

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



**“CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE NANOPOLVOS
DE LaF_3 CO-DOPADOS CON IONES Er^{3+} - Yb^{3+} .”**

TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE LICENCIADO EN FÍSICA

LUIS JAROL ACOSTA ALFARO

Callao, 2020

PERÚ

En memoria de mi Padre:

ARNALDO ACOSTA RUIZ

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi madre Silvia Alfaro Alvarez, a mi hermana María y a mis hermanos André y Gabriel por su gran apoyo incondicional. También deseo agradecer a mi asesor el Dr. Whualkuer Enrique Lozano Bartra, por abrirme las puertas del Laboratorio de Óptica no Lineal, por su orientación y buenos consejos. A la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional del Callao, por haberme proporcionado los conocimientos y formado como profesional. Quiero agradecer también, a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería por su colaboración en la preparación de la muestra estudiada.

Este trabajo forma parte de las Investigaciones Colaborativas con Entidades Externas exigidas por INNOVATE PERU (Fincyt) en el proyecto de Equipamiento Científico 2014 bajo el convenio firmado 316-PNICP-EC-2014 con la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Por lo que, quiero agradecer de forma especial, a INNOVATE PERU y al Vicerrectorado de Investigación y Posgrado de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, por el financiamiento de esta tesis.

¡MUCHAS GRACIAS!!!!!!

Índice

RESUMEN	5
ABSTRACT	6
INTRODUCCION	7
I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	8
1.1 Descripción de la realidad problemática	8
1.2 Formulación del problema	10
1.2.1 Problema General.....	10
1.2.2 Problemas Específicos	10
1.3 Objetivos	10
1.3.1 Objetivo General.....	10
1.3.2 Objetivos Específicos	10
1.4 Limitantes de la investigación	11
II. MARCO TEORICO	12
2.1 Antecedentes	12
2.2 Bases teorías	14
2.2.1 El cristal de LaF ₃	14
2.2.2 Elementos Lantánidos	16
2.2.3 Estructura electrónica de los lantánidos trivalentes	16
2.2.4 Transiciones electrónicas radiativas y no radiativas en (RE) ³⁺	19
2.2.5 Efecto del campo cristalino sobre los iones (RE) ³⁺	21
2.3 Conceptual	24
2.3.1 Fenómeno de conversión ascendente de frecuencias	24
2.3.2 Tiempo de vida media	29
2.4 Definición de términos básicos	32
2.4.1 Síntesis de nanopulvos por la técnica de coprecipitacion	32
III. HIPOTESIS Y VARIABLES	35
3.1 Hipótesis	35
3.1.1 Hipótesis General	35
3.1.2 Hipótesis específicas	35
3.2 Definición conceptual de variables	35
3.2.1 Operacionalización de variable.....	37

IV. DISEÑO METODOLÓGICO	38
4.1 Tipo y diseño de investigación	38
4.2 Método de investigación	39
4.3 Población y muestra	39
4.4 Lugar de estudio y periodo desarrollado	39
4.5 Técnicas e instrumentos para la recolección de información	39
4.5.1 Técnicas Espectroscópicas	39
4.5.2 Instrumentos de medición	42
4.6 Análisis y procesamiento de datos	45
V. RESULTADOS	46
5.1 Resultados descriptivos	46
5.1.1 Espectros de Absorción Óptica	46
5.1.2 Espectros de emisión por conversión ascendente	48
5.1.3 Dinámica de la Fluorescencia	51
5.2 Resultados inferenciales	52
5.3 Resultados estadísticos	52
VI. DISCUSION DE RESULTADOS	53
6.1 Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados	53
6.2 Contrastación de los resultados con otros estudios similares	57
6.3 Responsabilidad ética de acuerdo a los reglamentos vigentes	57
CONCLUSIONES.....	58
RECOMENDACIONES	59
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
ANEXOS	64

Índice de figuras

	Página
Figura 2.1. Imagen representativa de la estructura cristalina del LaF_3	15
Figura 2.2. Distribución de los niveles de energía de los iones RE^{3+}	18
Figura 2.3. Diagrama esquemático de las transiciones radiativas y no radiativas.....	20
Figura 2.4. Distribución radial de cargas, niveles 4f, 5s, 5p y 6s en el ion Gd^{3+}	22
Figura 2.5. Esquema general de Absorción de estados excitados.....	25
Figura 2.6. Esquema de energía transferencia por upconversion seguida de absorción en el estado excitado	26
Figura 2.7. Esquema de transferencia de energía por relajación cruzada	27
Figura 2.8. Esquema de transferencia de energía por sensibilización cooperativa	27
Figura 4.1. Diagrama de transiciones electrónicas del nivel S_0 a niveles excitados S_1 , S_2 de las radiaciones absorbidas de electrones	40
Figura 4.2. Arreglo experimental y componentes ópticos para la medición de los espectros de absorbancia de los nanopolvos de $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$	43
Figura 4.3. Componentes ópticos utilizados para el registro de los espectros de emisión por upconversion de $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$	44
Figura 4.4. Arreglo experimental para la medición de la vida media por fluorescencia del $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$	45
Figura 5.1. Espectro de absorbancia de nanopolvos $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$	47
Figura 5.2. Espectros de emisión por upconversion de $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$, a diferentes potencias de excitación con láser 980nm.....	48
Figura 5.3. Dependencia de la intensidad de luminiscente con la potencia de bombeo laser	50
Figura 5.4. Esquema simplificado de los niveles de energía de $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$	50
Figura 5.5. Dinámica de la señal de conversión ascendente, después de un pulso laser con excitación a 980nm para el estado electrónico del $\text{Er}^{3+}:^2\text{H}_{11/2}$ y $^4\text{S}_{3/2}$	51

Índice de tablas

	Página
Tabla 2.1: Cuadro de algunas propiedades físicas del LaF_3	15
Tabla 5.1: Cuadro de intensidades de absorción relativas del LaF_3 : Yb^{3+} - Er^{3+} del espectro mostrado en la figura 5.1.....	47
Tabla 5.2: Cuadro de pendientes para cada banda obtenida por conversión ascendente de los nanopolvos LaF_3 : Er^{3+} - Yb^{3+}	49

RESUMEN

En este trabajo, se muestra resultados realizados a temperatura ambiente de la fotoluminiscencia de una muestra nano estructurada de LaF_3 codopado con iones lantánidos a concentraciones de 2 mol% Er^{3+} y 20 mol% Yb^{3+} con tratamiento térmico de 500°C . Como fuente de excitación, se usó un láser continuo y otro pulsado en 980 nm, en resonancia con las transiciones $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ del Er^{3+} y $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ del Yb^{3+} . Las bandas de absorción del Er^{3+} y el Yb^{3+} fueron identificadas dentro de la matriz de LaF_3 . Bandas de emisión en la región visible fueron observadas y, la dependencia de la intensidad de las señales con la intensidad de laser fue analizada. Los resultados permitieron la identificación de los posibles mecanismos que llevan a las señales a ser una absorción secuencial de dos fotones de ion Er^{3+} y, de transferencia del Yb^{3+} para el Er^{3+} a través de absorción de estados excitados y relajación cruzada. La dinámica de la fluorescencia se obtuvo usando un láser y los tiempos de vida fueron determinados a través del ajuste de una exponencial.

Palabras claves: Conversión ascendente, Nanopolvos, Transiciones radiativas.

ABSTRACT

We report results on photoluminescence at room temperature of one lanthanide codoped powder in LaF_3 sample of 2mol% Er^{3+} and 20mol% Yb^{3+} with heat treat of 500°C . As excitation sources, we used a cw laser and one 5ns pulsed laser at 980 nm respectively, in resonance with the Er^{3+} transitions $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ and Yb^{3+} transitions $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$. The absorption bands from Er^{3+} and Yb^{3+} in both the visible and near infrared were observed and the dependence of these signal amplitude as a function of the laser intensity was analyzed. The results allowed identification of the possible fluorescence pathways as two-step one-photon absorption of ion Er^{3+} , and by energy transfer mechanisms from Yb^{3+} to Er^{3+} through of excited state absorptions and cross relaxation. The fluorescence dynamics were obtained using the pulsed laser and lifetime values were determined through exponential fit.

Keywords: Upconversion, Nanopowders, Radiative transitions.

INTRODUCCIÓN

Actualmente existe gran interés en materiales luminiscentes, tal como los nanopolvos dopados con iones trivalentes de Tierras Raras (RE^{3+}), debido a que bajo excitación infrarroja presentan múltiples emisiones en la región visible. Debido a que es un huésped transparente en una amplia región del espectro es posible incorporar una gran concentración de iones de tierras raras, esta propiedad hace que tengan diversas y potenciales aplicaciones como dispositivos fotónicos **(1)**. El fenómeno de conversión ascendente de frecuencias “*up-conversion*” (UC), puede ser entendido como múltiples absorciones de fotones infrarrojos a niveles superiores produciendo emisiones con fotones de mayor energía. Estas emisiones en frecuencias que correspondan a mayor energía pueden ajustarse mediante la variación de los iones dopantes en la matriz receptora. De esta forma, el beneficio de utilizar matrices inorgánicas de LaF_3 , reside en su flexibilidad estructural que permite hospedar fácilmente diversos tipos de dopantes, especialmente iones de tierras raras **(2)**.

Los nanopolvos de LaF_3 tienen un gran potencial en estudios biológicos por su buena dispersabilidad en soluciones acuosas, que al compararse con los nanomateriales convencionales como los puntos cuánticos (QD) luminiscentes aplicado en análisis biológicos, los QD presentan ciertos inconvenientes debido a que necesitan longitudes de onda corta (alta energía) para ser excitados **(3)**. Por este motivo, los nanopolvos luminiscentes de LaF_3 vienen siendo propuestos como una nueva clase de marcadores luminiscentes, ya que ha sido probado para una posible detección de huellas dactilares basada en UC **(4)**, así como un material para posibles aplicaciones en bioimágenes **(5)**. En este sentido, el estudio de las propiedades ópticas de nanopolvos con iones de RE^{3+} ópticamente activos, siguen experimentando gran desarrollo para numerosas aplicaciones que incluyen imágenes infrarrojas de baja intensidad, láseres de estado sólido y en dispositivos de visualización **(6)**.

I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Descripción de la realidad problemática

El diseño y caracterización de nuevos materiales luminiscentes desempeñan un papel importante en muchas aplicaciones tecnológicas, esto responde en primer lugar al hecho de que la mayoría de las aplicaciones más significativas de los nuevos materiales luminiscentes están relacionadas con su estructura nanométrica, así como a las propiedades ópticas que manifiestan dichos materiales. Con este fin, en los últimos años, se han dedicado una enorme atención al estudio de nanomateriales como dispositivos fotónicos.

No obstante, algunos de estos materiales presentan ciertas desventajas para lograr una alta luminiscencia, por ejemplo los óxidos exhiben una alta estabilidad química, pero sus energías fonónicas son relativamente altas **(7)**, de manera que los materiales huésped ideales deben tener bajas energías de fonones de red mientras que para el caso de los tintes orgánicos y los puntos cuánticos, la mayoría de estos son materiales de luminiscencia típicos de Stokes, es decir la energía del fotón de excitación es mayor que el fotón de emisión generándose una pérdida de energía **(8)**. Teniendo en cuenta dichas desventajas de esos materiales y como respuesta a ello, se sabe que las propiedades ópticas de ciertos materiales codopados con elementos lantánidos que manifiesten el fenómeno óptico de conversión ascendente pueden verse significativamente influenciadas por la estructura cristalina del mismo, esto se puede atribuir directamente a los diferentes campos cristalinos alrededor de los iones lantánidos. Típicamente los haluros pesados como cloruros, bromuros y yoduros generalmente exhiben bajas energías de fonones, ello representa una gran influencia en la eficiencia en la fluorescencia por conversión ascendente, al minimizar la pérdida no radiativa y maximizar la emisión radiativa **(9)**.

De igual manera la importancia de un método práctico y adecuado de síntesis el cual facilite la variación de la concentración de los iones dopantes dentro del huésped, podría en cierta forma beneficiar la producción del mismo.

Frente a ello, la tendencia actual es poder producir compuestos inorgánicos basados en iones lantánidos trivalentes, los cuales serían los materiales huésped ideales para la luminiscencia por conversión ascendente, aprovechando el hecho de que todos los iones lantánidos trivalentes exhiben propiedades iónicas y químicas similares. En este contexto, la presencia de los iones lantánidos dentro del huésped se verá influenciado en la luminiscencia que manifieste los nanopolvos al ser excitados con radiación y producir fluorescencia, así como de la no linealidad de los nanocristales de LaF_3 , esto último indica que este tipo de material muestra una gran versatilidad en las dimensiones a nanoescala **(10)**.

Esto explicaría las razones para analizar y estudiar este material inorgánico mediante las técnicas por espectroscopia óptica, lo cual proporcionará características peculiares del mismo, partiendo de los espectros de absorción, con el fin de reunir información sobre estados cuánticos de los iones Er^{3+} - Yb^{3+} dentro del LaF_3 , así como los espectros de emisión a través del proceso de conversión ascendente. Así también, el decaimiento temporal en la intensidad luminiscente del $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, nos aportaría información acerca de los tiempos de vida fluorescente en ciertos estados cuánticos.

Por lo antes expuesto, es necesario en el presente trabajo realizar investigación experimental de la caracterización óptica de los nanopolvos de LaF_3 dopados con RE^{3+} , con el propósito de poder ser usadas en un futuro como una gran alternativa como material fluorescente.

1.2. Formulación del Problema

1.2.1. Problema General

¿Es posible caracterizar los nanopolvos de LaF_3 co-dopados con Er^{3+} - Yb^{3+} mediante espectroscópica óptica?

1.2.2. Problemas Específicos

¿Los nanopolvos de LaF_3 co-dopado con Er^{3+} - Yb^{3+} exhiben fluorescencia cuando los bombardeamos con radiación infrarroja?

¿Se puede determinar el tiempo de vida fluorescente con buena intensidad luminiscente en los nanopolvos de LaF_3 : Er^{3+} - Yb^{3+} ?

1.3 Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Caracterizar un nanopolvo de LaF_3 codopado con iones lantánidos Er^{3+} - Yb^{3+} por medio de la espectroscopia óptica.

1.3.2. Objetivos Específicos

- ✓ Identificar las bandas de emisión de los nanopolvos de LaF_3 : Er^{3+} - Yb^{3+} al bombardearlas con radiación laser infrarroja.
- ✓ Determinar los tiempos de vida fluorescente producidas por las emisiones luminiscentes de los nanopolvos LaF_3 : Er^{3+} - Yb^{3+} .

1.4. Limitantes de la investigación

La Limitante teórica establece la dificultad existente de conseguir el material bibliográfico acerca del tema de los nanopolvos de LaF_3 dopados con Er^{3+} - Yb^{3+} , debido que en las principales universidades en nuestra capital no cuentan con fuentes de información suficiente en sus bibliotecas, la información teórica fue adquirida a través de trabajos de investigadores en el extranjero usando las herramientas online.

En el caso de la limitante temporal, se relaciona con el tiempo requerido para poder concluir la presente investigación, el cual fue de aproximadamente ocho meses. Ya que ello dependió en gran medida de la disponibilidad que me proporcionó el Instituto Investigación de Física de la Universidad Nacional de San Marcos, en cuanto a las facilidades que me brindaría para utilizar el Laboratorio de Óptica no Lineal.

Con respecto a la limitante espacial de la investigación, esta se circunscribe en el ámbito de los nanopolvos de LaF_3 co –dopados con iones $(\text{RE})^{3+}$, ello implica trabajar con los 11 elementos que conforman la familia de los lantánidos. Lo cual para fines de nuestro interés solo nos limitamos a seleccionar dos iones lantánidos, el Er^{3+} y el Yb^{3+} como elementos hospederos dentro de los nanopolvos de LaF_3 .

II. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes:

2.1.1. Internacional

He Hu, Zhigang Chen, Tianye Cao., Hydrothermal synthesis of hexagonal lanthanide-doped LaF_3 nanoplates with bright upconversion luminescence 2008.

El propósito de su estudio fue lograr sintetizar y analizar espectroscópicamente nanopartículas de LaF_3 hexagonales co-dopados con iones de Yb, Er con concentraciones de 12% iterbio y 3% erbio, en donde se registró espectros de emisión por conversión ascendente. Para apreciar fluorescencia excitaron las nanopartículas con láser infrarrojo 980nm a una potencia de 600mW. Además, se determinó que la temperatura de tratamiento térmico se relaciona directamente con la intensidad luminiscente. Realizaron también un análisis estructural por DRX y TEM. Estas nanopartículas preparadas presentaron posibles aplicaciones en la construcción de nanodispositivos para pantallas a color.

En el presente trabajo se utilizará una muestra de LaF_3 co-dopada también con iones erbio e iterbio, la cual fue sintetizada con un método más práctico, en donde para obtener diferentes resultados en los espectros emisión por conversión ascendente, se trabajará con una mayor concentración de iones iterbio, con el fin de poder detectar en el espectro visible bandas ópticas más intensas. Asimismo, las potencias laser de bombeo para excitar nuestros nanopolvos y producir la fluorescencia no serán muy altas (mucho menor a 600mW). Con ello, el $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ podría ser un candidato en la aplicación como agentes de contraste fluorescente.

Peng Li , Qing Peng , Yandong Li. , Dual- Mode Luminescent Colloidal Spheres from Monodisperse Rare-Earth Fluoride Nanocrystals 2009.

El propósito de este trabajo fue estudiar nanocristales de LaF_3 y NaYF_4 , dichas matrices fueron dopadas con diversos iones lantánidos, entre ellos el par Yb-Er. Estas nanoestructuras con propiedades de luminiscencia se fabricaron a través de un método ultrasónico-solvotermal, así dentro de la caracterización óptica se analizó los espectros de emisión por upconversion y downconversion, compararon la luminiscencia entre los distintos fenómenos ópticos. Además, las concentraciones de iones lantánidos que utilizaron se ajustaron a la relación 18% yterbio y 2% erbio. También realizaron a sus diversas muestras un análisis estructural mediante TEM. Parte de sus conclusiones es que estas nanopartículas fluorescentes, podrían encontrar amplias aplicaciones en diagnósticos médicos.

La diferencia con el presente trabajo, es que los nanopolvos en estudio presentarán una mayor concentración del ion yterbio (20%), con el fin de poder mejorar el proceso de conversión ascendente entre los lantánidos dopantes y obtener buena fluorescencia, teniendo en cuenta que el método con el cual se sintetizó nuestra muestra de LaF_3 es más adecuada para cristales a base de lantánidos. Para ello se registrará el análisis espectral en las bandas de emisión en la región visible, así como parte la región del infrarrojo. Además, se realizará experimentalmente la relación entre la dependencia de la potencia de bombeo del haz laser infrarrojo con respecto de la intensidad luminiscente detectada, así como la vida media fluorescente en el $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$.

2.1.2 Nacional

Rubén Puga, Elius Palacios, Marielena Velasco, José Manuel Hernández Héctor Loro. Síntesis de partículas α - NaYF₄: Er; Yb por el método Solvotermal para fluorescencia por upconversion. 2014.

El propósito de su estudio fue lograr sintetizar partículas de NaYF₄ en fase α dopadas con iones de Er³⁺ e Yb³⁺ usando el método Solvotermal y, analizar tres muestras obtenidas diferentes temperaturas de calentamiento. Se observó el fenómeno de conversión ascendente, tras bombardear la muestra con láser infrarrojo a 980 nm produciéndose fluorescencia con emisión en el verde predominante. Además de un análisis estructural mediante el espectro de difracción de rayos X.

La presente investigación se diferencia de este trabajo en que el huésped de LaF₃ es nanopolvo, el cual presenta una sola fase cristalina, el mismo que fue sintetizado con otro método, con diferente concentración de iones co-dopantes Er³⁺ - Yb³⁺. Asimismo, se realizó caracterización por absorción óptica y estudio de espectros de emisión a diferentes potencias de excitación.

2.2. Bases teóricas

2.2.1. El cristal de LaF₃

En la figura 2.1 se muestra la estructura cristalina del LaF₃, el compuesto iónico se encuentra en el centro de un prisma trigonal rodeado de nueve fluoruros. Este material inorgánico caracterizado por su adecuada estabilidad térmica, es también químicamente inerte por lo que este material puede manipularse en el aire mostrando una baja toxicidad **(11)**. Otra característica del LaF₃ es que presenta buena conductividad iónica, inclusive a temperatura ambiente.

Una alta conductividad iónica en cristales de LaF₃ se debe principalmente a que los iones en una sub-red son altamente móviles, mientras que en otra sub-red son fijos, esto producen un marco de cristal rígido el cual proporciona simetría traslacional **(12)**. Además, en los cristales de LaF₃ las interacciones de iones libres con este fluoruro podrían tomarse como contribuciones de ligandos a orbitales ópticamente activos dentro de la estructura cristalina **(13)**.

En la tabla 2.1, se muestran algunos valores de las propiedades intensivas, inerciales y térmicas, así como algunos parámetros cristalográficos del LaF_3 . Este último nos daría información sobre el sitio de los átomos dentro de la estructura cristalina, lo cual afectaría a la simetría del mismo, por ejemplo, al sustituir los iones lantano por iones de RE^{3+} .

Propiedad	Valor
Densidad (g/cm^3)	5.94
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	1493
Calor específico ($\text{J.Kg.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	506
Dureza (mohs)	4 - 5
Sistema cristalino	Hexagonal
Simetría de sitio	C_2
Simetría espacial	D_{6h}
Conductividad térmica a 25°C (W/mK)	5.1

Tabla 2.1 Cuadro de algunas propiedades físicas del LaF_3 . Fuente: (11-13), (14), (15).

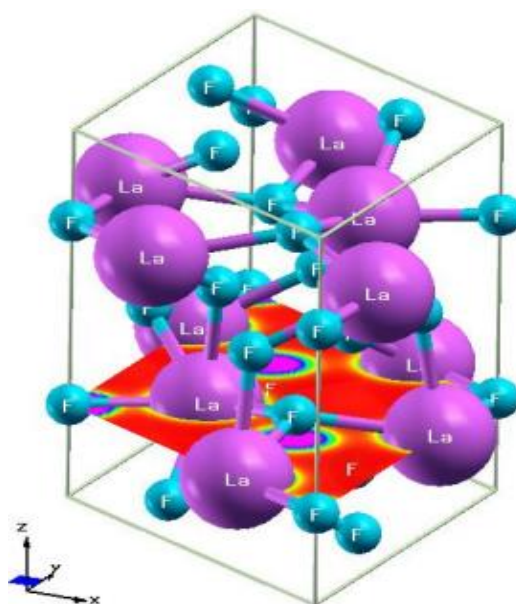


Figura 2.1 Imagen representativa de la estructura cristalina del LaF_3 , el compuesto iónico se encuentra en el centro de un prisma trigonal rodeado de nueve fluoruros. Fuente: (16).

Así también, en la figura 2.1, se aprecia la posición de los iones flúor (aniones) en tres posiciones cristalográficas diferentes, en donde los iones de lantano (cationes) están situados en capas perpendiculares al eje Z, formando así capas entre planos del La, todo ello relacionado con la simetría espacial y de sitio para el cristal de LaF_3 .

2.2.2. Elementos Lantánidos

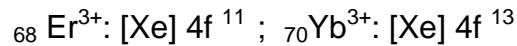
La serie lantánida es el conjunto de catorce elementos químicos, estos también son denominados elementos de tierras raras o elementos de transición interna. Este grupo especial de elementos están ubicados en los bloques d y f de la tabla periódica, comprenden desde el elemento cerio ($Z = 58$) y terminan con el lutecio ($Z = 71$). Las similitudes químicas de los lantánidos los hacen únicos en comparación con el resto de metales de la tabla periódica, donde dos elementos adyacentes tienen propiedades químicas significativamente diferentes (17).

Algunas características de los lantánidos son que la reactividad química de los lantánidos es mayor que la de los metales de transición. Forman complejos iónicos que experimentan un fácil intercambio de ligando. Prefieren los ligandos de tipo aniónicos con átomos donadores con alta electronegatividad tales como el oxígeno (O) o flúor (F). En comparación con los metales del bloque d presentan pequeñas divisiones de campos de cristal y espectros electrónicos muy nítidos (18).

2.2.3. Estructura electrónica de los iones lantánidos trivalentes

Los lantánidos presentan similares configuraciones electrónicas, se caracterizan por el llenado progresivo de la subcapa 4f. Para los lantánidos que se presentan como especies químicas (cationes), su valencia habitual es 3+; Por lo que su configuración electrónica es de la forma: $[\text{Xe}] 6s^2 4f^n$, lo cual nos demostraría que los electrones de valencia no son los más externos, sino que están apantallados por la capa $6s^2$.

Como consecuencia de su protección contra el entorno, los niveles de vibración influyen débilmente en el estado fundamental y en los estados excitados **(17)**, **(18)**. Así la configuración de los elementos de tierras raras, para los iones Er^{3+} - Yb^{3+} será:



De la configuración de estos elementos vemos que sus capas están completas, por lo que solo consideraremos los electrones de la capa $4f^n$ ya que en esta aproximación todos los electrones tienen la misma energía y los niveles de energía de un ion de RE^{3+} son usualmente comprendidos, considerando solo interacciones entre los electrones de la capa $4f$ **(19)**.

Ahora bien, si solo se tomara en cuenta la energía cinética de los electrones $4f$ y las interacciones con el núcleo (H_0), todos los niveles tendrían la misma energía. Por la repulsión columbiana entre los mismos electrones (H_C), las configuraciones electrónicas ya no se degeneran, lo que resulta en diferentes niveles de energía.

Estos diferentes niveles de energía tienen un momento angular orbital total L bien definido, así como un momento angular spin S total bien definido; el cual se puede describir en términos, ${}^{2S+1}L$. Así también mediante el acoplamiento espín-órbita de (H_{SO}), los niveles energéticos se dividen en múltipletes J por interacción del momento angular spin de un electrón con su momento angular orbital **(20)**. Estos estados también están bien definidos, es decir, por el momento angular total $J = L + S$, que da ${}^{2S+1}L_J$, de manera que en la degeneración el número máximo de componentes divididos para cada multiplete de ${}^{2S+1}L_J$ es $(2J+1)$ veces degenerados para un J entero, mientras que para un J semi entero es $(J+ \frac{1}{2})$ veces degenerados, sin embargo el número real de componentes estaría determinado por la simetría local alrededor del ion $(\text{RE})^{3+}$ en el cristal **(21)**. Entonces el espectro óptico visible e infrarrojo observado de los iones de $(\text{RE})^{3+}$ son así una consecuencia de las transiciones entre estados de la capa $4f$.

Por otro lado, la regla de selección de Laporte indica que las transiciones con la misma paridad está prohibida para los átomos con centros simétricos, ya que según la mecánica cuántica la paridad debe invertirse durante una transición electrónica, así en los lantánidos todos los estados $4f$ tienen paridad impar ($l = 3$) entonces cuando los iones lantánidos tienen un centro de simetría las transiciones $f-f$ están prohibidas, no obstante la paridad dentro de la regla de selección es relajada para los iones en un cristal que no tiene una simetría perfecta; de modo que los componentes de campo cristalino desigual permiten mezclarse con las transiciones $4f-5d$ de paridad opuesta. Las transiciones entre esa configuración se producirían mediante un mecanismo dipolo eléctrico forzado, ello involucra la existencia de una perturbación vibrónica. **(22), (23)**.

Una descripción del orden de las energías de cada nivel de los iones trivalentes lo proporciona el diagrama de *Dieke* (figura 2.2), en este se aprecia los estados energéticos de cada multiplete. La ventaja de este diagrama es que puede ser tomado como referencia para iones RE^{3+} , considerando que la variación máxima de dos niveles de energía es del orden de algunas centenas de cm^{-1} , presentando pequeños desdoblamientos de las transiciones electrónicas **(24)**.

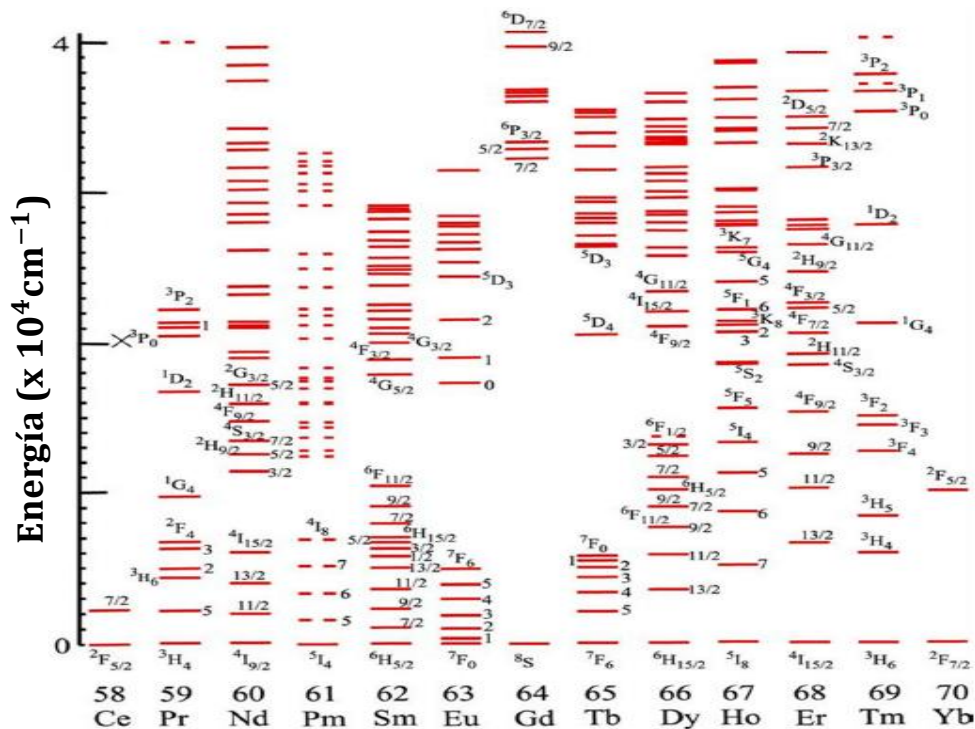


Figura 2.2. Distribución de los niveles de energía de los iones RE^{3+} , también conocido como el diagrama de Dieke. Obtenido experimentalmente considerando el espectro óptico de cada uno de los iones codopados en una matriz cristalina de LaF_3 . Fuente: **(25)**.

2.2.4. Transiciones electrónicas radiativas y no radiativas en iones (RE)³⁺

La tasa radiativa nos indica básicamente, transiciones electrónicas entre un nivel excitado hacia un nivel de menor energía en las que implica la emisión espontánea de fotones. No obstante, un átomo o molécula puede excitarse o des-excitarse por otras vías, por ejemplo, con colisiones con otros átomos o moléculas. Para el caso de que la emisión no contemple fotones, sino que esté relacionada con la emisión de calor, entonces ello involucra la creación de fonones; A este tipo de transiciones se las denomina no radiativas.

En los lantánidos el decaimiento no radiativa es causado principalmente por la relajación de varios modos vibracionales, donde la energía se pierde al excitar las vibraciones en el material huésped **(26)**, **(27)**.

La probabilidad de emisión radiativa directa de un nivel particular de energía excitada de un ion (RE)³⁺, está relacionada con la brecha de energía entre este nivel y el nivel justo debajo de él. Dichas tasas de probabilidad se cuantifican mediante la constante de desexcitación, donde $k = k_R + k_{NR}$, es la constante de desexcitación, la cual es dada por la suma entre las constantes radiativa y no radiativa **(21)**. Para los iones lantánidos, la constante de desexcitación radiativa compite con la constante no radiativa, donde las transiciones no radiativas son más probables que las radiativas cuando los niveles están muy cercanos.

Asimismo, para los iones lantánidos la constante de desexcitación no radiativa k_{NR} también depende de la diferencia de energía entre los niveles energéticos próximos ΔE , esto obedece a la denominada ley de gap; la cual indica que, a partir de un nivel de energía determinado, la tasa de emisión de fonones disminuye exponencialmente con la brecha de energía correspondiente, sin tener en cuenta ninguna regla de selección. Ello ha sido confirmado experimentalmente para iones (RE)³⁺ en diferentes cristales, esta dependencia exponencial de la tasa de transición de la brecha de energía describe de manera bastante general la dependencia de la brecha de energía de las tasas de transición multifonónica, dicha ley es de la forma.

$$k_{NR} = C \cdot e^{-\alpha \Delta E} \quad (2.1)$$

Dónde: α y C son constantes características del cristal huésped **(28)**. Esta expresión relacionar válidamente el comportamiento de la tasa de transición para varios niveles diferentes, de hecho, cuanto mayor es la brecha de energía mayor es el número de fonones necesarios para cerrar esta brecha, de manera que los fonones que se espera que participen en el proceso de desexcitación no radiativo sean los fonones de mayores energías, estos son generalmente llamados fonones efectivos **(26)**. Además, tanto las probabilidades de transiciones radiativas como no radiativas dependen básicamente de la radiación incidente (perturbador) así como de la interacción hamiltoniana.

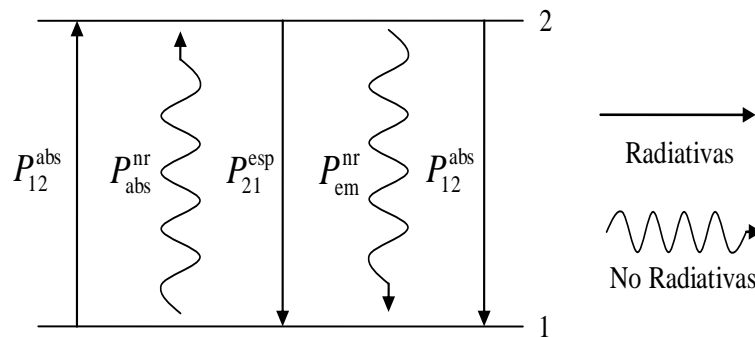


Figura 2.3. Diagrama esquemático de las transiciones radiativas y no radiativas entre dos estados cuánticos. Fuente: Autoría propia.

En la figura 2.3, se indica transiciones electrónicas desde entre el nivel superior 2 y el nivel basal 1, se produce tanto en forma radiativa (absorción y emisión de fotones) como en forma no radiativa. El cálculo de la probabilidad de desexcitación por unidad de tiempo del nivel 2 vendrá dado por la siguiente expresión:

$$P = P_{em}^{nr} + P_{em}^{esp} = \frac{1}{\tau^{nr}} + \frac{1}{\tau^{esp}} = \frac{1}{\tau} \quad (2.2)$$

Dónde:

P_{em}^{nr} : Probabilidad de desexcitación no radiativa por unidad de tiempo.

P_{em}^{esp} : Probabilidad de desexcitación radiativa por unidad de tiempo.

τ^{nr} : Tiempo de vida media no radiativo.

τ^{esp} : Tiempo de vida media radiativo.

2.2.5. Efecto del campo cristalino sobre los iones (RE)³⁺

Los iones de tierras raras trivalentes, poseen propiedades espectroscópicas muy importantes debido a que sus transiciones ópticamente activas dentro de la capa $4f^n$ están blindadas de posibles perturbaciones externas.

Podemos escribir el Hamiltoniano para los electrones de la capa $4f$ de un ion libre, como:

$$H_{libre} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \xi(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{\ell}_i \quad (2.3)$$

Dónde: $n = 1, 2, \dots, 14$ es el número de electrones de la capa $4f$; ($Z^* e^2$) viene a ser la carga del núcleo blindado por todas las capas cerradas y $\xi(r_i)$ es la función de acoplamiento espín-órbita. Los dos primeros términos representan la energía cinética de los electrones de la capa $4f$ y la atracción coulombiana con el núcleo respectivamente (H_c) (29). Los dos términos siguientes representan la interacción entre los electrones de la capa $4f$ (H_e) y su interacción espín-órbita (H_{s-o}). De este modo podemos representar el Hamiltoniano por:

$$H_{libre} = H_c + H_e + H_{s-o} \quad (2.4)$$

A partir de los Hamiltonianos mencionados, se debe considerar el efecto de la red cristalina (H_{cf}) sobre los iones ópticamente activos, la base de este efecto (interacción) es mucho más pequeña que las anteriores, de esta forma tenemos que:

$H_c \gg H_e, H_{s-o} \gg H_{cf}$; esto es debido al apantallamiento de los electrones en $4f$ por $6s$ y $6p$; ello es denominado régimen de campo débil (26), con lo cual se debe tomar en cuenta la influencia del campo cristalino (H_{cf}), sobre los niveles de energía de los iones, dicha influencia se manifiesta por el desdoblamiento de los niveles cuánticos.

Por ejemplo, al agregar iones dopantes de tierras raras en la red, estos centros ópticos estarían rodeados por los átomos del cristal (ligandos), los cuales se encontrarían en distintas posiciones, ello significaría que no existiría simetría esférica y por tanto los estados $^{2s+1}L_J$ ya no describirían correctamente el sistema, entonces para determinar los nuevos estados se debe conocer el grupo de simetría del campo cristalino proporcionado por el material huésped **(30)**.

Si bien es cierto, en el ion libre la interacción spin-orbita divide los estados energéticos en multipletes, es el factor del campo cristalino promedio quien causa una división adicional en el sistema energético de dichos iones, es así que los subniveles que se crean al dividirse a través del campo del cristal se denominan niveles Stark **(31)**.

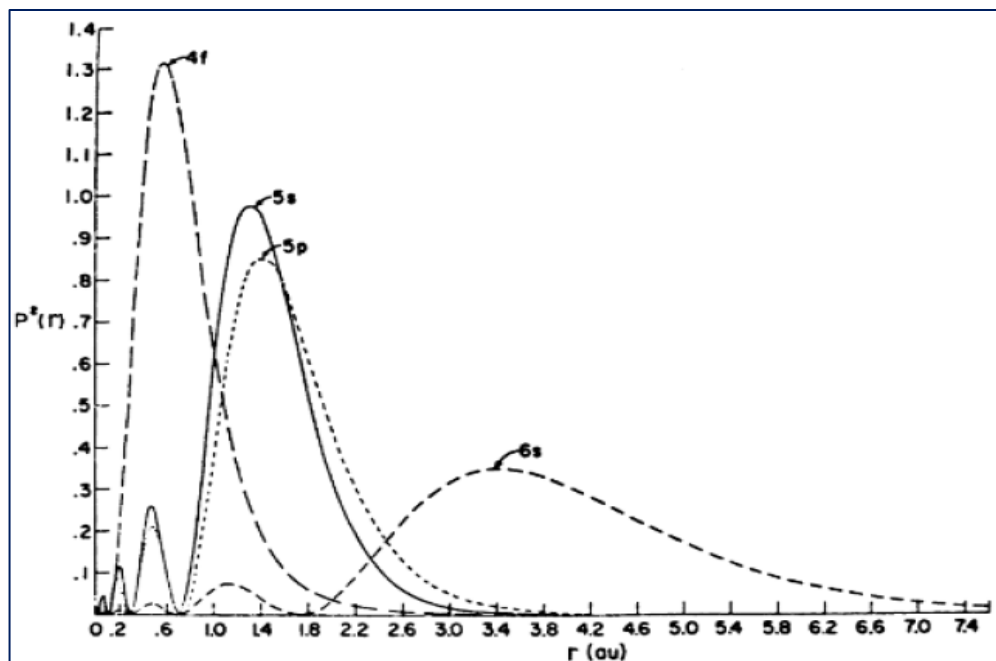


Figura 2.4. Distribución radial de cargas, es decir probabilidad de encontrar un electrón, para los niveles de energía de 4f, 5s, 5p y 6s en el ion Gd^{3+} . Fuente: **(29)**.

Como se indicó anteriormente, las capas de los iones RE^{3+} están “blindados”, es decir que estos elementos tienen en común que sus electrones de valencia no son los más externos, debido al apantallamiento por parte de los subniveles 6s, 5s, 5p dado según su configuración electrónica, esto se aprecia en detalle en la figura 2.4 para el caso del ion gadolinio.

La mayoría de los cristales iónicos son fácilmente excitados por radiación, en donde puede ocurrir un proceso puramente radiativo o en su defecto generar un proceso de transferencia energía a las vibraciones de la red **(11)**, esto último implica que el cristal cambie su energía de vibración. En el caso de LaF_3 , las bandas de vibración indican que el corte de energía de la función de distribución de frecuencia del fonón es de aproximadamente 350 cm^{-1} , este resultado indica que la frecuencia de vibración máxima de los fonones de la red para el cristal de LaF_3 es muy baja, esto es debido a la alta ionicidad del enlace entre el lantano y el flúor **(15)**. Como el LaF_3 presenta muy poca energía fonónica, las energías de vibración bajas se acoplarían a ciertas impurezas, tal es el caso de los elementos de tierras raras mediante el enlace de alta ionicidad con el flúor, es así que una energía de bajo fonón podría reducir la probabilidad de transiciones no radiativas, lo que permite lograr una alta eficiencia cuántica por fluorescencia **(32)**.

Por el contrario, los materiales orgánicos presentan vibraciones de red con una alta energía vibratoria, lo que resulta en una gran tasa de decaimiento no radiativo, esto muestra la importancia del LaF_3 como un material anfitrión para fines fluorescentes. En las relajaciones multifonónicas, los fonones responsables que participan en los procesos no radiativos son denominados fonones efectivos, estos viene dado por la relación aproximada $p \approx \Delta E / \hbar \omega_{max}$, donde ΔE es la brecha de energía, $\hbar \omega_{max}$ es la energía máxima del fonón y ω_{max} es la frecuencia vibratoria máxima de los fonones en el entorno **(21)**. Esta expresión señala que a medida que aumenta la brecha entre los niveles electrónicos, se exige la emisión simultánea de un gran número de fonones. Por otro lado, la interacción entre fonones y fotones en medios sólidos se dan básicamente cuando los fotones incidentes durante su propagación pueden redistribuir la concentración local de iones ópticamente activos, aquello puede originar efectos no lineales en el medio donde se refracta el haz incidente a través de fonones resultantes, en estas circunstancias es posible que la señal de salida presente una frecuencia diferente al haz de bombeo **(33)**.

Es así que los materiales de luminiscencia bien desarrollados se pueden dividir en dos grupos, materiales de luminiscencia Stokes y materiales de luminiscencia anti-Stokes, esto de acuerdo a las posibilidades de dispersión inelástica de fotones que manifiesten.

Corrimiento Stokes: En este tipo de corrimiento, la energía del fotón emitido por relajación radiativa debe ser menor que la del fotón absorbido vía un decaimiento fonónico desde el nivel de excitación. La magnitud de dicho corrimiento está determinada por los niveles de energía intermedios de los átomos, los cuales a su vez están asistidos por los canales fonónicos de la red del cristal **(34)**.

Corrimiento anti Stokes: El campo que constituye las emisiones propias de un corrimiento anti-Stokes se presenta en sistemas multinivel, ocurre cuando un electrón ya excitado es elevado hacia un nivel aún más alto, de manera que la relajación radiativa desde estados superiores que el nivel fundamental se da mediante absorción secuencial de fotones. Con ello se obtiene luminiscencia a energías de fotones superiores a la energía de fotones absorbida. En general el corrimiento anti-Stokes es un proceso óptico no lineal que está en desacuerdo con el proceso normal de luminiscencia. Así también se ha demostrado que el proceso anti-Stokes a menudo ocurre de tres maneras: absorción simultánea de dos fotones (STPA), generación de segundos armónicos (SHG) y conversión ascendente **(35)**.

2.3. Conceptual

2.3.1. Fenómeno de conversión ascendente de frecuencias

También conocido como "*upconversion*". Es un fenómeno óptico no lineal por el cual se da un proceso en el que la absorción secuencial de dos o más fotones conduce a la emisión de luz a una longitud de onda más corta que la longitud de onda de excitación, considerándose un corrimiento de emisión anti Stokes.

El proceso de conversión ascendente puede darse en procesos a dos o más iones suficientemente cerca como para interactuar **(36)**.

Los mecanismos y procesos de transferencia de energía por conversión ascendente más conocidos son:

(GSA) Absorción del estado fundamental: Consiste en la absorción de fotón en el estado basal de un ion promoviendo hacia un estado excitado.

(ESA) Absorción de estado excitado: Se produce cuando un estado excitado presenta un tiempo de vida suficientemente largo (estado metaestable), dando lugar a la posibilidad de que absorba otro fotón y lo excite hacia un estado de mayor energía **(37)**.

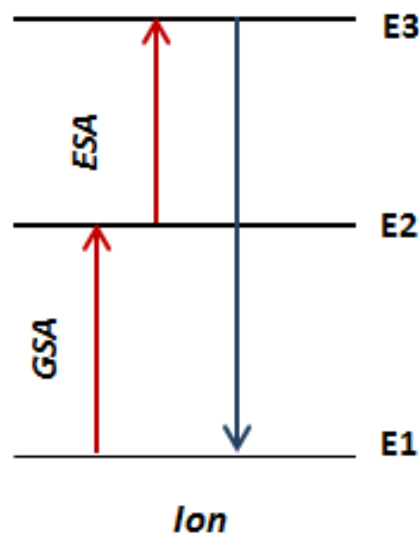


Figura 2.5. Esquema general de Absorción de estados excitados.
Fuente: Autoría propia.

(ETU) Transferencia de energía por conversión ascendente: Consiste cuando un ion absorbe un fotón el cual lo promueve hacia un estado excitado, simultáneamente otro ion absorbe otro fotón y es este último el que transfiere su energía al primer ion.

La ETU es similar a la ESA debido a que estos procesos utilizan la absorción secuencial de dos fotones para poblar un nivel metaestable, aunque la diferencia entre ETU y ESA radica en que el ESA es operado dentro de un único ion lantánido, mientras que ETU involucra dos iones vecinos **(9)**.

Dentro de este mecanismo existen diferentes procesos de transferencia de energía tales como procesos de transferencia asistido por fonones, relajación cruzada, migración de energía y avalancha de fotones.

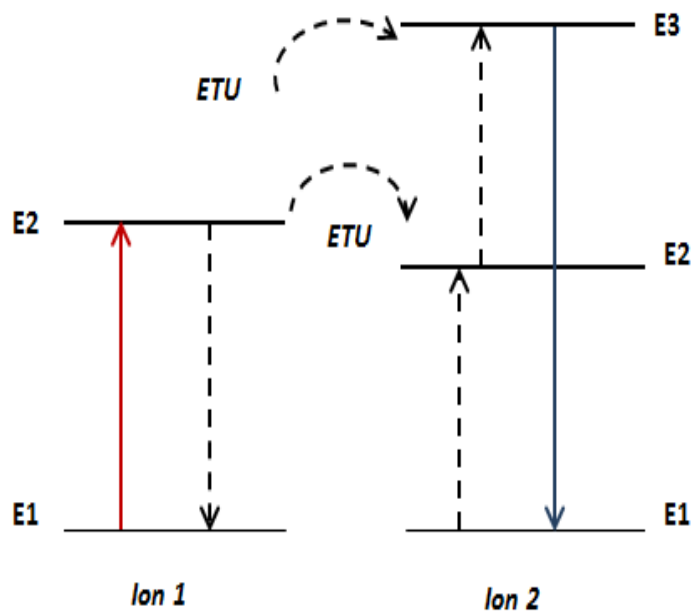


Figura 2.6. Esquema de energía transferencia por conversión ascendente seguida de absorción en el estado excitado. Fuente: Autoría propia.

(CR) Relajación cruzada: Es un caso especial de transferencia de energía, puede tener lugar a partir de la interacción ion-ion en la que el ion 1 (sensibilizador), transfiere parte de su energía excitada al ion 2 (activador) a través de un proceso de $E_3(\text{ion } 1) + E_1(\text{ion } 2) \rightarrow E_2(\text{ion } 1) + E_2(\text{ion } 2)$ ver figura 2.7, es decir que la diferencia de energía entre el nivel E_3 a E_2 del ion 1 sea aproximadamente igual a la diferencia de energía entre los niveles E_1 a E_2 del ion 2. Estos iones sensibilizadores y activadores pueden ser iguales o diferentes **(38)**.

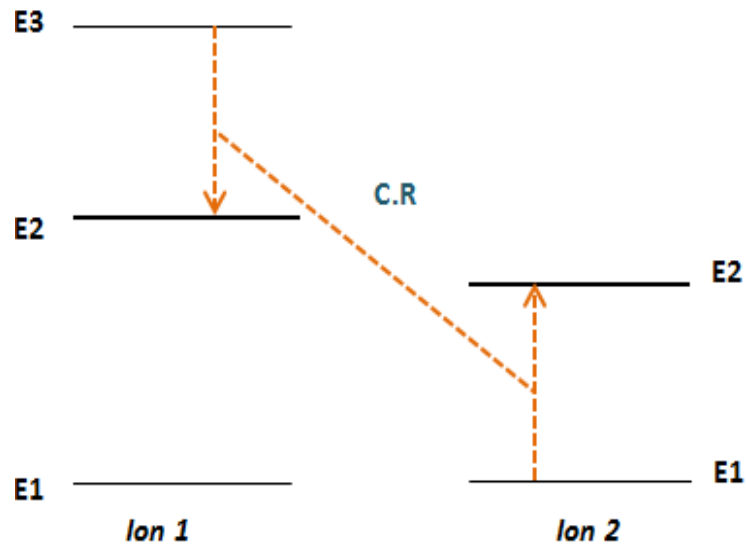


Figura 2.7. Esquema de transferencia de energía por relajación cruzada.
Fuente: Autoría propia.

(CSU) Sensibilización Cooperativa de conversión ascendente: Se presenta cuando la energía acumulada de los iones sensibilizadores (caso del Yb^{3+}) en sus respectivos estados excitados es transferida a un solo ion activador (caso del Er^{3+}), promoviendo de esa forma al ion activador hacia un estado excitado más alto.

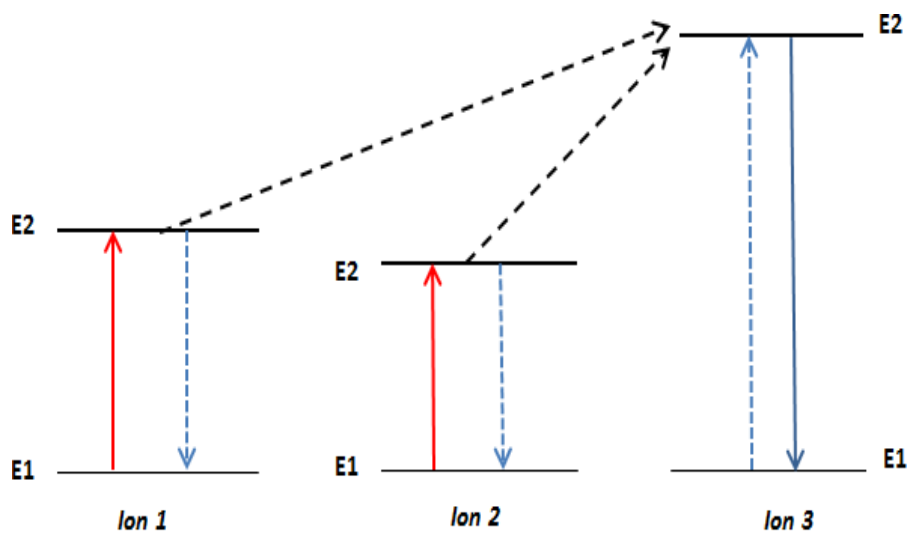


Figura 2.8. Esquema de transferencia de energía por sensibilización cooperativa.
Fuente: Autoría propia.

En el caso de la transferencia de energía por conversión ascendente para los nanopulvos de LaF_3 co-dopados con Er^{3+} e Yb^{3+} , se manifiesta desde el ion donador (iterbio) al ion aceptor (erbio), mediante el mecanismo de transferencia de energía resonante, así bajo la radiación infrarroja, el ion Yb^{3+} es excitado, luego dicho ion donador regresa al estado fundamental pero antes la energía liberada desde el proceso anterior puede ser transferida al ion aceptor Er^{3+} de forma no radiante y con ello llevarlo hasta el correspondiente nivel excitado dado por los procesos de conversión ascendente **(39)**. También, los defectos en los cristales influyen en la transferencia de energía y en la luminiscencia de los nanopulvos con iones RE^{3+} , es así que cuando un estado excitado de uno de los iones ópticamente activos transfiere su energía a un defecto del nanocristal, la energía se perderá como calor; entonces para minimizar el número de defectos se deben cultivar nanopulvos cristalinos bien definidos con el fin de minimizar la pérdida energética mediante procesos no radiativos **(9)**.

Para comprender el fenómeno de conversión ascendente, la medición a seguir se realiza sobre un determinado material que exhiba procesos ópticos no-lineales, ya que la intensidad de la fotoluminiscencia de la conversión ascendente generalmente tiene una dependencia no lineal con la densidad de la luz de excitación.

Un término más general que marque la dependencia de la potencia de la emisión de intensidad por UC en función de la intensidad de excitación sería que la intensidad de emisión de conversión ascendente I_{UC} será proporcional a la potencia máxima en un factor m de la intensidad de excitación I_{IR} **(40)**, dado por la siguiente relación.

$$I_{UC} \propto I_{IR}^n \quad (2.5)$$

Dónde: n ($=2, 3\dots$) representa el número de fotones absorbidos para poblar el estado de emisión visible (fotón generado). Por lo tanto, la densidad de población del nivel superior es linealmente proporcional a la potencia de bombeo, ya que este último término está relacionado directamente con la intensidad de excitación I_{IR} **(41)**.

Es de esta manera que, en la luminiscencia de conversión ascendente, la intensidad de emisión y la potencia del láser presentan una relación exponencial. El logaritmo de la intensidad de emisión depende linealmente del logaritmo de la potencia de excitación **(42)**. Un gráfico $\text{Log}(I_{UC})$ versus $\text{Log}(I_{IR})$ nos dará una línea recta con pendiente n , por lo que la pendiente de la línea recta representaría la cantidad de fotones que requiere el proceso de excitación **(40)**.

De igual forma se deriva la idea de que la eficiencia en transferencia de energía depende de manera cuadrática de la potencia de excitación, así como de mayores potencias de la intensidad de excitación. Esta dependencia de la luminiscencia de la conversión ascendente con respecto a la potencia de bombeo, mostraría un comportamiento importante el cual también refleja la dinámica en las concentraciones de los iones Er^{3+} - Yb^{3+} en los nanocristales de LaF_3 **(43)**. Teniendo en cuenta que los mecanismos dominantes son ESA o ETU para la producción de emisión visible bajo excitación infrarroja (IR).

Sin embargo, el fenómeno de conversión ascendente real también depende de otros factores tales como el entorno de los centros ópticos, la concentración de los iones lantánidos, la distancia entre iones ópticamente activos y la relajación cruzada generada entre esos dos iones **(41)**.

2.3.2. Tiempo de vida media

Cuando la intensidad de luz con la cual excitamos un material se mantiene constante en cada longitud de onda, estaríamos tratando con una excitación de onda continua, dicha situación correspondería al caso de una excitación óptica estacionaria, lo que indica que la intensidad emitida permanecería constante en el tiempo **(26)**. A partir de esto se deriva la idea de que una información relevante puede obtenerse cuando bombardeamos el material bajo excitación de onda pulsada.

Si consideramos ahora que este tipo de excitación promueve una densidad de población no estacionaria de N centros (sistemas independientes e idénticos), preparados en el estado excitado llamémosle 1 en un tiempo $t=0$, entonces al suponer que existe una densidad N de centros ópticos en dicho estado excitado, estos centros pueden decaer hacia el estado fundamental mediante procesos radiativos y no radiativos, proporcionando así una señal de intensidad de tiempo de decaimiento. La evolución temporal de la población del estado excitado 1 es dado por:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_T N(t) \quad (2.6)$$

Donde, A_T es la tasa de decaimiento total. $A_T = A_r + A_{nr}$

La solución de la ecuación (2.6) es:

$$N(t) = N_0 e^{-A_T t} \quad (2.7)$$

Este resultado también se puede expresar: $N(t) = N_0 e^{-t/\tau}$

La ecuación (2.7) indica la tasa a la cual los niveles cambian la población en presencia de radiación **(21)**, de manera que el pulso corto e intenso de radiación crea una población N_0 en el estado excitado1, con lo cual la ecuación (2.7) nos proporciona la densidad de centros excitados en un instante t , donde N_0 viene a ser la densidad de centros excitados en $t = 0$ es decir, justo después de que el pulso de luz ha sido absorbido.

Para cada uno de estos sistemas $N(t)$ que aún permanecen en el estado 1, una probabilidad es definida. un cierto número de sistemas digamos $dn(t)$, abandonan el estado inestable para tiempo $t>0$, durante el intervalo de entre t y $t + dt$.

Por otro lado, el proceso de desexcitación se puede observar experimentalmente analizando el tiempo de decaimiento de la emisión de luz. Así la intensidad de luz emitida $I_{em}(t)$ en un determinado tiempo t , es proporcional a la densidad de población de centros desexcitados por unidad de tiempo, esto se expresa como:

$$I_{em}(t) = C N(t) = I_0 e^{-A_T t} \quad (2.8)$$

Donde C , es una constante de proporcionalidad, además, $I_0 = CxN_0$ representa la intensidad en $t = 0$, es decir la luminiscencia registrada cuando se inician los decaimientos. De esta forma la ecuación (2.8) obedece a una ley de caída exponencial para la intensidad de emisión y con un tiempo de vida dado por:

$$\tau = 1/A_T \quad (2.9)$$

El término τ , que tiene las dimensiones de tiempo, y que es llamado tiempo de vida de fluorescencia (τ), en que se produce la emisión y representa el tiempo en el que la intensidad de fluorescencia decae en un factor de $1/e$ con respecto a su valor a tiempo cero I_0 .

La experiencia muestra que la inestabilidad de un estado frecuentemente puede ser caracterizada por dicho parámetro, como τ se mide a partir de un experimento de luminiscencia pulsada, entonces la disminución exponencial de la intensidad puede medirse experimentalmente mediante una excitación repentina con un pulso corto de radiación, para luego observar la disminución de la intensidad emitida **(26)**.

Para los iones lantánidos es posible apreciar diferentes tipos de decaimiento, el primer decaimiento inicial dado por el componente de tiempo de vida más largo que representa el tiempo de decaimiento intrínseco del ion lantánido en las nanopartículas mientras que el componente de tiempo de vida más corto se denomina tiempo de decaimiento asintótico, el cual está relacionado con los iones situados cerca de la superficie de las mismas, cuya luminiscencia está influenciada por los centros de desactivación. En este análisis se considera que el estado excitado solo decae por desintegración radiativa sino que también pueden ocurrir procesos de decaimiento adicionales (no radiativos), por lo que se debe adicionar todas las tasas de decaimiento individuales para obtener la tasa de decaimiento total **(44)**.

2.4. Definición de términos básicos

2.4.1. Síntesis de nanopolvos por la técnica de co-precipitación

Los avances en los procesos de síntesis han permitido el control preciso sobre los parámetros estructurales que gobiernan la formación de las nanopartículas **(45)**. Por ejemplo, el método “Wet Chemistry” que emplea química coloidal en fase de solución, se puede utilizar para sintetizar nanocristales uniformes con partículas de tamaño controlado **(46)**. Sin embargo, se pueden emplear diversas técnicas para la síntesis de nanopartículas mediante procedimientos químicos, pero la técnica por co-precipitación es quizás una de las técnicas más convenientes y más simple para sintetizar nanocristales dopados con lantánidos.

La co-precipitación viene a ser un proceso por el cual una especie que normalmente es soluble se separa de la disolución, los compuestos que habitualmente son solubles, resultan arrastrados en la formación de un precipitado **(47)**.

Asimismo, en las reacciones químicas cuando precipitan los cristales también lo hacen algunos contaminantes, esto puede evitarse teniendo en cuenta ciertas variables que afectan la homogeneidad y cristalinidad en la formación del precipitado tales como: La temperatura de calentamiento, agitación rápida, nucleación y el crecimiento de tamaño de partícula.

Si la comparamos con otros métodos de síntesis, la técnica de co-precipitación destaca en varios aspectos, por ejemplo, en una síntesis por el método solvothermal se requiere generar una presión superior a la atmosférica, además de presentar condiciones de temperatura para disolver y recristalizar materiales que son relativamente insolubles, así como la necesidad de incluir recipientes de reacción especializados conocidos como autoclaves **(48)**. Mientras que, si lo comparamos con el método de sol gel, este presenta la desventaja que trabaja a elevadas temperaturas de calcinación. De igual forma al compararlo con el método de descomposición térmica este requiere de equipos costosos además de obtener productos secundarios tóxicos.

Algunas de las ventajas de utilizar la técnica de síntesis por co-precipitación son:

- El tamaño de partícula y composición son accesibles de controlar.
- Existe varias posibilidades de modificar el estado de la superficie de las partículas homogéneas.
- Comparado con otras técnicas no hay necesidad de equipos costosos.
- En los casos en que los cristales se formaran directamente por co-precipitación, eliminarían la necesidad de un paso de calcinación.
- No requiere de condiciones de reacción estrictas ni procedimientos complejos, resultando en menos consumo de tiempo.

Experimentalmente uno de los primeros ejemplos que se hicieron en el mundo, mediante esta técnica fue en la fabricación de nanocristales de fluoruros dopados con Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Er}, \text{Nd}$ y Ho) **(9)**.

Así en el caso de los cristales de LaF_3 se formarían con un tamaño de partícula pequeño y con un tamaño más estrecho de distribución a partir de precursores inorgánicos solubles en agua **(10)**, procurando que los precursores sean de fácil dispersión en agua y poder formar una solución coloidal estable, proporcionando un control más fácil de la síntesis. Es importante que las nanopartículas que son sometidas a procesos de alta temperatura contengan algún tipo de ligandos de grupos orgánicos en la superficie, con el fin de controlar el crecimiento de partículas y dotar a los nanocristales de solubilidad y funcionalidad superficial, esto facilitaría su dispersabilidad en solventes inorgánicos **(49)**.

III. HIPÓTESIS Y VARIABLES

3.1. Hipótesis

3.1.1. Hipótesis General

La espectroscopia óptica caracteriza a los nanopulvos de $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$, debido a que los iones lantánidos trivalentes presentes dentro del compuesto inorgánico, le confiere las propiedades ópticas al nanomaterial.

3.1.2. Hipótesis específicas

El estudio y la caracterización de la muestra se basan en las siguientes hipótesis específicas:

- a) El sistema bajo estudio debe ser nanopulvos de LaF_3 co-dopados con iones de yterbio y erbio, los cuales exhiben fluorescencia al usar un láser infrarrojo como fuente de excitación, ya que dicha radiación infrarroja está en resonancia con ciertos niveles cuánticos de los iones $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$.
- b) Los tiempos de vida de fluorescencia de ciertos niveles cuánticos del ion Er^{3+} , están relacionados con la transferencia de energía entre el ion Yb^{3+} y el ion Er^{3+} .

3.2. Definición conceptual de variables

Variable dependiente: *Espectroscopia óptica*

Se basa en el análisis de los espectros dentro del rango visible y parte del infrarrojo al impactar radiación sobre una muestra, para obtener información de su composición, así la variación de frecuencia detectada proporciona los datos necesarios para identificar la sustancia en cuestión. Entre las diversas técnicas de medición por espectroscopia óptica se encuentra los espectros de emisión y absorción asociados a intensidades relativas en diferentes longitudes de onda al excitar con una longitud de onda continua determinada **(50)**.

Por otro lado, mediante la espectroscopia resulta en el tiempo se puede determinar la estabilidad de un nivel de energía excitado a través de la excitación de onda pulsada por láser con el fin de analizar el tiempo de decaimiento radiativo o vida de fluorescencia.

Variable independiente: *Nanopulvos de LaF_3 : co- dopados con Er^{3+} - Yb^{3+}*

Los nanopulvos básicamente serian aglomerados de nanopartículas.

Una nanopartícula es una partícula natural o sintética con estructura nanocristalina, que se caracteriza en que las tres dimensiones que lo conforman se encuentran entre 1 a 100 nanómetros de tamaño, con lo cual estas partículas están calificadas por su diámetro. Por ejemplo, las partículas finas están en el rango de los 100 a 2,500 nanómetros mientras que las partículas gruesas cubren un rango de entre 2,500 a 10,000 nanómetros **(51)**.

Por otra parte, el desarrollo de los nanomateriales luminiscentes permitió conocer mejor la conversión ascendente de fotones, aunque este fenómeno ya se había estudiado por primera vez en cristales bulk y fibras ópticas. Esto es debido a que las diversas formas en que se pueden aplicar las nanoestructuras que presentan propiedades ópticas únicas, ello les ha permitido competir con materiales luminiscentes convencionales **(49)**.

No obstante, las transiciones ópticas en las nanopulvos dopadas con Er^{3+} - Yb^{3+} se parecen esencialmente a las de los materiales Bulk, aunque la nanoestructura es susceptible a modificaciones superficiales ofrece el pequeño tamaño de las partículas. Algunos ejemplos de nanopartículas huésped basados en lantánidos son: NaYF_4 , NaGdF_4 , LiYF_4 , LaF_3 , YF_3 , CaF_2 . Existen ciertos óxidos los cuales también pueden ser dopados con cantidades de otros iones lantánidos, que son utilizados en conversión ascendente los cuales son los pares de tulio-iterbio Tm^{3+} - Yb^{3+} , holmio- iterbio Ho^{3+} - Yb^{3+} **(52)**.

Otro factor relevante dentro de las características de estos materiales es que presentan una alta relación superficie/volumen, que es la principal responsable de sus propiedades únicas, ya que la mayoría se basa en efectos de superficie, por lo que comparado con los materiales bulk dicha relación es mucho mayor para los nanopulvos, de modo que los iones co-dopantes Er^{3+} e Yb^{3+} en la superficie tienen una influencia no despreciable en la tasa total (probabilidad de transición) (53).

3.2.1. Operacionalización de variable

Variable	Dimensiones	Indicadores	Índice	Método	Técnica
<p>Dependiente</p> <p>Espectroscopia óptica</p>	<p>Espectroscopia de emisión</p> <p>Tiempo de vida de la fluorescencia.</p>	<p>Espectros de emisión por conversión ascendente</p> <p>Patrón de decaimiento de la señal luminiscente</p>	<p>Bandas ópticas al excitar la muestra con radiación infrarroja.</p> <p>Variación temporal de la intensidad luminiscente</p>	<p>Experimental</p>	<p>Espectroscópica</p>
<p>Independiente</p> <p>Nanopulvos de $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$</p>	<p>Síntesis de nanopulvos a base de iones lantánidos.</p>	<p>Formación de precipitado mediante reacción química por mezcla de soluciones líquidas.</p>	<p>Control adecuado de la concentración molar de los iones lantánidos y temperatura de calentamiento</p>	<p>wet chemistry</p>	<p>Co-precipitación.</p>

IV. DISEÑO METODOLÓGICO

4.1. Tipo y diseño de investigación

El tipo de investigación es aplicada, cuantitativa y transversal.

El diseño es principalmente de carácter experimental. En la primera parte del trabajo de investigación, se procederá a la revisión y recolección de información inicial de la teoría referente a algunas propiedades físicas del LaF_3 , luego nos centraremos en la estructura electrónica; así como en el fenómeno óptico de conversión ascendente de frecuencias para el explicar el funcionamiento de las transiciones dadas en los niveles cuánticos de los iones tierras trivalentes erbio e yterbio como dopantes del LaF_3 . Posteriormente entraremos a la parte experimental, para ello se utilizará la muestra de $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$, la cual fue sintetizada por la técnica de co-precipitación, en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI). Para el análisis sobre dicha muestra, se procederá a la caracterización óptica comenzando por aprender a utilizar los equipos ópticos. Así los primeros espectros que se buscarán obtener serán por medio de la técnica de espectroscopia de absorción óptica, esto nos proporcionará la absorbancia del material al presenciar los iones co-dopantes. Después se analizará la dinámica de los fenómenos ópticos no lineales presentes proporcionados concretamente por los dopantes, al excitar los nanopolvos con radiación láser infrarroja, esto con el fin de apreciar fluorescencia; es así que, mediante los espectros de emisión registraremos bandas de emisión, con ello tendremos la información acerca de los estados cuánticos participantes y de las posibles transiciones electrónicas del Er^{3+} las mismas que serían las responsables de la fotoluminiscencia en los nanopolvos.

Adicionalmente con dichos resultados podremos relacionar la potencia de excitación del láser con la intensidad fluorescente del nano-material, al determinar el número de fotones absorbidos por fotón generado en el proceso de conversión ascendente.

También dentro de la caracterización se realizará mediciones de los tiempos de vida media a través del decaimiento luminiscente para ciertos estados excitados del Er^{3+} , para esto utilizaremos el diodo laser (IR) pulsado, el cual incidirá sobre la muestra en estudio. Posteriormente interpretaremos y discutiremos los resultados experimentales obtenidos. Finalmente, determinaremos las conclusiones para el presente trabajo de investigación.

4.2. Método de investigación

Debido a la naturaleza de la investigación se usó el método experimental y las observaciones se explicaron solo de forma cualitativa, basado en las deducciones de otros trabajos anteriores y mencionados en las referencias bibliográficas.

4.3. Población y muestra

Debido a la naturaleza de la investigación no requiere población y muestra.

4.4. Lugar de estudio y periodo desarrollado

Laboratorio de Óptica no lineal, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Con un periodo de desarrollo de ocho meses.

4.5. Técnicas e instrumentos para la recolección de información

4.5.1. Técnicas Espectroscópicas

El análisis espectral se basa en detectar la absorción o emisión de radiación a ciertas longitudes de onda, las cuales se relacionan con los niveles energéticos en las transiciones electrónicas. Las técnicas espectroscópicas a utilizar en el presente trabajo se detallan a continuación.

Técnica de Espectroscopia de Absorción Óptica

En esta técnica se mide la cantidad de luz absorbida en la zona del infrarrojo, visible e ultravioleta del espectro electromagnético como función de la longitud de onda. En este tipo de espectro se promueve la transición de dicho material hacia un estado excitado, de forma que las longitudes de onda correspondientes a los niveles de energía resonantes de la muestra, absorban algunos de los fotones incidentes (54).

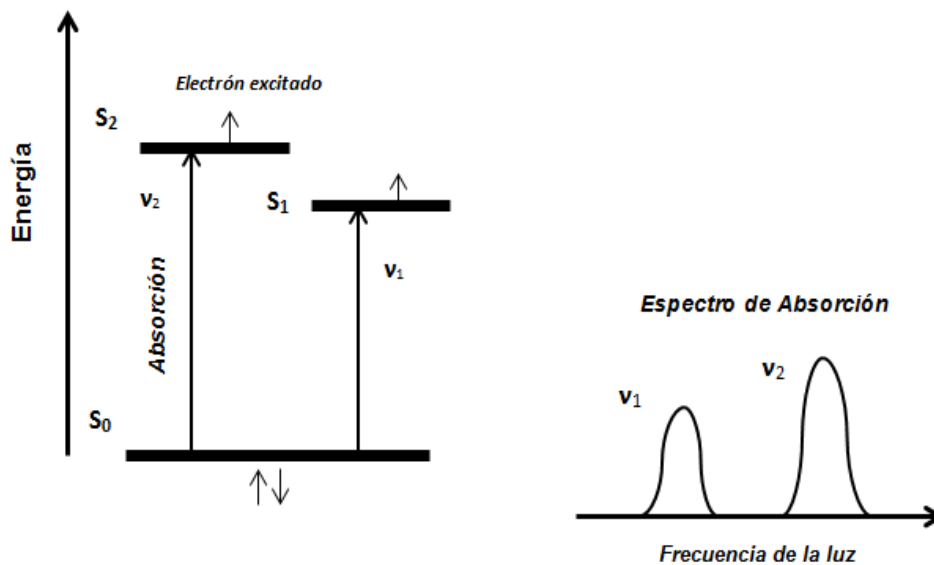


Figura 4.1. Diagrama esquemático de transiciones electrónicas del nivel fundamental S₀ a niveles excitados S₁, S₂ de las radiaciones absorbidas de electrones con frecuencias de transición ν₁ y ν₂, indicando las bandas de absorción. Fuente: Autoría propia.

Asimismo, es una técnica que está relacionada con la medida de la atenuación de luz al pasar a través del material en función de la longitud de onda de la luz incidente, así al realizar un análisis experimental se llega a la siguiente ecuación.

$$dI = -\alpha I dx \quad (4.1)$$

Dónde: I es la intensidad de la luz a una distancia x en el medio y el factor α es denominado coeficiente de absorción del material para el caso de una dispersión insignificante **(26)**.

De la ecuación anterior y después de la integración obtenemos:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4.2)$$

Esta expresión nos proporciona una ley de atenuación exponencial que relaciona la intensidad de la luz entrante I_0 , con el espesor x . A esta expresión se le conoce como la ley de *Lambert-Beer*, basándose en ella, podemos expresar la absorbancia de la siguiente manera.

$$\frac{I_0}{I} = e^{\alpha x} \rightarrow \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log e^{\alpha x} \rightarrow A_\lambda = \alpha x \log e \quad (4.3)$$

Dónde:

α = coeficiente de absorción (cm^{-1}).

x = camino óptico; distancia que la luz viaja por una muestra.

A_λ = la absorción a una longitud de onda λ .

I_0 = Intensidad del rayo de luz incidente.

I = intensidad del rayo de luz transmitido.

La relación (4.3) es válida para bajas densidades ópticas, de esta forma la absorción también se puede expresar en función de la transmitancia óptica.

$$A = -\log(T) \quad ; \quad T = I/I_0 \quad (4.4)$$

Cabe señalar que, en espectroscopia de absorción, los fotones absorbidos no son emitidos de nuevo como en la fluorescencia, sino que la energía que se transfiere al compuesto mediante un fotón se pierde por medios no radiantes (transferencia de energía por calor hacia otros átomos o moléculas).

Técnica de Espectroscopia de Emisión Óptica

Esta técnica permite medir y analizar las longitudes de onda de los fotones emitidos por los átomos o moléculas durante su transición desde un estado cuántico excitado a un estado de inferior energía. Cada sustancia, emite un conjunto característico de longitudes de onda discretas en función de su estructura electrónica. La medición de los registros de un material es determinada por el espectro de emisión, el cual nos proporciona la intensidad relativa de emisión a diferentes longitudes de onda al excitar con la longitud de onda máxima. De igual forma para registrar el espectro de emisión se fija una longitud de onda de excitación **(50)**. Es así que por medio de esta técnica se pueden obtener espectros de emisión para ciertos materiales con propiedades ópticas no lineales tal como los espectros de emisión por conversión ascendente de frecuencias.

Durante este proceso ocurre la interacción de dos o más fotones con el medio material, el cual es excitado por una radiación con una longitud de onda λ_1 y una radiación emitida con longitud de onda λ_2 , siendo λ_2 menor que λ_1 **(55)**, en donde la radiación de longitud de onda larga, generalmente cerca al infrarrojo, es convertida a una longitud de onda corta, como el ultravioleta (UV) o radiación visible (VIS), este comportamiento puede tener lugar en materiales orgánicos e inorgánicos a través de una serie de mecanismos diferentes.

4.5.2. Instrumentos de medición

En este apartado se describe el montaje experimental realizado, así como los instrumentos utilizados para caracterizar las propiedades espectroscópicas de los nanopulvos de $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$, específicamente la absorbancia, fluorescencia y tiempo de vida media. El proceso de síntesis de los nanopulvos $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ con relación molar de iones dopantes (2/20) mol%, se hizo mediante la técnica de co-precipitación. Dicho proceso fue parte de mi tesis de maestría realizada en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI). *Referencia (56)*.

Las medidas de los espectros de absorbancia sobre el nanopolvo han sido realizadas usando una fuente de luz blanca de la empresa “Thorlabs” acoplado a una fibra óptica mientras que el otro extremo de la fibra se acopló a un portamuestras en donde se incorporó la muestra en estudio la cual a su vez estuvo puesta sobre dos placas de vidrios, así también dicho portamuestras se acoplo también a través de una segunda fibra óptica a un espectrofotómetro óptico modelo “OceanOptics” de 300 a 1000 nm y 1nm de resolución incorporada con sensor CCD lineal, donde este último se conectó con el computador para el reconocimiento del registro espectral.

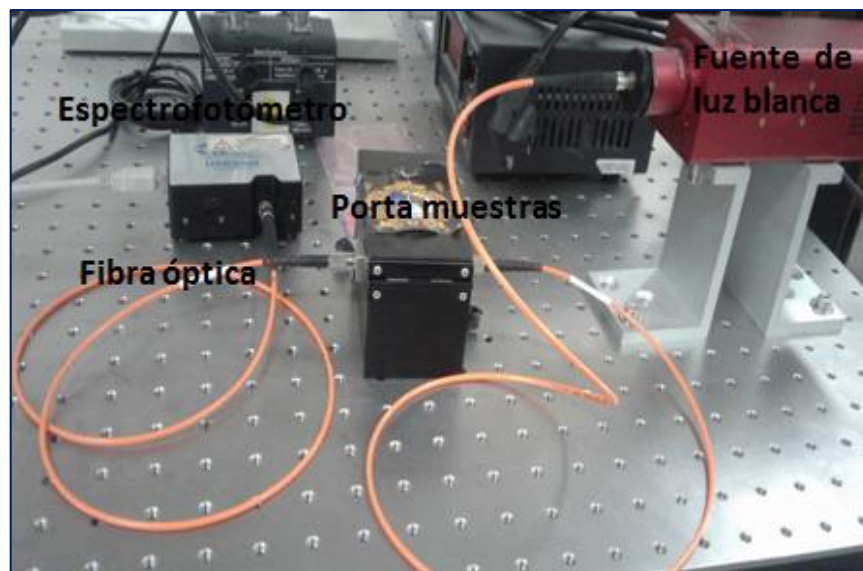


Figura 4.2. Arreglo experimental y componentes ópticos para la medición de los espectros de absorbancia de los nanopulvos de $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$.

Para obtención de los espectros de emisión por conversión ascendente en el rango visible y parte del infrarrojo cercano, primero se fijó la muestra del $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ sobre dos placas de vidrios, luego fue puesta sobre un soporte mecánico, el cual se ajustó sobre la mesa óptica con suspensión anti vibratoria NEWPORT. Como fuente de excitación utilizamos un diodo láser infrarrojo con longitud de onda de 980 nm con potencia regulable de hasta 1 W de potencia de salida, la luz láser se hizo pasar por un lente con una distancia focal de 10 cm, tanto el lente como los espejos fueron puestos sobre soportes opto mecánicos y fijados a la mesa óptica.

La luminiscencia emitida por la muestra fue colectada a través de una fibra óptica multimodo acoplada a un espectrofotómetro USB 2000 de la “*Ocean Optics*” en la región de 300 nm a 1000 nm. Los datos fueron transferidos al computador usando un programa comercial de la *Ocean Optics*. Para la dependencia de la fluorescencia con la potencia de excitación usamos un medidor de potencia modelo S302 y un atenuador neutro ambos de la *Thorlabs*.



Figura 4.3. Imagen de los componentes ópticos utilizados para el registro de los espectros de emisión por “*upconversion*” del LaF₃:Er³⁺ - Yb³⁺.

Por otra parte, las mediciones de tiempos de vida medias de luminiscencia, fueron realizadas siguiendo el esquema experimental dado en la figura 4.4, para ello se utilizó como fuente de bombeo un oscilador paramétrico óptico modelo “*Opolette*” 532LD con láser pulsado de 5 ns a 20 Hz, sintonizable de 680nm a 2200nm. Se sintonizo al oscilador paramétrico a una longitud de onda en 980 nm, dicha señal pulsada fue llevada mediante espejos y focalizada con una lente de 10 cm hacia la muestra. La fluorescencia fue colectada a través de dos lentes hacia un monocromador modelo VIS-NIR 0.25m de la Newport. El monocromador fue sintonizado en 525 y 545 nm.

Asimismo, la señal fue detectada usando una fotomultiplicadora (PMT) tipo H10722-20 de la Hamamatsu y, registrada por un osciloscopio digital “Tektronix” modelo MDO 3022, con un ancho de banda de 200 MHz.

De esta forma el osciloscopio nos proporcionó información experimental acerca de decaimiento de la luminiscencia. Con la medición de las curvas de decaimiento se obtuvo el tiempo de vida media fluorescente para los iones copropantes de nuestro nanomaterial.

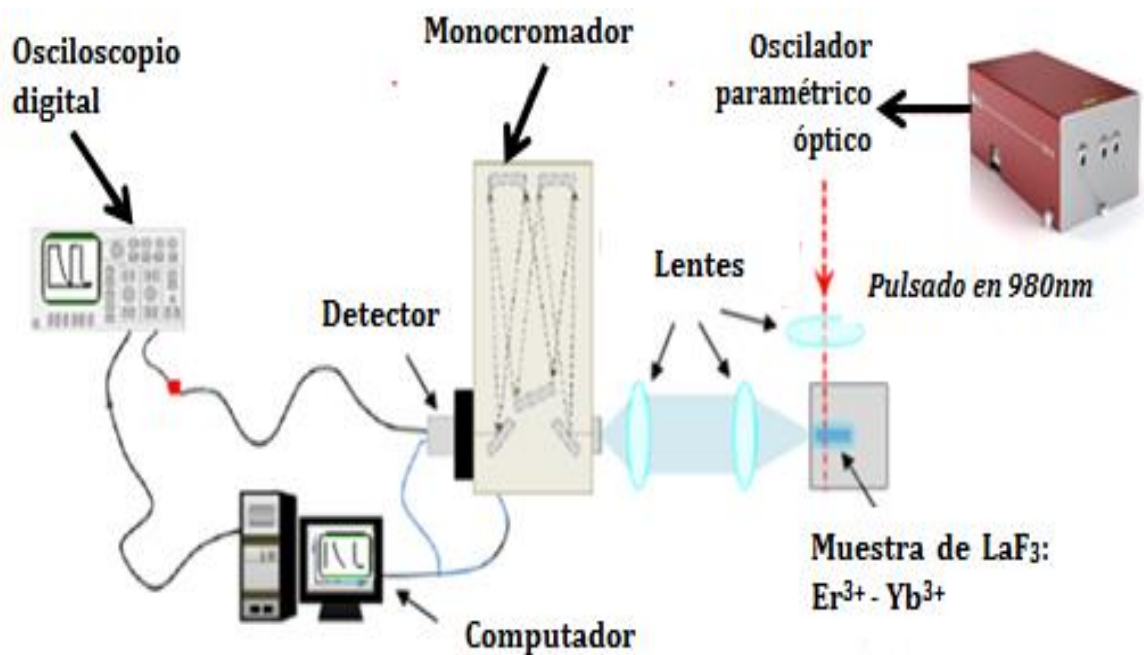


Figura 4.4. Representación del arreglo experimental para la medición de la vida media por fluorescencia del LaF₃: Er³⁺ - Yb³⁺.

4.6. Análisis y procesamiento de datos.

Para el análisis y procesamiento de datos usamos los programas comerciales “Mathcad” y “Origin”.

V. RESULTADOS

Con el fin de estudiar las propiedades ópticas de una muestra de LaF_3 en nanopolvo co-dopado con iones de Er^{3+} y Yb^{3+} , se realizaron diferentes mediciones experimentales tales como: 1) absorbancia; 2) relación de la potencia de excitación con la fluorescencia y 3) la dinámica de la fluorescencia, mostrándose los resultados más relevantes de la experiencia a través de los espectros ópticos obtenidos. Para la obtención del espectro de absorbancia en la región de 400 nm a 1000 nm se usó una fuente de luz blanca acoplado a un espectrofotómetro de la “*Ocean Optics*”. Para la obtención del espectro de emisión y su relación con la potencia de excitación centrada en 980 nm, se usó una fibra óptica acoplada al espectrofotómetro. Finalmente, para la dinámica de la fluorescencia se usó un oscilador óptico paramétrico sintonizado en 980 nm y un monocromador VIS-NIR.

5.1. Resultados descriptivos

5.1.1. Espectros de absorción óptica

El espectro de absorción obtenido permite la identificación de los niveles energéticos de los iones ópticamente activos del Er^{3+} y el Yb^{3+} dentro de los nanocristales de LaF_3 . El espectro fue tomado en la región de 400 nm a 1000 nm, usando un espectrofotómetro “*OceanOptics*” a temperatura ambiente.

Ion ópticamente activo	Transición	Longitud de onda de absorción (nm)	Absorbancia (u.a.)
Er^{3+}	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	488	0.4467
	$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	523	1.0129
	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	545	0.1236
	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	652	0.3346
	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	795	0.0347
$Er^{3+}:Yb^{3+}$	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ + $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$	940	0.1011

Tabla 5.1. Cuadro de intensidades de absorción relativas de los nanocristales $LaF_3: Yb^{3+} - Er^{3+}$ del espectro mostrado en la figura 5.1.

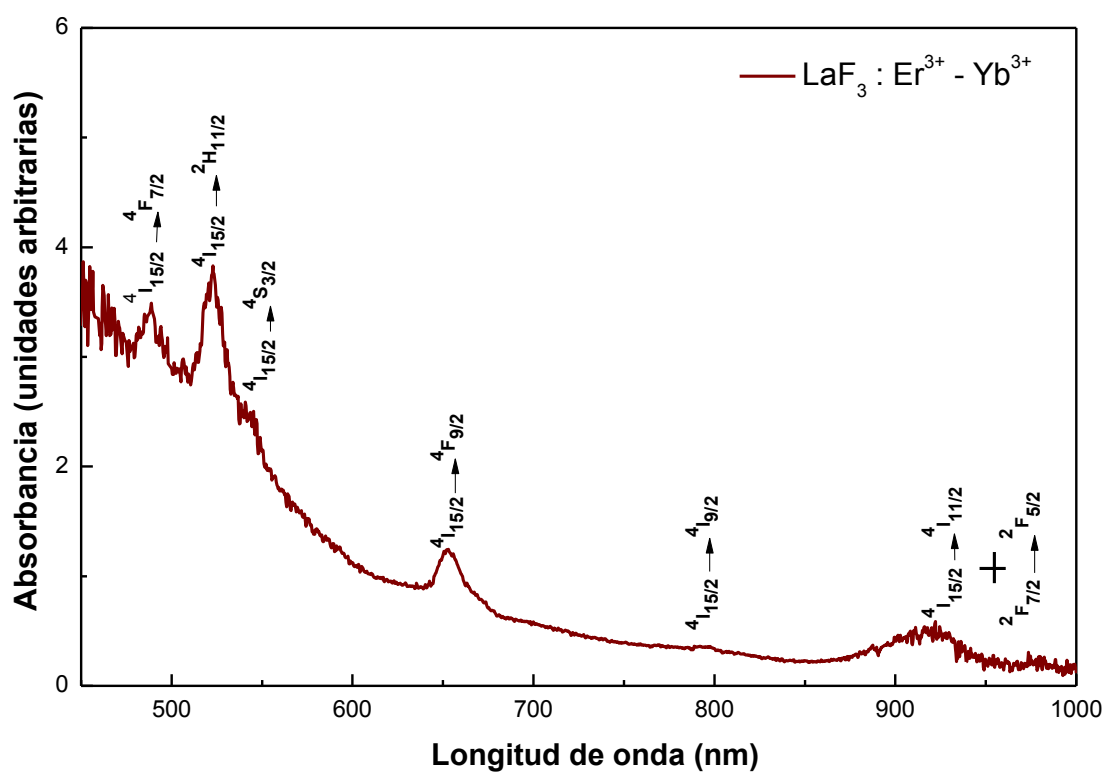


Figura 5.1. Espectro de absorción de nanopulvos $LaF_3: Er^{3+} - Yb^{3+}$, con concentración molar de iones co-dopantes (2/20) mol% con tratamiento térmico a 500°C.

5.1.2. Espectros de emisión por conversión ascendente

En esta parte, se indican los resultados que se obtuvieron de la caracterización óptica de los nanopolvos sintetizados, para el caso de los espectros de emisión producidos por conversión ascendente. Este registro identificará los niveles emisores en relación a los iones de Er^{3+} - Yb^{3+} producidos dentro del hospedero de LaF_3 . El típico espectro de fluorescencia de Er^{3+} - Yb^{3+} por conversión ascendente de frecuencias es mostrado en la Figura 5.2. La medición de la fluorescencia en la muestra de LaF_3 con concentración molar de iones Er^{3+} - Yb^{3+} (2/20) mol%, fue realizada usando un diodo láser de 980nm, el cual podía otorgar una potencia de hasta 1000 mW. El espectro obtenido se encuentra en el rango de 450nm a 900nm y, fue tomado a temperatura ambiente y a diferentes potencias de excitación.

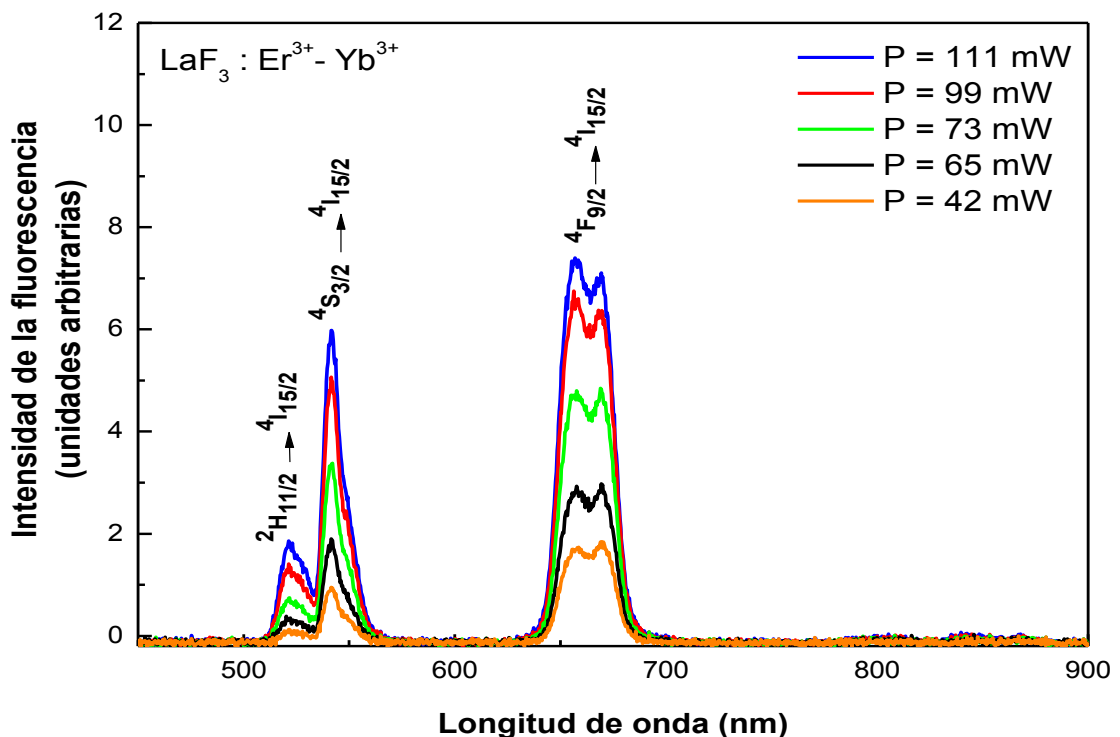


Figura 5.2. Espectros de emisión por conversión ascendente del nanopolvo de LaF_3 : Er^{3+} - Yb^{3+} , sometido a diferentes potencias de excitación con láser en 980nm.

La figura 5.3, presenta la dependencia de la intensidad luminiscente con la potencia del láser. En el experimento, la potencia del láser de excitación fue atenuada a cinco potencias diferentes usando un filtro de densidad neutra. Los resultados son obtenidos para la intensidad de cada banda de emisión en la región de 500 nm a 700 nm y, a temperatura ambiente.

Las características esenciales de las emisiones por conversión ascendente de frecuencia del ion Er^{3+} bajo excitación infrarroja, son obtenidas considerando el diagrama de energías mostrada en la Figura 5.4. En la tabla 5.2, se muestra una comparativa entre los valores experimentales y típicos de las pendientes, asociadas con el número de fotones absorbidos para la emisión de fotones visibles producidas por conversión ascendente, obtenidas de la figura 5.3.

Transición	Longitud de onda de emisión (nm)	Valor de la Pendiente (experimental)	Valor de la Pendiente esperada
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	522	2.9	2
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	542	1.9	2
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	663	1.5	2

Tabla 5.2. Cuadro de pendientes para cada banda obtenida por conversión ascendente de los nanopulvos de $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$.

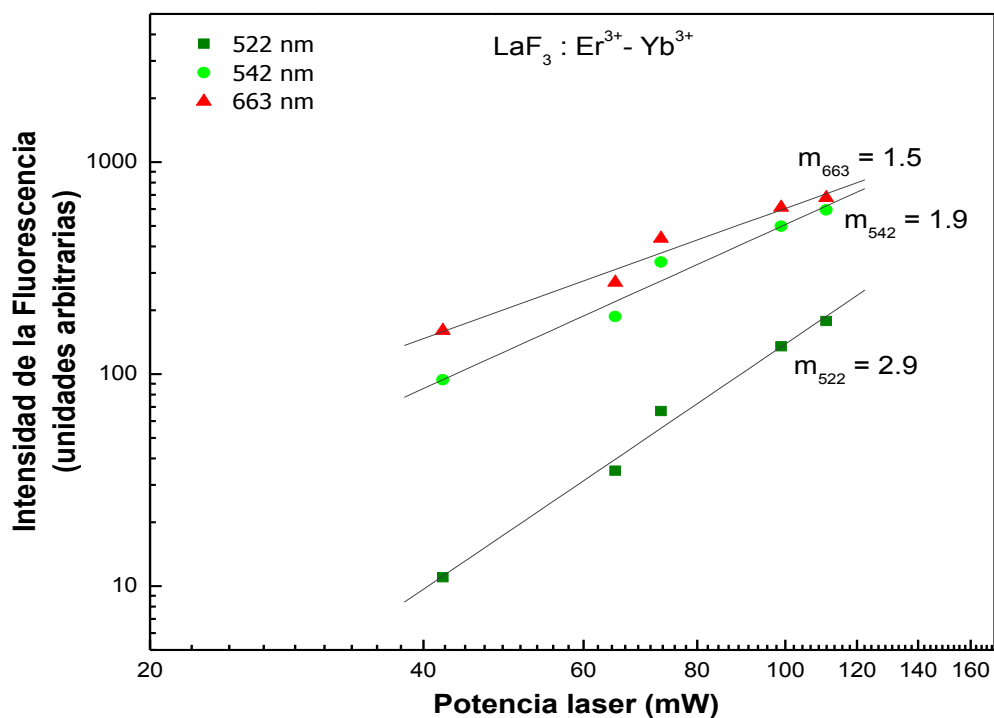


Figura 5.3. Dependencia de la intensidad de luminiscente con la potencia de bombeo laser, indicando las pendientes para cada de una de las emisiones obtenidas.

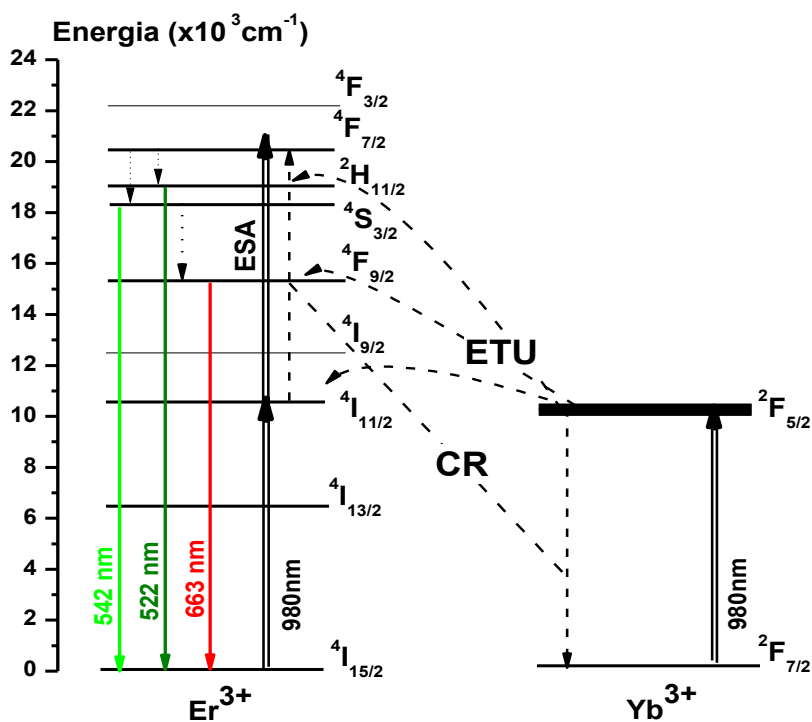


Figura 5.4. Esquema simplificado de los niveles de energía de Er³⁺ - Yb³⁺. La doble fecha indica el camino del láser de excitación. Las líneas punteadas indican los procesos de transferencia de energía. Las líneas solidas indican las fuertes emisiones.

5.1.3. Dinámica de la fluorescencia

El perfil temporal de la fluorescencia de los niveles $^2H_{11/2}$ y $^4S_{3/2}$ para el estado fundamental es atribuido al ion Er^{3+} . La medición fue realizada usando: un láser pulsado de 5ns sintonizado en 980 nm y a una tasa de 20 Hz; un monocromador para sintonizar las emisiones en las longitudes de onda de 525 nm y 545 nm; un osciloscopio “*Tetronix*” con una resolución temporal menor de 1.0 ns para registrar la señal temporal; y una fotomultiplicadora (PMT) de la Hamamatsu acoplado al osciloscopio digital. Con ayuda del programa comercial MATHCAD se realizó el ajuste de la curva exponencial y se pudo determinar el decaimiento de la fluorescencia.

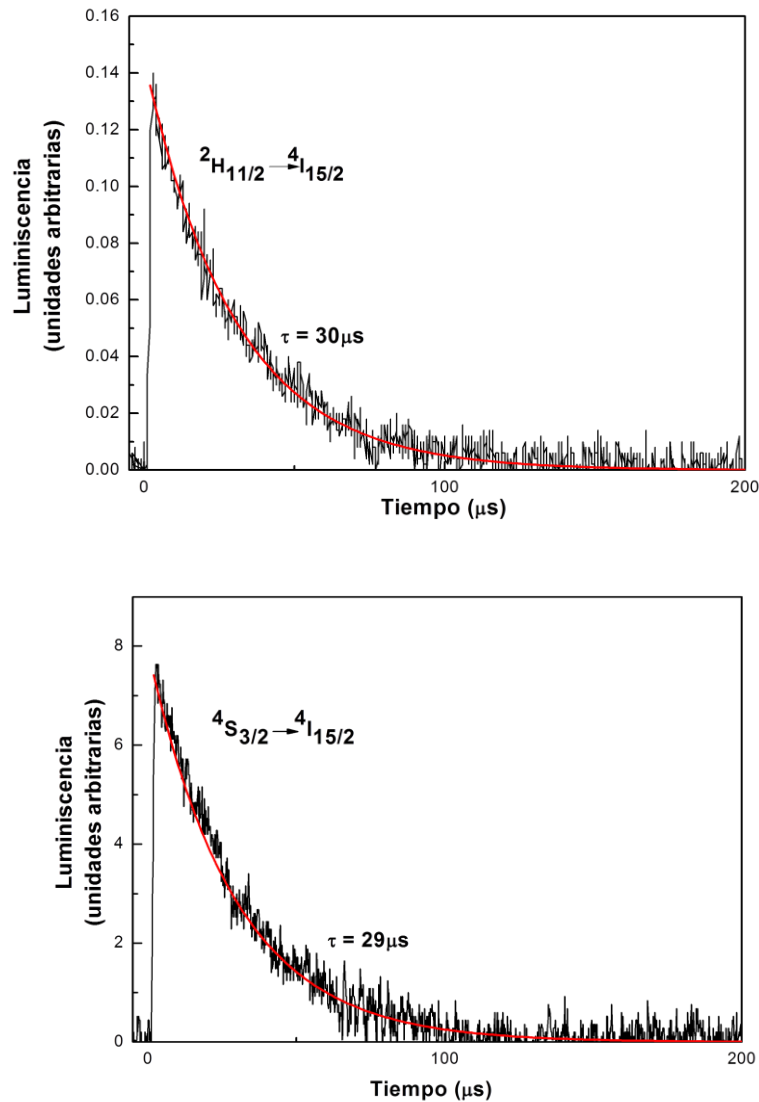


Figura 5.5. Dinámica de la señal de conversión ascendente, después de un pulso laser con excitación a 980nm para los estados electrónicos del Er^{3+} : $^2H_{11/2}$; $^4S_{3/2}$.

5.2. Resultados inferenciales

Debido a los resultados del trabajo de investigación no se puede realizar un tratamiento estadístico inferencial.

5.3. Otro tipo de resultados estadísticos

Debido a los resultados del trabajo de investigación no se realizó cualquier otro tratamiento estadístico, más que la regresión lineal para conocer el número de fotones envueltos en el proceso de conversión ascendente de frecuencia (*“upconversion”*).

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. Contratación y demostración de la hipótesis con los resultados

Todos nuestros resultados experimentales obtenidos de nuestra muestra de $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$, fueron obtenidos usando espectroscopia óptica, tal como fue presentado en el capítulo 5. Estos resultados demuestran nuestra hipótesis general y, a continuación, serán discutidos todos nuestros resultados experimentales.

Espectros de absorción

En la figura 5.1 se muestra el espectro de absorción de una muestra de LaF_3 co-dopado con concentración molar de 2% Er^{3+} y 20% Yb^{3+} . En la figura se observa la formación de siete bandas relativamente anchas provenientes de los estados ópticamente activos del ion Er^{3+} , las cuales corresponden a las transiciones electrónicas $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ (451 nm) ; $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ (488 nm) ; $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ (523 nm); $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ (545 nm); $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ (652 nm); $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (795 nm). En la región de 900 nm a 1000 nm la banda $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ del Er^{3+} , se superpone con la banda proveniente del Yb^{3+} en $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$.

Al comparar todas las bandas, vemos que la banda centrada en 488 nm, conjuntamente con las bandas centradas en 523 nm y 652 nm pertenecientes a la absorción en la región visible, son las que presentan una absorbancia notablemente superior con respecto de las otras bandas provenientes del Er^{3+} , principalmente la banda en el verde en 523 nm.

Podemos indicar también, que la presencia del ion Yb^{3+} dada por la transición. $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ se vio evidenciada en la banda espectral ancha en torno a 940 nm, la cual estaría superpuesta con el estado del Er^{3+} asignada a la transición $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, debido a que ambas transiciones electrónicas presentan estados energéticos resonantes, esto confirma la existencia del Yb^{3+} dentro del cristal LaF_3 , teniendo en cuenta que este ion solo presenta un único estado excitado.

Espectros de emisión por conversión ascendente

Un típico espectro de fluorescencia observado en la región de 400 nm a 900 nm es mostrado en la Figura 5.2, donde las emisiones desde los estados excitados hacia el estado fundamental de ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (522 nm), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (542 nm) y ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (663 nm) son identificados con las transiciones del Er^{3+} . Las intensidades de la luminiscencia son bastante fuertes para ser observados a simple vista.

A partir de los espectros obtenidos en la figura 5.2, fue posible analizar el comportamiento de la absorción de fotones infrarrojos envueltos en el proceso de conversión ascendente. En la Figura 5.3, se observan cinco registros con tres bandas ópticas de emisión por conversión ascendente de frecuencia a diferentes potencias de excitación laser. Para cada registro se indica la intensidad relativa de emisión a diferentes potencias de excitación, las cuales fueron de 111 mW, 99 mW, 73 mW, 65 mW y 42 mW, donde las mayores potencias de bombeo manifiestan una mayor intensidad fluorescente. Asimismo, en la figura 5.3, se aprecia la dependencia de la intensidad de emisión con la potencia proporcionada por el láser en 980 nm. De esta forma, se determinó el número de fotones envueltos en el proceso usando la ecuación (2.5) de la intensidad de la fluorescencia con la potencia del láser $I_{em} \propto I_{IR}^n$, donde n es el número de fotones infrarrojos absorbidos. Al linealizar la ecuación (2.5), se obtuvieron los siguientes valores de las pendientes: para la emisión en 522 nm se obtuvo el valor 2.9, para la emisión en 542 nm el valor fue 1.9 y, para la emisión en 663 nm el valor fue de 1.5. Los resultados confirman que dos fotones contribuyen a los procesos de conversión ascendente para las transiciones en ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ y ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, los cuales se ajustan bien a las condiciones de dependencia cuadrática de la potencia de excitación. De esta forma, los posibles mecanismos de conversión ascendente para estas bandas de emisión se analizan en función del diagrama de los niveles de energía simplificados de Er^{3+} e Yb^{3+} presentados en la figura 5.4.

Los resultados muestran que la emisión en el rojo es superior a la emisión en el verde, lo cual indica que banda formada por la transición radiativa en los multipletes ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ del Er^{3+} presenta una mayor capacidad luminiscente que la transiciones ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, esto puede ser debido a que los procesos de transferencia de energía entre los estados resonantes del ion Yb^{3+} e Er^{3+} por ETU, así como el mecanismo ESA entre los estados ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ del ion Er^{3+} sean más eficientes.

Típicamente otra ruta de bombeo es mediante la transferencia secuencial de energía desde el ion Yb^{3+} al Er^{3+} por los mecanismos de absorción GSA desde el estado fundamental del Er^{3+} al estado ${}^4I_{11/2}$ y luego un ESA desde ${}^4I_{11/2}$ al ${}^4F_{7/2}$ una vez poblado el estado ${}^4F_{7/2}$, se produce relajamientos fonónicos en cascada, primero hacia el estado intermedio ${}^4S_{3/2}$, este a su vez también des excita por fonones hasta el estado ${}^4F_{9/2}$, ello se debe en parte a la baja energía vibracional de la red del LaF_3 ($\approx 350\text{ cm}^{-1}$) **(15),(32)**.

Para el caso de la emisión en 522 nm, proveniente de la transición ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ del Er^{3+} , una posible descripción de este proceso también lo proporciona el diagrama de los niveles de la figura 5.4. Una propuesta para explicar la dependencia cubica, es aprovechar el hecho de que la concentración de iones dopantes del Yb^{3+} es alta (20 mol %), esto hace que no se puede despoblar fácilmente la fuerte transferencia de energía desde ${}^2F_{5/2}$ del Yb^{3+} al ${}^4I_{11/2}$ del Er^{3+} , pudiendo esto producir procesos de transferencia vía relajación cruzada (CR) (${}^4I_{11/2}$; ${}^2F_{5/2}$) \rightarrow (${}^2H_{11/2}$; ${}^2F_{7/2}$) y por transferencia de energía (ETU) del estado ${}^2F_{5/2}$ del ion Yb^{3+} para el estado ${}^2H_{11/2}$ del Er^{3+} .

Tiempo de vida fluorescente

Para el análisis de la espectroscopia resuelta en el tiempo del $\text{LaF}_3: \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$. Se ha determinado los tiempos de vida media de la fluorescencia para dos estados electrónicos del ion Er^{3+} , dichos estados fueron puestos bajo la misma excitación laser de haz pulsado a 980nm. Estos registros presentan un comportamiento de una función exponencial simple. En la figura 5.5, se observa una intensidad de subida, en donde el tiempo que tarda en subir la intensidad estaría relacionado con el tiempo de vida de los estados intermedios (mecanismos GSA y ESA), mientras que la bajada de la intensidad estaría atribuida con el tiempo de vida de cada estado electrónico. De esta forma se ha tomado como resultado el tiempo del decaimiento de la fluorescencia, para luego hacer el ajuste exponencial.

Dicha curva de decaimiento obedece a la ecuación (2.8) explicada en el capítulo 2. Se tomó las curvas de decaimiento de emisión en el verde en torno a los 525 nm multiplete $^2\text{H}_{11/2}$ y 545 nm multiplete $^4\text{S}_{3/2}$. Estos estados adoptan comportamientos ligeramente diferentes, debido a los mecanismos y procesos físicos que involucran la conversión ascendente.

Además los resultados experimentales obtenidos de la variación temporal de la intensidad de la luminiscencia del Er^{3+} en el nanocristal de LaF_3 , después de la excitación pulsada indican que, la caída de la luminiscencia sigue una exponencial única con un tiempo de caída de $30\mu\text{s}$ y $29\mu\text{s}$ para los estados $^2\text{H}_{11/2}$ y $^4\text{S}_{3/2}$ respectivamente. Estos valores de los tiempos de vida media suficientemente largo de estos estados excitados permiten la absorción de otro fotón, permitiendo que se excite hacia un estado de mayor energía, manifestando también este parámetro una la larga vida útil de fluorescencia en dichos estados. Asimismo, estos resultados confirman y permiten las altas inversiones de población a través del bombeo óptico.

6.2. Contrastación de los resultados con otros estudios similares

Actualmente existen millares de trabajos relacionados con materiales luminiscentes usando iones de tierras raras, usando diferentes matrices, que pueden ser cristales, vidrios, puntos cuánticos o nano-polvos. Todos estos trabajos, estudian los procesos de transferencia de energía que hacen posible la emisión de luz visible usando luz de menor energía para la excitación de los iones de tierras raras. Nosotros, también hemos estudiado los procesos de transferencia de energía, y hemos comparado nuestros resultados con estudios anteriores a nosotros. Sin embargo, en el caso de los nano polvos, de acuerdo a la literatura, se necesita grandes potencias de bombeamiento para alcanzar ver una considerable luminiscencia.

En nuestro caso, hemos sintetizado nuestra propia muestra y hemos necesitado bajas potencias de excitación para observar el fenómeno de “upconversion”, tal como lo demuestran nuestros resultados.

6.3. Responsabilidad ética de acuerdo a los reglamentos vigentes (el autor de la investigación se responsabiliza por la información emitida en el informe).

Todos nuestros resultados experimentales fueron obtenidos y discutidos en el Laboratorio de Óptica No Lineal, del Instituto de Física de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Todo está debidamente referenciado, cumpliendo de esta forma con las normas éticas y científicas.

CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se obtuvieron los espectros de absorción, emisión y la dinámica temporal para una muestra de LaF_3 , dopada con yterbio y erbio. El espectro de absorción mostro bandas bien definidas y relativamente estrechas. El espectro de emisión mostro tres bandas relevantes en 522 nm, 542 nm y 663 nm, pertenecientes a los niveles energéticos $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ y $^4\text{F}_{9/2}$, para el estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$.

- 1) La dependencia de la intensidad luminiscente en relación de la potencia del haz laser, mostro que para la emisión en 542 nm y 663 nm hubo la participación de dos fotones infrarrojos. Mientras que para la emisión en 522 nm, el valor de 2.9 sugiere que otros procesos de transferencia de energía tales como relajación cruzada y absorción de estados excitados están involucrados en el proceso.
- 2) La información obtenida del tiempo de vida media, permitió comprobar que la variación de la intensidad luminiscente de las emisiones en el verde visible correspondiente a los multipletes $^2\text{H}_{11/2}$ y $^4\text{S}_{3/2}$ del Er^{3+} presenta valores de este parámetro del orden de los microsegundos.

RECOMENDACIONES

- 1) Sería recomendable poder funcionalizar nanopolvos revistiendo al LaF_3 : Er^{3+} - Yb^{3+} , con el fin de dotarle de características como posible agente de transporte de fármacos.
- 2) Adicionalmente a la presencia de iones lantánidos dentro de la matriz del LaF_3 , es posible doparlos conjuntamente con otros elementos metálicos para estudiar los efectos de la eficiencia luminiscente del nanomaterial, como es recomendado en las referencias bibliográficas.

Referencias Bibliográficas

1. Yang Wei, Fengqi Lu, Xinrong Zhang, Depu Chen. Poyol mediated synthesis of water- soluble LaF₃: Yb, Er upconversion fluorescent nanocrystals. *Mater. Lett.* 2006; 6 (6):1337-1340
2. N. Srivastava, L. U. Khan, J. M. Vargas, C. Ospina, J. A. Q. Coaquira , G. Zoppellaro. Efficient Multicolor Tunability of Ultrasmall Ternary doped LaF₃ Nanoparticles: Energy Conversion and Magnetic Behavior. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017; 19 (1):18660-18670.
3. Villanueva P., Valiente R. Caracterización del NaYF₄ impurificado con Yb³⁺ y Tm³⁺ y sus potenciales aplicaciones en Biomedicina. [Tesis]. [Cantabria]: Universidad de Cantabria; 2012.
4. A.K.Singh, K.Kumar, A.C.Pandey, O.Parkash, S.B.Rai, D.Rumar. Photon avalanche upconversion and pump power studies in LaF₃: Er³⁺/Yb³⁺ phosphor. *Appl.Phys. B.* 2011; 104 :1035-1041.
5. Lv R.,Yang G., He F. Dai,Y.Gai S.,Yang P. LaF₃:Ln mesoporous spheres:controllable synthesis, tunable luminescence and application for dual-modalchemo/photo-thermalthrapy.*Nanoscale.*2014; 6(24):14799-14809.
6. Matthew V. Da Costa, Samer Doughan , Yi Han , Ulrich J. Krull . Lanthanide upconversion nanoparticles and applications in bioassays and bioimaging. *Anal Chim Acta.* 2014; 832: 1-33.
7. D.R. Gamelin and H.U.Gudel. Design of luminescent inorganic materials: new photophysical processes studied by optical spectroscopy. *Acc. Chem. Res.* 2000; 33(4): 235-242.
8. Y. Hasegawa, M. Yamamuro, Y. Wada, N. Kanehisa, Y. Kai, S. Yanagida. Luminescent polymer containing the eu(iii) complex having fast radiation rate and high emission quantum efficiency. *J. Phys. Chem. A.* 2003; 107: 1697-1702.
9. Fan Zhang. Photon Upconversion Nanomaterials. Springer; 2015.
10. He Hu, Mengixiao Yu, Zhigang chen, Tao Yi. Hydrothermal synthesis of hexagonal lanthanide doped LaF₃ nanoplates with bright upconversion luminescence. *Nanotechnology.* 2008; 19: 375702.
11. W.T. Carnal, H. Crosswhite, editors. Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF₃. The Johns Hopkins University; 1977.
12. V. F. Krivorotov. Self- Organization of Particles in the Superionic Phase of Lanthanum Trifluoride. *Tech. Phys.*2013; 58: 84-92.

13. W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . *J. Chem. Phys.*1989; 90:3443.
14. Tressaud A., Poeppelmeier K. Photonic and electronic properties of fluoride materials.1a.ed. New York: Elsevier Inc; 2016.
15. W.M. Yen, W.C. Scott, A. L. Schawlow. Phonon-Induced Relaxation in Excited Optical States of Trivalent Praseodymium in LaF_3 . *Phys. Rev.*1964; 136(1):271-283.
16. Masoud Majidiyan, Rooh Allah Taghavimendi, Larousse Khosravi Khorashad, Gholam Hossein Khorrami, Hadi Arabshahi. Optical Properties of the Tysonite Phase of LaF_3 Compound in the Ground State by First Principles Calculations.IJERA.2012; 2(5):2220-2224.
17. K. M. MacKay, R. M. MacKay, W. Henderson, editors. Introduction to modern inorganic chemistry. 6th ed. London: Nelson Thornes Ltd; 2002.
18. S. Cotton. Lanthanide y actinide chemistry. John Wiley & Sons Ltd; 2006.
19. Propriedades das Terras raras dentro dos complexos da Hidroxiquinolina, rev. PUC Rio de Janeiro, Pdf N° 0922005/CA. [199-].
20. Atkins P., Friedman R, editors. Molecular quantum mechanics. 4th ed. Oxford: Oxford university press; 2005.
21. Brian Henderson, George F. Imbusch. Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Oxford: Oxford science publication; 1989.
22. B. E Douglas, D. McDaniel, J. Alexander. Conceptos y modelos de química inorgánica. 2a ed. Reverte; 1994.
23. Peacock R. D. The Intensities of Lanthanide f—f Transitions. En.: Peacock R. D The Intensities of Lanthanide f—f Transitions. Structure and Bonding. Vol. 22. England: London WC2R 2LS ;1975 .p. 83-122.
24. L. Coronato, L. Gomes. Estudo quantitativo da luminescência nos cristais de Yb^{3+} e Ho^{3+} e análise da dinâmica dos processos de transferência de energia do Yb^{3+} para os íons de Tm^{3+} e Ho^{3+} nos cristais de $\text{Gd}_3 \text{Ga}_5 \text{O}_{12}$. [Tese].[São Paulo]:Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares;1994.
25. Ogasawara K. , editors. Handbook on the Physics and Chemistry of rare earths: First-principles calculations of $4fn \rightarrow 4fn-15d$ transition spectra. Vol 37. Elsevier; 2007.
26. J. García Solé, L.E. Bausa, D. Jaque, editors. An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. 1a ed. Madrid: Wiley and Sons Ltd; 2005.
27. Egorov S.A., Skinner J.L. On the Theory of multiphonon relaxation rates in solids. *J. Chem. Phys.*1995;103 (4):1533-1543.

28. L. A. Riseberg, H. W. Moos. Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals. *Phys. Rev.*1968; 174(2):429-438.
29. S. Hufner. Optical Spectra of transparent rare earth compounds. Cambridge: Academic Press; 1978.
30. G.H.Dieke, H.M. Crosswhite. the spectra of the doubly and triply ionized rare earths. *Appl. Opt.* 1983;7: 675-686.
31. Markus P. Hehlen. Crystal-field effects in fluoride crystals for optical refrigeration. *Proc. SPIE.* 2010; 7614 (761404):1-12.
32. Xiaoyong Huang. Synthesis Multicolour tuning, and emission enhancement of ultrasmall LaF₃: Yb³⁺/Ln³⁺(Ln=Er,Tm, and Ho) upconversion nanoparticles. *J. Mater. Sci.* 2015; 51(7): 3490-3499.
33. A. Lira Campos, M. Mayorga Rojas. Luminiscencia up-convertida de iones TR³⁺. *Rev. Mex. Fís.* 2011; 57: 114 -118.
34. Mark Fox. Optical Properties of Solids. Oxford University press; 2001.
35. Francois Auzel. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.*2004; 104(1):139-173.
36. D.R.Gamelin, H.U.Gudel. Upconversion processes in transition metal and rare earth metal systems. En: Bayley H., Houk K.N., Hughes G., et al, editors. Topics in current chemistry. Vol 214. Springer; 2001.p.1-56.
37. R. Naccache, Q. Yu y J. Capobianco. The Fluoride Host: Nucleation, Growth, and Upconversion of Lanthanide-Doped Nanoparticles. *Adv.Optical. Mater.*2015; 3(4): 482-509.
38. Chen G.Y., Qju H.L., Prasad P.N.,Chen X.Y. Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics. *Chem. Rev.* 2014;114: 5161–5214.
39. Stefan Schietinger, Thomas Aichele, Hai-Qiao Wang, Thomas Nann, Oliver Benson. Plasmon Enhanced Upconversion in Single NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ Codoped Nanocrystal. *Nano. Lett.* 2010; 10 :134 – 138.
40. S.Xu, Z. Yang, G. Wang, S. Dai, J. Zhang, L. Hu. Optical transitions and upconversion mechanisms in Er³⁺ - doped heavy metal oxyfluoride germanate glass. *J. alloys and compounds.* 2004;377: 253- 258.
41. M. Nyk, A.Kuzmin ,P.N. Prasad, W.Strek, Cid B. de Araujo. Red up-conversion from nanocrystalline GaN powders co-doped with Er³⁺ and Yb³⁺.*Optical Mater.*2009; 31: 800-804.
42. Huanxiang Shen, Feng Wang, Xianping Fan, Minquan Wang. Synthesis of LaF₃: Yb³⁺, Ln³⁺ nanoparticles with improved upconversion luminescence. *J.Exp. Nanoscience.*2007; 2(4):303-311.

43. Yuqiu Qua b, Xiangui Konga, Yajuan Suna, Qinghui Zenga, Hong Zhang. Effect of excitation power density on the upconversion luminescence of LaF₃:Yb³⁺, Er³⁺ nanocrystals. *J. alloys and compounds*.2009; 485(2):493-496.
44. Rodríguez Liviano S. Nanopartículas uniformes luminiscentes basadas en tierras raras para aplicaciones biomédicas. [Tesis].[Sevilla]:Universidad de Sevilla; 2015.
45. R. Zanella. Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño. *Mundo nano*. 2012; 5 (1): 69- 81.
46. Wikipedia.org. [online] , [Actualizado 22 Ago. 2018 ; citado 5 oct. 2018]. Disponible en: http://en.wikipedia.org/wiki/Wet_chemistry
47. F. Yang. Synthesis characterization and fluorescence performance of LaF₃: Ce³⁺ nanocrystal. [Thesis]. [New Mexico]: The University of New Mexico Albuquerque; 2009.
48. Byrappa K., AdschiriT. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Elsevier*.2007; 53(2):117-166.
49. Jongnam Park, Jin Joo, Soon Gu Kwon, Youngjin Jang, Taeghwan Hyeon. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angew. Chem. Int.* 2007; 46: 4630 – 4660.
50. Espectrometría.com [online],[actualizado 13 set.2018;citado 3 nov.2018] .Disponible en :https://www.Espectrometria.com/espectrometra_de_absorcion.
51. B. D. Fahlman. Materials Chemistry. Michigan: Springer; 2007.
52. Parthiban Ramasamy, Palanisamy Manivasakan, Jinkwon Kim, Upconversion nanophosphors for solar cell applications.*RSC Advances*.2014;4: 34873.
53. Nicoleta Bogdan, Fiorenzo V., Geoffrey A. Ozin, John A. Capobianco. Synthesis of Ligand-Free Colloidally Stable Water Dispersible Brightly Luminescent Lanthanide-Doped Upconverting Nanoparticles. *Nano Lett.* 2011; 11(2):835- 840.
54. Tkachenko N. V., editors. Optical Spectroscopy methods and instrumentations. 1a ed. *Elsevier*, 2006.
55. Brandão Silva A.C. Nanocristais de Y₂O₃ dopados com érbio para aplicações luminiscentes. [Tese]. [Sergipe]: Universidade Federal de Sergipe; 2017.
56. Acosta Alfaro L.J. Nanopartículas Fluorescentes de LaF₃:Er³⁺,Yb³⁺ sintetizadas por el método Wet chemistry y su caracterización usando Espectroscopia óptica, DRX y Microscopía electrónica.[Tesis].[Lima]:Universidad Nacional de Ingeniería; 2018.

Anexos

Apéndice

Matriz de consistencia

PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPOTESIS	VARIABLES	METODOLOGIA	POBLACION
<p>Problema General:</p> <p>¿Es posible caracterizar los nanopolvos de LaF_3 co-dopados con Er^{3+} -Yb^{3+} mediante espectroscópica óptica?</p> <p>Problemas específicos:</p> <p>¿Qué ocurriría en los nanopolvos de LaF_3: Er^{3+} - Yb^{3+}, si los bombardeamos con radiación infrarroja?</p> <p>¿Será posible registrar la variación de intensidad fluorescente para determinar el tiempo de vida fluorescente de los nanopolvos de LaF_3: Er^{3+} - Yb^{3+}?</p>	<p>Objetivo General:</p> <p>Caracterizar nanopolvos de LaF_3 co-dopados con iones lantánidos Er^{3+} -Yb^{3+} por medio de la espectroscopia óptica.</p> <p>Objetivos específicos:</p> <p>Obtener el espectro de absorción e identificar las bandas de absorción del LaF_3: Er^{3+}-Yb^{3+}</p> <p>Obtener los espectros de emisión e identificar las bandas de emisión del LaF_3: Er^{3+}-Yb^{3+}</p> <p>Determinar el decaimiento de la intensidad luminiscente del LaF_3: Er^{3+} -Yb^{3+} para medir los tiempos de vida fluorescente.</p>	<p>Hipótesis General:</p> <p>La espectroscopia óptica caracteriza a los nanopolvos de LaF_3: Er^{3+} - Yb^{3+} debido a que los iones lantánidos presentes dentro del compuesto inorgánico, le confiere las propiedades ópticas al nanomaterial.</p> <p>Hipótesis específicas:</p> <p>El sistema bajo estudio debe ser nanopolvos de LaF_3 dopados con iones de yterbio y erbio, los cuales exhiben fluorescencia al usar un láser infrarrojo como fuente de excitación, ya que dicha radiación infrarroja está en resonancia con ciertos niveles cuánticos de los iones Er^{3+} - Yb^{3+}. Los tiempos de vida de fluorescencia de ciertos niveles cuánticos del ion Er^{3+}, están relacionados con la transferencia de energía entre el ion Yb^{3+} y el ion Er^{3+}.</p>	<p>Variable dependiente:</p> <p>Espectroscopia óptica.</p> <p>Variable independiente:</p> <p>Nanopolvos de LaF_3: Er^{3+}- Yb^{3+}</p>	<p>El tipo de investigación es Básica.</p> <p>En la primera parte, se procederá a la revisión e información de las propiedades físicas del LaF_3, así como en el fenómeno de conversión ascendente y explicar el funcionamiento de las transiciones en los niveles cuánticos del erbio e yterbio como dopantes del LaF_3. Posteriormente en la parte experimental se utilizará la muestra LaF_3: Er^{3+} -Yb^{3+}. Para el análisis de la muestra se hará, la caracterización óptica, buscaremos obtener la absorbancia del material al presenciar los iones RE^{3+}. Después analizaremos la dinámica de los fenómenos ópticos presentes en los iones (RE^{3+}) al excitar los nanopolvos con (IR), registraremos las bandas de emisión. Con dichos resultados podremos relacionar la potencia de excitación láser con la intensidad fluorescente del nanomaterial. También se realizará mediciones de tiempos de vida para estados del Er^{3+}, con láser (IR) pulsado. Posteriormente interpretaremos y discutiremos los resultados experimentales obtenidos. Finalmente, determinaremos las conclusiones para el presente trabajo de investigación.</p>	<p>Debido a la naturaleza de la investigación no requiere población</p>