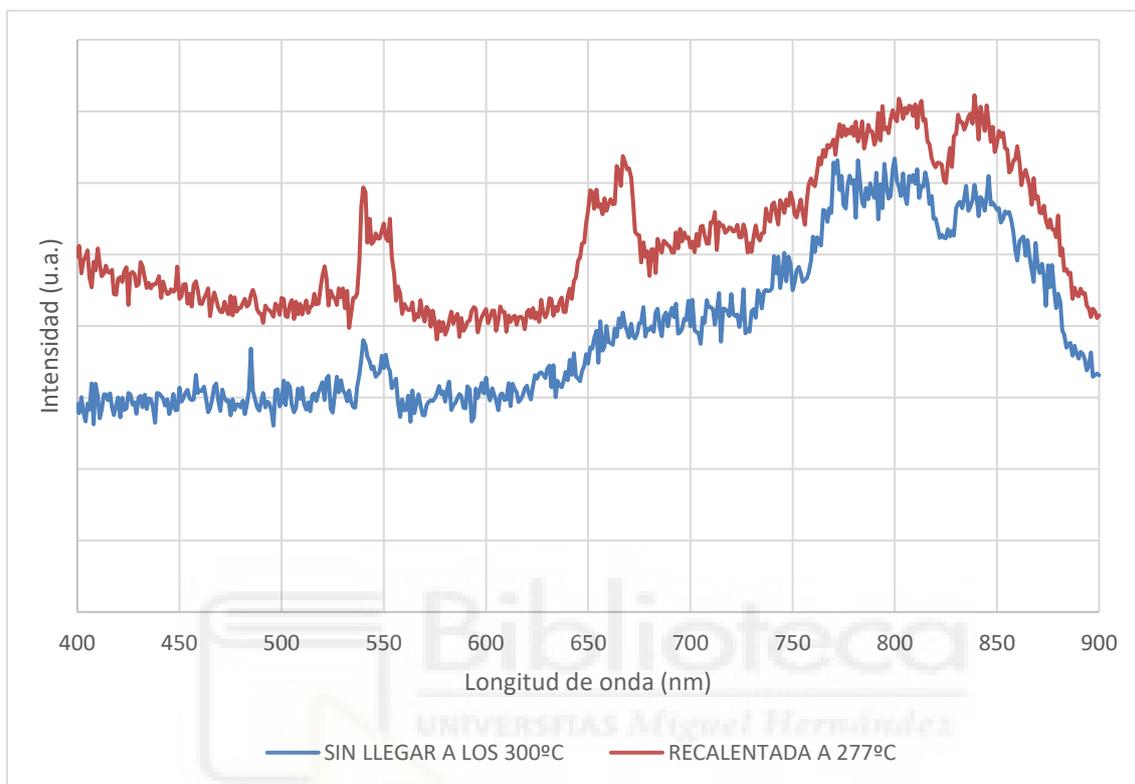


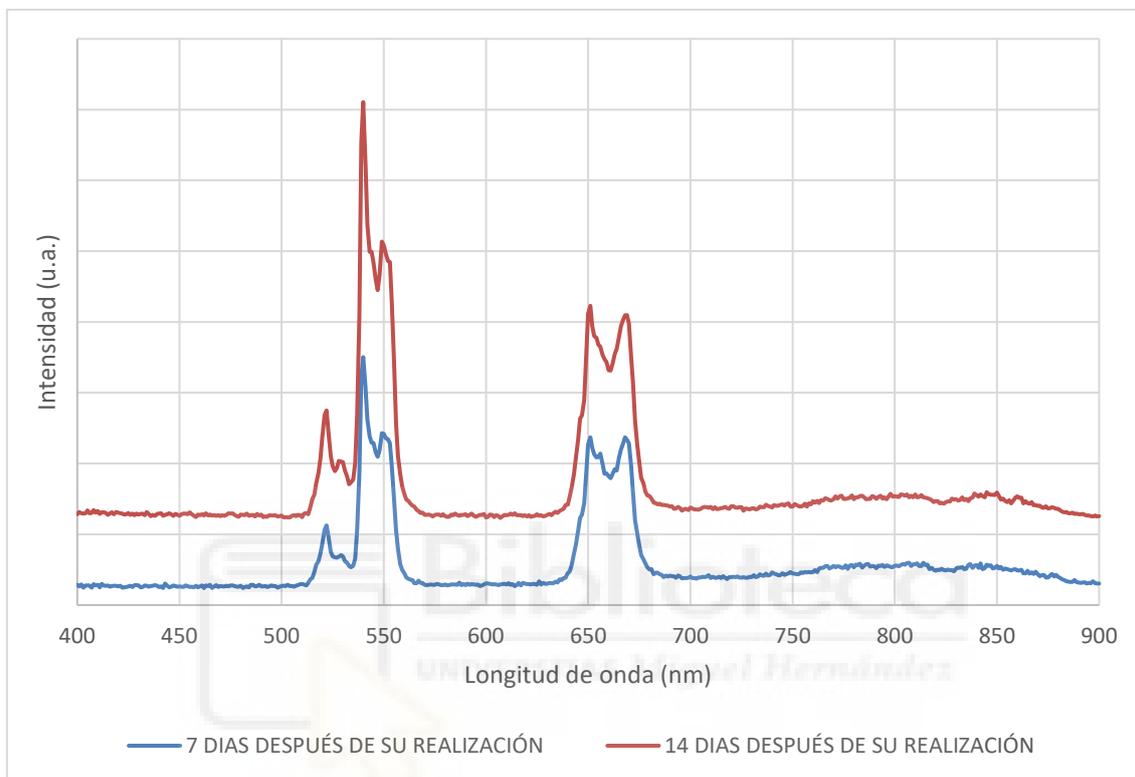
Gráfico 6: Emisión antes y después del recocido de la muestra 6.

La gráfica 6 presenta la emisión de la muestra 6 en dos situaciones diferentes: en primer lugar, no se llegó a superar los 200°C (curva azul) y en la siguiente ocasión recalentamos hasta los 277°C (curva roja). En ninguna de las dos ocasiones se llegó a calentar la muestra por encima de los 300°C, lo cual influye, como se ha dicho anteriormente, en la creación de nanopartículas y esto se puede observar en las curvas por su bajo nivel de intensidad, de tal forma que el ruido de fondo llega a perturbar la gráfica de emisión.

En la curva roja se empieza a apreciar los picos de intensidad correspondientes a las longitudes de onda de 542 nm y 655 nm respectivamente.

3.1.2.3. ESTABILIDAD CON EL TIEMPO

3.1.2.3.1. MUESTRA 3



Gráfica 7: Estabilidad de la emisión transcurrido un tiempo después de elaborar la muestra 3.

En la gráfica 7 se puede observar que, después de varios días tras la elaboración de la muestra 3, aumenta la intensidad. La curva azul muestra la emisión una vez transcurridos siete días de su elaboración. En la curva roja, el tiempo se ha duplicado y corresponde a 14 días después de su elaboración.

3.1.2.3.2. MUESTRA 4



Gráfica 8: Estabilidad de la emisión transcurrido un tiempo después de elaborar la muestra 4.

En la gráfica 8 se puede observar una situación muy similar a la anterior, pero con respecto a la muestra 4. En este caso, vuelve a tener más intensidad cuantos más días hayan transcurrido desde su elaboración hasta llegar un momento en el que ya no aumente más (después de 5 días). Por eso las curvas roja (al día siguiente de su realización) y verde (transcurridos 5 días) son muy similares, sin embargo, la curva azul (la misma tarde) presenta menor intensidad.

3.1.2.3.3. MUESTRA 5

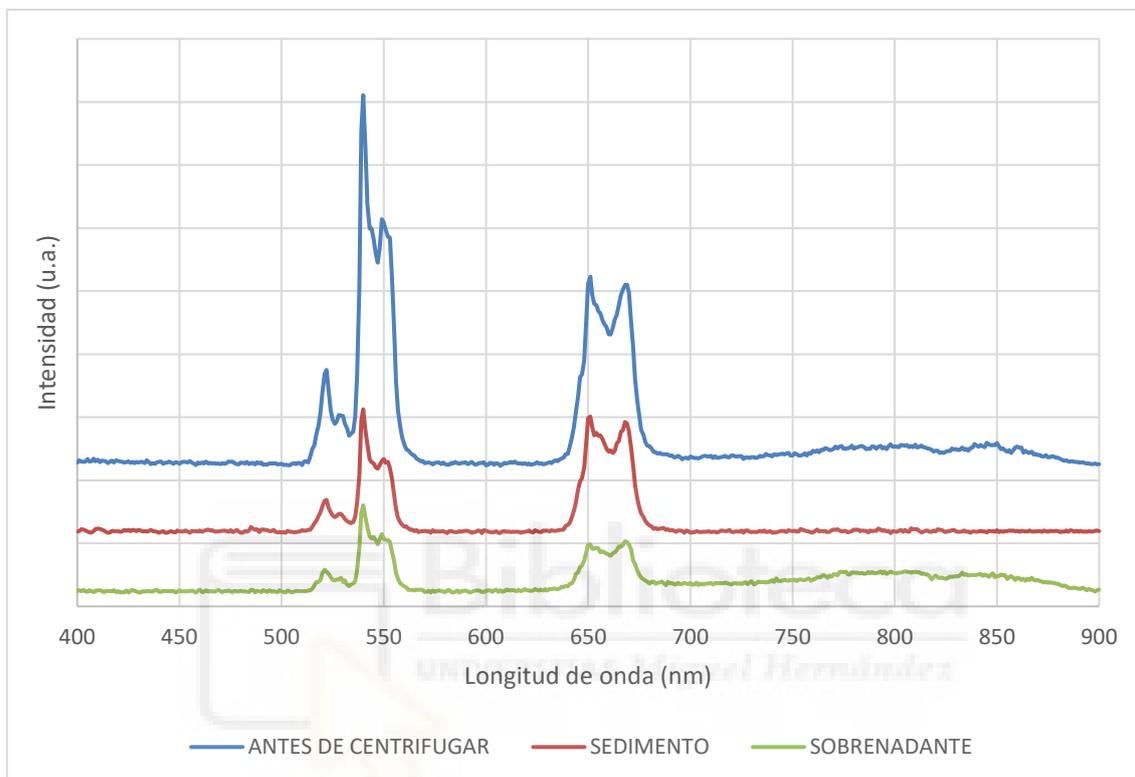


Gráfica 9: Estabilidad de la emisión transcurrido un tiempo después de elaborar la muestra 5.

En la gráfica 9 se vuelve a comprobar los resultados obtenidos en las gráficas anteriores en las que se demostraba la variación de intensidad con el transcurso del tiempo. La curva azul corresponde a la emisión de la muestra 5 la misma tarde de su elaboración. Y la curva roja, presenta la emisión transcurridos 6 días.

3.1.2.4. INFLUENCIA DEL CENTRIFUGADO

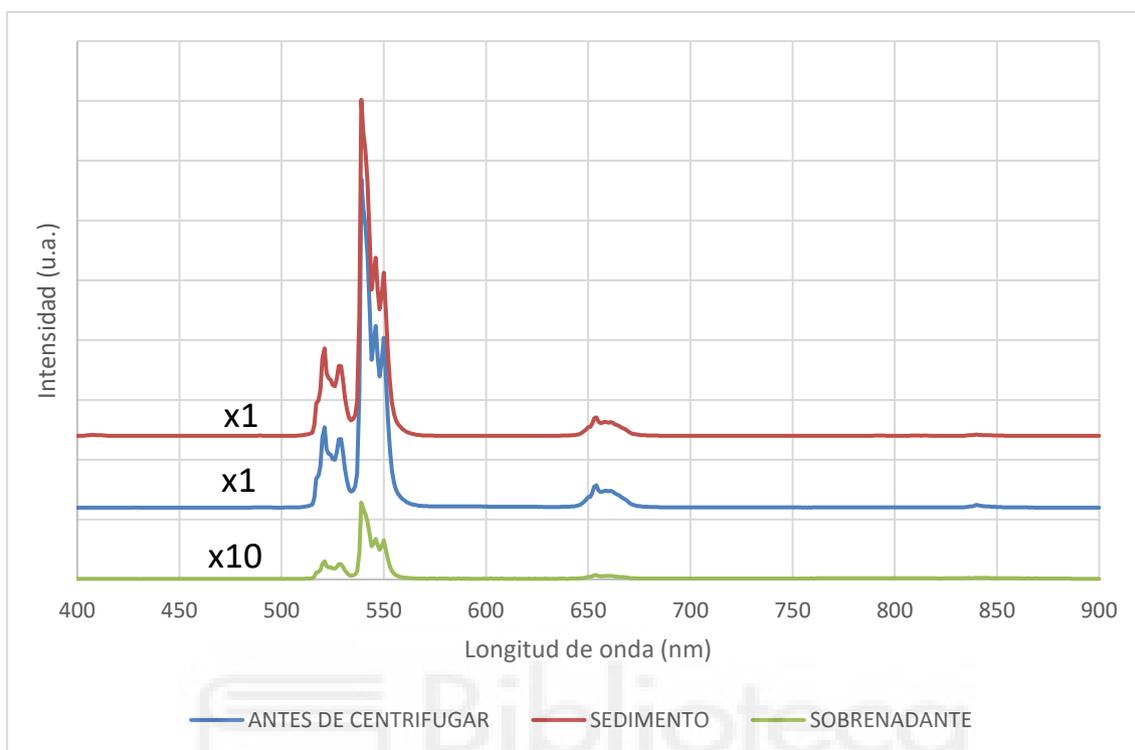
3.1.2.4.1. MUESTRA 3



Gráfica 10: Variación de la emisión tras el centrifugado de la muestra 3.

En la gráfica 10 comparamos la muestra 3 antes de centrifugar las nanopartículas (curva azul), el sedimento (curva roja) y el sobrenadante (curva verde). Podemos observar que las mayores intensidades corresponden a la curva azul (antes de realizar el centrifugado). Podemos distinguir que la intensidad del sedimento es mayor que en el sobrenadante en la emisión correspondiente a la longitud de onda 655 nm, sin embargo, presenta valores muy similares en los picos correspondientes a 542 nm y 525 nm.

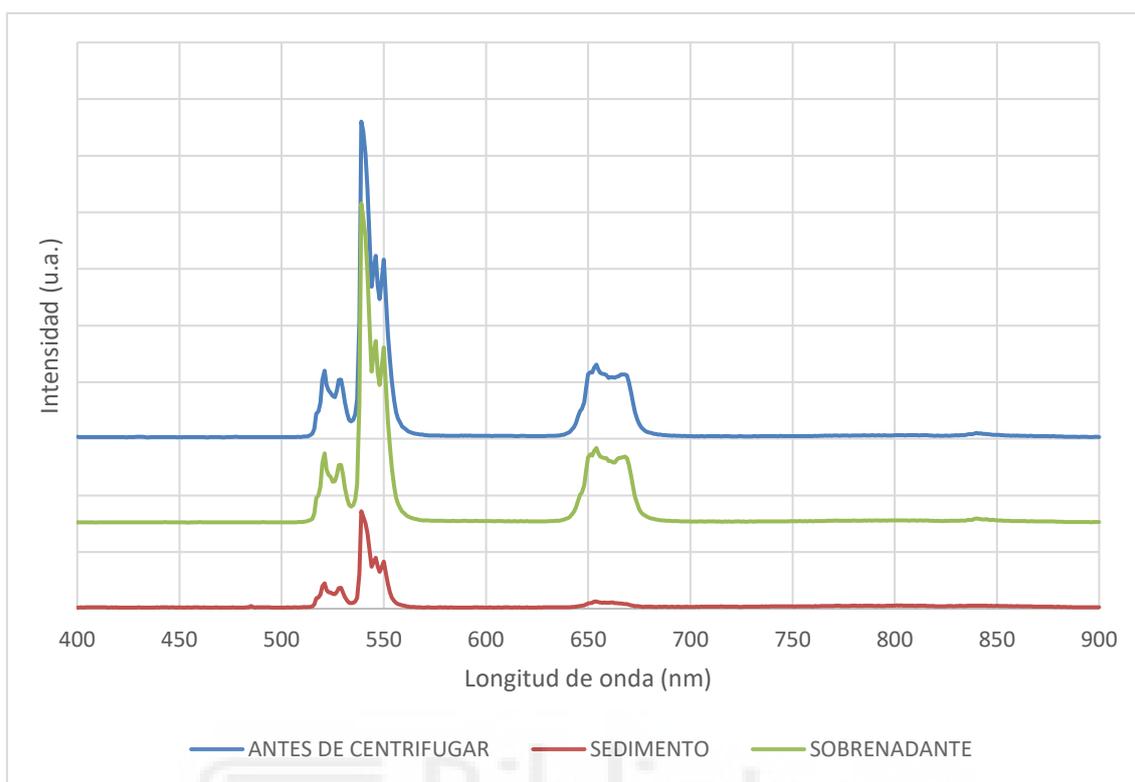
3.1.2.4.2. MUESTRA 4



Gráfica 11: Variación de la emisión tras el centrifugado de la muestra 4.

En la gráfica 11 comparamos la muestra 4 antes de centrifugar las nanopartículas (curva azul), el sedimento (curva roja) y el sobrenadante (curva verde). Podemos observar que las intensidades de las curvas roja y azul son prácticamente iguales. Esto nos permite suponer que las nanopartículas encargadas de la emisión se encuentran localizadas en el sedimento. Esto se confirma con los bajos niveles de intensidad correspondientes a la curva verde, que nos indica que quedan pocas nanopartículas disueltas en el sobrenadante.

3.1.2.4.3. MUESTRA 5

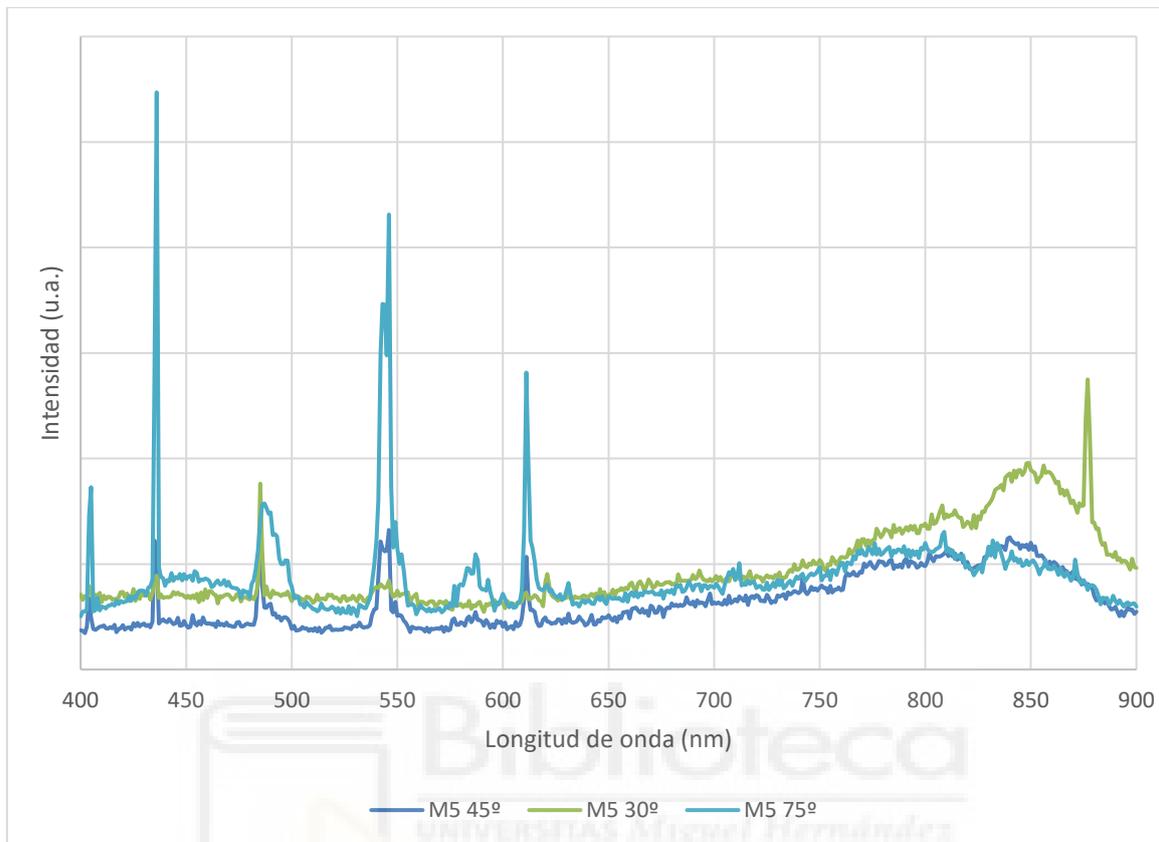


Gráfica 12: Variación de la emisión tras el centrifugado de la muestra 5.

En la gráfica 12 comparamos la muestra 5 antes de centrifugar las nanopartículas (curva azul), el sedimento (curva roja) y el sobrenadante (curva verde). Podemos observar que las intensidades de las curvas azul y verde son prácticamente iguales. Esto nos permite suponer que las nanopartículas encargadas de la emisión se encuentran localizadas en el sobrenadante. Esto se confirma en los bajos niveles de intensidad correspondientes a la curva roja, que nos indica que el sedimento presenta pocas nanopartículas. Lo que significa que las nanopartículas no se han terminado de formar y no precipitan al centrifugar la muestra.

3.1.3. LAMINAS EN PMMA

3.1.3.1. NANOPARTÍCULAS M5 EN LÁMINA PMMA



Gráfica 13: Variación de la emisión de las nanopartículas $\text{NaYF}_4 : \text{Yb/Er}$ en láminas.

En la gráfica 13 hemos realizado diferentes experiencias probando con las nanopartículas de la muestra 5 aunque no hemos conseguido los resultados esperados ya que los picos obtenidos no corresponden a nuestros picos de emisión de nuestras UCNP's y además se confunden con el ruido de fondo ya que presentan una intensidad muy baja.

El objetivo último de nuestro trabajo es poder solubilizar las nanopartículas $\text{NaYF}_4 : \text{Yb/Er}$ en un líquido que sea compatible con un polímero para así depositarlo sobre una lámina. El polímero con el que hemos estado practicando es PMMA (Polimetilmetacrilato) a una concentración de 16%. Pero no hemos conseguido hacer láminas de $\text{PMMA/NaYF}_4 : \text{Yb/Er}$ viables por falta de tiempo debido al confinamiento por el COVID-19.

3.2. IMÁGENES MICROSCOPIO

La caracterización morfológica de las nanopartículas NaYF_4 se realizó, con ayuda del microscopio TEM y FESEM, con el fin de observar detalladamente el aspecto físico del material obtenido.

Para realizar la caracterización hemos depositado una sola gota de cada muestra a observar en una rejilla de carbono y su posterior secado al aire. Al analizar los datos recopilados en gráficas, hemos seleccionado las cuatro más interesantes para observar mediante microscopía.

El principal objetivo que pretendemos conseguir con esto es comprobar si los datos que se obtienen en el microscopio corroboran las conclusiones que hemos razonado al analizar las curvas de las gráficas anteriores.

Las muestras seleccionadas y las suposiciones a las que llegamos antes de su observación son:

- Sedimento de la muestra 4 centrifugada disuelta en tolueno: es la que presenta mayor intensidad de todas por lo que suponemos que es donde se localizarán la mayoría de las nanopartículas.
- Sobrenadante de la muestra 5 en ácido oleico: tiene muy poca intensidad por lo que suponemos que la cantidad de nanopartículas depositadas en él es muy inferior.
- Sedimento de la muestra 5 centrifugada disuelta en tolueno: en este caso el sedimento presenta un valor muy bajo de intensidad por lo que suponemos que las nanopartículas no se han terminado de formar, suponemos que la cantidad las nanopartículas contenidas en ella es inferior al sedimento de la muestra 4.
- Sobrenadante de la muestra 5 en ácido oleico: curiosamente su intensidad es mayor que la del sedimento de la misma. Esto nos hace suponer que el sobrenadante contiene más nanopartículas a mitad de formarse ya que una vez formadas deberían precipitar y recogerse en el sedimento en vez de quedarse disueltas en el ácido oleico.

Estas son las suposiciones a las que hemos llegado antes de observar las muestras en el microscopio por lo que analizaremos los resultados obtenidos.

3.2.1. TEM

3.2.1.1. SEDIMENTO DE LA MUESTRA 4 CENTRIFUGADA

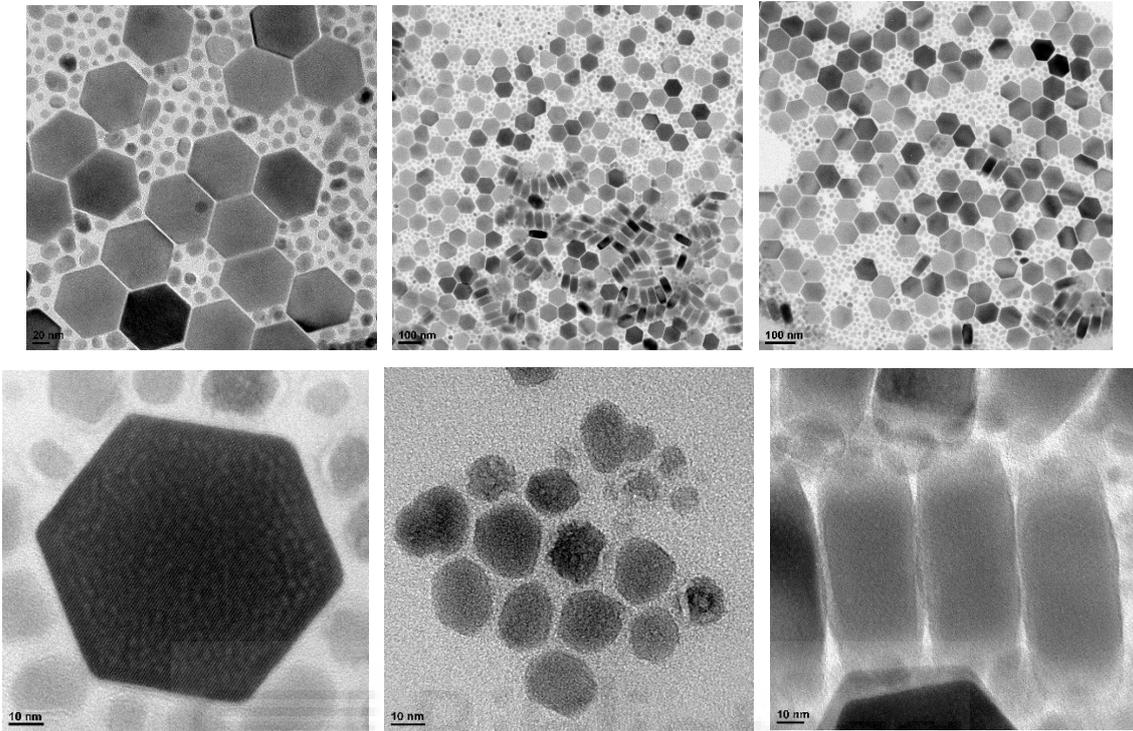


Figura 3.3: Imágenes del sedimento de la muestra 4 centrifugada y disuelta en tolueno (TEM).

En las imágenes obtenidas del sedimento de la muestra 4 una vez centrifugada y disueltas en tolueno (figura 3.3) podemos observar dos tipos claramente diferenciados de nanopartículas. Por un lado, las nanopartículas de mayor tamaño tienen forma hexagonal casi perfecta y están reunidas una al lado de la otra asemejándose a un panal de abejas. Alrededor de estas encontramos otras de un tamaño inferior en las que es más difícil apreciar su forma (parece que tienden a formar hexágonos, pero, como están a mitad de formarse, no se aprecian los bordes).

Si aumentamos la resolución del microscopio en una nanopartícula hexagonal podemos apreciar su estructura atómica. En cambio, si nos acercamos a las de menor tamaño observamos una estructura amorfa tendiendo a circular. En algunas ocasiones se puede apreciar nanopartículas con forma rectangular las cuales suponemos que están posicionadas de canto y lo que apreciamos es su grosor.

Después de varios minutos incidiendo el haz de electrones del microscopio en las nanopartículas, no se observa degradación. Tal como se indicaba en la teoría comentada al principio de este trabajo.

3.2.1.2. SEDIMENTO DE LA MUESTRA 4

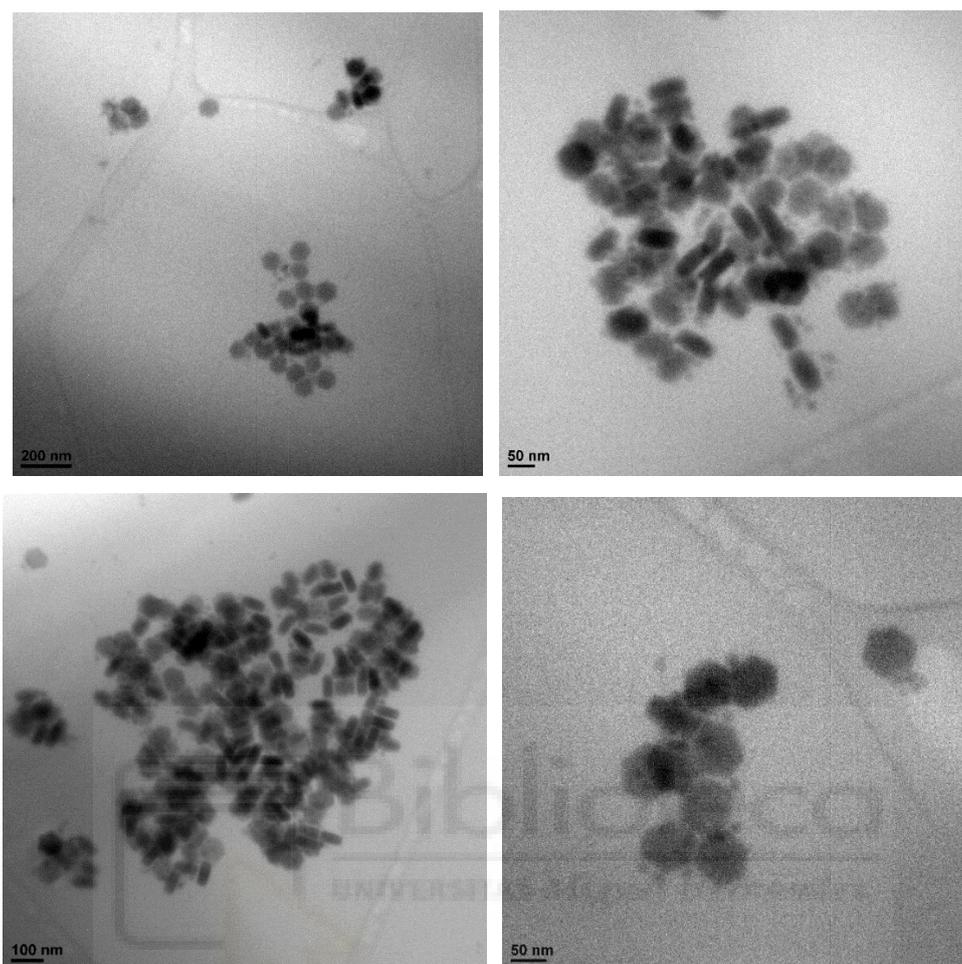


Figura 3.4: Imágenes del sobrenadante de la muestra 4 en ácido oleico (TEM).

Las imágenes de la figura 3.4 no son muy claras ya que el ácido oleico enturbia la muestra, sin embargo, podemos apreciar que, en esta ocasión, el número de nanopartículas disueltas en el sobrenadante es muy pequeño con respecto al sedimento. Las nanopartículas observadas son de tamaño pequeño y se encuentran a mitad de formarse, aunque se puede apreciar que tienen una forma hexagonal. También se aprecian muchas de ellas en posición de canto.

Como resultado global, comparando el sedimento y el sobrenadante de la misma muestra 4, podemos decir que las nanopartículas ya formadas (hexagonales) se han quedado en el sedimento junto con otras de pequeño tamaño a medio formar, en cambio, apenas se aprecia cantidad encontrada en el sobrenadante. Esta es la razón por la que la gráfica del sedimento presentaba más intensidad que el sobrenadante como hemos indicado anteriormente.

3.2.1.3. MUESTRA 5 CENTRIFUGADA

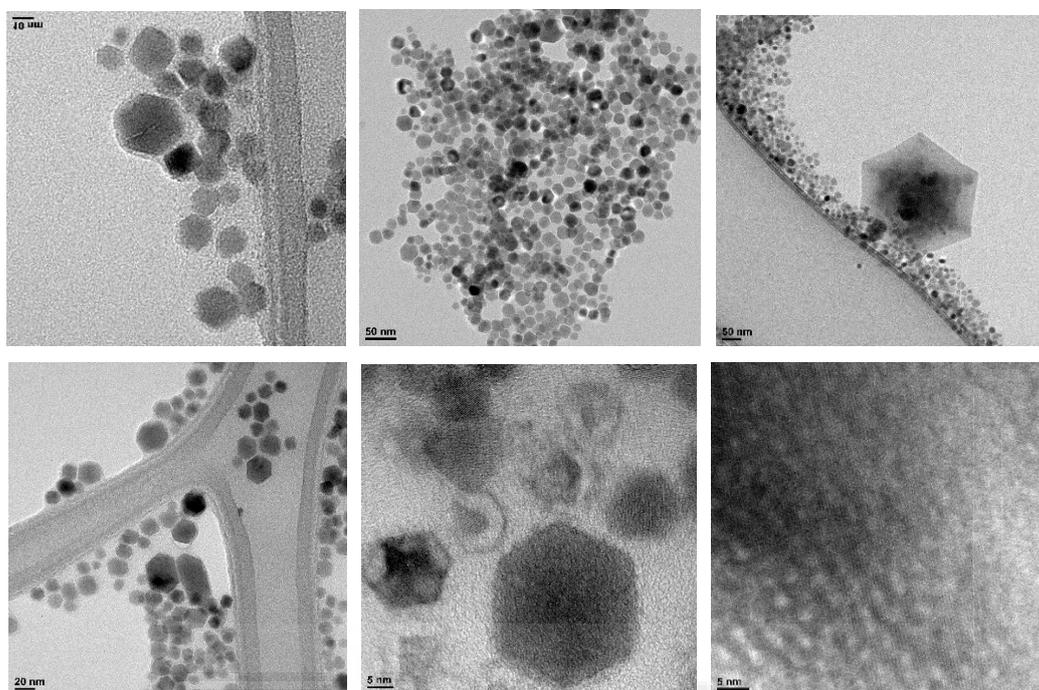


Figura 3.5: Imágenes del sedimento de la muestra 5 centrifugada y disuelta en tolueno (TEM).

En la figura 3.5 podemos apreciar en su mayoría nanopartículas con un tamaño intermedio, es decir, que se encuentran a mitad de formarse y una pequeña cantidad que un tamaño un poco superior. En estas últimas ya se puede empezar a apreciar la forma hexagonal. Sin embargo, si comparamos con el sedimento de la muestra 4, siguen siendo de un tamaño menor.

Si aumentamos la resolución del microscopio en una de las nanopartículas de mayor tamaño, podemos apreciar su estructura atómica, apreciándose un poco más de ruido.

En esta ocasión podemos comprobar una degradación de las nanopartículas después de un tiempo incidiendo el haz de electrones del microscopio en ellas.

3.2.1.4. MUESTRA 5 SOBRENADANTE

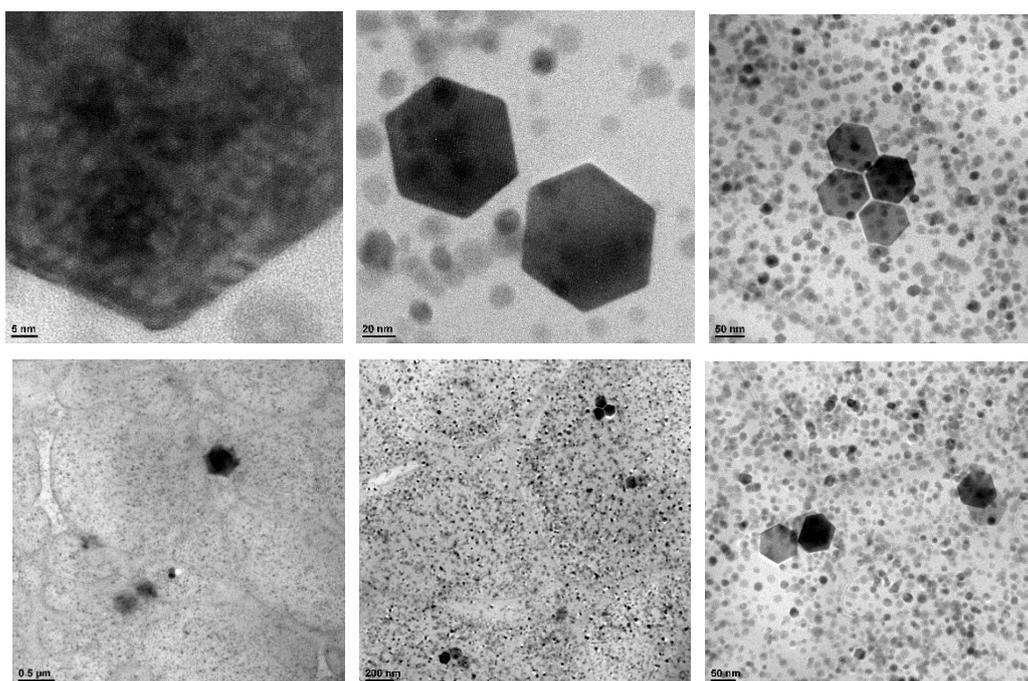


Figura 3.6: Imágenes del sobrenadante de la muestra 5 centrifugada y disuelta en tolueno (TEM).

En la figura 3.6 podemos distinguir dos tipos de tamaños de nanopartículas, una gran cantidad de nanopartículas pequeñas y unas pocas nanopartículas de tamaño un poco mayor donde se puede apreciar claramente la forma hexagonal.

Si aumentamos la resolución del microscopio en una de las nanopartículas de mayor tamaño, podemos apreciar su estructura atómica, aunque presenta un poco más de ruido.

Como resultado global, comparando el sedimento y el sobrenadante de la misma muestra 5, podemos decir que las nanopartículas encontradas en el sobrenadante son de un tamaño mayor con respecto a las que se encuentran en el sedimento, incluso se aprecia una mayor cantidad. Esta podría ser la razón por la cual la intensidad es mayor en el sobrenadante (mayor cantidad de nanopartículas en él con tamaño mayor). En ambos casos tienden a degradarse.

Para terminar, si comparamos los resultados obtenidos con de las dos muestras (4 y 5) podemos decir que los datos de la muestra 4 corroboran la buena elaboración del proceso experimental seguido en el laboratorio. Además, se confirma que es necesario calentar la muestra por encima de los 300°C para la formación de nanopartículas durante al menos 45 minutos o 1 hora. El proceso de la muestra 5 ha sido menos eficaz

ya que las nanopartículas no han llegado a alcanzar el tamaño correcto implicando una menor intensidad de emisión de luz

3.2.2. FESEM

En esta ocasión sólo vamos a utilizar las muestras 4 y 5 centrifugadas.

3.2.2.1. MUESTRA 4 CENTRIFUGADA

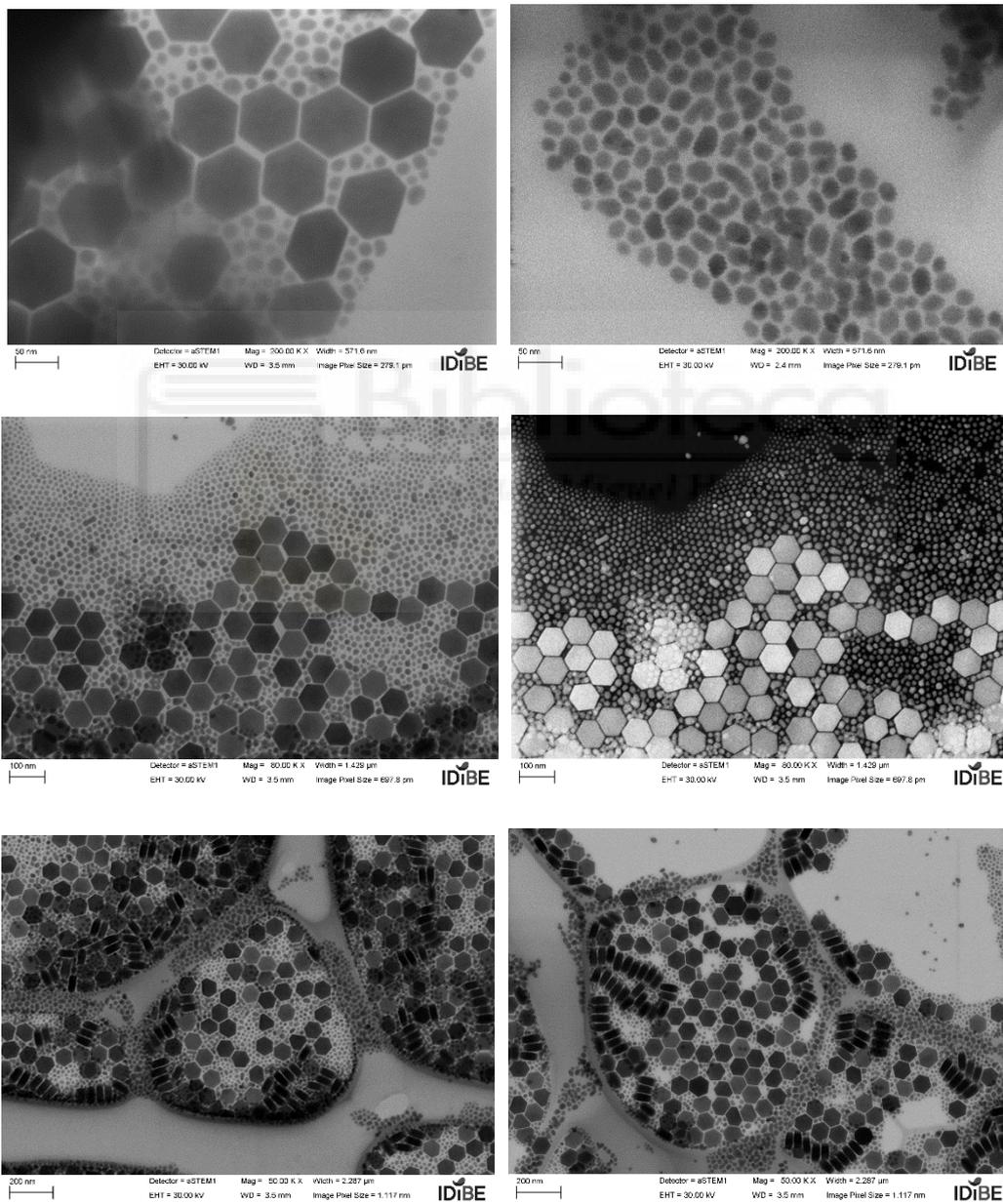


Figura 3.7: Imágenes del sedimento de la muestra 5 centrifugada y disuelta en tolueno (FESEM).

En la figura 3.7 volvemos a observar las nanopartículas de mayor tamaño con forma hexagonal casi perfectas, (semejante a un panal de abejas) y rodeada de nanopartículas más pequeñas donde es más difícil de apreciar su forma.

Con este microscopio no hemos conseguido llegar a observar su estructura atómica ya que presenta menor resolución.

3.2.2.2. MUESTRA 5 CENTRIFUGADA

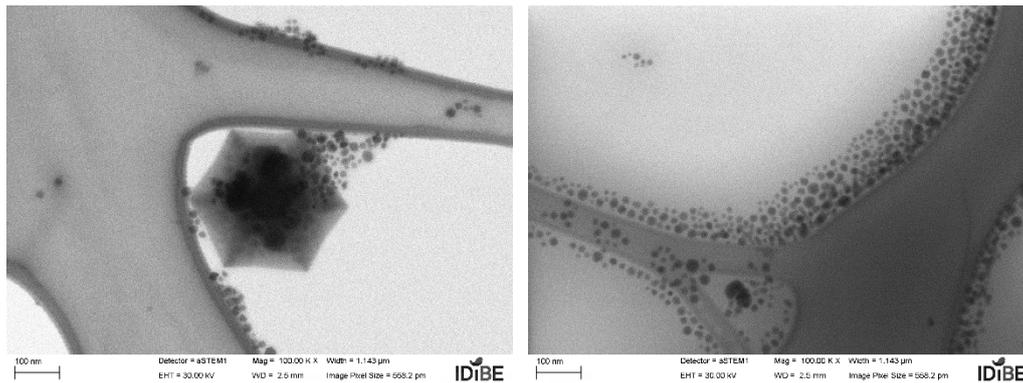


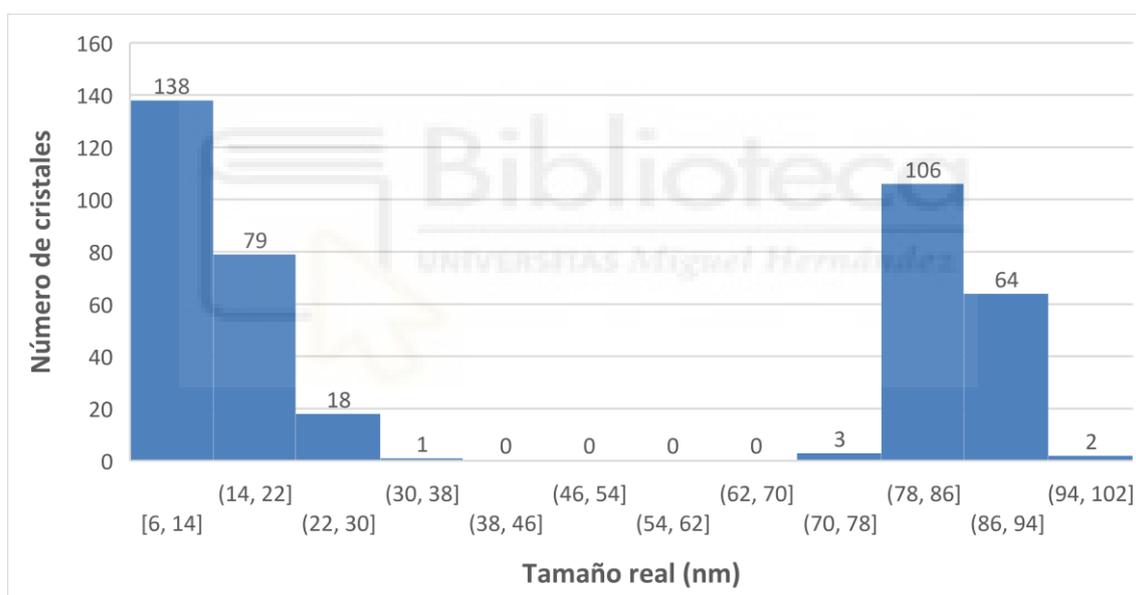
Figura 3.8: Imágenes del sobrenadante de la muestra 5 centrifugada y disuelta en tolueno (FESEM).

En la figura 3.8 observamos muy pocas nanopartículas y de un tamaño pequeño a excepción de alguna nanopartícula con un tamaño un poco mayor. No se aprecia bien su forma.

3.3. TAMAÑO DE LAS NANOPARTÍCULAS

Hemos realizado un conteo de las nanopartículas existentes en la muestra con el objetivo de investigar su distribución con respecto al tamaño. Para ello se han seleccionado diferentes imágenes de la caracterización TEM en las que se aprecia perfectamente el contorno de la nanopartículas lo que posibilita la medida de su diámetro. Finalmente, sólo se ha podido realizar para el sedimento de las muestras 4 y 5 ya que las dos restantes tienden a formar cúmulos y presentan una fuerte tendencia a aglomerarse, esto dificulta seriamente el conteo y medida de diámetro de partículas individuales.

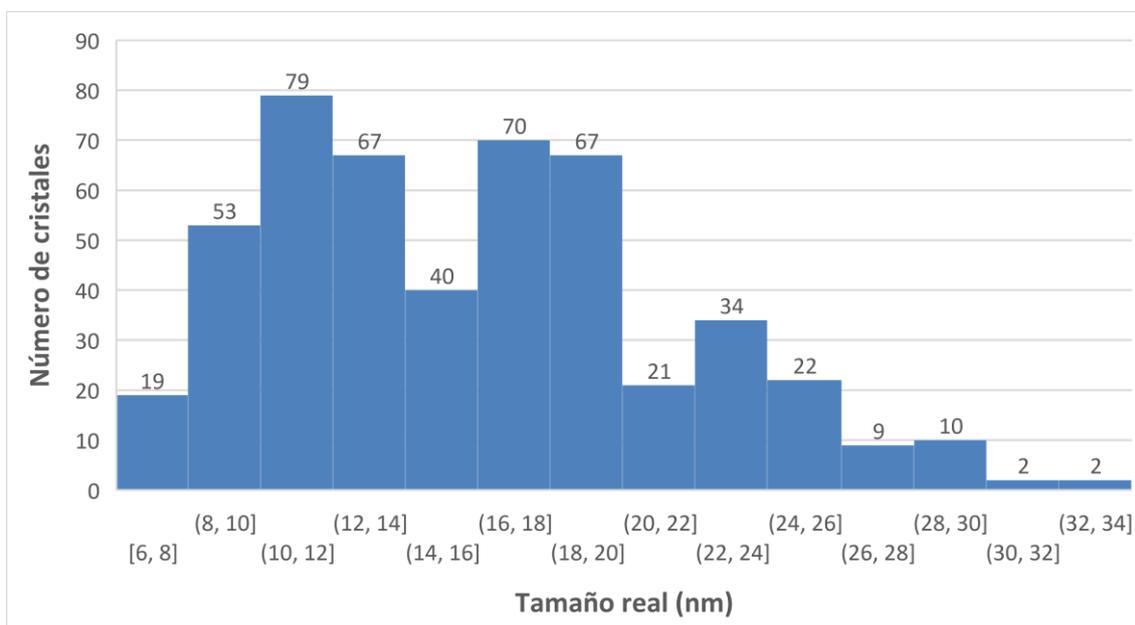
3.3.1. MUESTRA 4



Gráfica 14: Conteo y diámetro nanopartículas del sedimento de la muestra 4.

La gráfica 14 representa la distribución de tamaño de las nanopartículas del sedimento de la muestra 4 tras el centrifugado. Se puede apreciar a simple vista la presencia de dos clases diferentes: en la zona izquierda del histograma, nos encontramos un grupo de nanopartículas de pequeño tamaño cuya media es 15.1 nm; por otro lado, en la zona derecha nos encontramos otro grupo cuyo tamaño es bastante mayor y su media es 84.7 nm.

3.3.2. MUESTRA 5 CENTRIFUGADA



Gráfica 15: Conteo y diámetro nanopartículas sedimento de la muestra 5.

La gráfica 15 representa la distribución de tamaño de las nanopartículas del sedimento de la muestra 5 tras el centrifugado. El histograma representa una distribución gaussiana trimodal donde observamos tres picos: el primero en torno a 12 nm, el segundo alrededor de 18 nm y el tercero de 23 nm. El tamaño promedio es 16.5 nm.

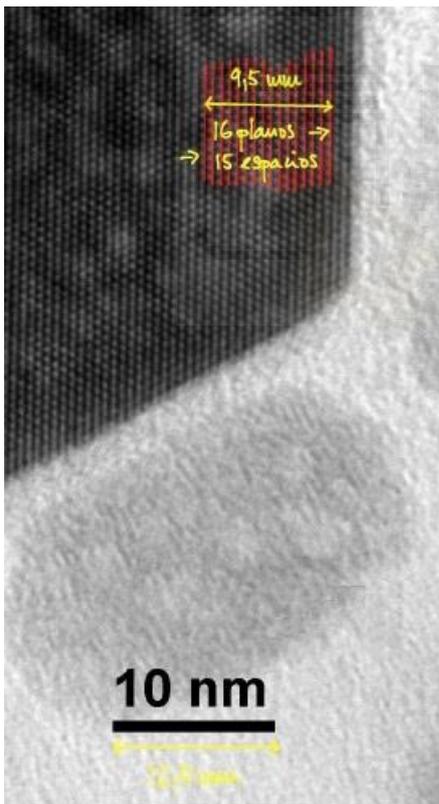
Los resultados de las gráficas vuelven a evidenciar que en la muestra 4 existen dos tipos claramente diferenciados de tamaño de nanopartículas, en los que la cantidad de nanopartículas pequeñas es ligeramente superior. En cambio, en la muestra 5 no es tan fácil de observar esa diferencia. La mayor cantidad de nanopartículas de la muestra 5 se encuentran entre los intervalos de 10 a 14 nm y de 16 a 20 nm de diámetro. Nos fijamos que ese mismo rango de diámetros (10-18 nm) corresponde a las nanopartículas de menor tamaño de la muestra 4. Esto corrobora nuestras suposiciones comentadas en apartados anteriores respecto a que las nanopartículas de la muestra 5 no han completado totalmente su formación.

3.4. DISTANCIA INTERPLANAR DE LA RED CRISTALINA

Mediante las imágenes obtenidas en el microscopio TEM hemos podido llegar a medir la distancia interplanar de la red cristalina en algunas de las nanopartículas de mayor tamaño de las muestras.

El procedimiento para medir la distancia interplanar es el siguiente:

Marcamos en la imagen una cantidad (n) determinada de planos (n=16), por lo tanto, nos encontramos con (n-1) espacios (16-1=15), a continuación, medimos su distancia (d=9.5 mm). Por otro lado, en la imagen nos aparece representada la escala gráfica donde comprobamos que la marca de 10 nm tiene un tamaño de 12.4 mm. La cual usaremos para calcular la distancia interplanar de la red cristalina (0.51 nm).



Distancia interplanar en la foto:

$$\frac{9.5 \text{ mm}}{15 \text{ espacios}} = 0.633 \text{ mm}$$

Escala: 10 nm → 12.4 mm

Distancia interplanar real:

$$0.633 \text{ mm} \frac{10 \text{ nm}}{12.4 \text{ mm}} = 0.51 \text{ nm}$$

Figura 3.9: Ejemplo del método usado para el cálculo de la distancia interplanar.

La distancia interplanar media de la muestra 4 es 0.513 nm y en el caso de la muestra 5 su distancia es 0.514 nm. Podemos apreciar que ambos valores son muy similares.

Una vez calculada empíricamente la distancia interplanar, a continuación confirmaremos que se trata de un cristal de NaYF_4 , basándonos en la fórmula:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

donde "a" y "c" son parámetros de malla de la fase β

hexagonal de la red cristalina correspondiente a la matriz ($\beta\text{-NaYF}_4$) cuyos valores son 0.596 nm y 0.351 nm respectivamente; y . Por tanto, la separación de los planos

$$\{h, k, l\}: \begin{cases} h = 1 \\ k = 0 \Leftrightarrow \{1, 0, 0\} \text{ (o distancia interplanar) es } d=0.516 \text{ nm.} \\ l = 0 \end{cases}$$

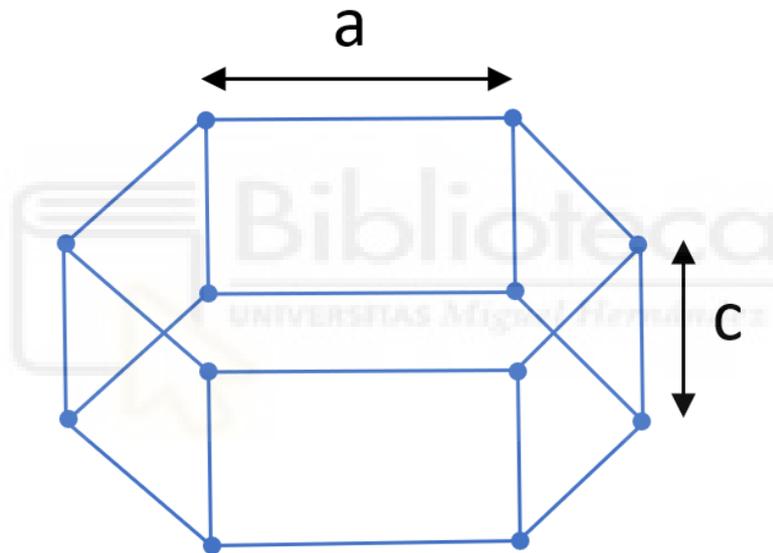


Figura 3.10: Red cristalina hexagonal.

De esta forma podemos comprobar que los resultados obtenidos teórica y experimentalmente coinciden en gran medida, por lo que queda confirmada la naturaleza del cristal.

4. CONCLUSIONES

- Al comparar las gráficas globales, se confirma que los mejores valores se han obtenido con la muestra 4 como se dijo al principio del documento.
- También observamos que aumenta el valor de luminiscencia de las nanopartículas días después de su elaboración en el laboratorio hasta que se estabiliza y se mantiene esa intensidad.
- Al comparar la gráfica de la muestra 4 antes del centrifugado con el sedimento de dicha muestra disuelto en tolueno, observamos que los datos de ambas curvas son muy parecidos. Por lo que podemos pensar que las nanopartículas que lucen son las de mayor tamaño y son de las que se compone el sedimento después de centrifugarla.
- En el caso de la muestra 3, tanto el sedimento después del centrifugado como el sobrenadante, tienen valores menores que los obtenidos antes de centrifugar.
- En el caso de la muestra 5, el sobrenadante es donde lucen más las nanopartículas. Por lo que podemos pensar que las nanopartículas que emiten luz son de menor tamaño y se quedan en el sobrenadante al hacer la separación de la muestra.

Podemos concluir, finalmente, que para una buena creación de nanopartículas β -NaYF₄, es necesario seguir todos los pasos del proceso de maduración a altas temperaturas y en particular dejar calentando la muestra a una temperatura mayor de 300°C al menos 45 minutos de forma ininterrumpida. El proceso se debe realizar de seguido, en caso de interrumpirlo y continuarlo transcurridos varios días, este hecho influye en el número de nanopartículas que se forman.

Debido a la declaración de pandemia realizada por la OMS el 11 de marzo y las instrucciones del Real Decreto 463/2020 de 14 de marzo por el que se declara estado de alarma, que conlleva situaciones de confinamiento de la población, no hemos podido continuar con nuestra investigación en el laboratorio.

Para futuros trabajos proponemos la prolongación de esta investigación con la creación de láminas de PMMA/ β -NaYF₄:Er/Yb y modificar las proporciones de lantánidos en la matriz dopada.

5. GLOSARIO

CATODOLUMINISCENCIA: Luminiscencia en la que la energía activadora es un bombardeo con electrones acelerados (o rayos catódicos).

CROMÓFORO: Parte o conjunto de átomos de una molécula responsable de su color puesto que tiene electrones capaces de absorber energía y excitarse a diferentes longitudes de onda del espectro visible: cuando una molécula absorbe ciertas longitudes de onda y transmite o refleja otras, presenta un color específico debido a que la diferencia de energía entre dos orbitales moleculares cae dentro del rango del espectro visible.

DISPERSIÓN: Desviación del haz de luz respecto de su dirección de incidencia, debido a la interacción del vector de campo eléctrico con los electrones del sistema con el que interactúa.

DISPERSIÓN ELÁSTICA O DISPERSIÓN RAYLEIGH: La luz se dispersa manteniendo invariante su energía (igual frecuencia y longitud de onda que la luz incidente).

DISPERSIÓN INELÁSTICA O DISPERSIÓN RAMAN: La luz se dispersa con distinta energía que el haz incidente, y, por tanto, distinta frecuencia y longitud de onda. La dispersión Raman involucra dos fotones con diferentes energías, diferencia que es causada por un cambio de estado, rotacional o vibracional de la molécula, en la interacción con los fotones. Se presentan dos subtipos: Raman Stokes y Raman anti-Stokes

DISPERSIÓN RAMAN ANTI-STOKES: Dispersión inelástica en la que el haz dispersado tiene más energía que el haz incidente (mayor frecuencia, menor longitud de onda).

DISPERSIÓN RAMAN STOKES: Dispersión inelástica en la que el haz dispersado tiene menos energía que el haz incidente (menor frecuencia, mayor longitud de onda).

EFEECTO AUGER: Cuando un átomo pierde un electrón de sus niveles más internos, cercanos al núcleo, otro electrón, de un nivel superior, pasa a ocupar el lugar del primer electrón. La energía “sobrante” se puede emitir en forma de fotón, o directamente se pierde un segundo electrón, perteneciente a las capas exteriores de dicho átomo. El electrón emitido como consecuencia de la pérdida del primer electrón es llamado electrón Auger.

ELECTRÓN AUGER: Electrón emitido como consecuencia del efecto Auger.

ELECTRÓN SECUNDARIO: es un electrón arrancado de la superficie de un sólido en un proceso de ionización producido por la interacción con otro tipo de radiación llamada "radiación primaria".

ENERGÍA DE FONÓN: Energía debida al movimiento de vibración generado por la oscilación de la red cristalina.

ERBIO: Elemento de la tabla periódica de número atómico 68 y cuyo símbolo químico es Er. Es un sólido de color metálico, soluble en ácidos dando soluciones de color rosa, pero no es soluble en agua.

ESPECTROSCOPIA: Estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, con absorción o emisión de energía radiante. Tiene aplicaciones en astronomía, física, química y biología, entre otras disciplinas científicas. El análisis espectral se basa en detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética a ciertas longitudes de onda, en relación con los niveles de energía implicados en una transición cuántica.

FLUORESCENCIA: Es un tipo de luminiscencia que se da en sustancias gaseosas, líquidas o sólidas que son capaces de absorber radiaciones electromagnéticas (por ejemplo, luz), y emitir parte de esa energía como radiación de una longitud de onda diferente a la absorbida. Se caracteriza por tener un tiempo característico $\tau < 10^{-8}$ segundos.

FLUORÍMETRO O FLUORÓMETRO: Dispositivo de laboratorio utilizado para medir la intensidad y distribución de longitudes de onda del espectro de emisión después de la excitación por un cierto espectro de luz. Estos parámetros se utilizan para identificar la presencia y la cantidad de moléculas específicas en un medio.

FLUORÓFORO O FLUOROCROMO: Parte de una molécula responsable de la creación de una emisión fluorescente en el espectro de luz visible: un fluoróforo (por analogía con los cromóforos), es un componente de una molécula que hace que ésta sea fluorescente. Es un grupo funcional de la molécula que absorberá energía de una longitud de onda específica y la volverá a emitir en otra longitud de onda diferente.

FONÓN: Cuasipartícula colectiva asociada a la vibración de átomos de una estructura cristalina rígida. Un fonón es una cuasipartícula o modo cuantizado vibratorio que se halla en redes cristalinas como la red atómica de un sólido. El estudio de los fonones es

una parte importante en la física del estado sólido debido a que desempeñan una función muy importante en muchas de sus propiedades físicas, incluidas las conductividades térmica y eléctrica.

FOSFORESCENCIA: Luminiscencia que perdura una vez cortada la excitación. Se considera fosforescencia si su tiempo característico $\tau > 10^{-8}$ segundos.

FOTOLUMINISCENCIA: Es una luminiscencia en la que la energía activadora es de origen electromagnético (rayos ultravioletas, rayos X o rayos catódicos). Usualmente, la luz de excitación es ultravioleta o visible, y la luz emitida por el material luminiscente tiene una longitud de onda mayor. En el caso de los minerales fotoluminiscentes, la luz es absorbida durante un determinado periodo de tiempo y, al ser emitida, lo hace con una longitud de onda mayor que la incidente, es decir, no se trata de un fenómeno óptico de refracción (difracción o reflexión). La fotoluminiscencia se presenta en materiales masivos (bulk) y nanoestructurados, tales como nanopartículas semiconductoras o puntos cuánticos, así como en nanopartículas metálicas.

FRET: Transferencia de energía de resonancia de Förster (también llamado transferencia de energía por resonancia de fluorescencia). Es un proceso no radiativo que ocurre entre dos fluorocromos, uno de ellos donador de energía y el otro aceptor de energía. Esta interacción ocurre solo a muy corta distancia (radio de Förster) entre dos estados de excitación electrónica de dos moléculas fluorescentes en las que la longitud de onda de emisión de una de ellas coincide con la de excitación de la otra.

ITERBIO: Elemento de la tabla periódica de número atómico 70 y cuyo símbolo químico es Yb. Es un sólido blando y plateado, muy maleable y soluble en ácidos y amoníaco dando lugar a soluciones incoloras.

LUMINISCENCIA: Todo proceso de emisión de luz cuyo origen no radica exclusivamente en las altas temperaturas, sino que, por el contrario, es una forma de "luz fría" en la que la emisión de radiación lumínica es provocada en condiciones de temperatura ambiente o baja. Cuando un sólido recibe energía procedente de una radiación incidente, ésta es absorbida por su estructura electrónica y posteriormente es de nuevo emitida cuando los electrones vuelven a su estado fundamental. La emisión de luz tiene lugar a un tiempo característico (τ) después de la absorción de la radiación y es este parámetro el que permite subdividir la luminiscencia en fosforescencia y fluorescencia, que se diferencian

en que en la primera se permanece más tiempo en estados metaestables, es decir, que la fluorescencia solamente tiene lugar durante el tiempo que dura la excitación, mientras que la fosforescencia puede prolongarse durante meses.

NANOPARTÍCULA: Partícula que posee las tres dimensiones menores que 100 nm. Actualmente las nanopartículas son un área de intensa investigación científica, debido a una amplia variedad de aplicaciones potenciales en campos tales como biomédicos, ópticos, electrónicos, nanoquímica, o agricultura.

RADIOLUMINISCENCIA: Luminiscencia en la que el origen es una irradiación con rayos α , β o γ . Fue observada por primera vez por Pierre Curie y Marie Curie con el elemento radio.

SURFACTANTE: Elemento que actúa como emulsionante que permite reducir la tensión superficial que existe en un fluido.



6. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Materiales utilizados en el laboratorio.....	23
--	----

7. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Esquema simplificado del proceso upconversion en una UCNP.....	11
---	----

Figura 1.2: Representación gráfica de los principales procesos UC.....	16
---	----

Figura 1.3: Representación gráfica de los niveles de energía de los iones Yb^{3+} y Er^{3+}	18
---	----

Figura 2.1: Etapas del crecimiento de las nanopartículas $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	21
---	----

Figura 2.2: Material completo usado en nuestro laboratorio para la fabricación de UCNPRC.....	24
---	----

Figura 2.3: Detalle del matraz donde se han realizado las síntesis de UCNP.....	25
--	----

Figura 2.4: Esquema de funcionamiento del fluorímetro.....	27
---	----

Figura 2.5: Fluorímetro utilizado en el laboratorio.....	28
---	----

Figura 2.6: Microscopio electrónico de transmisión (TEM) en Alicante.....	29
--	----

Figura 2.7: Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) en Elche.....	32
--	----

Figura 3.1: Residuos de las diferentes muestras realizadas en el laboratorio.....	34
--	----

Figura 3.2: Imágenes de emisión a simple vista de la muestra 4.....	36
--	----

Figura 3.3: Imágenes del sedimento de la muestra 4 centrifugada y disuelta en tolueno (TEM).....	50
--	----

Figura 3.4: Imágenes del sobrenadante de la muestra 4 en ácido oleico (TEM).....	51
Figura 3.5: Imágenes del sedimento de la muestra 5 centrifugada y disuelta en tolueno (TEM).....	52
Figura 3.6: Imágenes del sobrenadante de la muestra 5 centrifugada y disuelta en tolueno (TEM).....	53
Figura 3.7: Imágenes del sedimento de la muestra 5 centrifugada y disuelta en tolueno (FESEM).....	54
Figura 3.8: Imágenes del sobrenadante de la muestra 5 centrifugada y disuelta en tolueno (FESEM).....	55
Figura 3.9: Ejemplo del método usado para el cálculo de la distancia interplanar.....	58
Figura 3.10: Red cristalina hexagonal.....	59



8. ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1: Espectro de emisión de nuestra nanopartículas (beta)-NaYF ₄ :Yb/Er.....	35
Gráfica 2: Influencia del ruido de fondo en las mediciones del espectrofluorímetro.....	37
Gráfica 3: Influencia de las modificaciones realizadas en la síntesis de las distintas muestras.....	38
Gráfica 4: Influencia de las modificaciones realizadas en la síntesis de las distintas muestras.....	39
Gráfica 5: Emisión antes y después del recocido de la muestra 5.....	40
Gráfica 6: Emisión antes y después del recocido de la muestra 6.....	41
Gráfica 7: Estabilidad de la emisión transcurrido un tiempo después de elaborar la muestra 3.....	42

Gráfica 8: Estabilidad de la emisión transcurrido un tiempo después de elaborar la muestra 4.....	43
Gráfica 9: Estabilidad de la emisión transcurrido un tiempo después de elaborar la muestra 5.....	44
Gráfica 10: Variación de la emisión tras el centrifugado de la muestra 3.....	45
Gráfica 11: Variación de la emisión tras el centrifugado de la muestra 4.....	46
Gráfica 12: Variación de la emisión tras el centrifugado de la muestra 5.....	47
Gráfica 13: Variación de la emisión de la nanopartículas $\text{NaYF}_4 : \text{Yb/Er}$ en láminas.....	48
Gráfica 14: Conteo y diámetro nanopartículas del sedimento de la muestra 4.....	56
Gráfica 15: Conteo y diámetro nanopartículas sedimento de la muestra 5.....	57



9. BIBLIOGRAFÍA

[1] Wang, M.; Abbineni, G.; Clevenger, A.; Mao, C.; Xu, S. Upconversion Nanoparticles: Synthesis, Surface Modification, and Biological Applications. *Nanomed Nanotech Biol Med* 2011, 7, 710–29. Disponible en:

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3166393/>

[2] Francés, L. (2017) Nanopartículas de upconversion: síntesis y aplicaciones. Tesis doctoral. Universidad de Valencia. Disponible en:

https://www.researchgate.net/figure/Figura-517-Representacion-esquemática-de-los-procesos-de-transferencia-de-energía_fig15_321974737

[3] Alonso de Castro, S., Ruggiero, E., Salassa, L. (2015) Nuevos materiales conversión ascendente para fotoquimioterapia con complejos metales de transición. CICNetwork. Ciencia y Tecnología. Disponible en:

<http://cicnetwork.es/sin-categoria/nuevos-materiales-de-conversion/>

[4] Villas Pazos, Alberto. Estudio de la modificación de fluorescencia de nanopartículas upconversion en el entorno de partículas metálicas. Trabajo de fin de master. Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense. Madrid. (2017). Disponible en

https://eprints.ucm.es/45163/1/alberto%20villas_TFM.pdf

[5] Galán Fernández, Laura (2015) Síntesis de sistemas poliheterocíclicos basados en anillos de Piridina, Pirazol e Indazol, luminiscencia de sus complejos con lantánidos y su aplicación en el marcaje de oligonucléotidos para la detección de bacterias responsables de Sepsis. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma. Madrid. Disponible en:

<https://repositorio.uam.es/handle/10486/667521> y <http://hdl.handle.net/10486/667521>

[6] Villabona, Q.E.G., Pérez, J.E, Meza, L.O. Propiedades luminiscentes de nanofósforos preparados por métodos preparados por métodos hidrotermales. Tesis doctoral. Universidad de San Luis del Potosí. México. Disponible en:

<http://www.ifuap.buap.mx/~omeza/assets/tesisegvl-ms.pdf>

[7] Pérez, J., González, M., Estébanez, N.L., Fernández, J.F. , Enríquez, E., López, A.M., Urquiola, M.d.M. Materiales luminiscentes de upconversion y método de preparación de los mismos (2018) Disponible en <https://patents.google.com/patent/WO2018002405A1/es>

[8] Lira-Campos, A., Mayorga-Rojas, M. (2011) Luminiscencia up-convertida de iones TR^{3+} . Revista Mexicana de Física E 57 114–118 (2011). Disponible en: <http://scielo.unam.mx/pdf/rmfe/v57n2/v57n2a2.pdf>

[9] Rodríguez, P., Jaque, D., Haro, P. (2017). Atrapamiento óptico de partículas de *upconversion*: fundamentos y aplicaciones. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma. Madrid. 2017. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10486/680394>

[10] Dawei, L; Chenchen, M; Suehyun, KC; Sungmo, A; Wounjhang, P. “Experimental demonstration of plasmon enhanced energy transfer rate in $NaYF_4:Yb^{3+},Er^{3+}$ upconversion nanoparticles”. Scientific Reports, 2016. 6:18894. Disponible en: <https://www.nature.com/articles/srep18894>

[11] Elfettahi Yacoubi, R. (2019) Nanopartículas fluorescentes para aplicaciones biomédicas. Trabajo de Fin de Grado Julio 2019 Facultad de Farmacia. Universidad Complutense de Madrid. Disponible en: <http://147.96.70.122/Web/TFG/TFG/Poster/RIHAB%20ELFETTAHI%20YACOUBI.pdf>

[12] Shan, S., Wang, X., Jia, N., (2011). Synthesis of $NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$ upconversion nanoparticles in normal microemulsions. Nanoscale Research Letters 2011, 6:539. Disponible en: <http://www.nanoscalereslett.com/content/6/1/539>

[13] Huang, X., Han, S., Huang, W., Liu, X. (2013): Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 173

Disponible en: <https://www.semanticscholar.org/paper/Enhancing-solar-cell-efficiency%3A-the-search-for-as-Huang-Han/8e6b294abec3cf3b04d6a441c7f4388e520e56a9>

[14] De la Rosa, E., Ramírez, G., Panikar, S., Camacho, T., Salas, P., López-Luke, T. (2020) Algunas aplicaciones de la nanofotónica en la biomedicina. Mundo nano vol.13 n°.24 Ciudad de México ene./jun.2020. Disponible en:

http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2448-56912020000100101

<https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2020.24.69618>

[15] Wang, F.; Liu, X. “Recent advances in the chemistry of lanthanidedoped upconversion nanocrystals”. Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 976–989. Disponible en: <https://pdfs.semanticscholar.org/7e1e/c0115f14995b01dfb3e6c3a3236c36a7a415.pdf>:

[16] Speghini, A.; Pedroni, M.; Zaccheroni, N.; Rampazzo, E. In Upconverting Nanomaterials; CRC Press: 2016, p 37. Disponible en:

<https://www.routledgehandbooks.com/doi/10.1201/9781315371535-5>

[17] Álvarez Montero, Carlos (2017) Principios de fluorescencia en partículas de conversión ascendente y aplicaciones biomédicas. Trabajo fin de grado .Facultad de Farmacia. Universidad Complutense. Madrid. 2017. Disponible en:

<https://eprints.ucm.es/51311/2/CARLOS%20ALVAREZ%20MONTERO%20%281%29.pdf>

[18] Liu, H., Yang Xu, S., Li Zhou, C. (2015). Facile fabrication of versatile PMMA/CNF–NaYF₄:Yb/Er composite microspheres by Pickering emulsion system. Materials Letters 166 (2016) 55–58. Disponible en:

<https://www.infona.pl/resource/bwmetal.element.elsevier-255061e9-8567-355e-8377-4b7c93fbcf7b/tab/summary>