

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



**“ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y EFICIENCIA CUÁNTICA DE
POLVOS FUNCIONALIZADOS DE $ZnAl_2O_4$ CODOPADOS CON
 Er^{3+} - Yb^{3+} ”**


**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN FÍSICA**

AUTOR: Bach. LEONARD BARBOZA NAVARRO

ASESOR: Dr. WHUALKUER ENRIQUE LOZANO BARTRA

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: BÁSICA

**Callao, 2023
PERÚ**



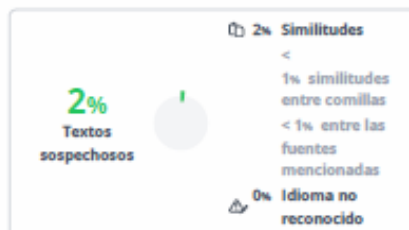
Leonard Barboza Navarro
Bachiller
Código: 1619125178



Dr. Whualkuer Enrique Lozano Bartra
Asesor
Código: 01572



ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y EFICIENCIA CUANTICA DE POLVOS FUNCIONALIZADOS DE $ZnAl_2O_4$ CODOPADOS CON Er^{3+} - Yb^{3+} - LEONARD BARBOZA NAVARRO



Nombre del documento: ANALISIS ESTRUCTURAL Y EFICIENCIA CUANTICA DE POLVOS FUNCIONALIZADOS DE $ZnAl_2O_4$ CODOPADOS CON Er^{3+} - Yb^{3+} - LEONARD BARBOZA NAVARRO.pdf
ID del documento: f2b999df63d4a62a3454d253eae461e1bc65507d
Tamaño del documento original: 1,42 MB

Depositante: FCNM PREGRADO UNIDAD DE INVESTIGACION
Fecha de depósito: 17/1/2024
Tipo de carga: interface
fecha de fin de análisis: 17/1/2024

Número de palabras: 13.295
Número de caracteres: 96.336

Ubicación de las similitudes en el documento:



Fuentes principales detectadas

N°	Descripciones	Similitudes	Ubicaciones	Datos adicionales
1	hdl.handle.net Metodología de la Investigación : guía de trabajo	< 1%		Palabras idénticas: < 1% (39 palabras)
2	doi.org Applications of Nanoparticles In Various Fields IGI Global	< 1%		Palabras idénticas: < 1% (42 palabras)
3	hdl.handle.net Pintura mural del sitio Pampa La Cruz y su conservación: un estu...	< 1%		Palabras idénticas: < 1% (36 palabras)
4	repositorio.unac.edu.pe	< 1%		Palabras idénticas: < 1% (35 palabras)
5	doi.org Basics of Lanthanide Photophysics SpringerLink	< 1%		Palabras idénticas: < 1% (23 palabras)

Fuentes con similitudes fortuitas

N°	Descripciones	Similitudes	Ubicaciones	Datos adicionales
1	www.nature.com Self-referenced method for the Judd-Ofelt parametrisation of L...	< 1%		Palabras idénticas: < 1% (26 palabras)
2	core.ac.uk	< 1%		Palabras idénticas: < 1% (24 palabras)
3	repositorio.uam.es	< 1%		Palabras idénticas: < 1% (22 palabras)
4	bdigital.unal.edu.co Síntesis y caracterización de catalizadores a partir de los me...	< 1%		Palabras idénticas: < 1% (17 palabras)
5	www.doi.org	< 1%		Palabras idénticas: < 1% (20 palabras)

Fuentes mencionadas (sin similitudes detectadas) Estas fuentes han sido citadas en el documento sin encontrar similitudes.

- <https://www.redalyc.org/pdf/933/93310204.pdf>
- <https://www.alkamedica.com/glutaraldehido-composicion/>
- <http://repositorio.unac.edu.pe/handle/20.500.12952/6571>
- <https://www.alkamedica.com/glutaraldehido>
- https://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0716-02082009000100007&lng=en&nrm=iso&tlng=en#13



CONSTANCIA N° 03-2024-UI-FCNM

El Director de la Unidad de Investigación de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional del Callao, que suscribe; hace constar que el señor:

LEONARD BARBOZA NAVARRO

Ha obtenido un resultado del 2% de similitud como producto del Análisis de Urkund realizado a su Trabajo de Tesis titulado: **"ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y EFICIENCIA CUÁNTICA DE POLVOS FUNCIONALIZADOS DE $ZnAl_2O_4$ CODOPADOS CON Er^{3+} - Yb^{3+} "**

Se expide la presente a solicitud del interesado para los fines pertinentes.

Bellavista, 17 de enero 2024.

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
UNIDAD DE INVESTIGACIÓN



Dr. WHUALKUER ENRIQUE LOZANO BARTRA
DIRECTOR

INFORMACIÓN BÁSICA

FACULTAD: Facultad de Ciencias Naturales y Matemática

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN: Facultad de Ciencias Naturales y Matemática

TÍTULO: “Análisis estructural y eficiencia cuántica de polvos funcionalizados de ZnAl_2O_4 codopados con Er^{3+} - Yb^{3+} ”

EJECUTOR: LEONARD BARBOZA NAVARRO

ID ORCID: 0000-0002-1223-546X

ASESOR: WHUALKUER ENRIQUE LOZANO BARTRA

ID ORCID: 0000-0002-4564-9319

LUGAR DE EJECUCIÓN: Laboratorio de Óptica no Lineal - UNMSM

TIPO DE INVESTIGACIÓN: Básica

UNIDADES DE ANÁLISIS: Polvos funcionalizados de ZnAl_2O_4 codopados con Er^{3+} - Yb^{3+} .



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN

(Resolución N° 131-2023-D-FCNM)

ACTA DE SUSTENTACION DE TESIS

En el Callao, en el auditorio de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional del Callao, sito en la Av. Juan Pablo II N° 306, Bellavista, siendo las 16:10 horas del día jueves doce de octubre del año dos mil veintitrés, se reunieron a fin de proceder en primer término al acto de instalación del Jurado Evaluador de Tesis, titulado: "ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y EFICIENCIA CUÁNTICA DE POLVOS FUNCIONALIZADOS DE $ZnAl_2O_4$ CODOPADOS CON Er^{3+} - Yb^{3+} ", presentado por el Bachiller LEONARD BARBOZA NAVARRO; Jurado Evaluador que está integrado por los docentes de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional del Callao:

Dr. ALVA ZA VALETA, Rolando Juan : Presidente
Dr. MENDEZ VELÁSQUEZ, Juan Abraham : Vocal
Mg. ALTAMIZA CHÁVEZ, Gustavo Alberto : Secretario

Luego de la instalación, el Secretario del Jurado Evaluador dio lectura de la Resolución Decanal N° 096-2023-D-FCNM que designa a los miembros del Jurado Evaluador de Tesis, por la modalidad sin ciclo de tesis.

Se dio inicio a la sustentación de la tesis de acuerdo a lo normado por el Art.78° del Reglamento de Grados y Títulos de la Universidad Nacional del Callao, aprobado por Resolución N° 150-2023-CU de fecha 15 de junio del año 2023.

Culminado el acto de sustentación, los señores miembros del Jurado Evaluador proceden a formular las preguntas al indicado Bachiller, las mismas que fueron absueltas.


Luego de la deliberación en privado del Jurado Evaluador y después de calificar la Tesis referida líneas arriba, se ACORDÓ CALIFICAR la sustentación realizada por el Bachiller LEONARD BARBOZA NAVARRO, para optar el **Título Profesional de Licenciado en Física**, según la puntuación cuantitativa y cualitativa que a continuación se indica:

Calificación cuantitativa	Calificación cualitativa
17	MUY BUENO


Finalmente, se procedió a leer en público el acta de sustentación redactada por el Secretario del Jurado Evaluador.

Siendo las 17:00 horas. del día doce de octubre del año dos mil veintitrés, el señor Presidente del Jurado Evaluador de Tesis dio por concluido el acto de sustentación.

En señal de conformidad con lo actuado, se levanta la presente acta con las siguientes firmas:



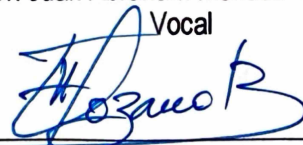
Dr. Rolando Juan Alva Zavaleta
Presidente



Dr. Juan Abraham Méndez Velásquez
Vocal



Mg. Gustavo Alberto Altamiza Chávez
Secretario



Dr. Whuaikuer Enrique Lozano Bartra
Asesor



Bellavista, 19 de octubre 2023.

INFORME

El Presidente del Jurado de Sustentación de Tesis designado mediante Resolución Decanal N° 096-2023-D-FCNM, informa que la Tesis titulada: "**ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y EFICIENCIA CUÁNTICA DE POLVOS FUNCIONALIZADOS DE $ZnAl_2O_4$ CODOPADOS CON Er^{3+} - Yb^{3+}** ", expuesta por el Bachiller en Física Sr. LEONARD BARBOZA NAVARRO, no presentó observaciones durante el acto de sustentación de tesis realizado el día jueves 12 de octubre del año 2023 a las 14:00 horas, en el auditorio de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional del Callao.

Es cuanto informo a usted para conocimiento y fines

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
JURADO DE SUSTENTACION DE TESIS

DR. ROLANDO JUAN ALVA ZAVALETA
PRESIDENTE

DEDICATORIA

A mis padres y hermanos, por su apoyo incondicional e inculcarme el querer hacer siempre bien las cosas. A mis sobrinos por ser mi fuente de inspiración y a mi novia Fiorella por no dejarme caer ante cualquier adversidad.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres Arturo y Judith, a mis hermanos Erick, Abraham y Kevin y a mi novia Fiorella por su inmenso apoyo a lo largo de todo este viaje. También agradecer a mi asesor el Dr. Whualkuer Enrique Lozano Bartra, por brindarme toda la información requerida, de igual manera por abrirme las puertas del Laboratorio de Óptica no Lineal. A la escuela profesional de Física por guiarme y formarme como profesional. A la biblioteca de la facultad por siempre recibirme y tener un lugar donde estudiar. A mi código, por compartir sus conocimientos y a todas las personas que estuvieron presentes en alguna parte de la carrera.

ÍNDICE

DEDICATORIA	5
AGRADECIMIENTOS	6
Lista de Figuras	10
Lista de Tablas	12
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	4
1.1. Descripción de la realidad problemática.....	4
1.2. Formulación del problema	5
1.2.1. Problema general.....	5
1.2.2. Problemas específicos	5
1.3. Objetivos	6
1.3.1. Objetivos generales	6
1.3.2. Objetivos específicos	6
1.4. Justificación.....	6
II. MARCO TEÓRICO	8
2.1. Antecedentes	8
2.1.1. Antecedentes internacionales	8
2.1.2. Antecedentes nacionales	11
2.2. Bases teóricas.....	12
2.2.1. Nanopartículas de ZnAl ₂ O ₄	12
2.2.2. Nanopartículas de ZnAl ₂ O ₄ dopado con iones de tierras raras	13

2.2.3. Naturaleza óptica de los iones lantánidos.....	14
2.2.4. Efecto del campo cristalino sobre iones lantánidos	15
2.2.5. Teoría de Judd-Ofelt	17
2.2.6. Funcionalización	21
2.2.7. Difracción de rayos X.....	24
2.2.8. Análisis cualitativo.....	25
2.2.9. Análisis cuantitativo (QPA).....	25
2.2.10. Tamaño del cristalito	27
2.2.11. Cristalinidad	28
2.3. Conceptual	29
2.4. Definición de términos básicos.....	29
III. HIPÓTESIS DE VARIABLES.....	32
3.1. Hipótesis.....	32
3.1.1. Hipótesis general	32
3.1.2. Hipótesis específicas	32
3.2. Definición conceptual de las variables	32
3.3. Operacionalización de las variables	33
IV. DISEÑO METODOLÓGICO.....	34
4.1. Tipo y diseño de la investigación.....	34
4.2. Método de investigación.....	34
4.2.1. Esquema del Método de Hanawalt: Análisis Cualitativo	35
4.2.2. Esquema del Método de Rietveld: Análisis Cuantitativo	35
4.2.3. Determinación del tamaño del cristalito	36
4.2.4. Cálculo del grado de cristalinidad	36

4.2.5. Parámetros de Judd-Ofelt	37
4.2.6. Tasa de relajación espontánea	38
4.2.7. Tiempo de vida útil y eficiencia cuántica	38
4.3. Población y muestra	39
4.4. Lugar de estudio.....	39
4.5. Técnicas e instrumentos para la recolección de información	39
4.6. Análisis y procesamiento de datos	39
V. RESULTADOS.....	40
5.1. Resultados descriptivos.....	40
5.1.1. Caracterización estructural	40
5.1.2. Caracterización óptica.....	43
5.2. Resultados inferenciales	47
5.3. Resultados estadísticos, de acuerdo a la naturaleza del problema y la hipótesis	47
VI. DISCUSIONES DE RESULTADOS	48
6.1. Contrastación de la hipótesis	48
6.2. Contrastación de la hipótesis con estudios similares	51
6.3. Responsabilidad ética	51
CONCLUSIONES	53
RECOMENDACIONES.....	55
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
ANEXOS: Matriz de consistencia	63

Lista de Figuras

- Figura 2.1. Estructura cristalina del $ZnAl_2O_4$** , se puede observar las coordinaciones tetraédricas y octaédricas del Zn y Al respectivamente. Fuente: Elaboración propia..... **12**
- Figura 2.2. Niveles de energía de los iones Yb^{+3} y Er^{+3}** . Fuente: Tomada de “Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals”, por F. Wang. y X. Liu, 2009, *Chemical Society Reviews*, 38, p.4. DOI: 10.1039/b809132n. Copyright, 2009..... **13**
- Figura 2.3. Estructura atómica de los iones de tierras raras Ln^{3+}** . Fuente: Tomado de “Judd-Ofelt theory: Principles and practices”, por B. M. Walsh, 2006, Springer, p. 5. DOI: 10.1007/1-4020-4789-4_21. Copyright, 2006..... **14**
- Figura 2.4. Desdoblamiento de los niveles de energía de un ion metálico de tierras rara**. Fuente: Tomado de “Judd-Ofelt theory: Principles and practices”, por B. M. Walsh, 2006, *Springer*, p. 7. DOI: 10.1007/1-4020-4789-4_21. Copyright, 2006..... **17**
- Figura 2.5.- Nanopartícula funcionalizada con una molécula de interés a través de enlaces secundarios**. Fuente: Tomado de “Nanoparticle functionalization and its potentials for molecular imagens”, por R. Thiruppathi., S. Mishra, P- Padmanabhan, M. Ganapathy y B. Gulyás, 2016, *Advance Science*, 4, p. 3. DOI: 10.1002/advs.201600279. Copyright, 2016. **22**
- Figura 2.6. Estructura del quitosano**. Fuente: Tomado “Quitina y Quitosano: materiales del pasado para el presente y futuro”, por C. Larez, 2007, *Avances en química*, 1(2), p. 2. <https://www.redalyc.org/pdf/933/93310204.pdf> **23**
- Figura 2.7. Estructura del glutaraldehído**. Fuente: Tomada de “Gluraldehído Composición”, por Alkamédica, 2020. <https://www.alkamedica.com/glutaraldehido-composicion/> **23**
- Figura 2.8. Ancho completo a la mitad del máximo**. Fuente: Tomada de *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications* (p. 137), por M. Lee, 2016, Canadá: Apple Academic Press. Copyright, 2016..... **28**
- Figura 5.1. Patrón de XRPD $ZnAl_{1.94}(Er:Yb)_{0.06}O_4$ (muestra 1) y los accesorios Rietveld**. Las fases cristalinas predominantes también se

muestran con los picos de difracción etiquetados. Fuente: Elaboración propia..... 41

Figura 5.2. Patrón de XRPD $\text{ZnAl}_{1.94}(\text{Er:Yb})_{0.06}\text{O}_4$ funcionalizado con Quitosana (muestra 2) y los accesorios Rietveld. Las fases cristalinas predominantes también se muestran con los picos de difracción etiquetados. Fuente: Elaboración Propia. 42

Figura 5.3. Patrón de XRPD $\text{ZnAl}_{1.94}(\text{Er:Yb})_{0.06}\text{O}_4$ funcionalizado con Glutaraldehído (muestra 3) y los accesorios Rietveld. Las fases cristalinas predominantes también se muestran con los picos de difracción etiquetados. Fuente: Elaboración Propia 42

Figura 5.4. Espectro de emisión del $\text{ZnAl}_{1.94}(\text{Er:Yb})_{0.06}\text{O}_4$. Los datos fueron recolectados a temperatura ambiente y bajo una excitación de 978 nm. Fuente: Elaboración propia..... 44

Figura 5.5. Patrones de decaimiento de la intensidad luminiscente de los estados emisores del Er^{3+} : $4\text{S}_{3/2}$, $4\text{F}_{9/2}$. Fuente: Elaboración propia.46

Lista de Tablas

Tabla 2.1. Reglas de selección para las transiciones intraconfiguracionales f-f.....	18
Tabla 4.1. Resumen de muestras	34
Tabla 5.1. Resultados del refinamiento de Rietveld para polvos de aluminato de zinc dopados con Er⁺³/ Yb⁺³, antes y después de ser funcionalizados con quitosano y glutaraldehído.....	41
Tabla 5.2. Resultados del tamaño del grano para una familia de planos de cada fase cristalina encontrada y su grado de cristalinidad de las muestras antes y después de ser funcionalizada.....	43
Tabla 5.3. Parámetros de Judd-Ofelt.....	45
Tabla 5.4. Probabilidades de transición A_{rad}, tiempo de relajación total τ y la eficiencia cuántica η para el $ZnAl_{1.96}(Yb:Er)_{0.06}O_4$ (muestra 1) antes y después de ser funcionalizada con Quitosano (muestra 2) y Glutaraldehído (muestra 3)	45

RESUMEN

En el presente trabajo mostramos los parámetros estructurales y ópticos obtenidos en la caracterización del ZnAl_2O_4 codopados con Er^{3+} e Yb^{3+} , con relación molar (1:5) antes y después de ser funcionalizado con Quitosano y Glutaraldehído para determinar su uso como biomarcador óptico. La caracterización estructural fue llevada a cabo por XRD y consistió en la identificación y cuantificación de las fases cristalinas presentes, así como también en la determinación del tamaño del cristalito y el grado de cristalinidad. La caracterización óptica fue realizada a través de la obtención de los espectros de luminiscencia y la dinámica temporal de sus estados emisores. Se observaron las bandas de emisión verdes (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} \approx 525 \text{ nm}$ y ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} \approx 550 \text{ nm}$) y roja (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} \approx 650 \text{ nm}$) en los espectros de todas las muestras. Además, se realizó un análisis de Judd-Ofelt para obtener las probabilidades de transición de los estados emisores hacia el estado fundamental, el factor de calidad espectroscópico χ y la eficiencia cuántica η . El tiempo de relajación total de los estados emisores fueron obtenidos de la dinámica temporal a través de un ajuste de decaimiento exponencial.

Palabras claves: Funcionalización, caracterización estructural y óptica, bandas de emisión, líneas de difracción.

ABSTRACT

In the present work we show the structural and optical parameters obtained by characterization of ZnAl_2O_4 co-doped with Er^{3+} and Yb^{3+} ions with molar relation (1:5), before and after functionalized with Chitosan and Glutaraldehyde and determinate its possible use as optical biomarker. The structural characterization was carried out by XRD and it consisted in the identification and quantification of the crystallographic phases, and both determination of crystallite size and crystallinity degree. The optical characterization was carried out by the luminescence spectra and temporal dynamic of their emitter states. Emission bands in all samples were both observed in green (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} \approx 525 \text{ nm}$ y ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} \approx 550 \text{ nm}$) and red (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2} \approx 650 \text{ nm}$). In addition, a Judd-Ofelt analysis was realized to obtain the transition probabilities of the emitters states to ground state, the quality factor χ and the quantum yield η . The total relaxation time of the emitters states were obtained from temporal dynamic through an exponential decay fit.

Keyword: Functionalization, structural and optical characterization, emission bands, diffraction lines.

INTRODUCCIÓN

Existe un gran interés en materiales dopados con iones de tierras raras debido a su amplia aplicación en los diversos campos de la ciencia (Singh et al., 2020). Entre los materiales muy usados como matriz, podemos mencionar el aluminato de zinc (ZnAl_2O_4) debido a su alta resistencia química (Kamińska et al., 2014) y múltiples emisiones en la región visible y en el infrarrojo cercano cuando es dopado con iones de Er^{+3} e Yb^{+3} , haciéndolo interesante para su uso como marcador óptico (Kamińska et al., 2014). Sin embargo, los usos de los nanomateriales dopados con tierras raras estuvieron restringidas en el área de la biomedicina, debido a sus altos niveles de toxicidad (Thiruppathi et al., 2017). Por esta razón, surgió la necesidad de modificar sus propiedades superficiales a través de un proceso denominado funcionalización. Este proceso, consiste en el recubrimiento superficial de un material inorgánico con un material orgánico, el cual resulta en un material híbrido. Este material híbrido presentó mejores características de ambos materiales, siendo una de las más comunes, la biocompatibilidad (José y Prado, 2005). En la actualidad se buscan nuevos materiales que sean compatibles con un medio biológico, sin que se modifiquen bruscamente sus propiedades físicas, estructurales y ópticas luego de la funcionalización.

En este trabajo presentamos algunas propiedades estructurales y ópticas de polvos $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/ \text{Yb}^{+3}$ funcionalizados con los agentes orgánicos quitosano y glutaraldehído. El análisis estructural consistió en la identificación y cuantificación de las fases cristalinas por la técnica de difracción de rayos X, mientras que la propiedad óptica de eficiencia cuántica será obtenida por medio de sus espectros de luminiscencia.

I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Descripción de la realidad problemática

Los nanomateriales dopados con iones de tierras raras sigue siendo un objeto de estudio en los últimos años, debido a que presentan propiedades y aplicaciones únicas (Singh et al., 2020). Generalmente, las propiedades ópticas de los nanopolvos (NPs) están dadas por iones metálicos dopantes a una matriz, que actúan como centros ópticos bajo la excitación de cierta radiación electromagnética; y las propiedades estructurales están dadas por la matriz o hospedero.

El aluminato de zinc (ZnAl_2O_4) es un material estable y resistente al ataque químico (Kamińska et al., 2014), así como un buen hospedero para aceptar ser dopado con iones de Er^{3+} e Yb^{3+} que al ser excitado con radiación infrarroja alrededor de 980 nm, ocurre un proceso de transferencia de energía entre los iones de Er^{3+} e Yb^{3+} (Yb^{3+} transfiere su energía absorbida al Er^{3+}) excitando niveles mucho más altos, provocando así la emisión de fotones altamente energéticos (fotones convertidos). A este proceso se le conoce como fenómeno de conversión ascendente de frecuencia. Los iones metálicos, además de hacer ópticamente activos a los nanomateriales, modifican las propiedades estructurales de la matriz, tales como su estructura cristalina (parámetros de red), morfología y tamaños de partícula.

Los usos de los nanomateriales dopados con tierras raras estaban restringidas al área de la biomedicina, debido a sus altos niveles de toxicidad (Thirupathi et al., 2017). Sin embargo, la funcionalización es un nuevo paso en la síntesis de nanopartículas dopadas que permite que estos

materiales puedan ser usados en la biomedicina como biomarcadores ópticos (Kamińska et al., 2014). El proceso de funcionalización consiste en recubrir la superficie de NPs con materiales orgánicos, logrando así una compatibilidad con el entorno biológico. Este último proceso puede afectar la eficiencia de los niveles excitados de los iones metálicos, así como también el tamaño de la celda unitaria de las NPs. Por estas razones, surge la necesidad de obtener las nuevas características ópticas y estructurales del $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ luego de ser funcionalizados con los materiales orgánicos, como el Quitosano y el Glutaraldehído.

Para obtener las características ópticas y estructurales de un material se puede utilizar técnicas espectroscópicas. Por un lado, la difracción de rayos X nos proporciona información de la estructura cristalina de los NPs; y los espectros de absorción o emisión así como los patrones de decaimiento de la señal luminiscente, brinda los dos parámetros característicos de los niveles superiores, los cuales son el tiempo de vida útil y la eficiencia cuántica.

1.2. Formulación del problema

1.2.1. Problema general

- Si el proceso de funcionalización afecta la morfología del material, entonces ¿Se deberá realizar un análisis estructural y obtener la eficiencia cuántica de los polvos funcionalizados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$?

1.2.2. Problemas específicos

- ¿Cómo se pueden analizar cualitativa y cuantitativamente los polvos funcionalizados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$?

- ¿Cómo se puede obtener el tiempo de vida útil y la eficiencia cuántica de polvos funcionalizados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$?

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivos generales

- Realizar un análisis estructural y obtener la eficiencia cuántica de los polvos funcionalizados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$.

1.3.2. Objetivos específicos

- Analizar cualitativa y cuantitativamente los polvos funcionalizados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$ mediante la técnica de difracción de rayos X.
- Obtener el tiempo de vida útil y la eficiencia cuántica de los polvos funcionalizados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$ mediante la técnica experimental de espectroscopia óptica.

1.4. Justificación

La emisión de los fotones convertidos del ion Er^{+3} coinciden con las ventanas biológicas (650 nm a 1750 nm), donde presentan la gran particularidad de tener mayor penetración en el tejido biológico (Guzmán, 2020, p.5), lo cual permite su uso como biomarcadores ópticos. Sin embargo, los altos niveles tóxicos de la matriz no permitían su uso en la biomedicina. Mediante el proceso de funcionalización, se logró la biocompatibilidad de los NPs dopados con el entorno biológico. Por esta razón, surge la necesidad de caracterizar NPs dopados y funcionalizados, con el objetivo de determinar sus nuevas características ópticas y estructurales.

1.5 Limitantes de la Investigación

Limitante teórica: Debido a la naturaleza de la investigación, el presente trabajo de investigación no posee

Limitante espacial: Debido a la naturaleza de la investigación, el presente trabajo de investigación no posee

Limitante temporal: Debido a la naturaleza de la investigación, el presente trabajo de investigación no posee

II. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes

2.1.1. Antecedentes internacionales

Guzmán, M. (2020). Nanofósforos emisores en el NIR para posibles aplicaciones de marcaje biológico [Tesis de doctorado, Centro de Investigaciones en Óptica, A. C.].

El objetivo de este trabajo fue sintetizar y estudiar nanofósforos a base de aluminato de estroncio dopado con iones metálicos y de tierras raras para posibles aplicaciones ópticas como el marcaje biológico. También, tuvo como objetivo secundario realizar ensayos de citotoxicidad a los materiales sintetizados para buscar evidencias de ser compatibles con el entorno biológico. Estas pruebas clasificaron a los materiales sintetizados como ligeramente citotóxicos.

Por otro lado, se analizaron los nanofósforos por difracción de rayos X para verificar si los iones dopantes alteraban la estructura cristalina de la matriz teniendo como resultado que los iones de tierras raras no alteran considerablemente el tamaño de la red cristalino. Por último, se realizaron estudios de fluorescencia donde se evidenció que los nanofósforos tienen el potencial para ser usados en el marcaje biológico, ya que, presentan longitudes de onda de emisión en el rango de las ventanas biológicas.

En el presente trabajo se utilizó una matriz de ZnAl_2O_4 codopada con iones erbio e iterbio funcionalizada con materiales orgánicos de quitosano y glutaraldehído garantizando niveles tóxicos bajos. Además, se buscó ver las variaciones estructurales y ópticas de los materiales funcionalizados respecto a las muestras sin funcionalizar.

Thiruppathi, R., Mishra, S., Padmanabhan, P., Ganapathy, M. y Gulyás, B. (2016). Nanoparticle Functionalization and Its Potentials for Molecular Imaging. *Advance Science*, 4. DOI: 10.1002/advs.201600279

El propósito de este trabajo fue sintetizar y caracterizar nanomateriales multifuncionales que poseen propiedades de ópticas ascendentes y de bioafinidad. Como matriz utilizaron óxidos de hierro los cuales fueron cubiertos con fluoruro de itrio sódico dopado con erbio e iterbio (capa de fósforo) y recubiertas con SiO₂. Además, se activó la partícula magnética/fluorescente con glutaraldehído y fueron inmovilizadas con estreptavidina.

Los estudios de fluorescencia confirman la propiedad de conversión ascendente y la técnica de difracción X sugiere que la capa de fósforo tiene la misma estructura de las nanopartículas puras de NaYF₄: Yb,Er. Por último, se descubrió que las partículas magnéticas/fluorescentes activadas se unen específicamente a un portaobjetos de vidrio manchado con IgG biotinilada y emiten fluorescencia de conversión ascendente, lo que confirma el recubrimiento exitoso de la proteína y la retención de su actividad óptica y bioafinidad.

La diferencia con el presente trabajo, fue que los polvos en estudio tuvieron como matriz al aluminato de zinc, como iones dopantes al erbio e iterbio y como un segundo agente activador al quitosano. Además, se determinó la estructura cristalina del material mediante XRD. Por último, se determinó que los polvos funcionalizados retienen sus actividades ópticas a través de los espectros de emisión y patrones de decaimiento de la señal luminiscente.

Kamińska, I., Fronc, K., Sikora, B., Koper, K., Minikayev, R., Paszkowicz, W., Sobczak, K., Wojciechowski, T., Chwastyk, M., Reszka, A., Kowalski,

B., Stepień, P. y Elbaum, D. (2014). Synthesis of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$ spinel-type nanocrystalline upconverting luminescent market in HeLa carcinoma cells, using a combustion aerosol method route. *Royal Society of Chemistry*, 4, 56596-56604. DOI: 10.1039/c4ra10976g.

El objetivo de este trabajo fue sintetizar nanopulvos de ZnAl_2O_4 de conversión ascendente eficiente, dopadas con erbio e iterbio por el método de combustión en aerosol y funcionalizadas con polivinilpirrolidona (PVP). Las nanopartículas se optimizaron para emitir en el rango de luminiscencia roja cuando se excitan con luz infrarroja cercana, la cual redujo significativamente la autofluorescencia celular y dispersión de la luz. Se emplearon técnicas como difracción de rayos X, espectroscopia de fotoluminiscencia, microscopía electrónica de transmisión entre otras para caracterizar las muestras sintetizadas.

Las NPs esféricas hidrófilas, recubiertas con PVP (polivinilpirrolidona) en presencia de un factor de transfección liposomal, lipofectamina, se sometieron a endocitosis en células HeLa vivas y se siguieron como marcadores luminiscentes mediante microscopía de barrido láser confocal.

En nuestro trabajo, se utilizó la misma matriz con los mismos iones dopantes, con la diferencia en el método de síntesis el cual fue síntesis por combustión acuosa. Otra diferencia radicó en los agentes funcionalizadores quitosano y glutaraldehído.

Como objetivo, fue obtener el tiempo de vida útil y la eficiencia cuántica de los niveles excitados dentro del marco de la Teoría de Judd-Ofelt. Por último, se estudió la variación de los parámetros estructurales que sufren las nanopartículas luego de ser funcionalizadas.

2.1.2. Antecedentes nacionales

Acosta, L. (2020). Caracterización por espectroscopia óptica de nanopolvos de LaF₃ co-dopados con iones Er³⁺ - Yb³⁺. [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional del Callao]. <http://repositorio.unac.edu.pe/handle/20.500.12952/6571>

Esta investigación tuvo como fin obtener resultados luminiscentes de sistemas nanoestructurados de LaF₃ co-dopados con Er³⁺ e Yb³⁺ en una proporción (1:10) mediante el método de precipitación controlada. Se identificaron las bandas de absorción en ambos iones dopantes y también se observaron bandas de emisión en la región visible y la dependencia de la intensidad de señales con la intensidad de láser. Los resultados permitieron identificar los posibles mecanismos de transferencia de energía entre el ion Yb³⁺ y Er³⁺. Además, se obtuvo la dinámica temporal de la fluorescencia y el tiempo de vida mediante un ajuste exponencial.

La presente investigación utilizó los mismos iones dopantes dopados a una proporción (1:5) en una diferente matriz (ZnAl₂O₄) sintetizados por combustión. Además de estudiar el decaimiento de la señal luminiscente (dinámica temporal fluorescente), se obtuvieron los parámetros de Judd-Ofelt, las tasas de emisión espontánea de los niveles excitados y la eficiencia cuántica del material sintetizado. También, se obtuvieron los parámetros estructurales, tamaño del cristalito y el grado de cristalinidad de los polvos de ZnAl₂O₄:Er³⁺/Yb³⁺.

2.2. Bases teóricas

2.2.1. Nanopartículas de ZnAl_2O_4

Los materiales cuyas dimensiones se encuentran en el rango de 1 a 100 nm son llamados nanocristales o nanopolvos (NPs). Cabe señalar que los nanopolvos básicamente son aglomerados de nanopartículas (Falman, 2007). Particularmente, un mineral muy utilizado en los últimos años como matriz en la síntesis de NPs es el semiconductor aluminato de zinc (ZnAl_2O_4) debido a su alta temperatura de fusión, alta resistencia al ataque químico (Kamińska et al., 2014), dureza y bajo costo (Nebot, 2001). Otra razón del uso de ZnAl_2O_4 , también conocido como gahnita, es su estructura cúbica, llamada espinela. Esta estructura posee una simetría espacial $F3dm$, en donde el Zn exhibe una coordinación tetraédrica del sitio T_d , mientras que el aluminio, tiene una coordinación octaédrica distorsionada seis veces relacionada con el grupo de puntos D_{3d} (Kamińska et al., 2014, p.2). La Figura 2.1, muestra la estructura cristalina del ZnAl_2O_4 .

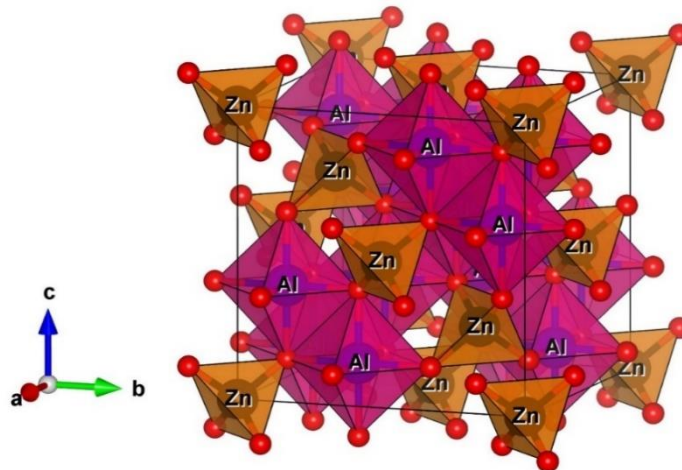


Figura 2.1. Estructura cristalina del ZnAl_2O_4 , se puede observar las coordinaciones tetraédricas y octaédricas del Zn y Al respectivamente. Fuente: Elaboración propia.

2.2.2. Nanopartículas de ZnAl₂O₄ dopado con iones de tierras raras

El ZnAl₂O₄ por sí solo no es tan interesante para las aplicaciones ópticas, debido a que es un material no fluorescente. Por esta razón, se le dopa con iones de tierras raras (Er³⁺ e Yb³⁺) con el fin de poseer propiedades luminiscentes. Al irradiar el ZnAl₂O₄ con 980 nm, el Yb³⁺ actúa como sensibilizador, absorbiendo la radiación infrarroja en una banda entre 940 y 1000 nm. Esta excitación se transfiere al ion Er³⁺, que actúa como activador (Kamińska et al., 2014, p.2). Este proceso de transferencia de energía se conoce como ETU y corresponde a uno de los mecanismos para la conversión ascendente (Wang y Liu, 2009).

En la Fig. 2.2 se muestra el diagrama de niveles de energía Er³⁺ - Yb³⁺, se puede observar que la transición $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ del Yb³⁺ es resonante con las transiciones $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ del ion Er³⁺, lo que permite una eficiente transferencia de energía entre los dos iones (Wang y Liu, 2009).

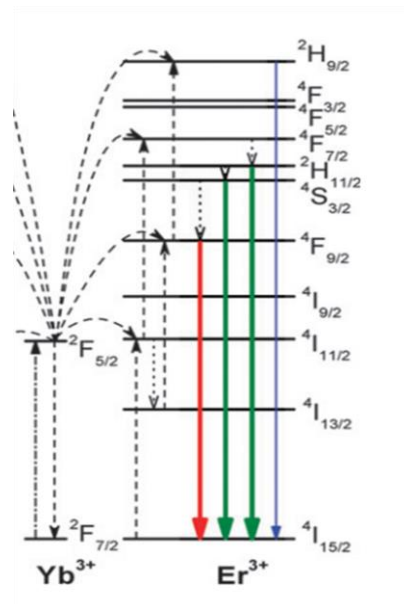


Figura 2.2. Niveles de energía de los iones Yb³⁺ y Er³⁺. Fuente: Tomada de "Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals", por F. Wang. y X. Liu, 2009, *Chemical Society Reviews*, 38, p.4. DOI: 10.1039/b809132n. Copyright, 2009.

2.2.3. Naturaleza óptica de los iones lantánidos

En la figura 2.3, se esquematiza la estructura atómica de los iones lantánidos Ln^{3+} , la configuración electrónica de los iones lantánidos se caracteriza por tener un núcleo de Xe, una capa 4f vacía y algunas capas externas que protegen la capa 4f de las influencias externas (Walsh, 2006).

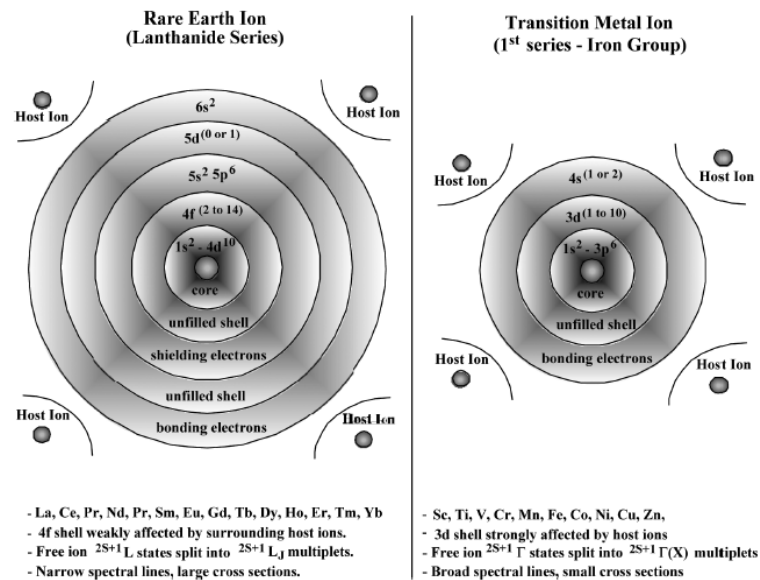


Figura 2.3. Estructura atómica de los iones de tierras raras Ln^{3+} . Fuente: Tomado de "Judd-Ofelt theory: Principles and practices", por B. M. Walsh, 2006, Springer, p. 5. DOI: 10.1007/1-4020-4789-4_21. Copyright, 2006.

Debido al blindaje mencionado en el párrafo anterior, los electrones 4f no participan en los enlaces, por lo que cualquier salto o retorno de electrones dentro de la capa 4f no afectaría al entorno circundante.

Las transiciones dentro de la capa 4f, también conocidas como transiciones f-f, son promovidas por los operadores dipolo eléctrico (DE) \vec{P} , dipolo magnético (DM) \vec{M} y cuadrupolo eléctrico (QE) $\vec{Q}\vec{E}$. Estos están dados por:

$$\vec{P} = -e \sum_{i=1}^n \vec{r}_i$$

$$\vec{M} = -\frac{eh}{4\pi mc} \sum_{i=1}^n (\vec{\ell}_i + 2\vec{s}_i) \quad (2.1)$$

$$\overline{QE} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \cdot \vec{r}_i$$

Cabe señalar que las transiciones f-f no son las únicas que están presentes cuando un ion lantánido está envuelto. Están también las transiciones 4f-5d y las transiciones de transferencia de carga (metal a ligando, MLCT o ligando a metal, LMCT) (Bünzli y Eliseeva, 2010). Estos dos últimos tipos de transiciones están permitidas por el mecanismo de dipolo eléctrico según las reglas de selección de Laporte. Sin embargo, las transiciones f-f son prohibidas. Para que una transición esté permitida debe de haber un cambio de momento angular entre el estado final e inicial ($\Delta\ell=\pm 1$). Es importante aclarar que el término “prohibido” hace referencia a que tienen una baja probabilidad de ocurrir.

Las transiciones f-f pueden aumentar su probabilidad si los orbitales 4f están sometidos a interacciones no centrosimétricas, lo que les permite mezclarse con estados electrónicos de paridad opuesta, cumpliendo de cierta manera las reglas de Laporte. A este tipo de transición se le conoce como dipolar eléctrica inducida y se manifiesta cuando el ion lantánido está bajo la influencia de un campo ligante o cristalino.

2.2.4. Efecto del campo cristalino sobre iones lantánidos

La teoría de campo central propone una simetría esférica para los electrones ligados al núcleo. En un átomo o ion con muchos electrones,

como los Ln^{+3} , existe una repulsión mutua entre los electrones, produciendo desdoblamientos en los niveles de energía. Además, la interacción espín-orbita divide aún más los niveles de energía, siendo estos $2J+1$ degenerados.

El Hamiltoniano para el ion descrito anteriormente, se puede escribir como

$$H = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{Z'}{r_i} - \frac{1}{2} \Delta_i \right) + \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \lambda \cdot \vec{L} \cdot \vec{S} \text{ con } \lambda = \pm \frac{\xi}{2S} \quad (2.2)$$

donde el primer término denota la suma de las energía cinética y energía potencial de los n electrones, el segundo es el potencial de Coulomb repulsivo entre los pares de electrones y el tercer término es la interacción espín-orbital.

Cuando el ion se coloca dentro de un entorno cristalino, la simetría esférica desaparece, debido a la simetría del anfitrión. Las interacciones no simétricas del campo cristalino dividen los niveles de energía eliminando, hasta cierto punto, la degeneración. La figura 2.4 ilustra el proceso de división de los niveles de energía de un ion metálico. Estas últimas divisiones son denominadas “niveles Stark” El blindaje de los electrones 4f hace que la influencia del campo cristalino pueda ser tratada como una perturbación. El Hamiltoniano para un ion metálico en un campo cristalino se convierte en

$$H = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{Z'}{r_i} - \frac{1}{2} \Delta_i \right) + \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \lambda \cdot \vec{L} \cdot \vec{S} + \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^{(k)}(i) \quad (2.3)$$

La sumatoria i involucra la suma de todos los electrones 4f, B_q^k son los parámetros del campo cristalino y $C_q^{(k)}$ son los componentes del campo

tensorial que se transforman como armónicos esféricos utilizados para la forma analítica de las funciones de onda 4f (Bünzli y Eliseeva, 2010).

Una forma simplificada para obtener las intensidades de las transiciones intraconfiguraciones es bajo el marco de la teoría de Judd-Ofelt.

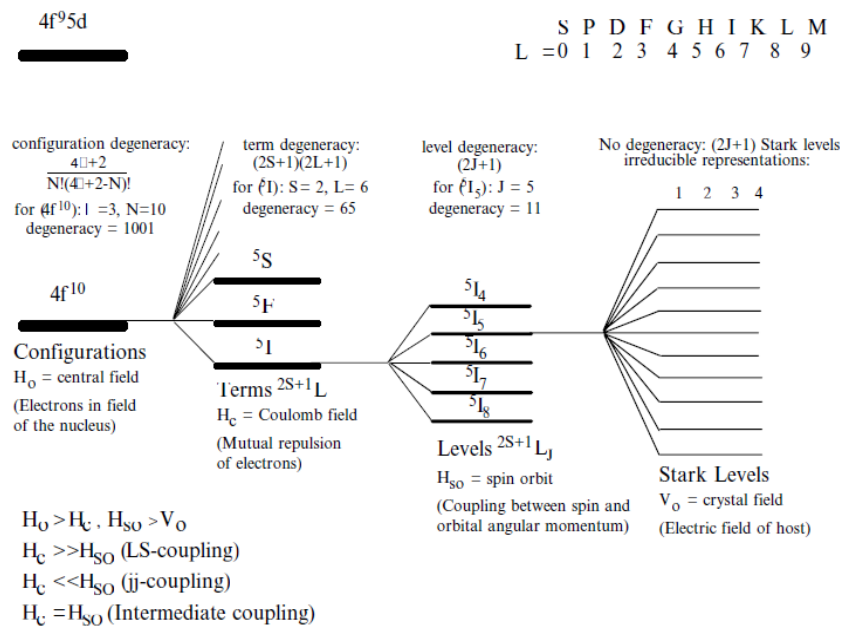


Figura 2.4. Desdoblamiento de los niveles de energía de un ion metálico de tierras rara. Fuente: Tomado de “Judd-Ofelt theory: Principles and practices”, por B. M. Walsh, 2006, *Springer*, p. 7. DOI: 10.1007/1-4020-4789-4 21. Copyright, 2006.

2.2.5. Teoría de Judd-Ofelt

La teoría de Judd-Ofelt hace las siguientes suposiciones:

- I. Los estados son completamente degenerados en J.
- II. La diferencia entre los estados iniciales $|\psi\rangle$ y finales $|\psi'\rangle$ con un estados intermedios o mestaestabes $|\psi^*\rangle$ son iguales.
- III. Todos los subniveles de Stark están igualmente poblados.

Estas suposiciones, junto con la aproximación de perturbación de primer orden del campo cristalino, hace que el problema de la obtención de las intensidades de las transiciones f-f se reduzca de manera significativa (Walsh, 2006).

La teoría de Judd-Ofelt brinda unas nuevas reglas de selección para las transiciones intraconfiguracionales (ver Tabla 2.1), debido a las mezclas de estados de paridad opuesta por medio de la perturbación del campo cristalino.

Tabla 2.1. Reglas de selección para las transiciones intraconfiguracionales f-f

Operador	Paridad	ΔS	ΔL	ΔJ^a
DE	Impar (opuesta)	0	≤ 6	≤ 6 (2, 4, 6 si J o J' =0)
DM	Par (la misma)	0	0	0, ± 1
QE	Par (la misma)	0	0, $\pm 1, \pm 2$	0, $\pm 1, \pm 2$

^aJ=0 a J'=0 siempre son transiciones prohibidas.

Además, la teoría de Judd-Ofelt proporciona una expresión teórica para la fuerza de dipolo eléctrico inducida entre los estados ψ_J y $\psi'_{J'}$.

$$f_{ED} = \chi \left(\frac{8\pi^2 m_e v}{3h} \right) \sum_{\lambda=2,4,6} \frac{\Omega_\lambda}{2J+1} \left| \langle \psi_J | U^\lambda | \psi'_{J'} \rangle \right|^2 \quad (2.4)$$

Donde χ es la corrección del campo local o cristalino, m_e es la masa del electrón, v es la frecuencia de la transición, h la constante de Planck, U^λ son las componentes tensoriales del operador dipolar y Ω_λ son los parámetros de Judd-Ofelt.

También, la teoría de J-O brinda una expresión experimental entre los estados ψ_J y $\psi'_{J'}$

$$f_{\text{exp}} = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N_o \lambda^2} \int \alpha(\lambda) d\lambda \quad (2.5)$$

donde “e” es carga del electrón, N_o es la concentración del ion dopante emisor, λ es la longitud de onda de la banda de transición y $\int \alpha(\lambda) d\lambda$ es el área bajo la curva de cada transición.

Por otro lado, se puede obtener la probabilidad de transición de un estado J a otro J' (Broer et al., 1945, p.5) mediante

$$A(\psi_J; \psi'_{J'}) = \left(\frac{64\pi^4 e^2 \nu^3}{3hc^3} \right) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \chi \sum_{\lambda=2,4,6} \frac{\Omega_\lambda}{2J+1} \left| \langle \psi_J | U^\lambda | \psi'_{J'} \rangle \right|^2 \quad (2.6)$$

Donde

$$\chi_{\text{abs.}} = \frac{(n^2 + 2)^2}{n}; \quad \chi_{\text{emis.}} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (2.7)$$

Los valores que pueden tomar el término elevado al cuadrado en la ecuación (2.5) ya están tabulados para el ion Er^{3+} (Carnall et al., 1977), facilitando así el cálculo de las probabilidades de transición y el tiempo de vida radiativo, según la relación

$$A(\psi_J; \psi'_{J'})_{\text{rad}} = A_{\text{rad}} = \sum_{J'} A(\psi_J; \psi'_{J'}) = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} \quad (2.8)$$

Donde la sumatoria se hace sobre todos los niveles excitados J' y τ_{rad} es el tiempo de vida radiativo del estado inicial J.

El tiempo de vida es característico de cada estado emisor, por ejemplo, si hay varios estados excitados en un ion, cada uno tendrá su tiempo de vida radiativo. Además, no es una constante para un ion y nivel electrónico dado,

depende del anfitrión (entorno químico, campo cristalino) (Bünzli y Eliseeva, 2010).

La eficiencia cuántica, también llamado rendimiento cuántico, está definida como

$$Q = \frac{\text{número de fotones emitidos}}{\text{número de fotones absorbidos}} \quad (2.9)$$

Este parámetro relaciona la velocidad con la que se desexcita el nivel superior A_{obs} y la tasa de decaimiento por medio de transiciones radiativas A_{rad} .

$$QY = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{obs}}} = \frac{\tau_{\text{obs}}}{\tau_{\text{rad}}} \text{ o } QY = \tau_{\text{obs}} A_{\text{rad}} \quad (2.10)$$

Los procesos de des-excitación de un nivel pueden tomar rutas radiativas como no radiativas, siendo la suma de ellos dos la velocidad con la que se relaja el nivel superior. Entonces A_{obs} queda como

$$A_{\text{obs}} = A_{\text{rad}} + \sum_n A_n^{\text{no rad}} \quad (2.11)$$

Donde la sumatoria implica todos los procesos de relajación no radiativo, tales como los decaimientos inducidos por fonones, por transferencia de electrones foto-inducidos, como los generados por los estados de ligando a metal (LMCT).

La eficiencia cuántica puede verse afectada con las concentraciones de los iones dopantes, ya que, al tener altas concentraciones del ion metálico dopado en la matriz, aumenta la probabilidad del proceso de relajación cruzada (Zhang, 2015). Por esta razón, es crucial elegir la proporción en las que se van a dopar los iones metálicos. Además de esto, el método de

síntesis tiene influencia en las absorciones que puede tener el ion metálico y en las propiedades estructurales (Dwivedi et al., 2019).

Un método que viene siendo muy utilizado en los últimos años es la síntesis por combustión en solución (SCS), debido a lo rápido y simple que puede resultar. Este método consiste en mezclar un oxidante (precursores en forma de nitrato) y un combustible orgánico (urea, ácido cítrico o glicina) (Benavides et al., 2018). En particular, para la obtención de NPs de $ZnAl_2O_4$ dopado con Er^{+3} e Yb^{+3} , también denotado como $ZnAl_{2-x}(Er:Yb)_xO_4$, se utilizan nitrato de Zinc, nitrato de Aluminio, óxido de Iterbio (III) y óxido de Erbio (III) como precursores, y a la urea como el combustible.

Dentro de la matriz de $ZnAl_2O_4$, los iones Er^{+3} e Yb^{+3} sustituyen a los iones trivalente Al^{+3} (Strek et al., 2000). La razón, básicamente, se debe al hecho de que los radios iónicos de Er^{+3} e Yb^{+3} están más próximos al radio iónico de Al^{+3} que de Zn^{+2} . Cabe señalar que los iones de tierras raras también pueden ocluirse en los poros del Aluminato de Zinc (Strek et al., 2000). Esto hace que los iones metálicos puedan estar en contacto directo con el entorno, lo cual hace muy limitada su aplicación en el ámbito biomédico, debido a sus altos niveles de toxicidad e incapacidad para superar barreras biológicas (Thiruppathi et al., 2017). Para lograr que las Nps sean útiles en este campo, se necesita modificar sus propiedades superficiales, lo que hoy se conoce como funcionalización.

2.2.6. Funcionalización

Este proceso permite obtener las propiedades en las que estamos interesados, combinando las mejores características de un material inorgánico con uno orgánico, dando así un nuevo material designado como híbrido. La modificación de la superficie en las nanopartículas tiene diferentes objetivos, tales como: Proporcionar grupos funcionales en la

superficie; aumentar la solubilidad de las nanopartículas en varios disolventes para incrementar su aplicación; mejorar el comportamiento mecánico y químico de la superficie (protección contra la oxidación) y reducir la toxicidad (De Dios y Díaz, 2010). La figura 2.5, muestra la química de la funcionalización de una nanopartícula.

La molécula que se une a la nanopartícula, también llamado agente de funcionalización, por lo general es un material orgánico. La unión se puede dar por enlaces químicos débiles, como la fuerza electrostática o Van der Waals; por enlaces fuertes, como el enlace covalente o iónico; o por la fusión de los dos enlaces ya mencionados (José y Prado, 2005). Además de formar enlaces, los materiales orgánicos proporcionan grupos funcionales en la superficie, siendo los más comunes los grupos oxidantes y nitrogenados (González et al., 2017).

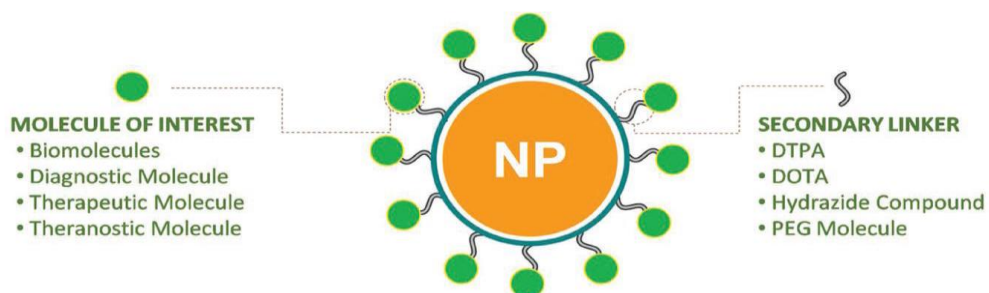


Figura 2.5.- Nanopartícula funcionalizada con una molécula de interés a través de enlaces secundarios. Fuente: Tomado de “Nanoparticle functionalization and its potentials for molecular images”, por R. Thirupathi., S. Mishra, P- Padmanabhan, M. Ganapathy y B. Gulyás, 2016, *Advance Science*, 4, p. 3. DOI: 10.1002/advs.201600279. Copyright, 2016.

Estos grupos funcionales harán que las Nps sean compatibles en un medio biológico, por lo cual, se debe de seleccionar los materiales orgánicos adecuados, de tal manera que generen grupos oxidantes o nitrogenados. Dentro de todos los materiales orgánicos utilizados como agentes de funcionalización se pueden destacar a dos: El quitosano y el glutaraldehido.

El polímero quitosano, cuya estructura se muestra en la figura 2.6, es un derivado de la quitina (Lárez, 2006) y al ser utilizado como agente de funcionalización genera grupos nitrogenados NH_2 , dando el carácter biocompatible a las Nps para la fabricación de biomarcadores (Wang, 2008)

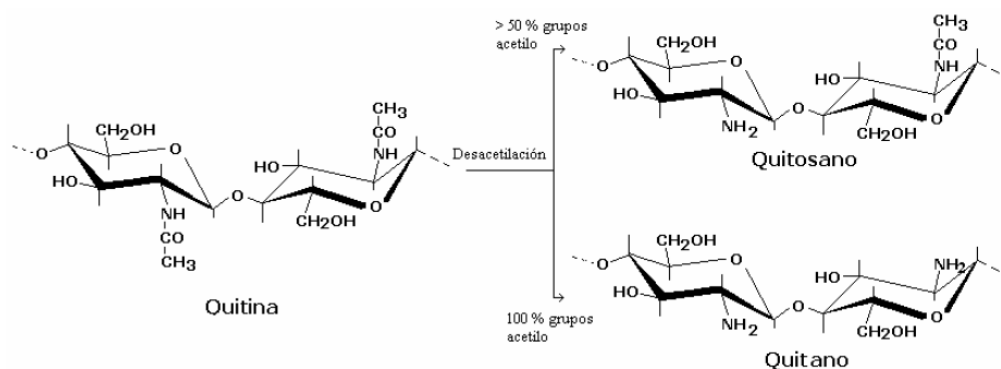


Figura 2.6. Estructura del quitosano. Fuente: Tomado "Quitina y Quitosano: materiales del pasado para el presente y futuro", por C. Lárez, 2007, *Avances en química*, 1(2), p. 2. <https://www.redalvc.org/pdf/933/93310204.pdf>

Por otro lado, la pequeña molécula polimérica glutaraldehído, cuya estructura se muestra en la figura 2.7, al ser utilizado en la activación de Nps fluorescentes magnéticos, genera grupos oxidantes (Lu, et al., 2004)

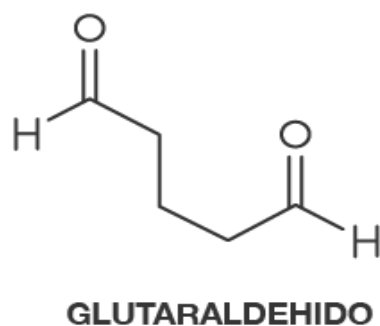


Figura 2.7. Estructura del glutaraldehído. Fuente: Tomada de "Glutaraldehído Composición", por Alkamédica, 2020. <https://www.alkamedica.com/glutaraldehido-composicion/>

Las Nps luego de la funcionalización, también llamada activación, sufrirá modificaciones en algunos de sus parámetros estructurales como parámetro de red, cristalinidad, entre otros (Kamińska et al., 2014). Por esta razón, es común realizar una caracterización estructuralmente antes y después de ser funcionalizado. La técnica por excelencia para caracterizar un cristal es la difracción de rayos X.

2.2.7. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es un fenómeno físico de dispersión donde los rayos dispersados interfieren de manera constructiva o destructiva, dando como resultado un patrón de máximos y mínimos. Además, permite el estudio de los sistemas nanoestructurados a través de

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.12)$$

La ecuación (2.12) es conocida como la Ley de Bragg y resume las condiciones para que se cumpla la difracción (Cullity y Stock, 2014). El ángulo θ es conocido como el ángulo de Bragg.

Al irradiar rayos X a un cristal, las direcciones de los haces difractados darán información del tamaño y forma del cristal, es decir, darán información sobre los parámetros de red (a, b y c) y a qué sistema cristalino pertenece (cúbico, tetragonal, ortorrómbico, romboédrico hexagonal, monoclinico y triclinico); mientras, que la intensidad de los rayos difractados nos dice a qué tipo de Red de Bravais pertenece (Cullity y Stock, 2014).

La difracción de rayos X de polvo (XRDP) en una muestra policristalina, permite identificar las fases cristalográficas que están presentes y determinar su porcentaje en peso. A la identificación de fases y a la

determinación del porcentaje en peso se le denomina, respectivamente, análisis cualitativo y cuantitativo.

2.2.8. Análisis cualitativo

Para el análisis cualitativo se utiliza el método de Hannawalt. Este método decide caracterizar cada sustancia mediante las distancias interplanares “d” y sus intensidades “I” de cada línea de difracción. Cabe recalcar que se toma el valor “d” y no el valor “ θ ”, que es lo que se obtiene de manera directa del patrón de XRDP, ya que la posición de cada línea de difracción depende la longitud de onda λ (Cullity y Stock, 2014). Se considera que la línea más intensa tiene un valor igual 100%, con lo cual, las otras líneas se normalizan respecto a este valor.

Los valores “d” e “I” obtenidos, se organizan en una tabla de manera descendiente y se comparan con las cartas cristalográficas de una base de datos. Aquel patrón de la base de datos que mejor coincida con los valores “d” e “I” del patrón experimental, se tomará como convencionalmente verdadero. El método de Hannawalt también sirve para muestras multifásicas. En este caso, no se considera mucho el valor “I”, sino, la posición en la que se ubica dentro de la tabla.

2.2.9. Análisis cuantitativo (QPA)

Para determinar el porcentaje en peso de cada fase cristalográfica, existen varios métodos, entre los cuales tenemos: Método estándar interno, Método de comparación directa, Método estándar externo. Estos son los métodos tradicionales, sin embargo, un método más práctico y muy utilizado es el Método de Rietveld.

El método o algoritmo de Rietveld optimiza el modelo de un patrón teórico para minimizar la suma ponderada de las diferencias de cuadrados entre los valores de intensidad observados $y_{O,i}$ y calculados $y_{C,i}$, es decir, para minimizar $\sum_i w_i (y_{C,i} - y_{O,i})^2$ (Toby, 2006). Donde w_i es el peso o ponderación. A este proceso de minimización se le denomina refinamiento estructural. El análisis de Rietveld, a pesar de ser utilizado principalmente para ajustar un modelo teórico a nuestros datos experimentales (patrón experimental), ha dado buenos resultados para cuantificar fases por las ventajas que ofrece (Bish y Howard, 1988). Su confiabilidad de los resultados depende de que tan bueno sea el modelo teórico, ya que, si el modelo es el correcto, predecirá cuales deberían de ser los valores de intensidad “verdaderos” (Toby, 2006).

El método Rietveld, proporciona índices de discrepancias que ayudan a evaluar qué tan bueno es el ajuste. Entre estos índices de discrepancia tenemos al factor de perfil ponderado R_{wp} , cuya expresión está dada por:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{C,i} - y_{O,i})^2}{\sum_i w_i (y_{O,i})^2}} \quad (2.13)$$

El ajuste será perfecto cuando el valor final de R_{wp} sea igual al factor esperado R_{exp} , cuya expresión es:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N}{\sum_i w_i (y_{O,i})^2}} \quad (2.14)$$

Donde N es el número de puntos o datos considerados.

Además, se define la calidad del ajuste como

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.15)$$

Una vez realizado el refinamiento, se procede a realizar el análisis cuantitativo de fases (QPA). Para realizar QPA, la fracción de peso W_i de cada fase se puede calcular a partir del factor de escala S_i según (Hill y Howard, 1987)

$$W_i = \frac{S_i(ZMV)_i/\tau_i}{\sum_j S_j(ZMV)_j/\tau_j} \quad (2.16)$$

Donde Z_i es el número de molécula por celda unitaria, M_i es la masa molecular, V_i es el volumen de la celda unitaria y τ_i es el factor de Bragg. El factor de S_i , dentro del algoritmos de Rietveld, cumple la función de ajustar la altura de todas las reflexiones del patrón calculado a las del observado (Young, 1993).

2.2.10. Tamaño del cristalito

La difracción de rayos X, además de identificar componentes y dar información de las dimensiones de estructuras cristalinas, nos ayuda a determinar el tamaño de las partículas o cristalitos que generan las reflexiones del patrón o difractograma (Aparicio y Carbajal, 2010). Estos cristalitos producen una ampliación o ensanchamiento a los picos de difracción, debido a sus imperfecciones tales como la estructura mosaico y su tamaño finito (Cullity y Stock, 2014). El ancho de una línea de difracción se mide a la mitad de la altura máxima, ver figura 2.8, y es comúnmente denominado FWHM (Full Width at Half Maximum) (Lee, 2016). La relación del tamaño de la partícula t y el ancho completo a la mitad del máximo FWHM está dado por

$$\text{FWHM} = \theta_2 - \theta_1 = \frac{0,9\lambda}{t \cos \theta} \quad (2.17)$$

La ecuación (2.17) se conoce como ecuación de Scherrer.

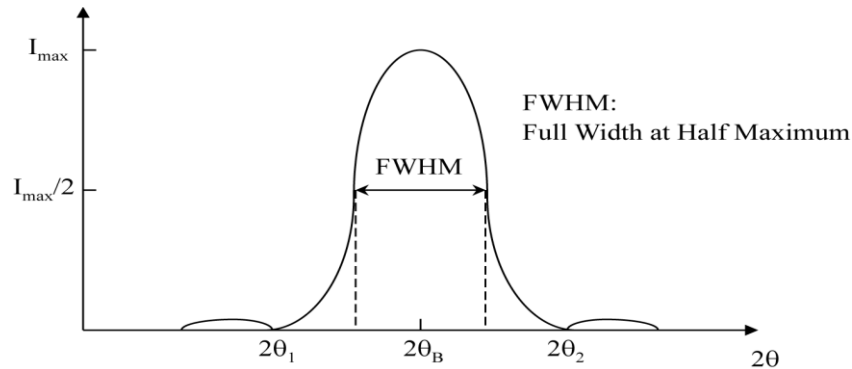


Figura 2.8. Ancho completo a la mitad del máximo. Fuente: Tomada de *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications* (p. 137), por M. Lee, 2016, Canadá: Apple Academic Press. Copyright, 2016.

2.2.11. Cristalinidad

La cristalinidad se puede definir como el grado de orden estructural de largo alcance que comprende una red cristalina dentro de un material sólido (Asefa y Dubovoy, 2017). Las Nps al ser funcionalizados con polímeros se convierten en una mezcla de fases cristalinas y amorfas, lo cual, hará que el valor de la cristalinidad (grado de cristalinidad) varíe. El grado de cristalinidad de un sólido (Rotaru et al., 2017) está dado por:

$$\text{CD}(\%) = \frac{S_c}{S_t} \times 100\% \quad (2.18)$$

Donde CD es el grado de cristalinidad, S_c es el área del dominio cristalino y S_t es el área del dominio total.

Es importante conocer grado de cristalinidad de los Nps antes y después de ser funcionalizados, ya que, este valor influye en las propiedades de rigidez y resistencia. Por ejemplo, mientras mayor sea el grado de cristalinidad, más rígida y resistente, pero también más frágil será una pieza moldeada (Netzsch, 2006).

2.3. Conceptual

Se puede establecer que el análisis estructural y la obtención de la eficiencia cuántica de polvos $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$ es un proceso de cualificación y cuantificación que puede ser llevado a cabo por medio de técnicas espectroscópicas, como la XRD y la espectroscopia óptica, las cuales utilizan como indicadores el ángulo de Bragg y las intensidades de banda de emisión.

2.4. Definición de términos básicos

1. Índices de Miller (hkl)

Los índices de Miller son número enteros que definirán la orientación de un plano o una cara de un cristal.

2. Distancia interplanar

Distancia que hay entre dos planos adyacentes que tienen la misma orientación en el espacio.

3. Ángulo de Bragg

Posición angular (θ) en el difractograma donde se encuentra un pico de intensidad máxima.

4. FWHM

Las siglas FWHM en inglés significan Full Width at Half Maximum, lo que en español sería ancho completo medido a la mitad del máximo. Es el ancho que hay a la mitad de una línea de difracción.

5. Línea de difracción

Una línea de difracción es un máximo de intensidad de haces difractados, originado por la suma de las amplitudes de las ondas dispersadas por un conjunto de planos de la forma $\{hkl\}$ en una posición 2θ en el difractograma.

6. Espectros de absorción

Representación gráfica de la cantidad de radiación absorbida por la muestra a diferentes valores de longitud de onda λ .

7. Espectros de emisión

Representación gráfica de la cantidad de radiación emitida por la muestra a diferentes valores de longitud de onda λ .

8. Transiciones intraconfiguracionales

Transiciones electrónicas dentro de un mismo subnivel cuántico.

9. Luminiscencia

Emisión de radiación óptica causado por un proceso no término.

10. Materiales luminiscentes

Materiales capaces de absorber energía electromagnética y volver a emitirla en forma de radiación por medio de transiciones electrónicas.

11. Campo cristalino

Campo electrostático formado por los átomos o moléculas del huésped o anfitrión.

III. HIPÓTESIS DE VARIABLES

3.1. Hipótesis

3.1.1. Hipótesis general

El presente trabajo tuvo como hipótesis general realizar un análisis estructural y obtener la eficiencia cuántica de los sistemas nanoestructurados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$ por técnicas espectroscópicas.

3.1.2. Hipótesis específicas

- a) La difracción de rayos X permitió la cualificación y cuantificación de polvos funcionalizados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$.
- b) La espectroscopia óptica permitió obtener el tiempo de vida y eficiencia cuántica de polvos funcionalizados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$.

3.2. Definición conceptual de las variables

Las variables identificadas en la hipótesis general se pueden clasificar de la siguiente manera:

Variable dependiente

Análisis estructural y eficiencia cuántica: Proceso de obtención de parámetros estructurales y ópticos.

Variable independiente

Polvos funcionalizados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$: Materiales ópticamente activos de tamaño del orden nanométrico que han sufrido cambios en su superficie con materiales orgánicos para lograr la biocompatibilidad.

3.3. Operacionalización de las variables

Variable	Dimensiones	Indicadores	Índice	Método	Técnica
<p>Independiente</p> <p>Polvos funcionalizados de $ZnAl_2O_4:Er^{+3}/Yb^{+3}$</p>	<p>Materiales dopados con iones de tierras raras</p>	<p>Muestras codopadas</p>	<p>% molar en peso</p>	<p>Método de wet-chemistry</p>	<p>Síntesis por combustión</p>
<p>Dependiente</p> <p>Análisis estructural y eficiencia cuántica</p>	<p>Materiales cristalinos</p> <p>Teoría de Judd-Ofelt</p>	<p>Difractogramas</p> <p>Espectros de luminiscencia</p>	<p>Angulo de Bragg</p> <p>Intensidad de la banda de emisión</p>	<p>Experimental</p>	<p>Difracción de rayos X</p> <p>Espectroscopía óptica</p>

IV. DISEÑO METODOLÓGICO

4.1. Tipo y diseño de la investigación

De acuerdo al propósito de la investigación, el presente trabajo está enmarcado en el tipo de investigación básica.

4.2. Método de investigación

Debido a la naturaleza de la investigación se usó el método experimental, ya que, consistió en analizar 3 muestras de polvos $ZnAl_{2-x}(Er:Yb)_xO_4$, para $x=0,06$ con una relación molar (Er:Yb) de 1 a 5, antes y después de ser funcionalizados con Quitosana y Glutaraldehído. (ver Tabla 4.1) a través de espectros y difractogramas obtenidos en la experiencia.

Tabla 4.1. Resumen de muestras

Polvo sintetizado	Nombre de la muestra
$x=0.06$	
$ZnAl_{1.94}(Er:Yb)_{0.06}O_4$	Muestra 1
$ZnAl_{1.94}(Er:Yb)_{0.06}O_4$ / Quitosana	Muestra 2
$ZnAl_{1.94}(Er:Yb)_{0.06}O_4$ / Glutaraldehído	Muestra 3

Considerando el Método de Hanawalt, el Método de Rietveld, la ecuación de Scherrer y la ecuación de CD, se procedió a caracterizar estructuralmente todas las muestras correspondientes a los Nps como se detalla a continuación

4.2.1. Esquema del Método de Hanawalt: Análisis Cualitativo

Para identificar las fases presentes en cada una de las muestras mostradas en la Tabla 4.1, se realizaron los siguientes pasos

1. El patrón o difractograma obtenido para $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ se abrió en el software X'Pert Highscore Plus.
2. Se obtuvieron los valores de la distancia interplanar “d” e intensidad de cada línea de difracción visualizada. Estos valores fueron ordenados de mayor a menor en una tabla.
3. Se realizó una búsqueda de “posibles” fases o “candidatos” con ayuda del software, teniendo en cuenta que los elementos químicos presentes en la muestra son: Zn, Al, Yb, Er y O.
4. Las cartas cristalográficas de cada “candidato” recomendado por el software se compararon con la tabla obtenida en el paso 2. Se eligió al candidato de mayor similitud en valores.
5. Dentro de la tabla obtenida en el paso 2, se seleccionaron las líneas correspondientes a la fase encontrada en el paso anterior. Aquellas líneas de difracción que aún no habían sido emparejadas se tomaron como una posible segunda fase en la muestra. Las líneas sobrantes se compararon con otras cartas cristalográficas y se eligió, una vez más, al que tenga mayor similitud en valores. El proceso de identificación de fases terminó cuando todas las líneas de difracción de la tabla obtenida en el paso 2 fueron emparejadas.
6. Se repitió el mismo procedimiento para las muestras funcionalizadas.

4.2.2. Esquema del Método de Rietveld: Análisis Cuantitativo

Para cuantificar cada fase encontrada, se procedió de la siguiente manera

1. Se realizó el refinamiento de Rietveld de una muestra siguiendo los pasos sugeridos por Karati (2016). Se utilizó la misma dinámica para

las demás fases presentes en la muestra.

2. Para los valores iniciales de los parámetros estructurales a refinar, se tomó como referencia los archivos CIF de la Crystallography Open Database (COD).
3. Del software FullProf Suit, el cual se utilizó para el refinamiento, se sustrajeron los valores de factor de escala "S" y los parámetros de red (a, b y c) de cada fase.
4. Se calculó el número de moléculas por celda unitaria "Z", el peso molecular "M" y el volumen de la celda unitaria "V" de cada fase.
5. Los valores obtenidos en los pasos 3 y 4 fueron introducidos en la ecuación (2.16).
6. Se repitió el mismo procedimiento para las demás muestras restantes.

4.2.3. Determinación del tamaño del cristalito

Para calcular el tamaño del cristalino, se siguieron los pasos

1. Se identificó la línea más intensa de cada fase presente en el difractograma.
2. Al terminar el refinamiento, el software FullProf brindó un archivo output donde se encontraron los FMHW de todas las líneas de difracción presentes con su respectiva posición angular.
3. Se sustrajeron los valores de " θ " y "FMHW" para la línea identificada en el paso 1 y se reemplazaron en la ecuación (2.17).
4. Se procedió de la misma manera para las muestras funcionalizadas.

4.2.4. Cálculo del grado de cristalinidad

Para el cálculo del grado de cristalinidad de cada muestra se realizaron los siguientes pasos

1. Se abrió el patrón o difractograma de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ en el

software Origin 2018 para “trazarlos”.

2. Se tomó una línea horizontal como referencia al background. La ubicación de esta línea se determinó en el punto de mínima intensidad.
3. Se calculó, mediante la función “peak analyzer” del software, el área de cada línea de difracción para después sumarlas. El resultado de la suma corresponde al área del dominio cristalino S_c .
4. Se calculó toda el área bajo la curva del difractograma utilizando, una vez más, la función “peak analyzer”. El resultado corresponde al área del dominio total.
5. Los resultados obtenidos en los pasos 3 y 4 fueron introducidos en la ecuación (2.18).
6. Para las demás muestras funcionalizadas se realizaron los mismos pasos teniendo en cuenta que la ubicación background fue la misma que la obtenida en el paso 2 y no en su punto de mínima intensidad.

Por otro lado, mediante las ecuaciones (2.5), (2.7), (2.8) y (2.10) brindadas por la Teoría de Judd-Ofelt y los espectros obtenidos de manera experimental, se pudo determinar

4.2.5. Parámetros de Judd-Ofelt

1. Se identificó cada banda de transición del espectro de emisión experimental de $ZnAl_2O_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$.
2. Una vez realizada la identificación, se obtuvo la intensidad integrada de cada banda en el software Origin 2018 mediante la función “peak analyzer”.
3. Se obtuvo la longitud de onda media y el momento angular total correspondiente a cada banda de transición.
4. Se sustrajeron los valores tabulados $|\langle \psi | U^\lambda | \psi' \rangle|^2$ para cada transición J-J' del apéndice VII (Carnall et al., 1977).

5. Los valores obtenidos en los pasos 1 y 3 se insertaron en la ecuación (2.4) para obtener la fuerza teórica de dipolo eléctrico inducido. Cabe señalar que se tomó el factor de corrección del Lorentz $\chi = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$, debido a que se usaron espectros de emisión para el cálculo.
6. Se calculó la población del nivel de emisión (densidad de dopante), teniendo en cuenta que la concentración molar del Er^{3+} fue del 0,01%.
7. Los valores obtenidos en los pasos 2 y 6 fueron introducidos en la ecuación (2.5) para obtener la fuerza experimental. Este valor se igualó a la expresión obtenida en el paso 5.
8. Se despejaron los parámetros Ω_4 y Ω_6 en el sistema de ecuaciones formado en el paso 7.
9. Se procedió de la misma manera para las muestras funcionalizadas.

4.2.6. Tasa de relajación espontánea

1. Los parámetros de Judd-Ofelt obtenidos anteriormente, se introdujeron en la ecuación (2.6) para determinar la probabilidad de transición del estado J' al J para cada banda de emisión.
2. Se procedió de la misma manera para las muestras funcionalizadas.

4.2.7. Tiempo de vida útil y eficiencia cuántica

1. Se abrió el patrón de caída de la señal (intensidad) luminiscente de los polvos en el programa Origin 2018 para realizar un ajuste exponencial de primer orden, siendo el eje y las compensaciones de intensidad y el eje x el tiempo. El coeficiente exponencial fue el tiempo de vida útil (τ_{obs}).
2. Se reemplazó el valor obtenido en el paso 1 y en 4.2.6. en la ecuación (2.10) para obtener la eficiencia cuántica (QY) de cada transición.

4.3. Población y muestra

Dada la naturaleza de la investigación no corresponde determinar población y muestra porque no se realizó un tratamiento estadístico de datos.

4.4. Lugar de estudio

El trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Óptica no lineal de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM) en Lima, Perú.

4.5. Técnicas e instrumentos para la recolección de información

Al presente trabajo de investigación no le correspondió recolectar datos experimentales dado que el laboratorio de Óptica no lineal de la UNMSM brindó los espectros, difractogramas y patrones de decaimiento de la señal luminiscente

4.6. Análisis y procesamiento de datos

Los difractogramas fueron analizados en los softwares X'Pert Highscore Plus para la identificación de fases, en FullProf Suite para el análisis de Rietveld y en Origin 2018 para determinar la cristalinidad y tamaño del cristalito. Los espectros fueron trazados en Origin 2018 para determinar la intensidad integrada, la longitud de onda media de cada banda de transición. Por último, los patrones de decaimiento de la señal luminiscente fueron trazados en Origin 2018 para realizar el ajuste exponencial.

V. RESULTADOS

5.1. Resultados descriptivos

5.1.1. Caracterización estructural

La figura 5.1, 5.2 y 5.3 presenta, respectivamente, la data obtenida de XRPD para las muestras 1, 2 y 3 con sus accesorios de Rietveld. Para todas muestras, se identificaron 9 líneas de difracción pertenecientes a la fase espinela $ZnAl_2O_4$ (ficha JCPDF 00-05-0669); 2 líneas atribuidas a la fase cúbica Yb_2O_3 (ficha JCPDF 01-084-1879); y 3 líneas pertenecientes a la fase a cúbica $Al_5Yb_3O_{12}$ (ficha JCP 01-073-1369). Solo para la muestra 2 se identificó 1 línea de difracción extra localizada en $2\theta=17^\circ$, referente a la quitosana (ficha JCDP 00-040-1518). Además, para las muestras 2 y 3, se puede visualizar un aumento en el background entre los ángulos 15° y 42° .

Para las muestras 1 y 3, se determinó la espinela $ZnAl_2O_4$ como la fase principal, al Yb_2O_3 como fase secundaria y al $Al_5Yb_3O_{12}$ como fase terciaria. Para la muestra 2 se obtuvo a la espinela $ZnAl_2O_4$ como fase principal y a la quitosana como secundaria, entre otras dos fases más. Dentro de la celda unitaria de la fase principal, hubo un aumento en sus parámetros de red, siendo su valor 8.066 \AA al iniciar el refinamiento; además, las posiciones atómicas de los iones O^{2-} cambiaron de 0.375 a 0.38930 para la muestra 1; de 0.375 a 0.39001 para la muestra 2 y de 0.375 a 0.38785 para la muestra 3, mientras que las posiciones atómicas de Zn^{+2} , Al^{+3} , Er^{+3} e Yb^{+3} se mantuvieron sin alterar. La Tabla 5.1 resume los resultados.

Muestra	χ^2	Grupo de simetría espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Fracción en peso (%)	Número de archivo
Polvos de $\text{ZnAl}_{1.94}(\text{Yb:Er})_{0.06}\text{O}_4$							
1	1.20	ZnAl_2O_4 Fd-3mCúbica	8.082484	8.082484	8.082484	98.03	00-005-0669
		Yb_2O_3 I213Cúbica	10.425762	10.425762	10.425762	1.20	01-084-1879
		$\text{Al}_5\text{Yb}_3\text{O}_{12}$ Ia-3dCúbica	11.938636	11.938636	11.938636	0.77	01-073-1369
2	1.24	ZnAl_2O_4 Fd-3mCúbica	8.084941	8.084941	8.084941	93.47	00-005-0669
		Yb_2O_3 I213Cúbica	10.433577	10.433577	10.433577	0.98	01-084-1879
		$\text{Al}_5\text{Yb}_3\text{O}_{12}$ Ia-3dCúbica	11.938990	11.938990	11.938990	0.34	01-073-1369
		$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_n \cdot x\text{HNO}_3$	48.346592	21.628946	10.664686	5.21	00-040-1518
3	1.17	ZnAl_2O_4 Fd-3mCúbica	8.087464	8.087464	8.087464	97.90	00-005-0669
		Yb_2O_3 I213Cúbica	10.431061	10.431061	10.431061	1.23	01-084-1879
		$\text{Al}_5\text{Yb}_3\text{O}_{12}$ Ia-3dCúbica	11.932497	11.932497	11.932497	0.86	01-073-1369

Tabla 5.1. Resultados del refinamiento de Rietveld para polvos de aluminato de zinc dopados con Er+3/ Yb+3, antes y después de ser funcionalizados con quitosano y glutaraldehído.

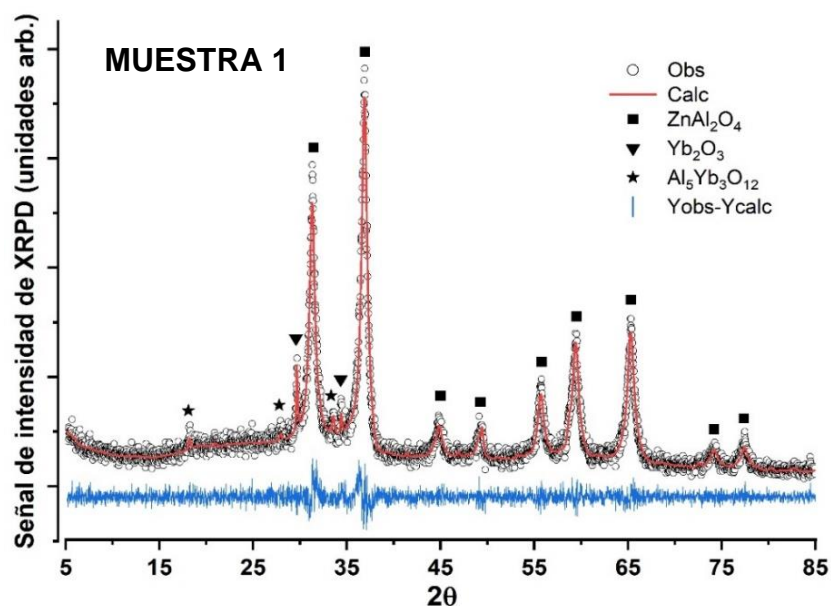


Figura 5.1. Patrón de XRPD $\text{ZnAl}_{1.94}(\text{Er:Yb})_{0.06}\text{O}_4$ (muestra 1) y los accesorios Rietveld. Las fases cristalinas predominantes también se muestran con los picos de difracción etiquetados. Fuente: Elaboración propia

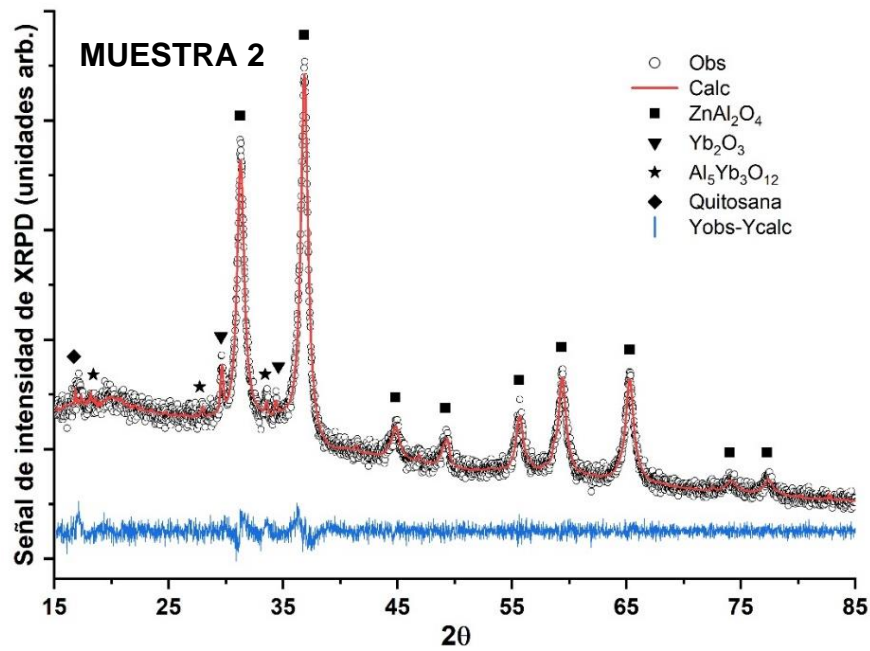


Figura 5.2. Patrón de XRPD $\text{ZnAl}_{1.94}(\text{Er:Yb})_{0.06}\text{O}_4$ funcionalizado con Quitosana (muestra 2) y los accesorios Rietveld. Las fases cristalinas predominantes también se muestran con los picos de difracción etiquetados. Fuente: Elaboración Propia.

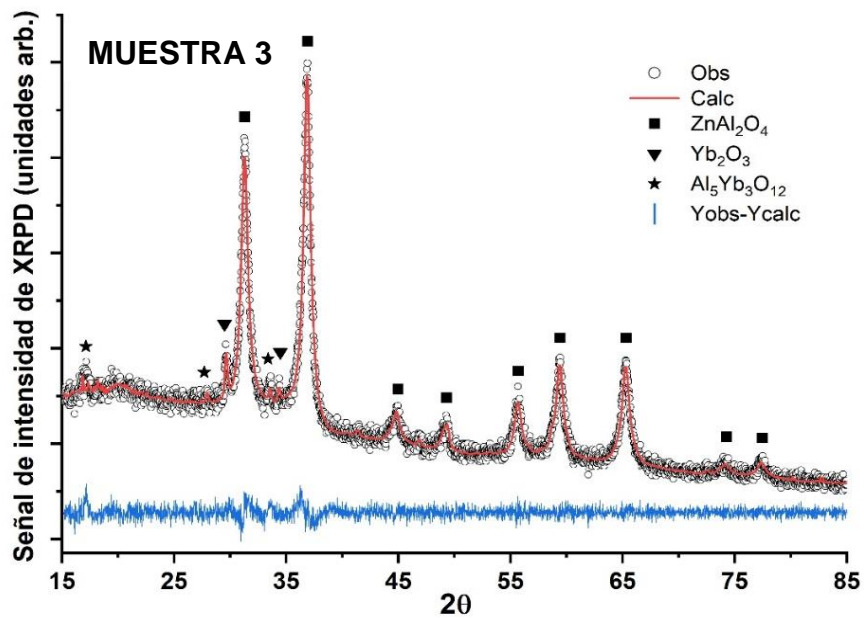


Figura 5.3. Patrón de XRPD $\text{ZnAl}_{1.94}(\text{Er:Yb})_{0.06}\text{O}_4$ funcionalizado con Glutaraldeído (muestra 3) y los accesorios Rietveld. Las fases cristalinas predominantes también se muestran con los picos de difracción etiquetados. Fuente: Elaboración Propia

Se identificó las líneas de difracción más intensas de cada fase, siendo la familia de planos {311} para la fase espinela, {222} para la fase Yb_2O_3 y {420} para $\text{Al}_5\text{Yb}_3\text{O}_{12}$. Los grados de cristalinidad obtenidos fueron en orden decreciente desde la muestra 1 hasta 3. La Tabla 5.2 resume los resultados.

Muestra	Cristalinidad (%)	Fase cristalina	Familia de planos	Tamaño del cristalito (Å)
Polvos de $\text{ZnAl}_{1.94}(\text{Yb:Er})_{0.06}\text{O}_4$				
1	51.76	ZnAl_2O_4	{311}	118.012
		Yb_2O_3	{222}	716.60
		$\text{Al}_5\text{Yb}_3\text{O}_{12}$	{420}	333.09
2	46.59	ZnAl_2O_4	{311}	114.94
		Yb_2O_3	{222}	300.28
		$\text{Al}_5\text{Yb}_3\text{O}_{12}$	{420}	322.42
3	43.99	ZnAl_2O_4	{311}	111.13
		Yb_2O_3	{222}	288.34
		$\text{Al}_5\text{Yb}_3\text{O}_{12}$	{420}	191.53

Tabla 5.2. Resultados del tamaño del grano para una familia de planos de cada fase cristalina encontrada y su grado de cristalinidad de las muestras antes y después de ser funcionalizada

5.1.2. Caracterización óptica

Por otro lado, con el fin de estudiar las propiedades ópticas del $\text{ZnAl}_{1.94}(\text{Er:Yb})_{0.06}\text{O}_4$ antes y después de ser funcionalizadas con Quitosano y Glutaraldehído, se obtuvieron los espectros de emisión y la dinámica temporal de sus estados emisores.

Las mediciones de luminiscencia se realizaron en el rango de 450 nm hasta 750 nm, utilizando un láser de diodo que emite a 978 nm como fuente de excitación. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

La figura 5.4 muestra el espectro de luminiscencia de ZnAl_2O_4 co-dopado con $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Se observaron las transiciones ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (≈ 525 nm), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (≈ 550 nm) y ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (≈ 650 nm), siendo esta última la más intensa

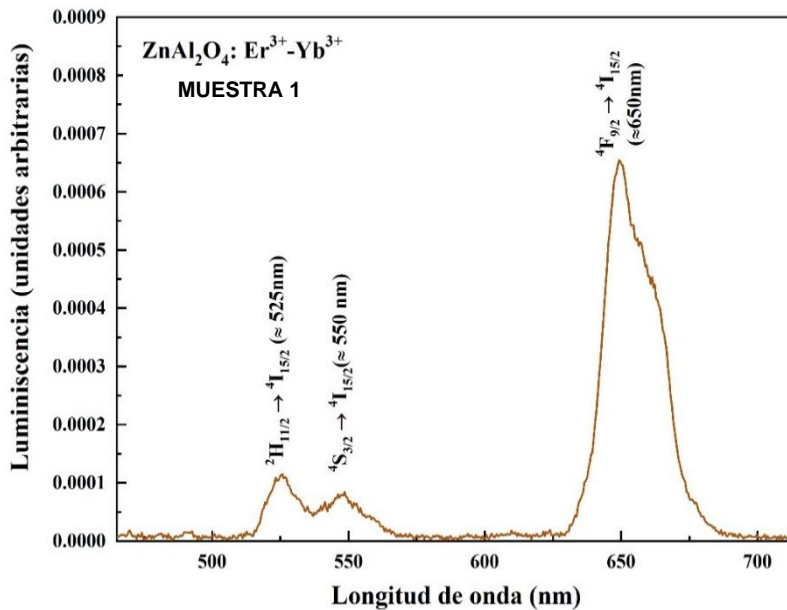


Figura 5.4. Espectro de emisión del $\text{ZnAl}_{1.94}(\text{Er}:\text{Yb})_{0.06}\text{O}_4$. Los datos fueron recolectados a temperatura ambiente y bajo una excitación de 978 nm. Fuente: Elaboración propia.

El análisis de Judd-Ofelt, junto con las intensidades integradas de las transiciones, brindaron la fuerza experimental del oscilador. Por medio de las ecuaciones (2.4) y (2.5), se obtuvieron los parámetros experimentales Ω_j ($J=2, 4, 6$). Cabe señalar que se prescindió del cálculo de Ω_2 debido a que los estados excitados ${}^2\text{H}_{11/2}$ y ${}^4\text{S}_{3/2}$ están en equilibrio térmico, por lo que este par fue tratado como si fuera un solo multiplete (Yao et al., 2015). La Tabla 5.3 resume los parámetros de Judd-Ofelt para todas las muestras. Además, se muestra la relación espectroscópica χ .

Tabla 5.3. Parámetros de Judd-Ofelt

Muestra	Ω_4 (10^{-20}cm^2)	Ω_6 (10^{-20}cm^2)	$\chi = \frac{\Omega_4}{\Omega_6}$
1	1.94	0.55	3.50
2	0.57	0.59	0.97
3	2.44	0.44	5.58

Los patrones de decaimiento de intensidad luminiscente del ion Er^{3+} fueron obtenidos para los estados emisores $^4\text{S}_{3/2}$ y $^4\text{F}_{9/2}$ hacia el estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ (ver figura 5.5). Las mediciones fueron realizadas usando un láser sintonizado alrededor de 980 nm. Mediante el programa OriginPro 2018, se realizó un ajuste de decaimiento exponencial, obteniendo la tasa de relajación total de los estados emisores. Se observó una disminución de los tiempos de relajación para la muestra 2 mientras que un aumento para la muestra 3.

Por medio de las ecuaciones (2.6), (2.10) y de los valores dados de la Tabla 5.3, se obtuvieron las probabilidades y eficiencia cuántica (QY) de las transiciones $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ y $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. La Tabla 5.4 resume los parámetros ópticos para todas las muestras. Se notó, al igual que los tiempos de relajación, un incremento en la eficiencia cuántica para la muestra 3, mientras que para la muestra 2 el valor QY disminuyó.

Tabla 5.4. Probabilidades de transición A_{rad} , tiempo de relajación total τ y la eficiencia cuántica η para el $\text{ZnAl}_{1.96}(\text{Yb}:\text{Er})_{0.06}\text{O}_4$ (muestra 1) antes y después de ser funcionalizada con Quitosano (muestra 2) y Glutaraldehído (muestra 3)

Muestra	Muestra 1			Muestra 2			Muestra 3		
	A_{rad} (10^2s^{-1})	τ (μs)	η (%)	A_{rad} (10^2s^{-1})	τ (μs)	η (%)	A_{rad} (10^2s^{-1})	τ (μs)	η (%)
$^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	7.65	0.47	0.04	8.45	0.22	0.02	6.09	0.63	0.04
$^2\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	19.84	2.05	0.40	8.77	1.17	0.10	23.00	2.30	0.53

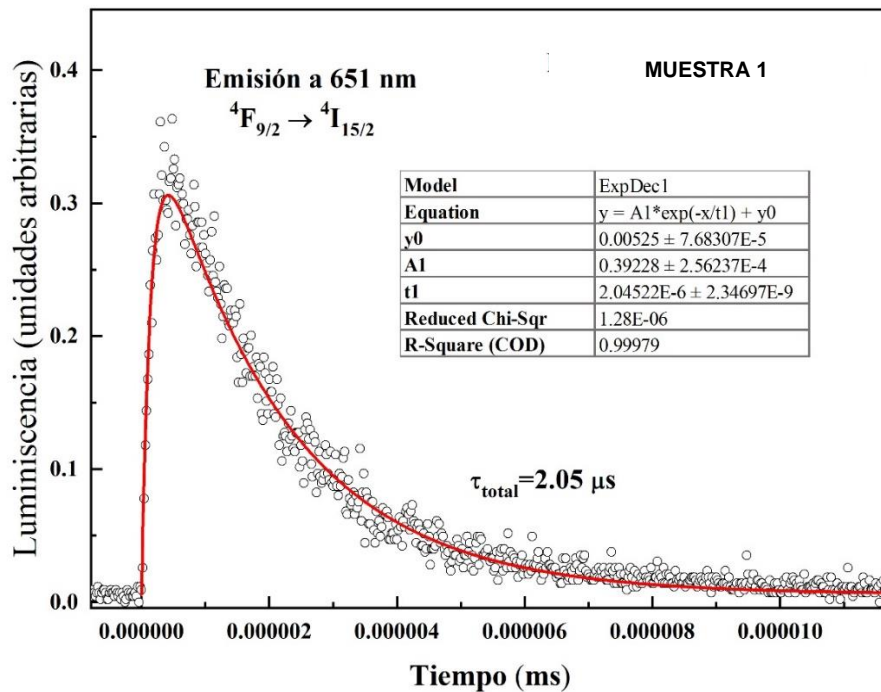
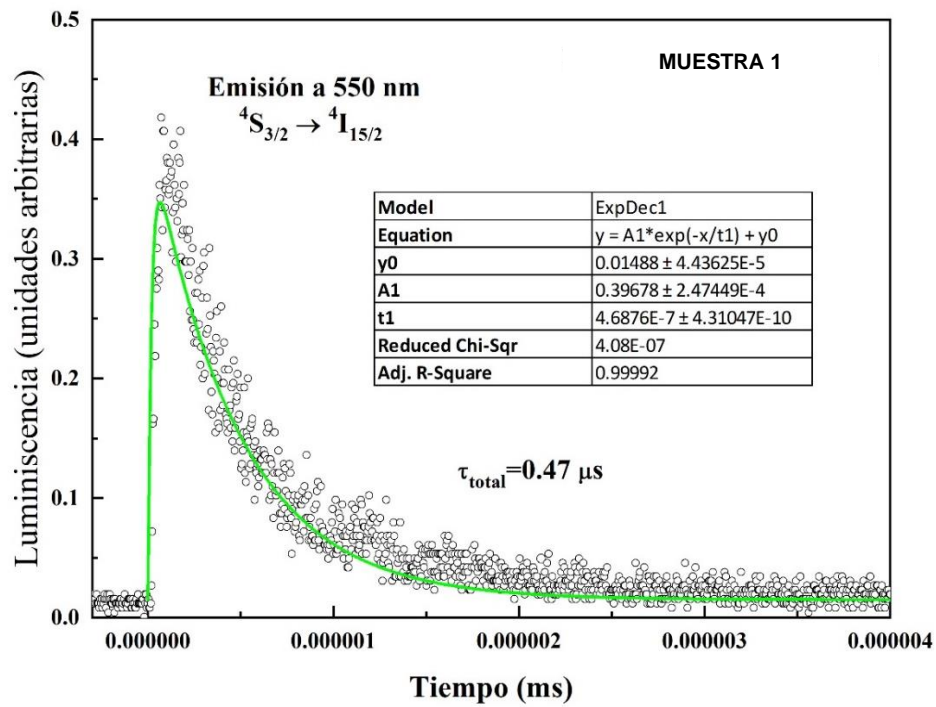


Figura 5.5. Patrones de decaimiento de la intensidad luminiscente de los estados emisores del Er³⁺: 4S_{3/2}, 4F_{9/2}. Fuente: Elaboración propia.

5.2. Resultados inferenciales

Esta investigación que no requirió la aplicación de estadística inferencial, por lo cual, no se obtuvieron resultados inferenciales

5.3. Resultados estadísticos, de acuerdo a la naturaleza del problema y la hipótesis

Debido a la naturaleza del trabajo de investigación, no se realizó ningún análisis estadístico o similar.

VI. DISCUSIONES DE RESULTADOS

6.1. Contrastación de la hipótesis

En esta tesis se formuló la Hipótesis General que establecía que las técnicas espectroscópicas permitirían caracterizar estructural y ópticamente los polvos $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ antes y después de ser funcionalizados con Quitosano y Glutaraldehído, lo cual permitió formular las siguiente dos Hipótesis Específicas:

- La técnica de difracción de rayos X permite identificar y cuantificar las fases cristalográficas en los polvos funcionalizados $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.
- La espectroscopia óptica permite obtener el tiempo de vida útil y la eficiencia cuántica de los polvos funcionalizados $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

A continuación, serán discutidos todos nuestros resultados experimentales.

Difractogramas

Las diferencias entre los patrones calculados y observados para las muestras 1, 2 y 3 mostradas en la figura 5.1, 5.2 y 5.3, respectivamente, indica una correcta identificación de fases, cubriendo así todas las líneas de difracción presentes. La presencia de la fase espinela se debe al hecho que se le tomó como matriz para la síntesis y, por ende, es la fase principal. La presencia del Yb_2O_3 se debe a que se le tomó como precursor, siendo la fase secundaria. La fase $\text{Al}_5\text{Yb}_3\text{O}_{12}$ indica que, dentro de la solución, las fases ZnAl_2O_4 e Yb_2O_3 interaccionaron químicamente, dando origen a una fase terciaria. La ausencia del precursor Er_2O_3 indica la baja concentración molar (porcentaje en peso $< 0.1\%$) en la síntesis y debido a esto, es poco probable que interaccione químicamente con la fase espinela.

El aumento del background entre los ángulos 15° y 42° para las muestras 2 y 3 (ver figuras 5.2 y 5.3) se debe a la presencia de la Quitosana y Glutaraldehído. La muestra 1 después de la funcionalización, ya sea con Quitosana o Glutaraldehído, se convierte en una mezcla cristalina/amorfa, obteniendo el rasgo característico de un patrón sólido amorfo, el cual es aumentar la intensidad en una región más que otra. Los valores de la calidad de refinamiento χ^2 cercanos a 1 en la Tabla 5.1, indican que el ajuste se realizó de manera correcta. El aumento en los parámetros de red y el desplazamiento de los iones O^{2-} dentro la celda unitaria de la fase principal, se debe a que los radios iónicos de Er^{+3} e Yb^{+3} son ligeramente mayor al radio iónico Al^{+3} , con lo cual, los iones Er^{+3} e Yb^{+3} tendrán una mayor fuerza de repulsión con los iones Zn^{+2} , aumentando así el volumen de la celda unitaria y, por ende, el parámetro de red. La disminución del tamaño de partícula para las muestras 2 y 3, puede ser atribuido al aumento de la altura y ancho de las líneas de difracción. La disminución de la cristalinidad se debe al hecho que la muestra 1 fue funcionalizada con los polímeros Quitosana y Glutaraldehído, ambas sustancias amorfas. Se puede observar que la diferencia del grado de cristalinidad entre la muestra 1 y la muestra 2 es de 5.17%, siendo este valor el porcentaje en peso de la Quitosana. Este valor no se aleja al obtenido en la Tabla 5.1, el cual es 5.21%.

Espectros de emisión

La figura 5.4 muestra el típico espectro de luminiscencia del Er^{3+} para la muestra 1, donde se identifica las transiciones en el rango visible verde $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (≈ 525 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (≈ 550 nm); y en el rango visible rojo $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (≈ 650 nm). La emisión roja $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ es mayor que las dos emisiones verdes, lo cual demuestra un proceso de transferencia de energía (ETU) eficiente entre el ion Yb^{3+} ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) al ion Er^{3+} (Acosta,

2019). En los espectros obtenidos para las muestras 2 y 3 también se identificaron las mismas transiciones, conservando así las propiedades luminiscentes del $\text{ZnAl}_{1.94}(\text{Er:Yb})_{0.06}\text{O}_4$.

El análisis de Judd-Ofelt brindó los valores de $\Omega_4=1.94 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6=0.55 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para la muestra 1; $\Omega_4=0.55 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6=0.59 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para la muestra 2 y $\Omega_4=2.44 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_6=0.44 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para la muestra 3. Además, brindó el factor de calidad espectroscópico χ , siendo 3.50 para la muestra 1, 0.97 para la muestra 2 y 5.58 para la muestra 3. Todos los valores de χ fueron superiores que el valor obtenido para el material láser más estándar Nd^{3+} : YAG ($\chi=0.3$) (Sardar et al., 2003), lo que sugiere que el $\text{ZnAl}_{1.94}(\text{Er:Yb})_{0.06}\text{O}_4$, antes y después de la funcionalización, sea un fuerte candidato para la emisión estimulada (host láser).

Patrones de decaimiento de la intensidad luminiscente

La figura 5.5 muestra la dinámica temporal de los estados emisores $^4\text{S}_{3/2}$ y $^4\text{F}_{9/2}$ obtenidos con un láser pulsado a 980 nm. En ambas figuras, se observa un tiempo de subida, el cual es el tiempo que se demoran los fotones en subir hacia los estados intermedios (estados emisores); mientras que el decaimiento muestra la despoblación de los estados emisores hacia los diferentes estados inferiores. Las curvas de decaimiento se ajustaron a un decaimiento exponencial para obtener el tiempo de vida de relajación. Todos los valores τ , para todas las muestras, se resumen en el Tabla 5.4. Los grandes valores de τ para el estado $^4\text{F}_{9/2}$ permite la absorción de otro fotón, aumentando la probabilidad de la emisión de fotones convertidos.

Los valores obtenidos de probabilidad de transición y eficiencia cuántica se compararon en la literatura (Ya et al., 2015, Boyer y Van Veggel, 2010),

obteniendo valores similares, lo cual nos garantiza un correcto el análisis de Judd-Ofelt y ajuste al patrón de decaimiento de intensidad luminiscente. El incremento y disminución de QY para las muestras 2 y 3, respectivamente, se debe la variación de sus tiempos de vida (tiempos de relajación).

6.2. Contrastación de la hipótesis con estudios similares

Para la contrastación de la caracterización estructural, consideramos los trabajos de investigación de Costa (Costa et al., 2012) y Kamińska (Kamińska et al., 2014). En ambos trabajos se obtuvo como fase principal al $ZnAl_2O_4$ después de ser dopado con los iones Er^{3+} e Yb^{3+} y como fase secundaria se obtuvo el ZnO. La diferencia obtenida en el presente trabajo, respecto de las investigaciones mencionadas, se halla en la fase secundaria; puesto que, obtuvimos $Al_5Yb_3O_{12}$. Esta diferencia puede ser atribuida a los distintos métodos de síntesis para cada trabajo, siendo el método precipitación controlada para Costa y sus coautores, mientras que el grupo de investigación de Kamińska utilizó el método por aerosol de combustión.

Por otro lado, se compararon nuestros valores de eficiencia cuántica con los obtenidos en el trabajo de Boyer (Boyer et al., 2010), en donde se consiguió un rendimiento cuántico en el rango de 0,005 % a 0,3 % para varias nanopartículas de $NaYF_4$: 2% Er^{3+} / 10% Yb^{3+} .

6.3. Responsabilidad ética

Los datos experimentales fueron brindados por el Laboratorio de Óptica no Lineal, del Instituto de Física de la Universidad Nacional Mayor de San

Marcos, por lo que las interpretaciones de los resultados son propias del autor. Además, el presente trabajo fue llevado a cabo de acuerdo con los principios establecidos en el Código de ética de investigación N° 210-2017 de la Universidad Nacional del Callao, por lo que la metodología fue ejecutada con transparencia en toda su amplitud.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se caracterizó estructural y ópticamente los sistemas nanoestructurados de $\text{ZnAl}_{1.94}(\text{Er:Yb})_{0.06}\text{O}_4$, antes y después de ser funcionalizado con Quitosano y Glutaraldehído, para determinar su posible uso como biomarcador óptico.

Los difractogramas para las muestras 1, 2 y 3 demuestran que la fase espinela de aluminato de zinc se mantiene en mayor proporción, lo cual señala que los nuevos materiales híbridos poseen las características físicas y mecánicas del ZnAl_2O_4 con la virtud de ser compatible con el medio biológico.

El aumento de los background en los difractogramas 2 y 3, es atribuido a la presencia de los materiales orgánicos, lo cual es verificado con la disminución en sus valores de cristalinidad.

El método de Hanawalt y análisis de Rietveld permitieron realizar una identificación y cuantificación de las fases cristalinas presentes para las tres muestras. Los valores de calidad de Rietveld χ^2 cercanos a 1 indican que el ajuste e identificación se realizaron de manera correcta. Los tamaños de partícula para los materiales funcionalizados están en el orden nanométrico, lo cual sugiere que puedan ser utilizados en microorganismos celulares.

Los espectros de emisión para las muestras 2 y 3 presentaron las mismas transiciones identificadas en 1 alrededor de 525nm ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), 550 nm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) y 650 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), siendo la emisión roja la más intensa en las tres muestras. La transición $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ se ubica dentro del rango de las ventanas biológicas (650 nm a 1750 nm), lo cual lo hace un candidato potencial para las aplicaciones médicas.

El análisis de Judd-Ofelt, a través de su parámetro espectroscópico de calidad $\chi=\Omega_4/\Omega_6$, indica que los materiales funcionalizados son también óptimos para la fabricación de dispositivos emisores.

La dinámica temporal mostró que los tiempos de decaimiento de los estados emisores $^4S_{3/2}$ y $^4F_{9/2}$ para las muestras funcionalizadas no varían de gran manera, con lo cual, los estados intermedios tienen el suficiente tiempo para la absorción de otro fotón sucesivo, aumentando la probabilidad de procesos transferencia de energía y la emisión de fotones convertidos.

Por lo mencionado en los párrafos anteriores, podemos afirmar que luego de la activación del $ZnAl_2O_4:ER^{+3}/Yb^{+3}$ con Quitosano y Glutaraldehído, las propiedades estructurales y luminiscentes se preservaron, garantizando así que los nuevos materiales funcionalizados puedan ser utilizados como biomarcadores ópticos.

RECOMENDACIONES

1. Se recomienda realizar el análisis de Judd-Ofelt con espectros de absorción en el rango de 450 nm a 1000 nm, con el fin de calcular sus tres parámetros Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 .
2. No es recomendable realizar una sustracción al background en los difractogramas, ya que, los índices de discrepancia pueden sobreestimarse (valores de χ^2 menores a 1).
3. Se recomienda realizar un estudio con diferencias potencias de excitación láser, con el objetivo de estudiar la dependencia de la eficiencia cuántica con la potencia láser.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aparicio, M. y Carbajal, G. (2010). Utilidad de los rayos x en las nanociencias. *Mundo Nano*, 3(2), 62-72. DOI: <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2010.2.52223>
- Asefa, T. y Dubovoy, V. (2017). Ordered Mesoporous/Nanoporous Inorganic Materials via Self-Assembly. *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*, 9, 157-192. DOI:10.1016/B978-0-12-409547-2.12649-6.
- Benavides, L., Cuscueta, D. y Moreno, M. (2018). Obtención de nanopartículas de LiCoO₂ mediante síntesis por combustión de soluciones. *Matéria*, 23. <https://www.scielo.br/j/rmat/a/spwiq3Nn3rwrDvhHz4ZDsXH/?lang=es>
- Bish, D y Howard, S. (1988). Quantitative Phase Analysis Using the Rietveld Method. *Journal of Applied Crystallography*, 21(2), 86-91. https://www.researchgate.net/publication/200045408_Quantitative_Phase_Analysis_Using_the_Rietveld_Method/citations
- Boyer, J. C y Van Veggel, F. C. J. M. (2010). Absolute quantum yield measurements of colloidal NaYF₄: Er³⁺, Yb³⁺ upconverting nanoparticles. *The Royal Society of Chemistry*, 2(8), 1417-1419. DOI: 10.1039/C0NR00253D.

Broer, L., Gorter, C.J. y Hoogschagen, J. (1945). On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions. *Physical*, 11(4), 231-250. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(45\)80009-5](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(45)80009-5).

Bünzli, J.C.G. y Eliseeva, S.V. (2010). Basics of Lanthanide Photophysics. In: Hänninen, P., Härmä, H. (eds) *Lanthanide Luminescence*. Springer Series on Fluorescence, vol 7. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/4243_2010_3

Cullity, B. D. y Stock, S. R. (2014). *Elements of X-Ray Diffraction*. (3ª ed., Vol. 1) Pearson.

Carnall, W. T., Crosswhite, Hannah y Crosswhite, H. M. (1977). Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF_3 . United States. <https://doi.org/10.2172/6417825>

De Dios, S. y Díaz, M. (2010). Multifunctional nanoparticles: Analytical prospects. *Analytica Chimica Acta*, 666, 1-22. DOI:10.1016/j.aca.2010.03.038

Duran, P. (1999). El procesado de polvos cerámicos nanoparticulados. *Cerámica y Vidrio*, 38(5), 403-415. <http://digital.csic.es/bitstream/10261/15138/1/polvos.pdf>

Dwivedi, A., Rai, E., Kumar, D. y Rai S. B. (2019). Effect of Synthesis Techniques on the Optical Properties of Ho³⁺/Yb³⁺ Co-doped YVO₄ Phosphor: A comparative study. *ACS Omega*, 4(4), 6903-6913. DOI: 10.1021/acsomega.8b03606.

Fahlman, B. D. (2007). *Materials Chemistry*. Springer. pp. 282-283. ISBN 1-4020-6119-6.

Fernandez, D. (2010). Uso da luminescência do Eu³⁺ no estudo da vizinhança local e da transferência de energia y Yb³⁺ - Eu³⁺ em nanocristais óxidos [Tesis de maestría, Universidad Federal Fluminense]. <https://app.uff.br/riuff/handle/1/19117>.

Gonzáles, C., Ruiz, R., Morallón, E. y Cazorla, D. (2017). Modificación de la química superficial de los materiales carbonosos. Un aspecto clave para mejorar sus aplicaciones. *Grupo Español del Carbón*, 45, 22-31. <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/69523>

Guzmán, M. (2020). Nanofósforos emisores en el NIR para posibles aplicaciones de marcaje biológico [Tesis de doctorado, Centro de Investigaciones en Óptica, A. C.]. <https://cio.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1002/1199/1/17954.pdf>

Hill, R. y Howard C. (1987). Quantitative phase analysis from neutron diffraction data using the Rietveld Method. *Journal of Applied Crystallography*, 20, 467-474.

- José, N. y Prado, S. (2005). Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Quimica Nova*, 28(2), 281-288.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000200020>
- Kamińska, I., Fronc, K., Sikora, B., Koper, K., Minikayev, R., Paszkowicz, W., Sobczak, K., Wojciechowski, T., Chwastyk, M., Reszka, A., Kowalski, B., Stepień, P. y Elbaum, D. (2014). Synthesis of ZnAl₂O₄:(Er³⁺, Yb³⁺) spinel-type nanocrystalline upconverting luminescent marker in HeLa carcinoma cells, using a combustion aerosol method route. *Royal Society of Chemistry*, 4, 56596-56604.
DOI: 10.1039/c4ra10976g
- Karati, A. (2018). Rietveld refinement using FullProf Software. *Reserchagate*.
https://www.researchgate.net/publication/325258712_Rietveld_refinement_using_FullProf_software
- Melo, M., De Sá, G., Rodrigues, M., Alves, S. Talhavini, M. y Weber, I. (2013). ZnAl₂O₄-based luminescent marker for gunshot residue identification and ammunition traceability. *Analytical Methods*, 5, 705-709.
https://www.researchgate.net/publication/255757639_ZnAl2O4-based_luminescent_marker_for_gunshot_residue_identification_and_ammunition_traceability
- Lárez, C. (2006). Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y futuro. *Avances en Química*, 1(2), 15-21.
<https://www.redalyc.org/pdf/933/93310204.pdf>
- Lee, M. (2016). *X-Ray Diffraction for Materials Research: From*

Fundamentals to Applications. Apple Academic Press, Inc.

Lu, H., Yi, G., Zhao, S., Chen, D., Guo, L. y Cheng, J. (2004). Synthesis and characterization of multi-functional nanoparticles possessing magnetic, up-conversion fluorescence and bio-affinity properties. *Journal of Materials Chemistry*, 14(8), 1336-1341.

Nebot, I. (2001). Estudio y caracterización de compuestos tipo espinela $MIIAl_2O_4$, mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la industria cerámica [Tesis doctoral, Universitat Jaume I]. <https://www.tesisenred.net/handle/10803/10551#page=1>

Netzsch (2006). Determination of the Degree of Crystallinity of Polymers (PE and PP). <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/es/commercial-testing/glosario/cristalinidad-grado-de-cristalinidad/>

Rotaru, R., Savin, M., Tudorachi, N., Peptu, C., Samolia, P., Sacarescu, L. y Harabagiu, V. (2017). Ferromagnetic iron oxide-cellulose nanocomposites prepared by ultrasonication. *Polymer Chemistry*, 9(7). DOI: 10.1039/C7PY01587A

Sardar, D. K., Gruber, J. B., Zandi, B., Hutchinson, J. A. y Trussell, C. W. (2003). Judd-Ofelt analysis of the Er^{3+} ($4f^{11}$) absorption intensities in phosphate glass: Er^{3+} , Yb^{3+} . *Journal of Applied Physics*. 93(4), 2041-2046. DOI: 10.1063/1.1536738.

- Singh, V., Yadav, S. S., Chauhan, V., Shukla, S., & Vishnolia, K. K. (2021). Applications of Nanoparticles in Various Fields. In D. Yadav, A. Bansal, M. Bhatia, M. Hooda, & J. Morato (Ed.), *Diagnostic Applications of Health Intelligence and Surveillance Systems* (pp. 221-236). IGI Global. <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-6527-8.ch011>
- Strek, W., Dereń, P., Bednarkiewicz, A., Zawadzki, M. y Wrzyszczyk, J. (2000). Emission properties of nanostructured Eu³⁺ doped zinc aluminate spinels. *Journal of Alloys and Compounds*, 300-301, 456-458. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00696-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00696-9)
- Thiruppathi, R., Mishra, S., Padmanabhan, P., Ganapathy, M. y Gulyás, B. (2016). Nanoparticle Functionalization and Its Potentials for Molecular Imaging. *Advance Science*, 4. DOI: 10.1002/advs.201600279
- Toby, B. (2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, 21(1), 67-70. DOI:10.1154/1.2179804
- Walsh, B. M. (2006). Teoría de Judd-Ofelt: principios y prácticas. En: Di Bartolo, B., Forte, O. (eds) *Avances en espectroscopia para láseres y detección*. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/1-4020-4789-4_21.
- Wang, F., Zhang, Y., Fan, X. y Wang, M. (2006). One-pot synthesis of chitosan/LaF₃:Eu³⁺ nanocrystals for bio-applications. *Nanotechnology*, 17(5), 1527-1532.

Wang, F. y Liu, X. (2009). Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chemical Society reviews*, 38(4), 976-89.

Yao, G., Lin, C., Meng, Q., May, P. y Berry, T. (2015). Calculation of Judd-Ofelt parameters for Er³⁺ in β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ from emission intensity ratios and diffuse reflectance spectra. *Journal of Luminescence*, 160, 276-281.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.12.025>.

Young, R. A. (1993). *The Rietveld method*. Chester, England: International Union of Crystallography.

Zhang, F. (2015). *Photon Upconversion Nanomaterials*. Springer, 1.
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-45597-5>.

ANEXOS: Matriz de consistencia

PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPÓTESIS	VARIABLES	METODOLOGÍA
<p>Problema General</p> <p>¿Es posible realizar un análisis estructural y obtener la eficiencia cuántica de los polvos funcionalizados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$?</p>	<p>Objetivo General</p> <p>Realizar el análisis estructural y obtener la eficiencia cuántica de los polvos funcionalizados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$</p>	<p>Hipótesis General</p> <p>Las técnicas espectroscópicas permiten realizar el análisis estructural y obtener la eficiencia cuántica de los polvos funcionalizados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$</p>	<p>Variable Dependiente</p> <p>Análisis estructural y eficiencia cuántica</p>	<p>Tipo de Investigación</p> <p>Investigación básica.</p>
<p>Problemas Específicos</p> <p>¿Cómo se pueden analizar cualitativa y cuantitativamente los polvos funcionalizados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$?</p>	<p>Objetivos Específicos</p> <p>Analizar cualitativa y cuantitativamente los polvos funcionalizados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$ mediante la técnica de difracción de rayos X</p>	<p>Hipótesis Específicas</p> <p>La difracción de rayos X permite la cualificación y cuantificación de polvos funcionalizados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$.</p>	<p>Variable Independiente</p> <p>Polvos funcionalizados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$</p>	<p>Diseño de la Investigación</p> <p>Debido a la naturaleza de la investigación se utilizó el método experimental. La primera parte del presente trabajo consistió en la recolección de información de las propiedades de la matriz y iones dopantes en uso, además de las teorías que permitieron obtener los parámetros estructurales y ópticos. La segunda parte consistió en la familiarización de los softwares para el análisis de datos de los difractogramas y espectros obtenidos. Como parte experimental, se analizaron los difractogramas de manera cualitativa y cuantitativamente en los softwares X'Pert Highscore Plus y FullProf Suit, respectivamente. Se usó también el programa Origin 2018 para determinar la cristalinidad de la muestra. Posteriormente, se identificaron las bandas de emisión en los espectros mediante su longitud de onda. Se obtuvo la fuerza de dipolo eléctrico inducido teórica y experimental (área bajo la curva de cada banda de transición f-f) para obtener los parámetros de Judd-Ofelt. Luego, se procedió a calcular las tasas de transición espontánea. Como último paso experimental, se procedió a realizar un ajuste exponencial a los patrones de la caída de señal luminiscente en el software Origin 2018, para obtener el tiempo de vida útil y con este último valor obtener la eficiencia cuántica de los estados emisores. Todos los resultados obtenidos fueron interpretados y discutidos. Por último, se determinaron las conclusiones y se elaboró el informe final de investigación-</p>
<p>¿Cómo se puede obtener el tiempo de vida útil y la eficiencia cuántica los polvos funcionalizados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$?</p>	<p>Obtener el tiempo de vida útil y la eficiencia cuántica de los polvos funcionalizados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$ mediante la técnica experimental de espectroscopia óptica.</p>	<p>La espectroscopia óptica permite obtener el tiempo de vida y eficiencia cuántica de polvos funcionalizados de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}$.</p>		