



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES
UNIDAD JURIQUILLA

NANOPARTÍCULAS LUMINISCENTES DE $Y_2O_3 : Yb, Er$
EMBEBIDAS EN ESFERAS MESOPOROSAS DE SiO_2

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

Licenciado en Tecnología

PRESENTA:

Miguel Ángel Padrón Yáñez

TUTORES DE TESIS:

Dr. Pedro Salas Castillo
Dr. Gonzalo Ramírez García



QUERÉTARO, QRO. ENERO 2024



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

A la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Juriquilla de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), y al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) por proporcionarme las herramientas y conocimientos requeridos durante mi estancia universitaria.

Al Dr. Pedro Salas Castillo y al Dr. Gonzalo Ramírez García por su permanente orientación e incondicional motivación dentro y fuera del laboratorio.

Al Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales (LaNCaM) por el apoyo técnico para la caracterización mediante TEM.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) por el apoyo técnico para la caracterización mediante DRX y Adsorción de Nitrógeno.

Al proyecto UNAM-PAPIIT No. IA204422.

Al proyecto UNAM-PAPIIT No. IN101023.

Lista de abreviaturas / siglas

RE	Tierras raras	SiO₂	Sílice
nm	Nanómetros	UCNPs-SiO₂	Nanopartículas de Conversión Ascendente inmersas en Sílice
Å	Angstroms	DNA	Ácido desoxirribonucleico
Np(s)	Nanopartícula(s)	IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
UC	Conversión Ascendente	DRX	Difracción de Rayos X
S	Sensibilizador	TEM	Microscopia Electrónica de Transmisión
A	Activador	CTAB	Bromuto de Cetiltrimetilamonio
UCNP(s)	Nanopartícula(s) de Conversión Ascendente	TEOS	Tetraetil ortosilicato
MSNs	Nanopartícula(s) de Sílice Mesoporosa	rpm	Revoluciones por minuto
λ	Longitud de onda	EDS	Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva
λ_{ex}	Longitud de onda incidente	CH₄N₂O	Urea
λ_{em}	Longitud de emitida	NH₄OH	Hidróxido de amonio
Ln³⁺	Lantánido	Y(NO₃)₃ · 6H₂O	Nitrato de Itrio hexahidratado
NIR	Cercano infrarrojo	Yb(NO₃)₃ · 5H₂O	Nitrato de Iterbio pentahidratado
UV	Ultravioleta	Er(NO₃)₃ · 5H₂O	Nitrato de Erbio Pentahidratado
ESA	Absorción en el Estado Excitado	C₂H₆O / EtOH	Alcohol etílico
ETU	Transferencia de Energía		
CSU	Conversión Ascendente Cooperativa		
CR	Relajación cruzada		
Y₂O₃	Óxido de Itrio		

LISTA DE TABLAS

Tabla 1	Cantidad dopante utilizado	28
Tabla 2	Tiempos en estufa	29
Tabla 3	Propiedades texturales MCM-41	34
Tabla 4	Tamaño de cristalito	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Proceso de Conversión Ascendente	11
Figura 2	Mecanismos de Conversión Ascendente.....	12
Figura 3	Transiciones electrónicas lantánidos	14
Figura 4	Niveles de energía Yb ³⁺ -Er ³⁺	15
Figura 5	Síntesis estructura MCM-41	19
Figura 6	Mecanismo de conversión ascendente celdas solares	20
Figura 7	Patrón de luminiscencia - λ	20
Figura 8	UCNPs-SiO ₂ teranóstica	21
Figura 9	Excitación e incremento de temperatura UCNPs.....	22
Figura 10	MSNs para liberación de fármacos	23
Figura 11	Penetración de piel por λ	24
Figura 12	Administración e interacción UCNPs in vivo	24
Figura 13	UCNPs como agente de sensado	25
Figura 14	Esquema de síntesis	31
Figura 15	Isotermas adsorción/desorción	33
Figura 16	Patrones de difracción	35
Figura 17	Comparativo patrones difracción – T	37
Figura 18	Micrográficas UCNPs-SiO ₂	39
Figura 19	Espectro EDS UCNPs-SiO ₂	40
Figura 20	Mapeo elemental UCNPs-SiO ₂	41
Figura 21	Espectros de emisión	42
Figura 22	Diagrama de color	44

RESUMEN

En este trabajo se desarrolló un método de síntesis por combustión para la preparación de nanopartículas con matriz de Y_2O_3 dopadas con lantánidos (Er, Yb), las cuales presentan emisiones por conversión ascendente al ser excitadas con una longitud de onda de 975 nm. Estas nanopartículas fueron integradas mediante un método solvotermal en esferas mesoporosas de SiO_2 , guardando una proporción del 10% en peso. Se evaluaron diferentes condiciones de síntesis, con énfasis en la proporción de los lantánidos dopantes y la duración del tratamiento solvotermal, lo que permitió el control del tamaño y propiedades luminiscentes de los materiales resultantes. La longitud de onda de las emisiones y su intensidad fue modulada mediante variación de las concentraciones de agentes dopantes, consiguiendo bandas en las regiones verde y roja del espectro electromagnético.

Los materiales obtenidos se caracterizaron por medio de adsorción física de gases, Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Espectroscopía de fluorescencia. Los resultados indicaron que las estructuras que recibieron un tratamiento solvotermal durante 20 horas presentaron propiedades estructurales y fotoluminiscentes similares a sus análogos que se mantuvieron durante 60 horas. La elevada luminiscencia fue atribuida a la estructura cristalina cúbica de las nanopartículas de conversión ascendente (UCNPs) verificada mediante XRD. Mientras que el análisis mediante TEM demostró la presencia de materiales híbridos consistentes en diversas UCNPs embebidas dentro de cada esfera de SiO_2 , las isothermas de adsorción confirmaron el ordenamiento mesoporoso de la sección de SiO_2 . Finalmente, se demostró la intensificación de los espectros de emisión de las UCNPs por la acción del recubrimiento de SiO_2 , lo que se puede atribuir a la eliminación de defectos superficiales, así como al confinamiento en sistemas de múltiples partículas emisoras por cada estructura luminiscente global.

Los materiales híbridos UCNPs- SiO_2 desarrollados en este trabajo podrían ser explorados para aplicaciones como agentes de contraste biomédico activados con luz en el cercano infrarrojo, así como para el transporte y liberación controlada de fármacos.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	ii
<i>LISTA DE ABREVIATURAS / SIGLAS</i>	iii
<i>LISTA DE TABLAS</i>	iv
<i>LISTA DE FIGURAS</i>	iv
RESUMEN.....	v
CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN.....	8
1.1 Antecedentes	10
1.1.1 Nanopartículas de Conversión Ascendente.....	10
1.1.2 Mecanismos de Conversión Ascendente.....	11
1.1.2.1 Absorción en el Estado Excitado	12
1.1.2.2 Transferencia de energía	12
1.1.2.3 Conversión Ascendente Cooperativa	13
1.1.2.4 Relajación Cruzada	13
1.1.3 Matriz anfitriona.....	13
1.1.4 Dopantes.....	14
1.1.5 Métodos de síntesis de Nanopartículas de Conversión Ascendente.....	15
1.1.5.1 Coprecipitación	15
1.1.5.2 Descomposición térmica	16
1.1.5.3 Hidro(solvo)termal.....	16
1.1.5.4 Combustión	17
1.1.5.5 Sol-Gel	17
1.1.6 Materiales Mesoporosos.....	18
1.1.6.1 MCM - 41.....	18
1.1.7 Aplicaciones	19
1.1.7.1 Energía	19
1.1.7.2 Seguridad	20
1.1.7.3 Teranóstica	21

1.1.7.4 Bioimagen	23
1.1.7.5 Sensores	25
1.2 Justificación.....	26
1.3 Hipótesis	26
1.4 Objetivos.....	27
1.4.1 Objetivo general.....	27
1.4.2 Objetivos específicos	27
CAPÍTULO 2 – METODOLOGÍA	27
2.1 Desarrollo experimental.....	27
2.1.1 Precursores	27
2.1.2 Síntesis de UCNPs.....	28
2.1.3 Nanopartículas inmersas en SiO_2	28
2.2 Métodos de caracterización	30
2.2.1 Adsorción física de nitrógeno.....	30
2.2.2 Difracción de rayos X (DRX)	30
2.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	30
2.2.4 Espectroscopía de fluorescencia	31
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
CAPÍTULO 4 – CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	45
REFERENCIAS	47

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

El interés en la nanotecnología surge a partir de 1959 cuando Feynman, en su discurso “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”, señala la importancia del estudio de la materia a nivel molecular (Murty et al., 2013). El término “nano” únicamente hace referencia a una escala de medición, donde un nanómetro (nm) equivale a 10^{-9} metros. Por tanto, la nanotecnología puede definirse como la ciencia dedicada al estudio, análisis, diseño, síntesis y aplicación de nanomateriales, cuyas dimensiones se encuentran en el rango entre 1 - 100 nm. Las propiedades físicas, químicas, mecánicas, magnéticas y ópticas (entre otras) de los nanomateriales difieren de las propiedades observadas en la macroescala (Cao, 2004).

Los nanomateriales pueden clasificarse en función de su forma y longitud. Tal es el caso de las nanopartículas (NPs), las cuales precisan que sus tres dimensiones se encuentren dentro del rango nanométrico, y cuya distribución de tamaño, morfología y composición química es constante. Las propiedades de las NPs permiten una alta gama de aplicaciones debido a su relación superficie-volumen, misma que influye directamente en su energía y área superficial, lo cual permite que estos nanomateriales sean fácilmente funcionalizados.

La composición de las nanopartículas les proporciona propiedades que pueden ser aprovechadas en diferentes campos, entre los que se encuentran sus aplicaciones en la óptica. Por ejemplo, la luminiscencia se define como el fenómeno óptico que implica la absorción de radiación electromagnética y la subsecuente emisión de luz al volver a su estado fundamental. Entre los diferentes tipos de luminiscencia se encuentra la fotoluminiscencia, cuyo estímulo activador consiste en fotones. Dentro de este campo se han estudiado diferentes NPs y sus propiedades ópticas. Las nanopartículas de conversión ascendente (UCNPs) son de las más relevantes e investigadas en la actualidad. El fenómeno de conversión ascendente se caracteriza por la absorción de múltiples fotones de baja energía para la posterior emisión de un número menor de fotones de mayor energía, donde el rango de absorción y emisión de las UCNPs estará determinado por sus agentes dopantes (Lira Campos & Mayorga Rojas, 2011).

Las NPs precisan de ser funcionalizadas con el fin de brindar especificidad para aplicaciones determinadas. En el área de la medicina, por ejemplo, es indispensable que los componentes sean biocompatibles e inertes, y además tengan determinado tamaño. Para ello han surgido distintas propuestas, entre las cuales destacan los recubrimientos de sílice mesoporosa (MSNs). Estas han ganado bastante interés ya que proporcionan mayor resistencia mecánica, estabilidad química y alta biocompatibilidad, cualidades que no solo resultan convenientes en el campo de la nanomedicina, sino también para otros sectores. Además, en el campo de las nanopartículas luminiscentes, las cubiertas o corazas de SiO_2 son atractivas debido a su elevada transparencia en regiones del espectro electromagnético de interés. Asimismo, bajo ciertas consideraciones, las cubiertas de SiO_2 también son capaces de disminuir la atenuación de la luminiscencia al evitar la presencia de moléculas o grupos funcionales capaces de desactivar el estado excitado por medio de transiciones no radiativas (sin emisiones fotoluminiscentes).

Las propiedades ópticas de las NPs luminiscentes están definidas por la matriz y agentes dopantes que la constituyen. De igual manera, su morfología se modifica en función de múltiples variables, muchas de ellas controladas durante la etapa de síntesis. Las variaciones en el tiempo de calcinación o tratamiento térmico en una síntesis implican, por ejemplo, modificaciones en la morfología y superficie del producto final, dando lugar a la modulación de la respuesta luminiscente global.

En virtud de lo antes mencionado, en el presente trabajo se estudió el efecto de la duración del tratamiento térmico sobre el tamaño y morfología de UCNPs luminiscentes. Los materiales resultantes de dicha síntesis fueron incorporados en esferas de SiO_2 con el fin de integrar la respuesta luminiscente y la capacidad acarreadora de sustancias dentro de un sistema mesoporoso. Lo anterior también resultó en un sistema ideal para analizar los efectos de la cubierta de SiO_2 sobre la respuesta luminiscente global, misma que pudo ser correlacionada con propiedades químicas y estructurales de los materiales, como se describirá en las secciones siguientes del presente trabajo.

1.1 ANTECEDENTES

1.1.1 Nanopartículas de Conversión Ascendente

De manera general, la interacción de los fotones con los materiales puede ocurrir mediante dos aproximaciones en función de la conservación de energía cinética total del sistema: dispersión elástica o inelástica. En el primer caso, la longitud de onda incidente (λ_{ex}) es igual a la emitida (λ_{em}); es decir, no hay variación en la energía. Por otro lado, cuando se trata de una dispersión inelástica, ocurre un intercambio de energía entre la luz incidente λ_{ex} y el sistema, lo cual provoca una variación en la longitud de onda de la luz emitida (Callaway & Laghos, 1968; Keeley et al., 2003; Grosso & Parravicini, 2014). Esto implica dos escenarios: $\lambda_{em} < \lambda_{ex}$ (anti-Stokes) y $\lambda_{em} > \lambda_{ex}$ (Stokes). De modo que, si la energía de la radiación resultante de la interacción es mayor a la energía incidente, se trata de un proceso de conversión ascendente.

Por tanto, una nanopartícula con emisiones por conversión ascendente (UCNP) resulta principalmente de dopar matrices cerámicas con iones lantánidos (Ln^{3+}). Éstas cuentan con la propiedad de absorber luz con longitudes de onda en el cercano infrarrojo (NIR), y emitir en el rango del visible-ultravioleta. En la Figura 1 se ilustra el funcionamiento de una nanopartícula conversión ascendente. En esta se puede observar que la luz NIR con la que se excita la nanopartícula (constituida por una matriz, un sensibilizador y un activador) es absorbida por el sensibilizador y este transfiere su energía al activador de modo que emita en diferentes longitudes de onda dentro del espectro visible. La emisión que se emita dependerá de la naturaleza química y concentración de los agentes dopantes que se incluyan en la matriz. Generalmente se utilizan duplas de Ln^{3+} para inducir procesos de conversión ascendente más eficientes, incluyendo un sensibilizador, cuya función es absorber dos o más fotones de baja energía para poder pasar a un estado excitado y posteriormente transferir dicha energía al activador, que al decaer a su estado fundamental, se encargará de la emisión de fotones de mayor energía (Karimov et al., 2020).

Además de sus propiedades ópticas y niveles de energía bien definidos, los Ln^{3+} resultan interesantes ya que cuentan con una configuración electrónica que les permite tener transiciones en sus orbitales 4f que, por regla de Laporte, están prohibidas en otro tipo de materiales (Taboada Gutiérrez & Valiente Barroso, 2017). Estas transiciones específicas permiten modular adecuadamente los procesos de transferencia de energía para su respuesta óptica, y con ello las longitudes de onda

de emisión.

Por otro lado, la selección de la matriz debe ser adecuada para el correcto reemplazo catiónico durante la formación del nanocrystal. Ésta proporcionará las condiciones óptimas para que el Ln^{3+} sensibilizador absorba la radiación, y transfiera su energía hacia el activador (Brito Santos, 2019).

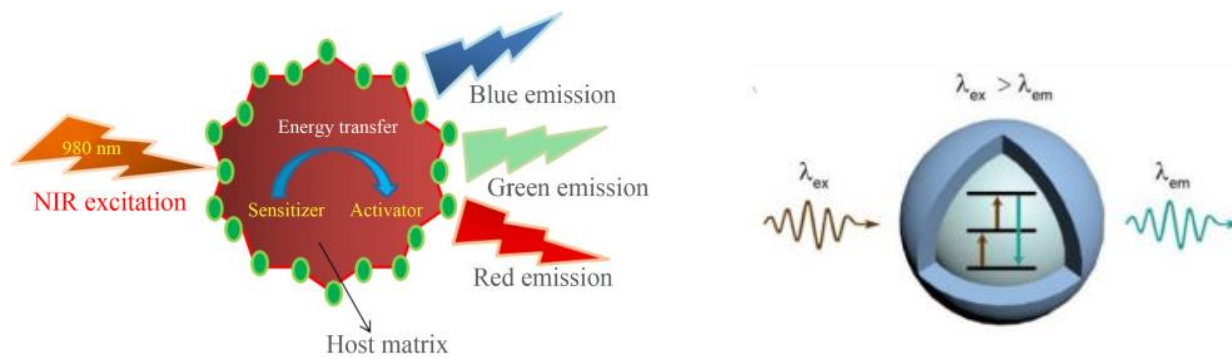


Figura 1. Proceso de conversión ascendente. Recuperado de (Dubey & Chandra, 2022; Zheng et al., 2019).

1.1.2 Mecanismos de Conversión Ascendente

La fotoluminiscencia consiste en la emisión de fotones inducida por el regreso de los electrones a su estado basal tras haberlos excitado con luz. Estos procesos de emisión implican la participación de una matriz con especies dopantes de diferente naturaleza y concentración, por lo que existen diferentes mecanismos que pueden inducir el proceso de conversión ascendente (Wright, 2007). Dichos procesos son esquematizados en la Figura 2.

El mecanismo preferido dependerá del acomodo e interacción entre la matriz y los lantánidos, pero primordialmente de las transiciones posibles entre los orbitales 4f de los dopantes. En las siguientes subsecciones se describirán brevemente cada uno de dichos procesos.

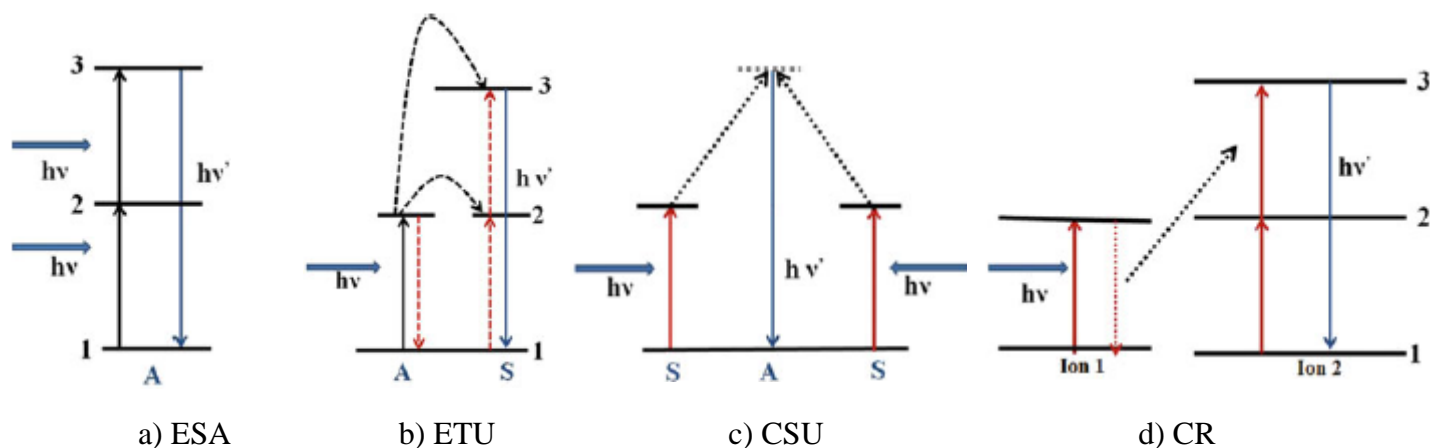


Figura 2. Diagrama principales mecanismos de conversión ascendente: a) Absorción en el Estado Excitado (ESA), b) Transferencia de Energía (ETU), c) Conversión Ascendente Cooperativa (CSU) y d) Relajación Cruzada (CR). Recuperado de (Singh et al., 2021).

1.1.2.1 Absorción en el Estado Excitado (ESA)

Este proceso es el más sencillo, pero también supone emisiones más débiles (Auzel, 2004). Consiste únicamente en un ion con estructura multinivel que permite la absorción consecutiva de energía ($h\nu$). En este proceso, el ion absorbe un fotón para pasar de su estado fundamental (1) a un estado excitado intermedio (2). Sucesivamente, y debido al estado metaestable que presenta (1), el ion nuevamente absorbe otro fotón para pasar a un estado de mayor energía (3). La emisión ocurre tras la relajación que lleva al ion de su estado más energético a su estado fundamental (Auzel, 2004).

1.1.2.2 Transferencia de Energía

Similar al proceso ESA, este proceso requiere de la subsecuente absorción de dos fotones, pero implica la participación de dos iones: un sensibilizador (S) y un activador (A). La eficiencia de la emisión dependerá de la distancia que haya entre ambas especies que a su vez estará definida por la concentración utilizada.

El primer fotón será absorbido por S, que debe tener un mayor intervalo de absorción que A, de modo que se promoverá S de (1) a un estado metaestable (2). Posteriormente, se da un decaimiento no radiativo, que transfiere la energía de S hacia A llevándolo también de (1) a (2). Después, con la excitación del segundo fotón provoca un segundo decaimiento no radiativo en S que promueve

al activador de (1) a (2) (Cheng et al., 2020). Este mecanismo es el que mayor eficiencia presenta, siempre que se cumplan las condiciones antes mencionadas.

1.1.2.3 Conversión Ascendente Cooperativa (CSU)

Este mecanismo se asemeja al proceso ETU, pero precisa de la participación de tres iones, de los cuales, dos fungen como sensibilizadores (S, S). Al ser excitados se promueven ambos iones a un estado de mayor energía (2), y simultáneamente transfieren ésta al activador que pasa del nivel (1) al nivel (3). (Zou et al., 2017).

1.1.2.4 Relajación Cruzada (CR)

El mecanismo se basa en la interacción entre dos iones que pueden o no ser del mismo elemento, pero cuentan con una separación de niveles de energía similar. Al ser excitado, el primer ion pasará a un estado de mayor energía (3), pero inmediatamente transferirá parte de la energía (regresando a un estado de menor energía (2)) al segundo ion, que pasará de su estado fundamental (1) a un estado (2), y viceversa. Lo anterior culminará con ambos iones en un estado (2) (Lee et al., 2019; Wei et al., 2014).

1.1.3 Matriz anfitriona

La matriz anfitriona en la que se alojan los lantánidos debe seleccionarse cuidadosamente, ya que la diferencia de tamaños entre la red cristalina y los iones lantánidos puede aumentar la probabilidad de irregularidades (Tao & Sun, 2020). El Óxido de Itrio o Itria (Y_2O_3) se ha utilizado en múltiples ocasiones como matriz anfitriona de UCNPs debido a que el radio iónico del Itrio facilita su interacción con iones lantánidos con radio iónico similar (De et al., 2006; Joshi et al., 2014; Laversenne et al., 2002; Lü et al., 2008; Lu et al., 2011; Tian et al., 2015). La intensidad de emisión y el tiempo de vida de los niveles excitados se debe a la correcta formación de complejos entre esta matriz y los dopantes (Vetrone et al., 2003). La incorporación parcial de los iones del itrio por los iones lantánidos utilizados se logra debido a la similitud que existe entre los radios iónicos de la matriz y los dopantes utilizados, permitiendo que no ocurra una alteración de la red cristalina (Gonell et al., 2014; V. Singh et al., 2014).

1.1.4 Dopantes

El término dopar se refiere a agregar impurezas a una red anfitriona en concentraciones bajas (García Solé et al., 2005). La selección de iones con los que se impurificará una estructura es primordial, ya que su interacción será la que promueva la emisión.

Los lantánidos son los agentes dopantes más utilizados para el fenómeno de conversión ascendente. En la Figura 3 se muestran las transiciones electrónicas de estos dopantes así como la longitud de onda de emisión correspondiente a cada una. Debido a las transiciones entre sus orbitales 4f (Figura 4), los lantánidos tienen la capacidad de absorber y emitir luz desde la región ultravioleta, visible e infrarrojo cercano (NIR) (Villabona Leal, 2013).

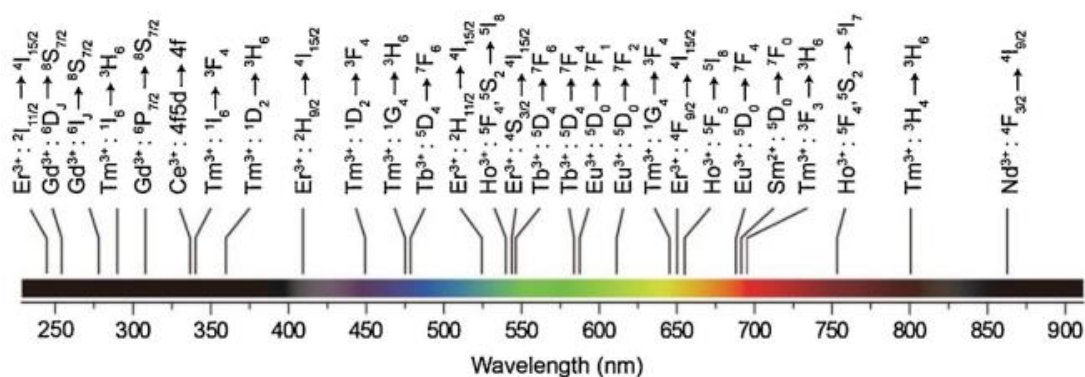


Figura 3. Transiciones electrónicas de lantánidos y región de longitud de onda. Recuperado de (Zheng et al., 2019)

Las nanopartículas codopadas con Er^{3+} y Yb^{3+} representan la alternativa más utilizada debido a su alta eficiencia (Liras et al., 2014). El Yb^{3+} es un excelente sensibilizador, pues su ventana de absorción en el NIR es la más grande de las tierras raras. Mientras que el Er^{3+} se emplea como activador (Sun et al., 2015). El proceso de transferencia de energía de la dupla Yb-Er se describen a continuación.

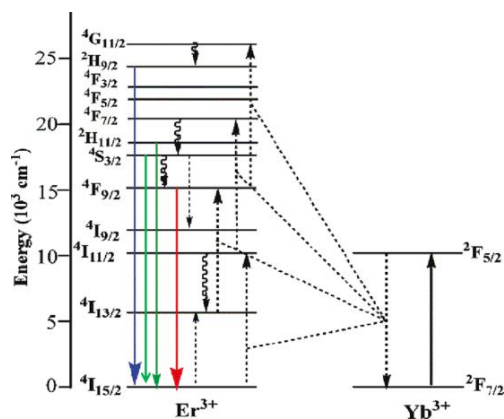


Figura 4. Diagrama niveles de energía $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$. Recuperado de (Lin et al., 2009).

Se observa que el estado fundamental de Yb^{3+} es $^2\text{F}_{7/2}$, que al transferir energía al Er^{3+} puede emitir λ dentro del espectro visible. Al excitar Yb^{3+} , la energía es pasada a un estado de mayor energía $^2\text{F}_{5/2}$ que consecutivamente transfiere la energía al Er^{3+} , desencadenando transiciones de energía en función de su concentración (Chen & Zhao, 2012).

- Azul (440-485 nm): $^2\text{F}_{5/2} - ^2\text{H}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$
- Verde (510-565 nm): $^2\text{F}_{5/2} - ^2\text{H}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ o bien, $^2\text{F}_{5/2} - ^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$
- Rojo (625-740 nm): $^2\text{F}_{5/2} - ^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$

1.1.5 Métodos de Síntesis Nanopartículas de Conversión Ascendente

Este tipo de NPs han sido ampliamente estudiadas puesto que pueden ser sintetizadas por medio de múltiples rutas dependiendo del enfoque que se quiera dar, como se mencionó con anterioridad, las condiciones de preparación como la temperatura, precursores, y tiempo de reacción, influyen en las características morfológicas resultantes que definirán las propiedades de la NP como su toxicidad o interacción con la luz. Algunas de las principales rutas de síntesis son descritas en las siguientes subsecciones.

1.1.5.1 Coprecipitación

Este método es de los más utilizados para la elaboración de UCNPs, ya que las condiciones de síntesis son fácilmente regulables y el equipo que se utiliza no implica costos elevados. Sin

embargo, es necesario realizar un recocido posterior a la síntesis para intensificar su emisión (Wang & Liu, 2009; Yi & Chow, 2005). Adicionalmente, a diferencia de otros métodos, este no requiere el uso de solventes orgánicos sino de alternativas más accesibles y de menor costo que generan menor impacto ambiental como una solución de agua desionizada con alcohol etílico. De igual manera, el uso de esta solución disminuye la acumulación de ligandos en la superficie del nanocrystal que puedan disminuir la emisión (Yang et al., 2019). Por otro lado, con este método no se tiene buen control morfológico y fase cristalina del producto, y su eficiencia de emisión es menor en comparación con otras rutas (Sun et al., 2018).

1.1.5.2 Descomposición térmica

Consiste en la termólisis de sales metálicas, como los trifluoroacetatos, por lo que se requiere someterse a elevadas temperaturas ($\sim 300^{\circ}\text{C}$) (Abellán Baeza, 2020). El control de la temperatura es primordial, ya que para la definición de los nanocristales se debe tener bien diferenciados los procesos de nucleación y crecimiento (Xi et al., 2016). Asimismo, el tiempo de reacción implica cambios significativos en la morfología de los productos, siendo las más comunes esferas, cubos, elipses, etc. Este método ofrece productos con alta cristalinidad, intensidad de emisión y estabilidad térmica. No obstante, algunos subproductos de la reacción resultan nocivos para el medio ambiente, lo cual limita su empleo en el área biológica o para aplicaciones que impliquen su producción en masa (Xi et al., 2016)

1.1.5.3 Hidro(solvo)termal

Este método consiste en el calentamiento de una especie contenida en un recipiente cerrado que provoque el aumento de su presión. Se debe trabajar con disolventes a temperatura y presión encima de su punto crítico, de modo que se acelere la disolución de los componentes de la reacción para una óptima cristalización (Zhu et al., 2019). Con este método pueden obtenerse nanopartículas hidrofóbicas e hidrofílicas de elevada cristalinidad. Sin embargo, el periodo de síntesis requerido es mayor que para otros procesos. Usualmente se utilizan como disolvente especies de menor costo a una temperatura más baja (Mi et al., 2011; Zhang et al., 2019). El ligando y el tiempo de reacción regulan la morfología y propiedades de las moléculas, por lo que pueden producirse estructuras en forma de rods, irregulares, cuasi esféricas, esféricas, prismas o discos (Nguyen et al., 2010; C. Sun

et al., 2021).

Para la contención de los reactivos se utilizan recipientes con revestimiento de teflón que deben ser resistentes a soluciones de alta acidez o alcalinidad, y a las condiciones de presión y temperatura (Rivera Manrique, 2017).

1.1.5.4 Combustión

Este método es relativamente sencillo, y es utilizado para la síntesis de óxidos metálicos dopados con Ln^{3+} . Sus principales atributos son la cristalización directa de partículas pequeñas, alta pureza y eficiencia de emisión, bajo consumo de energía y periodos cortos de reacción (Dey et al., 2012; Gao et al., 2020; Minh et al., 2019; Pandey et al., 2013; Peng et al., 2011; V. Singh et al., 2011; Vu et al., 2007).

1.1.5.5 Sol – Gel

Se trata de una ruta de síntesis para la obtención de dispersiones coloidales de materiales cerámicos orgánicos o híbridos orgánicos-inorgánicos (Cao, 2004). Este método se ha utilizado en gran medida para la síntesis de esferas de sílice u otros óxidos metálicos. Este consiste en dos etapas: Hidrólisis y condensación, las cuales pueden ocurrir simultánea o subsecuentemente.

Durante la hidrólisis se forman grupos silanol (SiOH), que al estar totalmente sustituidos por hidroxilos, forman ácido silícico [$\text{Si}(\text{OH})_4$]. Durante la etapa de condensación se forman enlaces Si-O-Si que en conjunto conforman el sol. Posteriormente, las redes aumentan su viscosidad hasta conformar el gel (López Torres, 2008; Pierre, 2020).

Este método es el más económico y amigable con el ambiente, ya que no requiere altas temperaturas de síntesis y ofrece alta homogeneidad del material (Qiao & Guo, 2009). Además, es posible modular el tamaño de partícula mediante adición de surfactantes o ligantes específicos.

1.1.6 Materiales mesoporosos

1.1.6.1 MCM-41

Las nanoestructuras tipo MCM-41 están conformadas por una estructura uniforme de poros hexagonales cuyo diámetro se encuentra entre 1.5 – 10 nm (Sanz, 2009). Sus funciones están determinadas por las propiedades de los poros, por ello debe tenerse cuidado con el control de su tamaño, distribución y forma. Según la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), los poros se clasifican de la siguiente manera de acuerdo con su tamaño (Sing, 1985):

Microporo: < 2 nm

Mesoporo: 2-50 nm

Macroporo: > 50 nm

Por tanto, un material mesoporoso es aquel cuyos poros tienen un tamaño entre 2 y 50 nm. Las nanopartículas de sílice mesoporosa poseen propiedades como amplia área superficial, estabilidad, capacidad de almacenamiento, y biocompatibilidad, por lo que han despertado interés para diferentes aplicaciones, incluyendo el transporte de fármacos, la remoción de contaminantes, la purificación de disoluciones, así como fotocatalisis (Li et al., 2008; S. H. Wu & Lin, 2013).

Ahora bien, la sinalización consiste en el recubrimiento de la nanopartícula con sílice. El proceso de Stöber es una aplicación del método sol-gel, y se puede utilizar para el recubrimiento de UCNPs hidrofílicas (Zhang, 2015). Como se describe en la Figura 5, lo anterior requiere del uso de un precursor alcóxido de silicio, típicamente el tetróxido de silicio, el cual se hidroliza en un medio conformado por agua, etanol e hidróxido de amonio. Esta reacción también puede llevarse a cabo en medio ácido. Adicionalmente, se requiere de un surfactante que se encarga de orientar y distribuir los poros de la estructura.

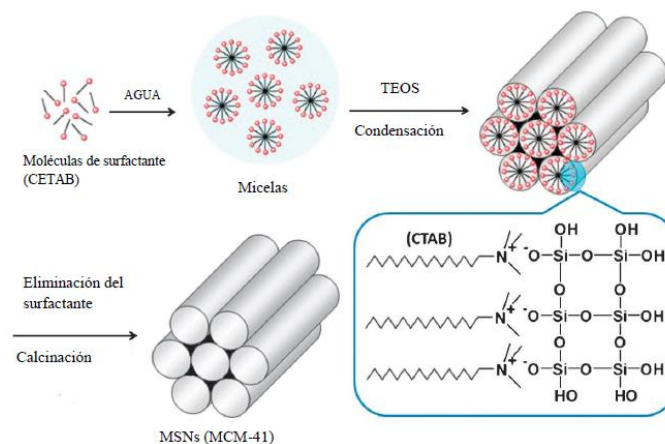


Figura 5. Síntesis de estructura MCM-41. Recuperado de (Mora Raimundo, 2016).

1.1.7 Aplicaciones

En conjunto, la facultad de las UCNPs de transformar NIR en radiación de mayor energía con las peculiaridades de una superficie mesoporosa representan una alternativa excepcional para aplicaciones en áreas de interés tecnológico y de la salud. Dada su versatilidad, las aplicaciones de estas nanopartículas han sido estudiadas exhaustivamente, alcanzando niveles de precisión excepcionales (Ali et al., 2015; Wang et al., 2010; X. Wu et al., 2015). A continuación, se detallarán algunas de las aplicaciones más sobresalientes.

1.1.7.1 Energía

El uso de estas nanopartículas ha sido estudiado en la industria energética para mejorar la eficiencia de las celdas solares, aumentando la absorción de fotones. La eficiencia de las celdas solares está determinada por la ventana de absorción. Entre los fotones que interactúan con las celdas solares podemos encontrar aquellos de alta energía (UV), media (visible) y de baja energía (cerca del infrarrojo, NIR). El inconveniente con los más energéticos es que pueden ocasionar un sobrecalentamiento de la celda debido a la disipación de la energía en forma de calor, mientras que los fotones en el NIR pueden no ser absorbidos debido a su baja energía. Mediante el fenómeno de conversión ascendente, las UCNPs pueden absorber los fotones de menor energía y consecutivamente emitir en un rango óptimo para la celda solar, de modo que se aumente su eficiencia (Figura 6). Sin embargo, para optimizar los resultados deben tenerse en cuenta la

selección de la matriz huésped, el dopante, la concentración y posición de las UCNPs (Atabaev & Molkenova, 2019; Ghazy et al., 2021; Wang et al., 2010).

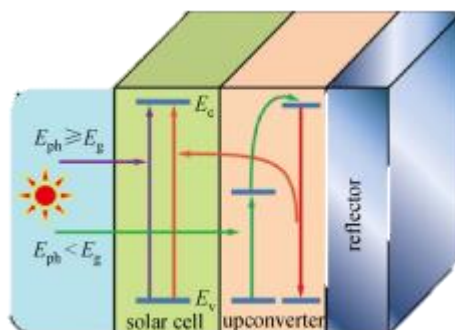


Figura 6. Mecanismo de transferencia de energía UCNPs en celdas solares. Recuperado de (Atabaev & Molkenova, 2019).

1.1.7.2 Seguridad

Las UCNPs pueden emplearse en cuestiones de seguridad, como la autenticación de documentos o el etiquetado de productos controlados. En este sentido, ha sido propuesto el uso de UCNPs como etiqueta de documentos u otros objetos, de modo que se activen ópticamente diferentes regiones del artículo en función de la potencia de la energía incidente (Figura 7). Asimismo, también se ha estudiado el recubrimiento con cerámicos de los nanocristales empleados para disminuir los defectos superficiales que puedan interactuar con otras especies y, como consecuencia, comprometer la eficiencia de la emisión (Han et al., 2022).

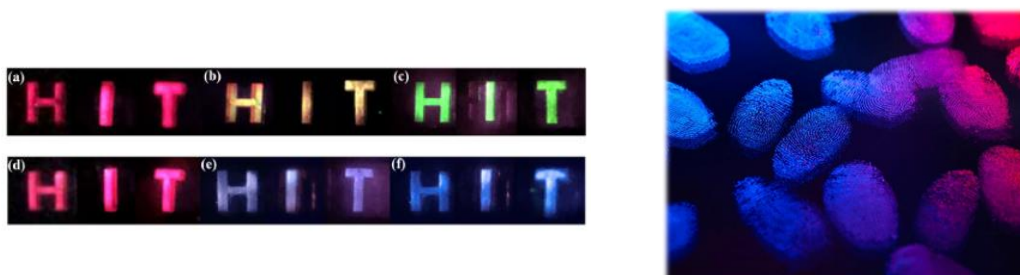


Figura 7. Patrones de luminiscencia multicolor derivados de UCNPs modificadas con recubrimientos cerámicos. Recuperado de (Han et al., 2022).

Adicionalmente, se han estudiado UCNPs con estructura tipo núcleo-coraza para su implementación en el reconocimiento de huellas dactilares. De manera general, las sustancias empleadas habitualmente en el campo forense para identificación de huellas dactilares pueden interferir en su reconocimiento debido a diferentes factores tales como la rugosidad del área sobre la que se encuentra la huella o las irregularidades ocasionadas por los poros de la piel. El uso de estas estructuras presentó buenos resultados en su manejo sobre superficies uniformes y ásperas al no influir en la identificación pericial (Venkatachalaiah et al., 2017).

1.1.7.3 Teranóstica

Se comprende por teranóstica a la disciplina que relaciona la detección, diagnóstico y tratamiento de enfermedades. Esta estrategia se ha desarrollado con la finalidad de identificar características y condiciones fisiológicas concretas en los individuos, permitiendo diseñar un seguimiento personalizado de la progresión de la enfermedad (De la Rosa et al., 2019). En este sentido, se ha estudiado la respuesta de múltiples UCNPs-SiO₂ en distintas áreas de la teranóstica (Figura 8).

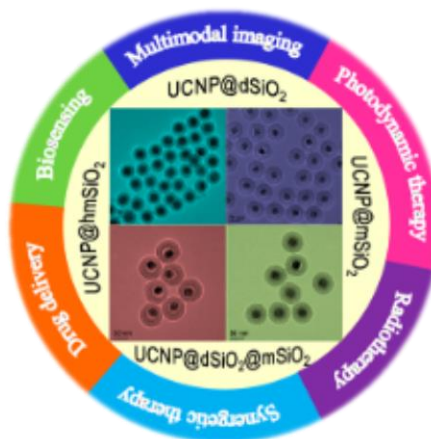


Figura 8. Aplicación de UCNPs-SiO₂ en teranóstica. Recuperado de (Liu et al., 2015).

Ya se han realizado diversos estudios que demuestran la eficacia de UCNPs *in vitro* e *in vivo* en ratones, marcando receptores que expresan células tumorales (Xiong et al., 2009). La terapia fotodinámica consiste en la excitación de fotosensibilizadores con longitudes de onda puntuales que al interactuar con la nanopartícula promueven la generación de especies reactivas de oxígeno que, posteriormente, inducen la apoptosis de células cancerígenas a su alrededor. La longitud de

onda requerida para excitar dichos fotosensibilizadores generalmente se encuentra entre el rango del espectro visible o incluso UV (Wang et al., 2011), lo cual resulta un problema pues dichos intervalos penetran en menor medida los tejidos biológicos en comparación con la luz región NIR en la que se activan las UCNPs.

Otra estrategia usada como complemento para tratamientos contra el cáncer estudia el empleo de UCNPs en terapia fototérmica. Se ha documentado mediante estudios *in vitro* que someter tejidos tumorales a un estado de hipertermia (temperatura entre 42°C - 47°C) aumenta la eficacia de tratamientos como la quimioterapia o radioterapia, ya que las altas temperaturas afectan los procesos que regulan el crecimiento tumoral, por ejemplo, obstaculizando las vías de reparación del DNA mientras actúa la terapia alterna (Crezee et al., 2021; Elengoe & Hamdan, 2018; Oei et al., 2020).

Al emitir fotones de mayor energía que los absorbidos, el proceso de UC descrito en la Figura 9 podría liberar esta energía en forma de calor dependiendo del tiempo de excitación e intensidad que se incida (Dong, 2014; Meng et al., 2023). De este modo, el uso de UCNPs puede direccionar selectivamente la localización de tumores para que al incidirles luz NIR de manera sostenida ocurra un aumento de temperatura en la zona de interés, provocando la muerte selectiva de células cancerosas (Ramírez-García et al., 2019).

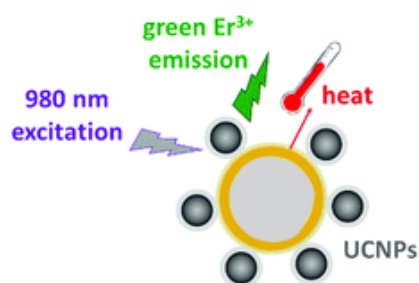


Figura 9. Aumento de temperatura de NP tras excitación con NIR. Recuperado de (Nigoghossian et al., 2017).

Otra alternativa que ofrecen las UCNPs inmersas en sílice mesoporosa es el aprovechamiento de sus poros para el almacenamiento y acarreamiento de fármacos (Duijnste, 2017). La abundancia de grupos silanol en su superficie facilita la funcionalización que permite a las nanopartículas la

discriminación de moléculas con las que no se desea interactuar (Figura 10). Dicha funcionalización puede consistir en una o más especies que permitan, por ejemplo, la internalización a través de las membranas celulares. Consecutivamente, al excitar con luz NIR se promueve la liberación del fármaco contenido en los poros de la estructura (He et al., 2015; Rastegari et al., 2021; Vallet-Regí et al., 2018; J. Zhang et al., 2013). Mediante fenómenos de transferencia de energía, las nanopartículas activan la liberación del fármaco para aumentar la biodisponibilidad y disminuir los efectos secundarios inducidos por la exposición del fármaco en tejidos sanos (Silva Espinoza, 2015).

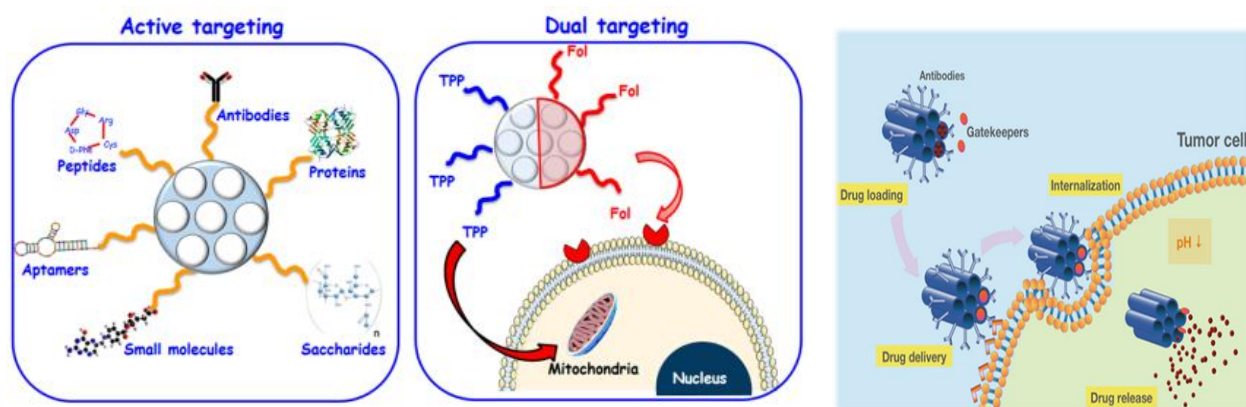


Figura 10. Esquematación de funcionalización de MSNs para liberación de fármacos y su interacción con membranas. Recuperado de (Rastegari et al., 2021; Vallet-Regí et al., 2018).

1.1.7.4 Bioimagen

Las UCNP MSNs son otra opción factible para la obtención de imágenes de tejidos. El recubrimiento de alta biocompatibilidad permitiría la selectividad de un tejido particular, y su mecanismo de absorción y emisión de luz favorecería la resolución, proporcionando imágenes más detalladas (Dong et al., 2015; Hincapié-Rojas et al., 2020; Rostami et al., 2019).

Otra cualidad de estas NPs es que su fuente de excitación se encuentra dentro del rango del NIR, lo cual las dota de mayor capacidad de absorción debido a que la profundidad de penetración en tejidos biológicos es mayor en longitudes de onda en la región NIR (Figura 11) (Finlayson et al., 2022; Husain & Alster, 2016; Pominova et al., 2018).

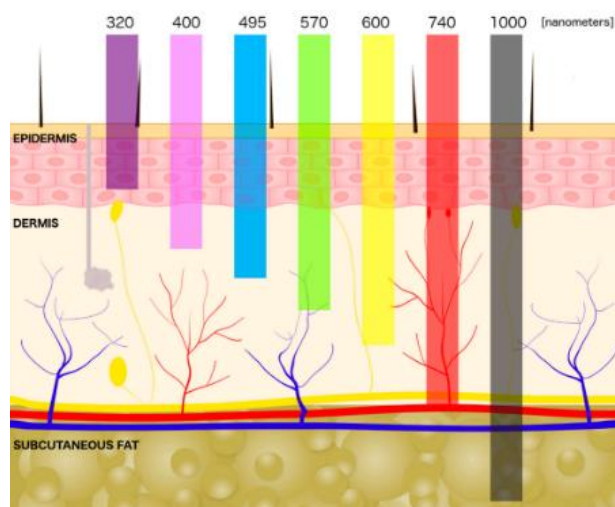


Figura 11. Penetración de diferentes longitudes de onda a través de la piel. Recuperado de (Cios et al., 2021).

Las UCNP permiten además la obtención de imágenes libres de auto fluorescencia (emisiones involuntarias de matriz de análisis al ser excitada a una longitud de onda determinada), que sugieren su empleo para realizar el escaneo biomédico, terapia de tejido profundo y monitoreo en tiempo real de variación térmica en modelos animales (Figura 12) (del Rosal et al., 2016; González-Béjar et al., 2016; Wang et al., 2010).

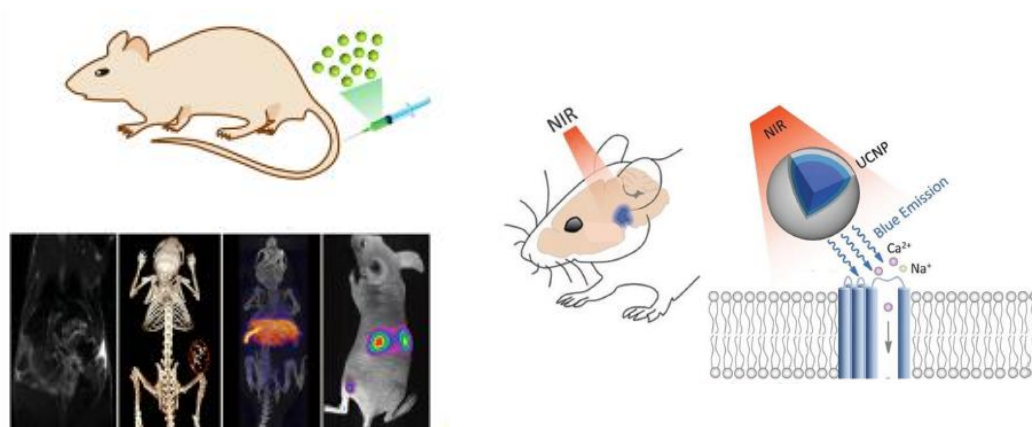


Figura 12. Administración y funcionamiento de UCNP *in vivo*. Recuperado de (Dong et al., 2015; Zhu et al., 2019).

1.1.7.5 Sensores

La capacidad de funcionalizar la superficie de las nanopartículas posibilita su interacción específica con múltiples elementos orgánicos o inorgánicos. Aprovechando las propiedades luminiscentes de los materiales, actualmente se desarrollan sensores para detectar la presencia de diferentes especies de interés (Melde et al., 2008).

A través de las UCNPs-MSNs se han desarrollado estrategias para la determinación de temperatura en ensayos *in vitro*, aprovechando la relación entre la intensidad de las bandas de emisión, mismas que son dependientes de la temperatura. Por ejemplo, en la Figura 13a se muestran el esquema del funcionamiento del nanosensor, así como las transiciones energéticas involucradas (Fischer et al., 2011; Ge et al., 2015; Nigoghossian et al., 2017). Además, resultan adecuadas para la identificación de biomoléculas, iones metálicos, gases, bacterias, toxinas, entre otras, dependiendo de la especie de reconocimiento con la que sea funcionalizada la superficie. Por ejemplo, en la Figura 13b, ante la ausencia de la especie problema se transfiere energía entre la UCNP y el complejo resultando una emisión particular de dicha interacción. Por otro lado, si se encuentra la especie, el complejo se ligará con ésta dando lugar a la emisión únicamente de la UCNP (Guo et al., 2016; Hao et al., 2013; Peltomaa et al., 2021). Por otro lado, también se ha probado su uso para la determinación de pH. En este sistema, las UCNPs son modificadas con indicadores colorimétricos u otras moléculas similares capaces mismos que son capaces de interactuar con la luz interacción (Arppe et al., 2014; Hua et al., 2016).

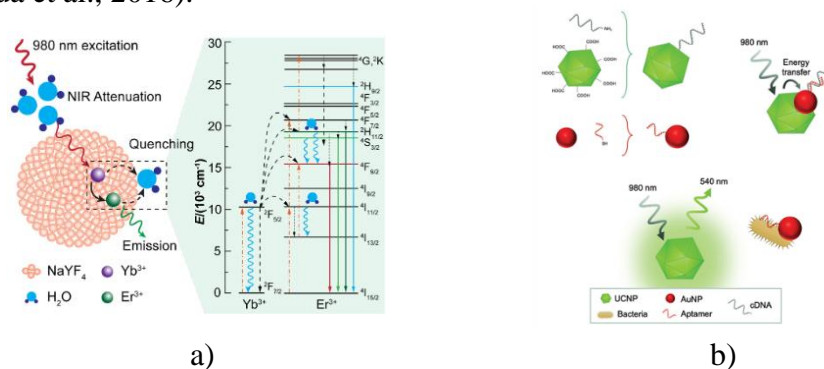


Figura 13. Variaciones en las propiedades de emisión de UCNPs al interactuar con distintas especies. a) Las moléculas de agua absorben parte de la energía de excitación de la molécula, lo cual se refleja en una disminución de la intensidad de emisión de las nanopartículas. b) Respuesta luminiscente de UCNPs modificadas con complejos de reconocimiento en presencia del analito.

Recuperado de (Guo et al., 2016; Nigoghossian et al., 2017).

1.2 JUSTIFICACIÓN

Las nanopartículas con emisiones por conversión ascendente presentan algunos inconvenientes prácticos como su agregación y bajo rendimiento cuántico de luminiscencia, asociados en buena parte con la presencia de defectos estructurales o de moléculas no deseadas en su superficie. La emisión de estas nanopartículas está directamente relacionada con los precursores involucrados (matriz y agentes dopantes), así como con los métodos de síntesis utilizados durante la preparación.

Dado que lo anterior ha limitado las aplicaciones prácticas de las UCNPs, es necesario desarrollar nuevas estrategias de síntesis y modificación superficial que permitan obtener materiales eficientes que puedan ser utilizados como base para el desarrollo de aplicaciones como sensado, liberación controlada de fármacos, escaneo biomédico, entre otras.

En este trabajo se desarrollará un nuevo método de síntesis de UCNPs y modificación superficial. Con ello se pretende obtener materiales con alta eficiencia luminiscente embebidos en esferas mesoporosas de SiO_2 . Se estima que este recubrimiento permita disminuir la atenuación de la luminiscencia mediante la eliminación de defectos superficiales. Además, los poros permitirán brindar la capacidad de incorporar nuevas funcionalidades a los materiales, como la capacidad acarreadora de moléculas, abriendo la posibilidad de incorporación de otras moléculas capaces de modular su atrapamiento y liberación.

1.3 HIPÓTESIS

El método de síntesis desarrollado en este trabajo permitirá obtener nanopartículas luminiscentes inmersas en esferas de SiO_2 con una estructura ordenada y poros de tamaño definido. Dicha estructura disminuirá la presencia de defectos superficiales capaces de atenuar las emisiones, permitiendo la obtención de materiales con mayor eficiencia luminiscente. Las propiedades estructurales de los poros podrán ser moduladas mediante variación de las condiciones de reacción. De manera global, se obtendrán materiales híbridos UCNPs SiO_2 con emisiones luminiscentes intensificadas respecto a las UCNPs individuales, incorporando además la capacidad de adsorción molecular entre los poros.

OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo General

Sintetizar nanopartículas de $Y_2O_3:Yb,Er$ embebidas en esferas mesoporosas de SiO_2 con emisiones por conversión ascendente y elevada capacidad de adsorción molecular.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar UCNPs con matriz de Y_2O_3 dopada con diferentes concentraciones de Yb-Er.
- Evaluar relación entre concentración de agentes dopantes y la respuesta fotoluminiscente de nanopartículas con emisiones por conversión ascendente.
- Sintetizar materiales híbridos que contengan UCNPs inmersas en esferas mesoporosas de SiO_2 .
- Caracterizar la estructura y respuesta luminiscente de los materiales híbridos UCNPs- SiO_2 .

CAPÍTULO 2

2 METODOLOGÍA

2.1 Desarrollo experimental

2.1.1 Precursores

Para la matriz de las nanopartículas se utilizaron los siguientes precursores: Nitrato de Itrio Hexahidratado [$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$] con pureza del 99.9%, Urea (CH_4N_2O) con pureza del 99.5%, ambos de la marca SIGMA-ALDRICH y agua destilada. Como agente dopante se utilizó Nitrato de Iterbio Pentahidratado [$Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$] con pureza del 99.9% y Nitrato de Erblio Pentahidratado [$Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$] con pureza del 99.9%, igualmente ambos marca SIGMA-ALDRICH. Finalmente, para la síntesis de la estructura de sílice mesoporosa se utilizó Bromuro de Cetiltrimetilamonio [$C_{19}H_{42}BrN$] y Tetraetil Ortosilicato [$C_4H_{20}O_4Si$] con pureza del 99%, ambos de la marca SIGMA-ALDRICH. También se utilizó Alcohol Etilico [C_2H_6O] con pureza del 96% e Hidróxido de Amonio [NH_4OH] con pureza del 28.3%, ambos marca J. T. Baker

2.1.2 Síntesis de UCNPs

Las UCNPs se sintetizaron mediante el método de combustión. Para ello, en un vaso de precipitado de 200 mL se mezclaron 7.505 g de una mezcla de $Y(NO_3)_3$, $Yb(NO_3)_3$ y $Er(NO_3)_3$ con las proporciones indicadas en la Tabla 1. Se utilizó esa relación ya que se buscaba obtener emisiones en la banda roja y verde y, con base en lo reportado, dichas concentraciones las proporcionan. Posteriormente, se añadieron 10 mL de agua destilada como disolvente mientras se mantenía una agitación constante con asistencia de un agitador magnético y una parrilla de calentamiento/agitación marca Thermolyne Scientific. Una vez disueltos los reactivos, sin detener la agitación, se añadieron 6 g de CH_4N_2O . Al homogeneizar la disolución, se retiró el agitador magnético y la mezcla se colocó en una mufla marca FELISA a una temperatura de 550°C por 30 minutos. Posteriormente la muestra fue calcinada a una temperatura de 1000°C por 5 horas. La muestra que se obtuvo se homogeneizó mediante molienda con ayuda de un mortero de ágata, y se guardó en un recipiente para su análisis posterior.

Muestra	$Y(NO_3)_3$	$Yb(NO_3)_3$	$Er(NO_3)_3$
JPC 52	97%	2%	1%
JPC 27	87%	12%	1%

Tabla 1. Relación de precursores lantánidos empleados para síntesis UCNPs.

2.1.3 Nanopartículas inmersas en SiO_2

La elaboración de las nanopartículas mesoporosas se llevó a cabo mediante un método solvotermal empleando el método de Stöber modificado, Para ello, se colocaron 150 mg de las UCNPs previamente sintetizadas en un recipiente de teflón de 10 mL. Se añadieron 2.46 g de Bromuro de Cetiltrimetilamonio (CTAB), como agente precipitante se agregó Hidróxido de Amonio al 70% v/v, y Alcohol Etílico como co-surfactante. Se utilizó un agitador magnético para mantener una agitación constante por 20 minutos a temperatura ambiente. Gota a gota, con ayuda de una micropipeta, se añadieron 5.12 mL de Tetraetil

ortosilicato (TEOS) con agitación al máximo. Finalmente, se tapó el recipiente de teflón y se colocó dentro de una autoclave de acero, y se llevó a la estufa a 100°C. Las mezclas se calentaron bajo estas condiciones conforme lo indicado en la Tabla 2.

Muestra origen UCNPs	Muestra híbrida (UCNPs-SiO ₂)	Temperatura/tiempo de tratamiento solvotermal
JPC 27 (Y _{0.87} , Yb _{0.12} , Er _{0.01})	JCS 5	100°C / 20 h
	JCS 6	100°C / 60 h
JPC 52 (Y _{0.97} , Yb _{0.02} , Er _{0.01})	JCS 7	100°C / 20 h
	JCS 8	100°C / 60 h

Tabla 2. Relación de condiciones de tratamiento térmico para la síntesis de híbridos UCNPs-SiO₂.

Al culminar el tratamiento térmico, se retiró la autoclave de la estufa y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después, el resultado de la reacción se vació en tubos de centrifuga tipo Falcon, y se llevó a cabo su lavado mediante adición de agua destilada centrifugación a 4500 rpm durante 3 minutos. Al terminar, el excedente líquido se vació en un vaso de precipitado para su remoción. Posteriormente, se llevó a cabo un segundo lavado con 10 mL de la mezcla de EtOH y agua (50:50 V/V), utilizando las mismas condiciones de centrifugación. El proceso de lavado se repitió 4 veces.

Para secar la muestra, se colocó en la estufa por 30 minutos. Posteriormente, el producto se terminó de homogeneizar mediante molienda con un mortero de ágata, y se colocó en viales de vidrio para su conservación. El esquema de síntesis completo se presenta en la Figura 14.

2.2 Métodos de caracterización

2.2.1 Adsorción física de nitrógeno

La técnica de adsorción física de nitrógeno, es un método cualitativo utilizado para determinar el tamaño, volumen y distribución de poros de un material. La adsorción consiste en la unión o adhesión de los átomos de un gas (adsorbato) a la superficie de un material (adsorbente), donde las fuerzas intermoleculares entre ambas especies son de carácter débil. Asimismo, se entiende por desorción al inverso de la adsorción.

La adsorción de los materiales híbridos UCNPs-SiO₂ está sujeta a la presión y porosidad del adsorbente de modo que la adsorción se expresa bajo la relación de volumen del gas retenido en la superficie del material en función de la presión de equilibrio (P/P_0). Así, como resultado de esta relación se puede construir una isoterma de adsorción que puede interpretarse y compararse con sus análogos para determinar el tratamiento óptimo.

Para determinar la presencia y el tipo de poro de los híbridos UCNPs-SiO₂, se utilizó un analizador de superficie y porosidad TriStar II 3020, donde la muestra se expuso a la presencia de N₂ a una temperatura de 77.35 K.

2.2.2 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica utilizada para la determinación de fases cristalinas de materiales, arrojando información referente a su disposición atómica. Esta información consiste en la relación entre la intensidad de emisión en función del ángulo de difracción. A partir de ella, se construyen difractogramas donde es posible distinguir las señales características de cada material, dependiendo de la forma, intensidad y amplitud de pico.

Esta técnica fue implementada para evaluar la cristalinidad de las nanopartículas sintetizadas. Para el análisis se utilizó un ánodo de Cu con radiación $K\alpha$ y λ de 0.154 nm. Además, los registros se midieron con pasos de 0.21° y velocidad de 43s por paso.

2.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

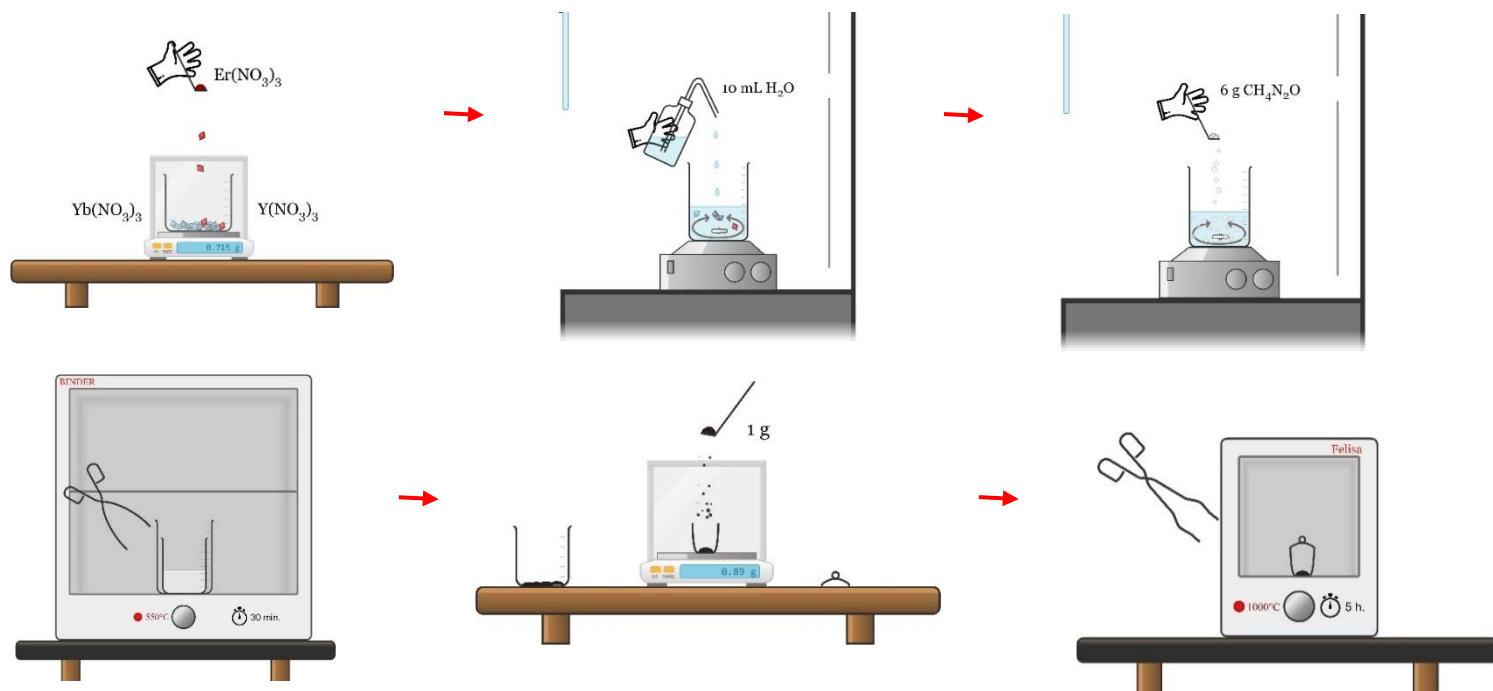
La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) es una técnica de caracterización crucial para en el análisis morfológico de materiales. Mediante esta técnica se bombardea la muestra

con un cañón de electrones de modo que su interacción con los átomos produce una interferencia coherente. La dispersión y transmisión de estos electrones aporta imágenes de alta definición con resolución en la escala nanométrica. Adicionalmente, la interacción entre el haz y la muestra genera Rayos X característicos que, por medio de un detector EDS, proporcionan información detallada sobre la composición elemental.

2.2.4 Espectroscopía de fluorescencia

La espectroscopía de fluorescencia es una técnica empleada para medir las propiedades ópticas de la materia. Consiste en la excitación de las sustancias con luz de una longitud de onda determinada, y la posterior detección y medición de las emisiones fotoluminiscentes. Una herramienta para cuantificar dichas características espectrales es el fluorómetro.

Las muestras de UCNPs e híbridos UCNPs-SiO₂ se colocaron en capilares de vidrio, se excitaron con láser de 975 nm, y se midió su emisión en el rango visible-NIR mediante el uso de un fluorómetro SilverNova Tec marca StellarNet Inc.



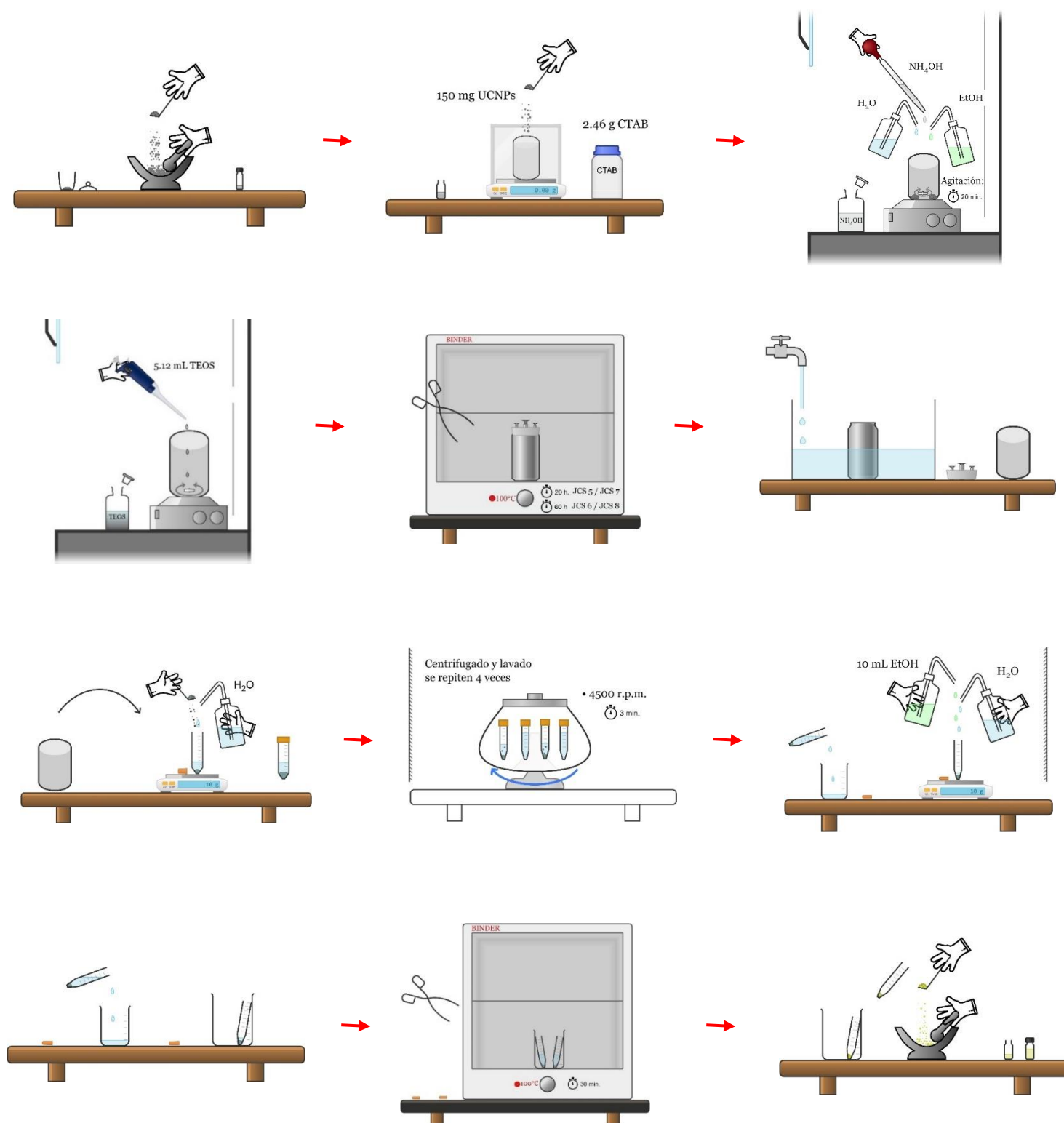


Figura 14. Esquema de síntesis combustión/solvotermal para la producción de materiales híbridos de UCNPs-SiO₂.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se sintetizaron nanopartículas con emisiones por conversión ascendente con diferente concentración de dopantes. Las propiedades ópticas y estructurales de las muestras fueron caracterizadas conforme a las técnicas descritas en los siguientes apartados, permitiendo determinar las condiciones óptimas de síntesis.

Del análisis de adsorción física de N_2 se obtuvieron los gráficos presentados en la Figura 15.

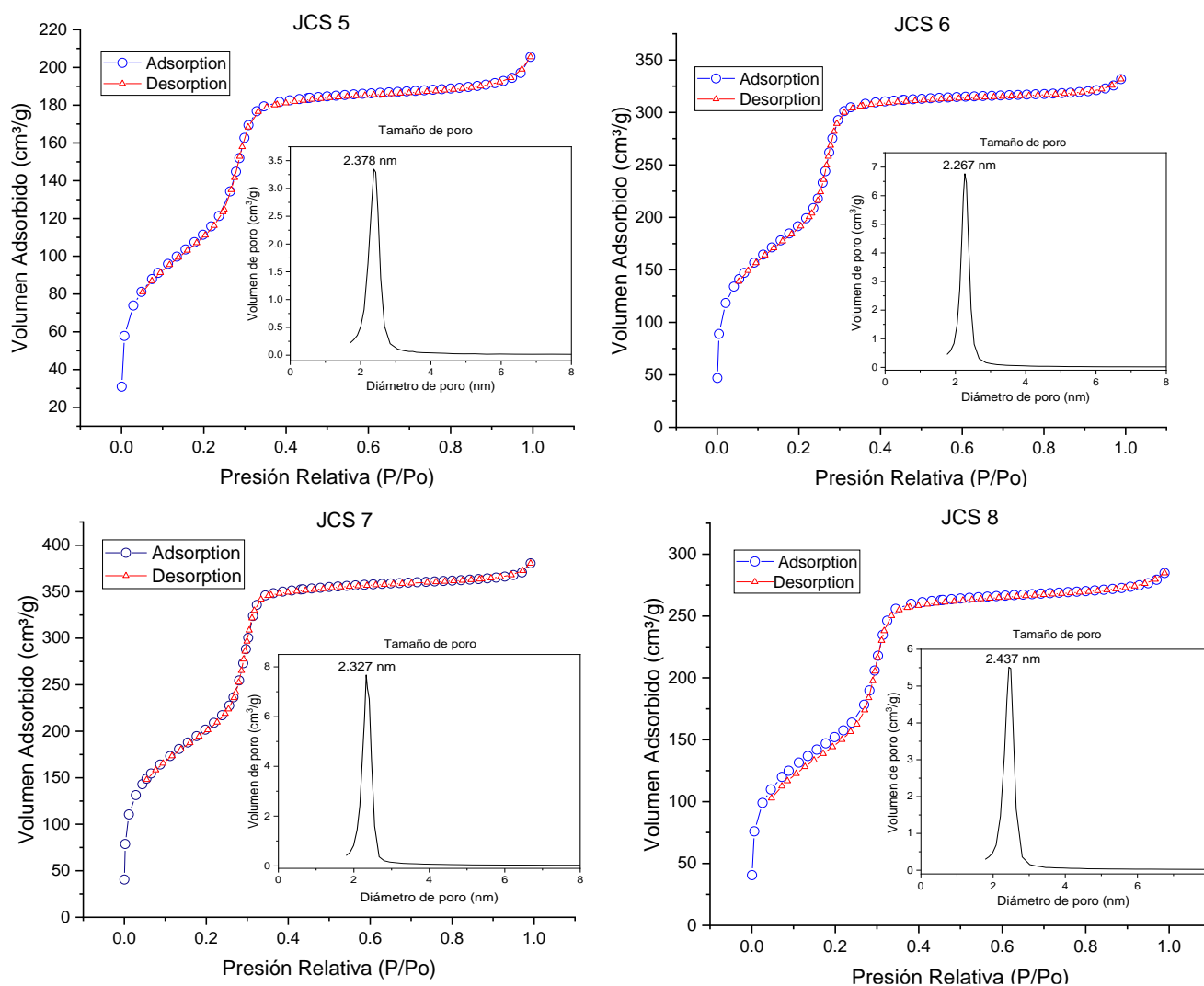


Figura 15. Isothermas de adsorción/desorción de muestras JCS 5 – JCS 8. Los insertos de cada gráfica muestran la distribución de tamaño del poro estimada.

De acuerdo con la IUPAC, las isothermas de adsorción pueden clasificarse en 6 tipos en función de la interacción entre el adsorbente y el adsorbato a determinada presión. La tendencia que presentaron las cuatro muestras evaluadas se asemeja a las isothermas tipo IV, propias de materiales mesoporosos. La principal característica de este tipo de isoterma es su ciclo de histéresis, en el cual se comienza a distinguir un punto de inflexión en la gráfica al aumentar la presión durante el proceso de adsorción. En el sistema analizado, lo anterior ocurrió aproximadamente con una presión relativa de 0.3. Esto indica una condensación capilar en los poros de la estructura.

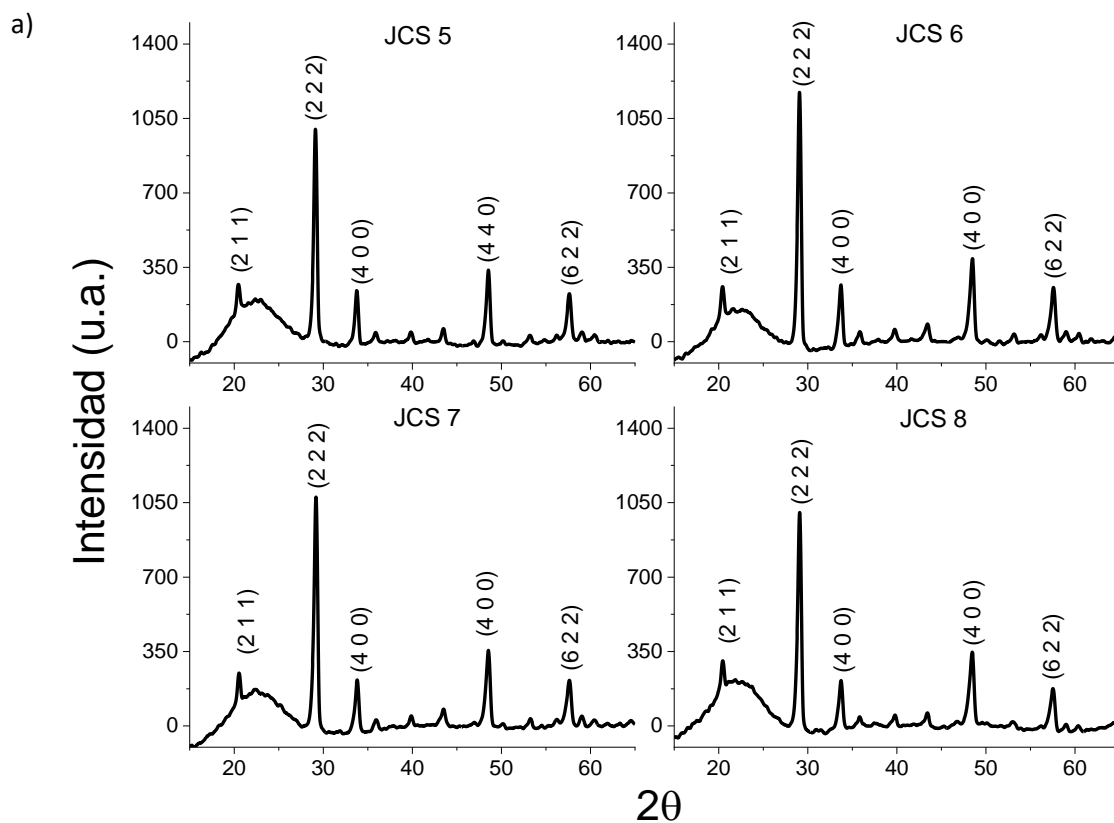
Adicionalmente, se calculó la distribución de tamaño del poro a partir de las isothermas, considerando el tamaño del poro en función de su volumen. Se utilizó el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), que generalmente es el más utilizado para calcular distribuciones de tamaño en el rango de mesoporo (Barrett et al., 1951). El método BJH se basa en un modelo geométrico-físico, en este se asocia la presión relativa del N₂ con propiedades físicas del material como su tensión superficial. La adsorción física de dicho material se produce a través del mesoporo formado por condensación capilar. En la Tabla 3 se muestran los valores más relevantes derivados de este análisis.

Muestra / Tiempo de calcificación	Energía superficial DFT (m²/g)	Área Superficial BET (m²/g)	Tamaño poro BJH (nm)
JPC 5 / 20h	759.05	492.5	2.387
JPC 6 / 60h	1300.68	943.48	2.267
JPC 7 / 20h	1550.5	834.32	2.327
JPC 8 / 60h	1116.04	611.56	2.437

Tabla 3. Propiedades texturales de los materiales híbridos UCNPs-SiO₂.

En cada una de las isotermas se distingue el mismo comportamiento para el proceso de adsorción y desorción, cuya tendencia correspondiente a una isoterma tipo IV. En conjunto con la distribución de tamaño, los datos anteriores describen un material mesoporoso. El área superficial encontrada en las muestras con mayor tiempo de calcinación es indicio de un mayor ordenamiento de los poros. Este valor se correlaciona con la energía superficial de cada muestra, directamente relacionada con el aumento del área superficial.

Por otro lado, los difractogramas obtenidos del análisis de fases cristalina correspondientes a cada muestra son presentados en la Figura 16a.



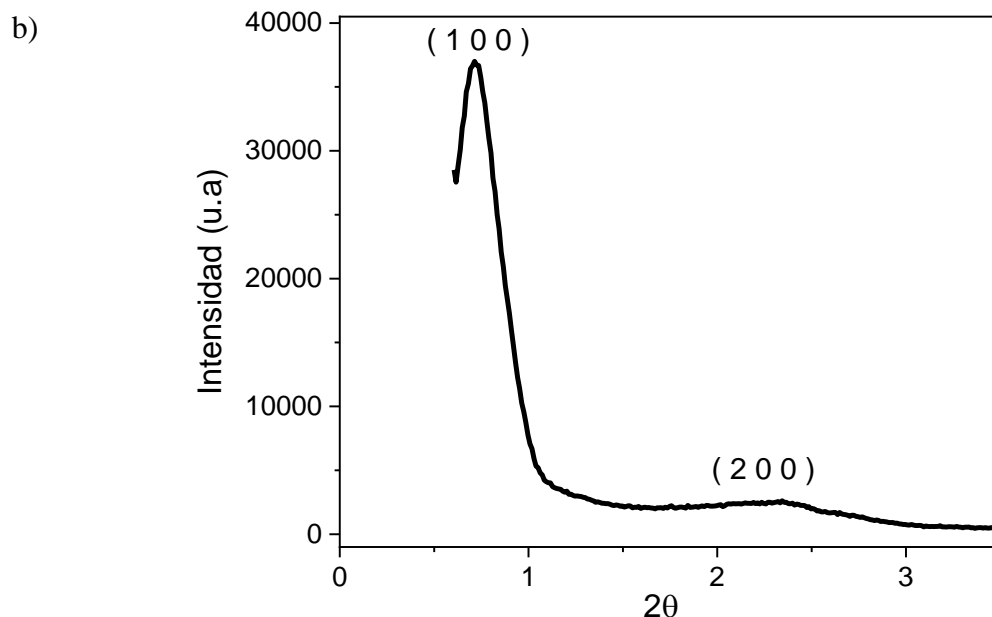


Figura 16. a) Patrones de DRX de las muestras de híbridos UCNPs-SiO₂. b) Patrón de DRX de la muestra JCS 8 de bajo ángulo.

Los picos de difracción se localizaron en los puntos correspondientes a los planos (2 1 1), (2 2 2), (4 0 0) y (6 2 2), los cuales corresponden a la carta cristalográfica JCPDS71-0049, atribuida a la fase cúbica de Y₂O₃. Asimismo, el patrón de difracción de bajo ángulo mostró dos picos en el intervalo de 2θ entre 0.5° y 2.2° para los planos (1 0 0) y (2 0 0). Las señales amplias presentes en ángulos inferiores a 28° son características de la presencia de SiO₂. Los difractogramas se agruparon en la Figura 17 para comparar la estructura cristalina en función de la duración del tratamiento térmico durante la etapa solvotermal (incorporación de la sección de SiO₂).

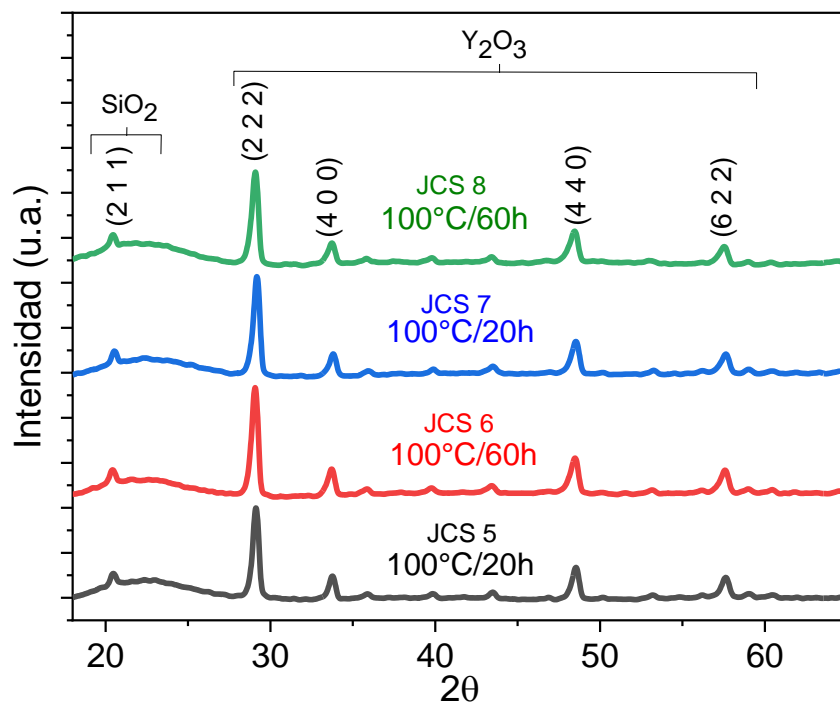


Figura 17. Comparación de los patrones DRX de muestras de híbridos en función de la duración del tratamiento térmico correspondiente a la fase solvotermal.

La finalidad de variar el tiempo de calcinación durante la síntesis fue comparar la disposición del mesoporo. El patrón de difracción de bajo ángulo mostrado en la Figura 16 corresponde a una de las muestras calcinadas por más tiempo (JCS 8), y el pico de mayor intensidad encontrado refleja un mayor ordenamiento estructural.

A partir de los patrones de difracción se calculó el tamaño de cristalito, que corresponde a la medida de los cristales o granos individuales dentro de una estructura cristalina global. Este parámetro puede variar en función de la ruta de síntesis empleada, y su control es de vital importancia para el control de las propiedades generales del material, incluyendo la eficiencia luminiscente en el caso de las UCNPs de $Y_2O_3:Yb, Er$. El tamaño de cristalito se determinó utilizando la ecuación de Scherrer (Ecuación 1), determinando el ancho de los picos de mayor intensidad de cada difractograma.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

L = Tamaño del cristalito (nm)

K = Constante de Scherrer (0.89)

λ = Longitud de onda de RX (Å)

β = Ancho medio de pico (FWHM)

θ = Posición angular de picos DRX ($2\theta/2$)

El ancho medio de cada pico se calculó con ayuda del programa Origin. Para cada valor se calculó también la desviación estándar (σ_x). Los resultados se presentan en la Tabla 3.

$$\sigma_x = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

σ = Desviación estándar

n = Tamaño de muestra

Muestra	L (nm) \pm σ_x
JCS 5	17.742 \pm 0.604
JCS 6	16.315 \pm 0.662
JCS 7	15.924 \pm 0.579
JCS 8	15.388 \pm 0.572

Tabla 4. Tamaño de cristalito calculado mediante la ecuación de Scherrer.

El tamaño de cristalito resultó similar para todas las muestras, y no se observaron diferencias significativas entre los tratamientos analizados.

Para el estudio morfológico mediante TEM se analizaron las muestras representativas JCS 6 y JCS 8, las cuales permanecieron más tiempo en la estufa durante el tratamiento solvotermal. Los resultados se muestran en la Figura 18. Se muestran las imágenes detalladas de los materiales híbridos UCNPs-SiO₂, donde es posible apreciar su forma esférica. En la Figura 18b se observa que las UCNPs presentan morfología cuasi-esférica con tamaños alrededor

de 30 nm. Los materiales híbridos consisten entonces en numerosas UCNPs embebidas por cada esfera de SiO_2 , misma que presentó diámetros aproximados entre 300 y 400 nm.

Aunque no fue variada la concentración de UCNPs para la formación de híbridos, las partículas luminiscentes son más fácilmente apreciadas en las imágenes correspondientes a la muestra JCS 8, que contenía la proporción de lantánidos ($\text{Y}_{0.97}$, $\text{Yb}_{0.02}$, $\text{Er}_{0.01}$), y que se sometió a un tratamiento solvotermal de 100°C durante 20 h.

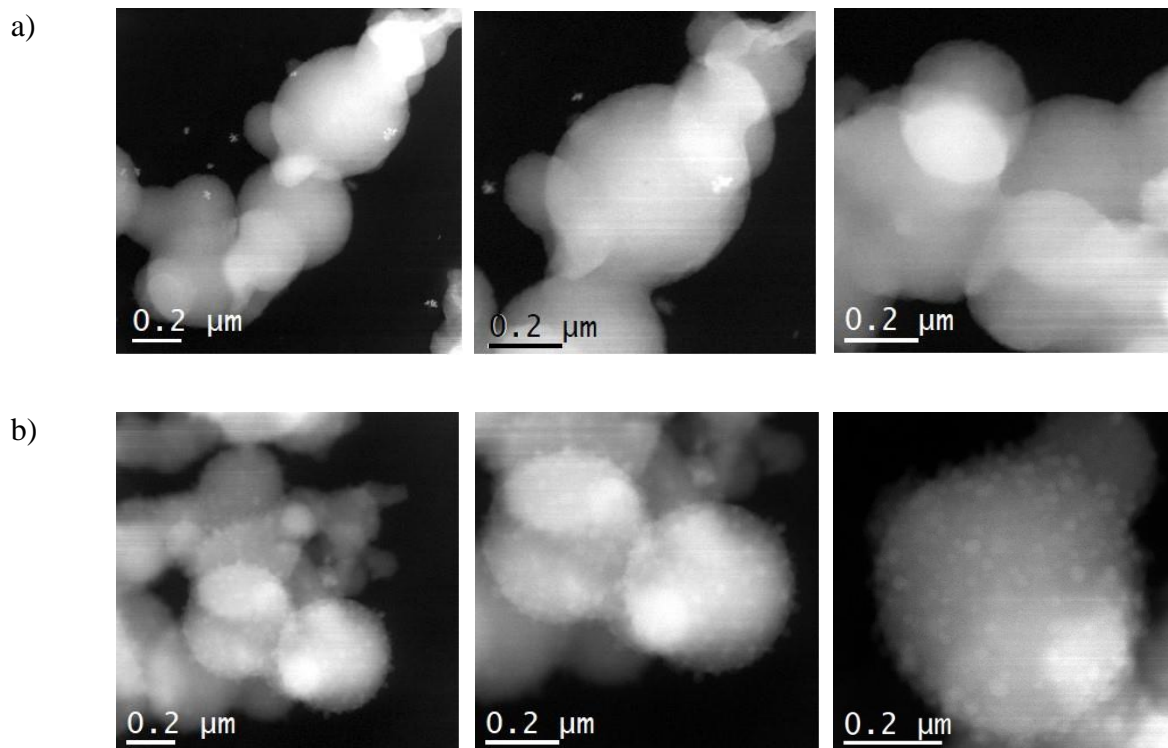
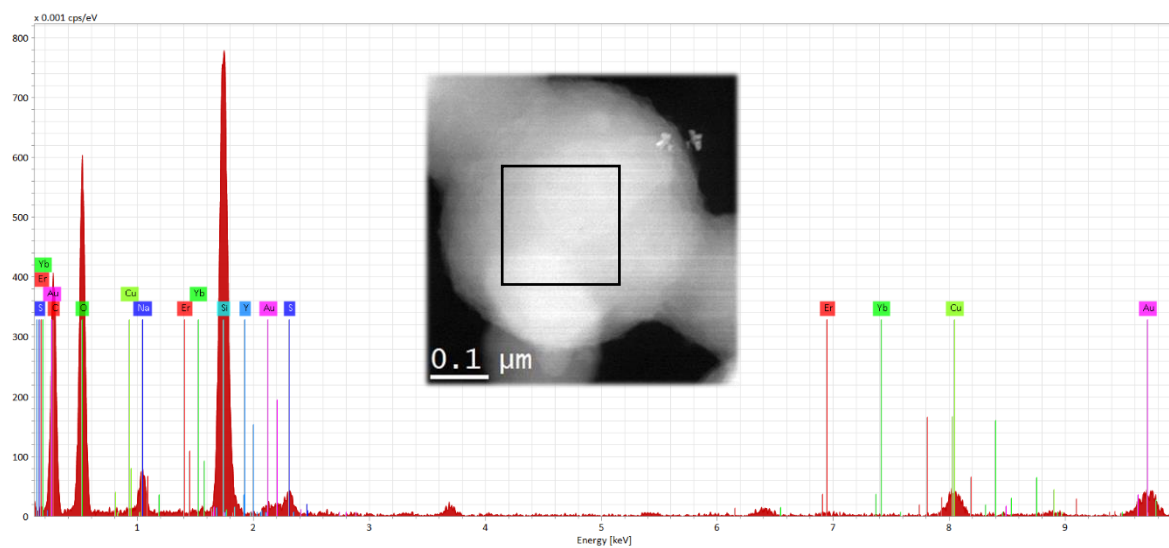
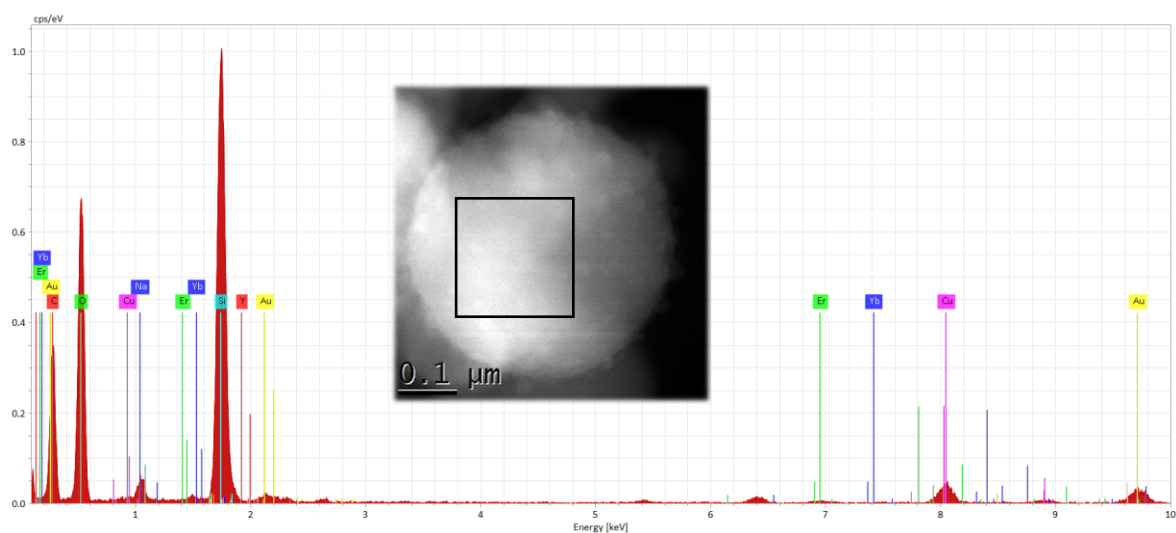


Figura 18. Imágenes de TEM de las UCNPs inmersas en esferas de SiO_2 . a) JCS 6, y b) JCS 8.

Mediante un análisis cualitativo EDS de las mismas muestras se obtuvo información de su composición química elemental. Las regiones analizadas y espectros de energía dispersiva se muestran en la Figura 19.



a)



b)

Figura 19. Espectros EDS representativos de las muestras de híbridos UCNP-SiO₂. a) JCS 6 b) JCS 8.

Como esperado, las señales de los lantánidos usados para conformar las UCNP fueron identificadas en los espectros EDS. Las señales de Si también estuvieron presentes con intensidad considerable. No obstante, también se identificaron elementos ajenos a la síntesis. Lo anterior puede ser debido a que las zonas analizadas contenían SiO₂ en mayor proporción

debido a la naturaleza de la muestra, dando falsos positivos para los demás componentes en presentes en menores proporciones. Por ello, se elaboró un mapeo de cada elemento en función de su abundancia y distribución relativa (Figura 20).

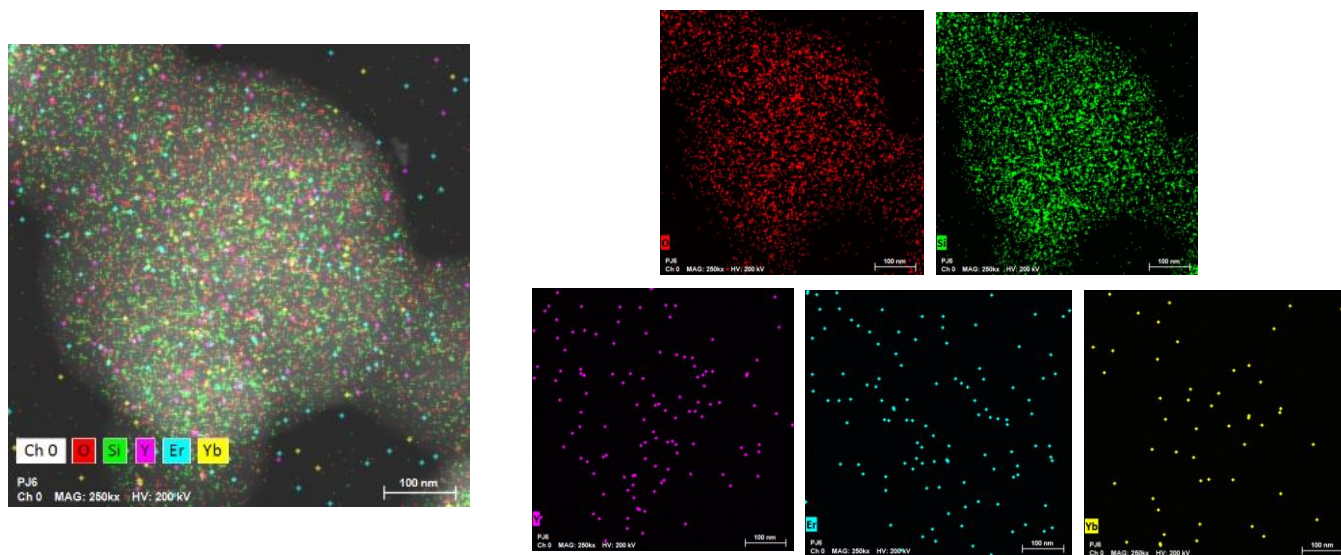


Figura 20. Mapeo elemental de UCNPs-SiO₂.

Este mapeo describe con mayor detalle la distribución elemental presente en los materiales, haciendo evidente el predominio de Oxígeno y Silicio, presentes en las esferas de SiO₂. De igual forma, se identificaron átomos de Y, Yb y Er, lo cual coincide con la composición de las UCNPs. Lo anterior también demuestra la distribución homogénea y aleatoria de las UCNPs en las esferas de SiO₂.

Asimismo, los espectros de emisión obtenidos del análisis de fluorescencia se muestran en la Figura 21. Cada medición se repitió cinco veces, la corriente de excitación fue estandarizada en 0.84 A, permitiendo una comparación directa de las propiedades luminiscentes de los materiales.

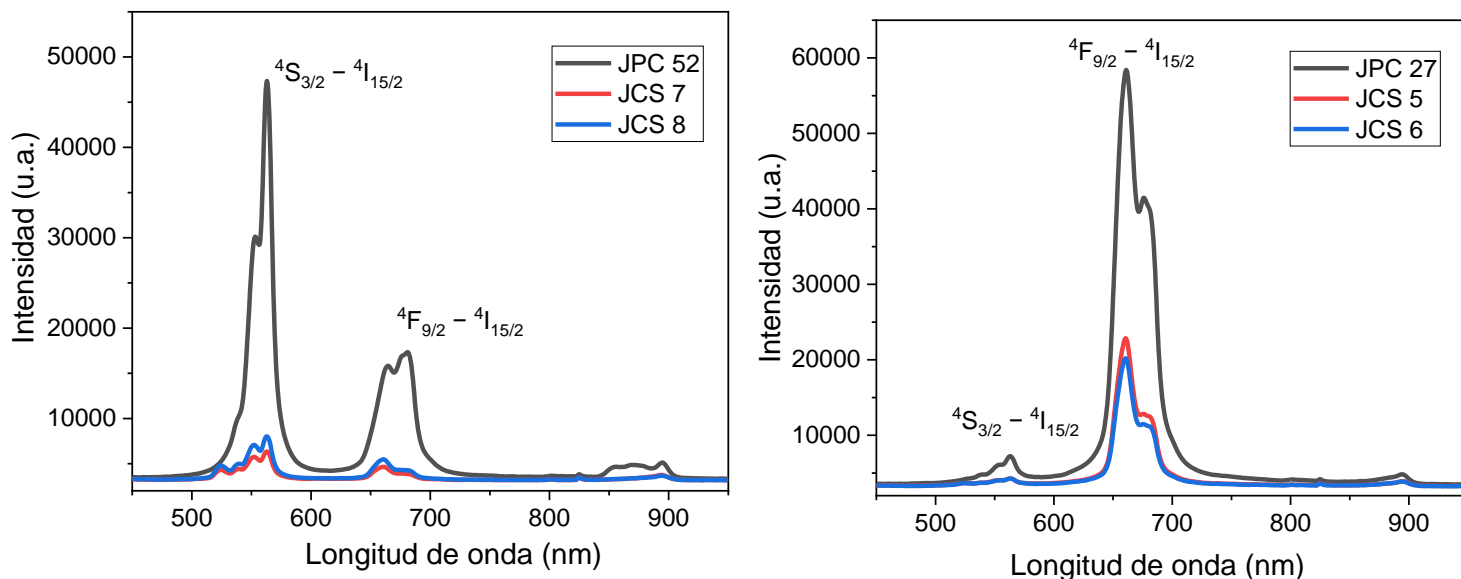


Figura 21. Comparación de espectros de emisión correspondientes a las muestras de UCNPs libres y embebidas en SiO₂.

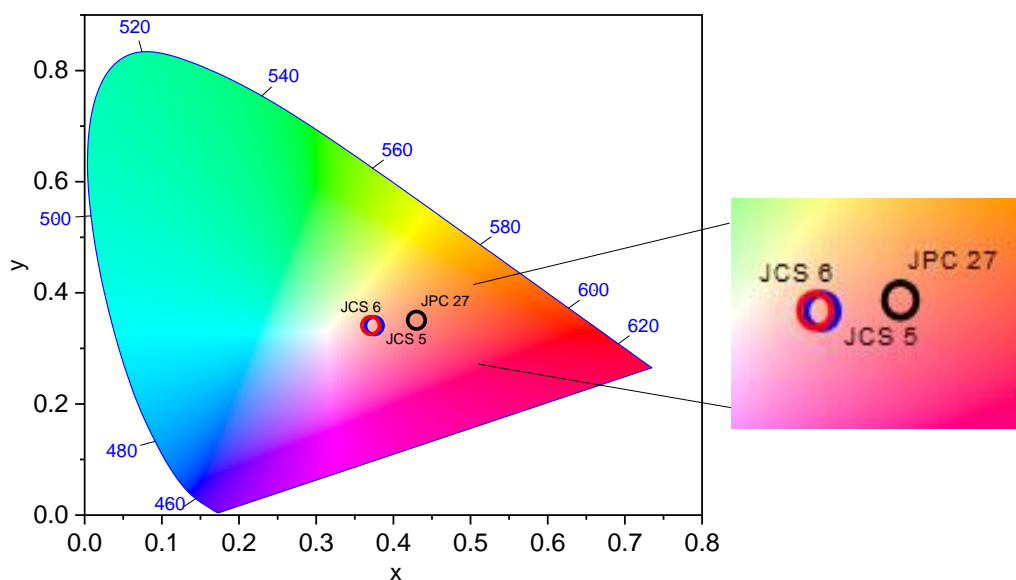
Es posible apreciar que las propiedades luminiscentes dependen claramente de las proporciones de lantánidos presentes en las muestras. Por ejemplo, las muestras de UCNPs libres que contienen una proporción de lantánidos igual a Y_{0.97}, Yb_{0.02} y Er_{0.01} (JCS 7 y 8) mostraron bandas de emisión principales en la región verde del espectro electromagnético (~550 nm) atribuibles a la transición $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, pero también una banda de emisión intensa en la región roja (~650 nm) que corresponde a la transición $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. A simple vista, las emisiones se perciben con una coloración verde. Por otra parte, la emisión de las UCNPs con proporción de lantánidos igual a Y_{0.87}, Yb_{0.12} y Er_{0.01} (JCS 5 y 6) consistió principalmente en una sola banda de emisión en la región roja (~650 nm), mientras que la banda verde fue apenas perceptible.

Como puede observarse en ambas gráficas, la duración del tratamiento solvotermal no mostró efectos significativos sobre la intensidad de emisión de las UCNPs libres (JCS 7 vs JCS 8 y JCS 5 vs JCS 6). Sin embargo, la integración de las UCNPs en las esferas de SiO₂ resultó determinante para observar la intensificación de las emisiones luminiscentes. Lo anterior puede atribuirse a la reducción de la presencia de defectos estructurales en la superficie de las UCNPs por acción del SiO₂, mismos que son capaces de desactivar el estado excitado

mediante transiciones no radiativas. El SiO₂ es prácticamente transparente en las regiones espectrales de interés (absorción en 975 nm y emisión en las regiones verde y rojo del espectro electromagnético), por lo que su presencia contribuye a intensificar las emisiones luminiscentes hasta 9 veces para el caso de híbridos que contienen 1% de Er y 2% de Yb, y hasta 3 veces para el caso de híbridos que contienen 1% de Er y 12% de Yb.

A partir de los espectros de emisión se generaron los diagramas de coordenadas de color CIE 1931 mostrados en la Figura 22. Estas representaciones permiten discriminar con mayor claridad las variaciones de los colores que componen las emisiones de cada muestra. A pesar de que las muestras embebidas en SiO₂ presentaron emisiones de apariencia similar a simple vista, estos diagramas permitieron distinguir los colores de las emisiones con base no solo en la longitud de onda, sino también en su saturación y luminosidad. A mayor pureza o saturación de color, el punto se acercará más al borde del diagrama. Dichos esquemas corroboran lo observado en los espectros de emisión de la Figura 21.

a)



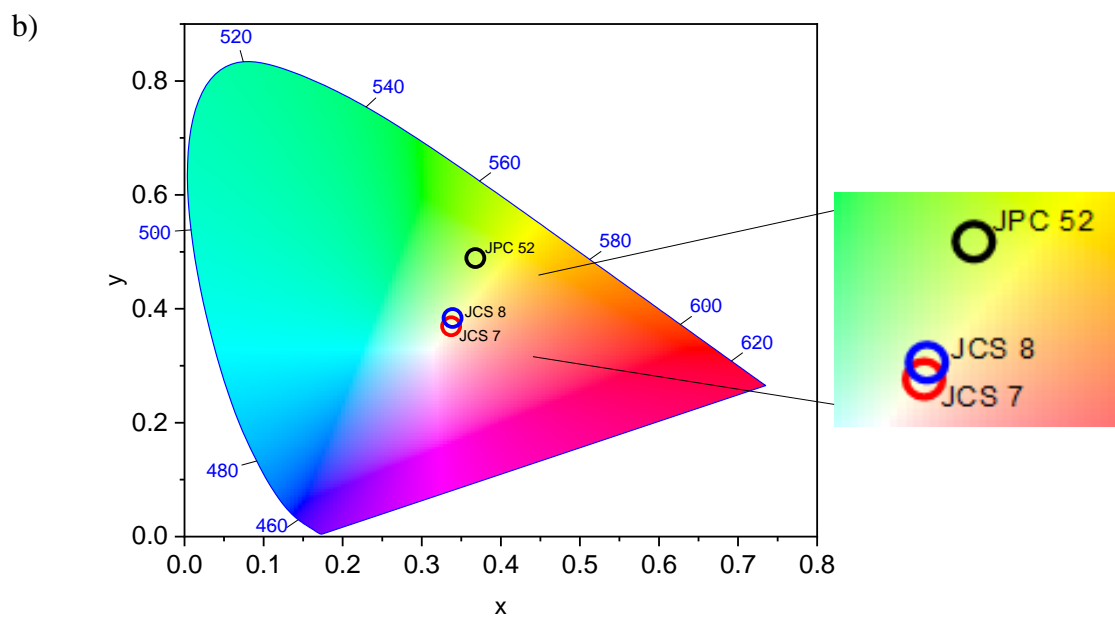


Figura 22. Diagramas de color CIE 1931 correspondientes a los espectros de emisión de las UCNPs libres y embebidas en SiO_2 . a) JPC 27, JCS 5 y JCS 6. b) JPC 52, JCS 7 y JCS 8

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

Se desarrolló un método para la síntesis por combustión de nanopartículas de $Y_2O_3:Yb,Er$ con emisiones por conversión ascendente, con diámetro aproximado de 30 nm. Estos materiales fueron integrados mediante una estrategia solvotermal en un sistema híbrido consistente en varias de estas nanopartículas embebidas en esferas de SiO_2 con diámetros comprendidos entre 300 y 400 nm.

Mientras que la técnica de difracción de rayos-X permitió determinar la formación de nanopartículas con fase cristalina cúbica, las isotermas de adsorción confirmaron el ordenamiento mesoporoso de la sección de SiO_2 . Por su parte, la caracterización óptica permitió verificar las propiedades fotoluminiscentes de las nanopartículas con emisiones por conversión ascendente libres e integradas en el sistema híbrido con SiO_2 . Bajo excitación con láser de 975 nm, se demostró la modulación del color de las emisiones mediante variación de las proporciones de lantánidos dopantes en la matriz de Y_2O_3 . De manera específica, las muestras que contienen una proporción de lantánidos igual a $Y_{0.97}, Yb_{0.02}$ y $Er_{0.01}$ mostraron bandas de emisión principales en la región verde del espectro electromagnético (~550 nm) atribuibles a la transición $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, pero también una banda de emisión intensa en la región roja (~650 nm), misma que corresponde a la transición $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. A simple vista, estas emisiones se percibieron con una coloración verde. Por otra parte, la emisión de los materiales con proporción de lantánidos igual a $Y_{0.87}, Yb_{0.12}$ y $Er_{0.01}$ consistió principalmente en una banda de emisión en la región roja (~650 nm), mientras que la banda verde fue apenas perceptible mediante espectroscopía de fluorescencia. Finalmente, las emisiones de las nanopartículas con emisiones por conversión ascendente fueron intensificadas hasta 9 veces cuando se embebieron en las esferas de SiO_2 . Lo anterior puede atribuirse a la reducción de la presencia de defectos estructurales en la superficie de las nanopartículas luminiscentes, mismos que son capaces de desactivar el estado excitado mediante transiciones no radiativas. La capacidad de modular el color y la intensidad de las emisiones por conversión ascendente después de excitarlas con láser de 975 nm, así como la integración de estructuras mesoporosas con una gran capacidad de adsorción molecular abren la posibilidad de

desarrollar diversas aplicaciones en el campo biomédico, mismas que podrán ser exploradas en trabajos posteriores.

PERSPECTIVAS A FUTURO

- La versatilidad de los materiales desarrollados podría ampliarse mediante la incorporación de otros agentes dopantes, como el tulio. Este elemento ha demostrado en otros trabajos la capacidad de promover emisiones por conversión ascendente en las regiones del infrarrojo cercano, rojo, azul, e incluso ultravioleta de manera simultánea.
- Los materiales híbridos podrían ser evaluados para aplicaciones en diagnóstico y terapia, incluyendo su implementación como agentes de contraste luminiscente en la ventana de transparencia de tejidos, así como su capacidad de acarreamiento de fármacos después de su inclusión en los mesoporos de la estructura de SiO₂.
- Los trabajos posteriores podrían incluir estudios de citotoxicidad que ayuden a garantizar futuras aplicaciones en el campo biomédico.

REFERENCIAS

- Abellán Baeza, M. R. (2020). *Síntesis de nanopartículas de NaYF₄: Yb, Er para procesos de "upconversion."* ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ELCHE.
- Ali, Y., Zohre, R., Mostafa, J., & Samaneh, R. (2015, March 1). Applications of upconversion nanoparticles in molecular imaging: A review of recent advances and future opportunities. *Biosciences Biotechnology Research Asia*, *12*, 131–140. <https://doi.org/10.13005/bbra/1615>
- Arppe, R., Näreoja, T., Nylund, S., Mattsson, L., Koho, S., Rosenholm, J. M., Soukka, T., & Schäferling, M. (2014). Photon upconversion sensitized nanoprobes for sensing and imaging of pH. *Nanoscale*, *6*(12), 6837–6843. <https://doi.org/10.1039/c4nr00461b>
- Atabaev, T. S., & Molkenova, A. (2019, December 1). Upconversion optical nanomaterials applied for photocatalysis and photovoltaics: Recent advances and perspectives. *Frontiers of Materials Science*, *13*(4), 335–341. <https://doi.org/10.1007/s11706-019-0482-z>
- Auzel, F. (2004). Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. In *Chemical Reviews* (Vol. 104, Issue 1, pp. 139–173). <https://doi.org/10.1021/cr020357g>
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, *73*(1), 373-380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- Brito Santos, G. (2019). *Síntesis y caracterización de compuestos luminiscentes de iones 4f*. Universidad de La Laguna.
- Callaway, J., & Laghos, P. S. (1968). *ELASTIC SCATTERING AND INELASTIC TRANSITIONS*. 394–395.
- Cao, G. (2004). *NANOSTRUCTURES & NANOMATERIALS. Synthesis, Properties & Applications*. Imperial College Press.
- Chen, J., & Zhao, J. X. (2012). Upconversion nanomaterials: Synthesis, mechanism, and applications in sensing. *Sensors*, *12*(3), 2414–2435. <https://doi.org/10.3390/s120302414>
- Cheng, X., Tu, D., Zheng, W., & Chen, X. (2020). Energy transfer designing in lanthanide-

- doped upconversion nanoparticles. *Chemical Communications*, 56(96), 15118–15132. <https://doi.org/10.1039/d0cc05878e>
- Cios, A., Cieplak, M., Szymański, Ł., Lewicka, A., Cierniak, S., Stankiewicz, W., Mendrycka, M., & Lewicki, S. (2021, March 1). Effect of different wavelengths of laser irradiation on the skin cells. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(5), 1–19. <https://doi.org/10.3390/ijms22052437>
- Crezee, J., Franken, N. A. P., & Oei, A. L. (2021, March 2). Hyperthermia-based anti-cancer treatments. *Cancers*, 13(6), 1–4. <https://doi.org/10.3390/cancers13061240>
- De, G., Qin, W., Zhang, J., Zhang, J., Wang, Y., Cao, C., & Cui, Y. (2006). Upconversion luminescence properties of Y₂O₃:Yb³⁺, Er³⁺ nanostructures. *Journal of Luminescence*, 119–120(SPEC. ISS.), 258–263. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.12.041>
- De la Rosa, E., Ramírez, G., Panikar, S., Camacho, T., Salas, P. S., & López-Luke, T. (2019). Algunas aplicaciones de la nanofotónica en la biomedicina. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnología*, 13(24), 1e–24e. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2020.24.69618>
- del Rosal, B., Ortgies, D. H., Fernández, N., Sanz-Rodríguez, F., Jaque, D., & Rodríguez, E. M. (2016). Overcoming Autofluorescence: Long-Lifetime Infrared Nanoparticles for Time-Gated In Vivo Imaging. *Advanced Materials*, 28(46), 10188–10193. <https://doi.org/10.1002/adma.201603583>
- Dey, R., Rai, V. K., & Pandey, A. (2012). Green upconversion emission in Nd³⁺-Yb³⁺-Zn²⁺:Y₂O₃ phosphor. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 99, 288–291. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.001>
- Dong, H., Du, S. R., Zheng, X. Y., Lyu, G. M., Sun, L. D., Li, L. D., Zhang, P. Z., Zhang, C., & Yan, C. H. (2015, October 14). Lanthanide Nanoparticles: From Design toward Bioimaging and Therapy. *Chemical Reviews*, 115(19), 10725–10815. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00091>
- Dong, J. (2014). *Physical Properties of Mesoporous Silica Nanoparticles for Stimuli-Responsive Drug Delivery*. University of California.
- Dubey, N., & Chandra, S. (2022, September 1). Upconversion nanoparticles: Recent strategies and mechanism based applications. *Journal of Rare Earths*, 40(9), 1343–

1359. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.04.015>
- Duijnste, E. (2017). *Lanthanide-doped Upconversion Nanoparticles for Emerging Applications in Drug Delivery and Therapeutics*.
- Elengoe, A., & Hamdan, S. (2018). HYPERTHERMIA AND ITS CLINICAL APPLICATION IN CANCER TREATMENT. *International Journal of Advancement in Life Sciences Research*, *1*(1), 22–27. <https://doi.org/10.31632/ijalsr.2018v01i01.003>
- Finlayson, L., Barnard, I. R. M., McMillan, L., Ibbotson, S. H., Brown, C. T. A., Eadie, E., & Wood, K. (2022). Depth Penetration of Light into Skin as a Function of Wavelength from 200 to 1000 nm. *Photochemistry and Photobiology*, *98*(4), 974–981. <https://doi.org/10.1111/php.13550>
- Fischer, L. H., Harms, G. S., & Wolfbeis, O. S. (2011, May 9). Upconverting nanoparticles for nanoscale thermometry. *Angewandte Chemie - International Edition*, *50*(20), 4546–4551. <https://doi.org/10.1002/anie.201006835>
- Gao, F., Liu, H., Ren, F., Wang, K., Li, X., Wang, Y., He, C., & Wei, Y. (2020). Tunable structure and intensive upconversion photoluminescence for Ho³⁺-Yb³⁺ codoped bismuth titanate composite synthesized by sol-gel-combustion (SGC) method. *Ceramics International*, *46*(3), 3015–3022. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.301>
- García-Solé, J., Bausá, L. E., & Jaque, D. (2005). *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. J. Wiley.
- Ge, X., Sun, L., Dang, S., Liu, J., Xu, Y., Wei, Z., Shi, L., & Zhang, H. (2015). Mesoporous upconversion nanoparticles modified with a Tb(III) complex to display both green upconversion and downconversion luminescence for in vitro bioimaging and sensing of temperature. *Microchimica Acta*, *182*(9–10), 1653–1660. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1481-0>
- Ghazy, A., Safdar, M., Lastusaari, M., Savin, H., & Karppinen, M. (2021). Advances in upconversion enhanced solar cell performance. In *Solar Energy Materials and Solar Cells* (Vol. 230, pp. 1–11). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111234>
- Gonell, F., Haro, M., Sánchez, R. S., Negro, P., Mora-Seró, I., Bisquert, J., Julián-López, B., & Gimenez, S. (2014). Photon up-conversion with lanthanide-doped oxide particles for solar H₂ generation. *Journal of Physical Chemistry C*, *118*(21), 11279–11284.

<https://doi.org/10.1021/jp503743e>

- González-Béjar, M., Francés-Soriano, L., & Pérez-Prieto, J. (2016, June 13). Upconversion nanoparticles for bioimaging and regenerative medicine. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 4(JUN), 2–6. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2016.00047>
- Grosso, G., & Parravicini, G. P. (2014). Scattering of Particles by Crystals. In *Solid State Physics* (pp. 437–447). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-385030-0.00010-4>
- Guo, S., Xie, X., Huang, L., & Huang, W. (2016). Sensitive Water Probing through Nonlinear Photon Upconversion of Lanthanide-Doped Nanoparticles. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(1), 847–853. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10192>
- Han, Q., Liang, Y., Li, Z., Song, Y., Wang, Y., & Zhang, X. (2022). Tunable multicolor emission based on dual-mode luminescence Y₂O₃: Eu@SiO₂/Y₂O₃: Er(Tm/Yb) composite nanomaterials. *Journal of Luminescence*, 241, 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118541>
- Hao, S., Chen, G., & Yang, C. (2013). Sensing using rare-earth-doped upconversion nanoparticles. *Theranostics*, 3(5), 331–345. <https://doi.org/10.7150/thno.5305>
- He, S., Krippes, K., Ritz, S., Chen, Z., Best, A., Butt, H. J., Mailänder, V., & Wu, S. (2015). Ultralow-intensity near-infrared light induces drug delivery by upconverting nanoparticles. *Chemical Communications*, 51(2), 431–434. <https://doi.org/10.1039/c4cc07489k>
- Hincapié-Rojas, D. F., Rojas-Hernández, S. P., Castaño-González, F., Parra-Castaño, K. N., & Giraldo-Torres, L. R. (2020). Mesoporous silica nanoparticles obtention, functionalization and biomedical applications: A review. *DYNA (Colombia)*, 87(215), 239–253. <https://doi.org/10.15446/DYNA.V87N215.88586>
- Hua, C. J., Zhang, K., Xin, M., Ying, T., Gao, J. R., Jia, J. H., & Li, Y. J. (2016). High quantum yield and pH sensitive fluorescence dyes based on coumarin derivatives: Fluorescence characteristics and theoretical study. *RSC Advances*, 6(54), 49221–49227. <https://doi.org/10.1039/c6ra05996a>
- Husain, Z., & Alster, T. S. (2016, February 4). The role of lasers and intense pulsed light technology in dermatology. *Clinical, Cosmetic and Investigational Dermatology*, 9, 29–40. <https://doi.org/10.2147/CCID.S69106>
- Joshi, C., Dwivedi, A., & Rai, S. B. (2014). Structural morphology, upconversion

- luminescence and optical thermometric sensing behavior of Y₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺ nanocrystalline phosphor. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *129*, 451–456. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.03.048>
- Karimov, D. N., Demina, P. A., Koshelev, A. V., Rocheva, V. V., Sokovikov, A. V., Generalova, A. N., Zubov, V. P., Khaydukov, E. V., Koval'chuk, M. V., & Panchenko, V. Y. (2020, November 1). Upconversion Nanoparticles: Synthesis, Photoluminescence Properties, and Applications. *Nanotechnologies in Russia*, *15*(11–12), 655–678. <https://doi.org/10.1134/S1995078020060117>
- Keeley, N., Kemper, K. W., & Rusekb, K. (2003). *Role of virtual excitation in elastic and inelastic scattering*. 267–272. www.elsevier.com/locate/npe
- Laversenne, L., Kairouani, S., Guyot, Y., Goutaudier, C., Boulon, G., & Cohen-Adad, Mt. (2002). Correlation between dopant content and excited-state dynamics properties in Er³⁺-Yb³⁺-codoped Y₂O₃ by using a new combinatorial method. *Optical Materials*, *19*, 59–66. www.elsevier.com/locate/optmat
- Lee, C., Park, H., Kim, W., & Park, S. (2019). Origin of strong red emission in Er³⁺-based upconversion materials: role of intermediate states and cross relaxation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *21*(43), 24026–24033. <https://doi.org/10.1039/c9cp04692e>
- Li, Z., Zhang, Y., & Jiang, S. (2008). Multicolor core/shell-structured upconversion fluorescent nanoparticles. *Advanced Materials*, *20*(24), 4765–4769. <https://doi.org/10.1002/adma.200801056>
- Lin, C., Berry, M. T., Anderson, R., Smith, S., & May, P. S. (2009). Highly luminescent NIR-to-visible upconversion thin films and monoliths requiring no high-temperature treatment. *Chemistry of Materials*, *21*(14), 3406–3413. <https://doi.org/10.1021/cm901094m>
- Lira Campos, A., & Mayorga Rojas, M. (2011). Luminiscencia up-convertida de iones TR³⁺. *Revista Mexicana de Física*, 114–118.
- Liras, M., González-Béjar, M., Peinado, E., Francés-Soriano, L., Pérez-Prieto, J., Quijada-Garrido, I., & García, O. (2014). Thin amphiphilic polymer-capped upconversion nanoparticles: Enhanced emission and thermoresponsive properties. *Chemistry of Materials*, *26*(13), 4014–4022. <https://doi.org/10.1021/cm501663n>

- Liu, J. N., Bu, W. B., & Shi, J. L. (2015). Silica Coated Upconversion Nanoparticles: A Versatile Platform for the Development of Efficient Theranostics. *Accounts of Chemical Research*, 48(7), 1797–1805. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00078>
- López Torres, D. G. (2008). *ELABORACIÓN DE POLVOS VITROCERÁMICOS DE (Y2O3:Eu3+ / SiO2)*. Instituto Politécnico Nacional.
- Lu, Q., Hou, Y., Tang, A., Feng, Z., Teng, F., & Liu, X. (2011). Synthesis and characterization of Y₂O₃:Er³⁺ upconversion materials with nanoporous structures. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(11), 9671–9675. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.5220>
- Lü, Q., Li, A., Guo, F., Sun, L., & Zhao, L. (2008). Experimental study on the surface modification of Y₂O₃:Tm³⁺/Yb³⁺ nanoparticles to enhance upconversion fluorescence and weaken aggregation. *Nanotechnology*, 19(14), 1–8. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/14/145701>
- Melde, B. J., Johnson, B. J., & Charles, P. T. (2008, August). Mesoporous silicat materials in sensing. *Sensors*, 8(8), 5202–5228. <https://doi.org/10.3390/s8085202>
- Meng, M., Zhang, T., Wang, J., Cheng, Z., Liu, Y., Qiao, X., Wen, J., Resch-Genger, U., Long, W., & Ou, J. (2023). NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺@NaYF₄:Yb³⁺ Upconversion Nanoparticles for Optical Temperature Monitoring and Self-Heating in Photothermal Therapy. *ACS Applied Nano Materials*, 6(1), 759–771. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c05110>
- Mi, C., Tian, Z., Cao, C., Wang, Z., Mao, C., & Xu, S. (2011). Novel microwave-assisted solvothermal synthesis of NaYF₄:Yb,Er upconversion nanoparticles and their application in cancer cell imaging. *Langmuir*, 27(23), 14632–14637. <https://doi.org/10.1021/la204015m>
- Minh, L. Q., Anh, T. K., Hung, N. D., Minh Chau, P. T., Quy Hai, N. T., Van Tuyen, H., Thai Ha, V. T., Tu, V. D., & Streck, W. (2019). Upconversion luminescence of Gd₂O₃:Er³⁺ and Gd₂O₃:Er³⁺/silica nanophosphors fabricated by EDTA combustion method. *Journal of Rare Earths*, 37(11), 1126–1131. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.04.004>
- Mora Raimundo, P. (2016). *Nanopartículas de sílice mesoporosa para aplicaciones biomédicas* [Trabajo de fin de grado, no publicado]. Universidad Complutense.

- Murty, B. S., Shankar, P., Raj, B., Rath, B. B., & Murday, J. (2013). *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*. Springer Berlin Heidelberg. <https://books.google.com.mx/books?id=0uQnuJ7nM0wC>.
- Nguyen, T. D., Dinh, C. T., & Do, T. O. (2010). Shape- and size-controlled synthesis of monoclinic ErOOH and Cubic Er₂O₃ from micro- to nanostructures and their upconversion luminescence. *ACS Nano*, 4(4), 2263–2273. <https://doi.org/10.1021/nn100292s>
- Nigoghossian, K., Ouellet, S., Plain, J., Messaddeq, Y., Boudreau, D., & Ribeiro, S. J. L. (2017). Upconversion nanoparticle-decorated gold nanoshells for near-infrared induced heating and thermometry. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(34), 7109–7117. <https://doi.org/10.1039/c7tb01621b>
- Oei, A. L., Kok, H. P., Oei, S. B., Horsman, M. R., Stalpers, L. J. A., Franken, N. A. P., & Crezee, J. (2020, January 1). Molecular and biological rationale of hyperthermia as radio- and chemosensitizer. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 163–164, 84–97. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2020.01.003>
- Pandey, A., Rai, V. K., Dey, R., & Kumar, K. (2013). Enriched green upconversion emission in combustion synthesized Y₂O₃:Ho³⁺-Yb³⁺ phosphor. *Materials Chemistry and Physics*, 139(2–3), 483–488. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.01.043>
- Peltomaa, R., Benito-Peña, E., Gorris, H. H., & Moreno-Bondi, M. C. (2021, January 7). Biosensing based on upconversion nanoparticles for food quality and safety applications. *Analyst*, 146(1), 13–32. <https://doi.org/10.1039/d0an01883j>
- Peng, W., Zou, S., Liu, G., Xiao, Q., Meng, J., & Zhang, R. (2011). Combustion synthesis and upconversion luminescence of CaSc₂O₄:Yb³⁺,Er³⁺ nanopowders. *Journal of Rare Earths*, 29(4), 330–334. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60454-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60454-1)
- Pierre, A. (2020). *Introduction to Sol-Gel Processing* (Second). Springer.
- Pominova, D. V., Ryabova, A. V., Grachev, P. V., Romanishkin, I. D., Proydakova, V. Y., Kuznetsov, S. V., Voronov, V. V., Fedorov, P. P., & Loschenov, V. B. (2018). Optimization of upconversion nanoparticles excitation regimes for selective heating and effective thermometry in biological tissues. *International Conference Laser Optics 2018*, 556–556.
- Qiao, Y., & Guo, H. (2009). Upconversion properties of Y₂O₃:Er films prepared by sol-gel

- method. *Journal of Rare Earths*, 27(3), 406–410. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60261-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60261-6)
- Ramírez-García, G., Honorato-Colin, M. Á., De la Rosa, E., López-Luke, T., Panikar, S. S., Ibarra-Sánchez, J. de J., & Piazza, V. (2019). Theranostic nanocomplex of gold-decorated upconversion nanoparticles for optical imaging and temperature-controlled photothermal therapy. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 384, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112053>
- Rastegari, E., Hsiao, Y. J., Lai, W. Y., Lai, Y. H., Yang, T. C., Chen, S. J., Huang, P. I., Chiou, S. H., Mou, C. Y., & Chien, Y. (2021, July 1). An update on mesoporous silica nanoparticle applications in nanomedicine. *Pharmaceutics*, 13(7), 5–38. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13071067>
- Rivera Manrique, S. I. (2017). *Luminóforos tricromáticos para la iluminación*. Instituto Politécnico Nacional.
- Rostami, I., Alanagh, H. R., Hu, Z., & Shahmoradian, S. H. (2019). Breakthroughs in medicine and bioimaging with up-conversion nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine*, 14, 7759–7780. <https://doi.org/10.2147/IJN.S221433>
- Sanz Sanz, B. (2009). *Estudio de la síntesis de materiales B-MCM-41 mediante el proceso Sol-Gel*. Universidad Rey Juan Carlos .
- Silva Espinoza, C. V. (2015). *Síntesis de nanopartículas de SiO₂ como potenciales vehículos para administración de fármacos*. INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.
- Sing, K. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Singh, P., Singh, P., & Singh, S. K. (2021). Photon Upconversion Spectroscopy. In D. Kumar Singh, M. Pradhan, & A. Materny (Eds.), *Progress in Optical Science and Photonics* (Vol. 13, pp. 390–393). Springer. <http://www.springer.com/series/10091>
- Singh, V., Haritha, P., Venkatramu, V., & Kim, S. H. (2014). Efficient visible upconversion luminescence in Er³⁺ and Er³⁺/Yb³⁺ co-doped Y₂O₃ phosphors obtained by solution combustion reaction. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 126, 306–311. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.076>

- Singh, V., Rai, V. K., Al-Shamery, K., Nordmann, J., & Haase, M. (2011). NIR to visible upconversion in Er³/Yb³ co-doped CaYAl₃O₇ phosphor obtained by solution combustion process. *Journal of Luminescence*, *131*(12), 2679–2682. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.06.055>
- Sun, C., Schäferling, M., Resch-Genger, U., & Gradzielski, M. (2021). Solvothermal Synthesis of Lanthanide-doped NaYF₄ Upconversion Crystals with Size and Shape Control: Particle Properties and Growth Mechanism. *ChemNanoMat*, *7*(2), 174–183. <https://doi.org/10.1002/cnma.202000564>
- Sun, L. D., Dong, H., Zhang, P. Z., & Yan, C. H. (2015). Upconversion of rare earth nanomaterials. *Annual Review of Physical Chemistry*, *66*, 619–642. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040214-121344>
- Sun, L., Wei, R., Feng, J., & Zhang, H. (2018). Tailored lanthanide-doped upconversion nanoparticles and their promising bioapplication prospects. *Coordination Chemistry Reviews*, *364*, 10–32. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.03.007>
- Taboada Gutiérrez, J., & Valiente Barroso, R. (2017). *SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES ÓPTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE TITANATO DE ESTRONCIO DOPADO CON TIERRAS RARAS*.
- Tao, K., & Sun, K. (2020). Upconversion nanoparticles: A toolbox for biomedical applications. In *Photonanotechnology for Therapeutics and Imaging* (pp. 147–176). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817840-9.00006-0>
- Tian, Y., Fu, Y., Xing, M., & Luo, X. (2015). Upconversion luminescence properties of Y₂O₃:Yb, Er and Y₂O₂S:Yb, Er nanoparticles prepared by complex precipitation. *Journal of Nanomaterials*, *2015*, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2015/573253>
- Vallet-Regí, M., Colilla, M., Izquierdo-Barba, I., & Manzano, M. (2018). Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery: Current insights. *Molecules*, *23*(1), 2–12. <https://doi.org/10.3390/molecules23010047>
- Venkatachalaiah, K. N., Nagabhushana, H., Darshan, G. P., Basavaraj, R. B., & Prasad, B. D. (2017). Novel and highly efficient red luminescent sensor based SiO₂@Y₂O₃:Eu³⁺, M⁺ (M⁺ = Li, Na, K) composite core–shell fluorescent markers for latent fingerprint recognition, security ink and solid state lightning applications. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *251*, 310–325. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.05.022>

- Vetrone, F., Boyer, J. C., Capobianco, J. A., Speghini, A., & Bettinelli, M. (2003). Effect of Yb³⁺ codoping on the upconversion emission in nanocrystalline Y₂O₃:Er³⁺. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(5), 1107–1112. <https://doi.org/10.1021/jp0218692>
- Villabona Leal, E. G. (2013). *PROPIEDADES LUMINISCENTES DE NANOFÓSFOROS PREPARADOS POR MÉTODOS HIDROTERMALES*. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Vu, N., Kim Anh, T., Yi, G. C., & Streck, W. (2007). Photoluminescence and cathodoluminescence properties of Y₂O₃:Eu nanophosphors prepared by combustion synthesis. *Journal of Luminescence*, 122–123(1–2), 776–779. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.286>
- Wang, C., Cheng, L., & Liu, Z. (2011). Upconversion nanoparticles for potential cancer theranostics. *Therapeutic Delivery*, 2(10), 1235–1239. <https://doi.org/10.4155/tde.11.93>
- Wang, F., Banerjee, D., Liu, Y., Chen, X., & Liu, X. (2010). Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy. In *Analyst* (Vol. 135, Issue 8, pp. 1839–1854). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c0an00144a>
- Wang, F., & Liu, X. (2009). Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chemical Society Reviews*, 38(4), 976–989. <https://doi.org/10.1039/b809132n>
- Wei, W., Zhang, Y., Chen, R., Goggi, J., Ren, N., Huang, L., Bhakoo, K. K., Sun, H., & Tan, T. T. Y. (2014). Cross relaxation induced pure red upconversion in activator-and sensitizer-rich lanthanide nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 26(18), 5183–5186. <https://doi.org/10.1021/cm5022382>
- Wright, J. C. (2007). 4. Up-Conversion and Excited State Energy Transfer in Rare-Earth Doped Materials. In *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases* (Vol. 15, pp. 239–295).
- Wu, S. H., & Lin, H. P. (2013). Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 42(9), 3862–3875. <https://doi.org/10.1039/c3cs35405a>
- Wu, X., Chen, G., Shen, J., Li, Z., Zhang, Y., & Han, G. (2015, February 18). Upconversion nanoparticles: A versatile solution to multiscale biological imaging. *Bioconjugate Chemistry*, 26(2), 166–175. <https://doi.org/10.1021/bc5003967>
- Xi, J., Ding, M., Dai, J., Pan, Y., Chen, D., & Ji, Z. (2016). Comparison of upconversion

- luminescent properties and temperature sensing behaviors of β -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nano/microcrystals prepared by various synthetic methods. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(8), 8254–8270. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4832-7>
- Xiong, L. Q., Chen, Z. G., Yu, M. X., Li, F. Y., Liu, C., & Huang, C. H. (2009). Synthesis, characterization, and in vivo targeted imaging of amine-functionalized rare-earth up-converting nanophosphors. *Biomaterials*, 30(29), 5592–5600. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.06.015>
- Yang, Z., Gredin, P., & Mortier, M. (2019). Extremely straightforward room temperature coprecipitation method to synthesize cubic KYF₄:Yb/Er up-conversion nanoparticles in deionized water-ethanol solution. *Optical Materials*, 98, 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109458>
- Yi, G. S., & Chow, G. M. (2005). Colloidal LaF₃:Yb,Er, LaF₃:Yb,Ho and LaF₃:Yb,Tm nanocrystals with multicolor upconversion fluorescence. *Journal of Materials Chemistry*, 15(41), 4460–4464. <https://doi.org/10.1039/b508240d>
- Zhang, F. (2015). *Nanostructure Science and Technology Series editor* (D. J. Lockwood, Ed.). Springer. <http://www.springer.com/series/6331>
- Zhang, J., Yuan, Z. F., Wang, Y., Chen, W. H., Luo, G. F., Cheng, S. X., Zhuo, R. X., & Zhang, X. Z. (2013). Multifunctional envelope-type mesoporous silica nanoparticles for tumor-triggered targeting drug delivery. *Journal of the American Chemical Society*, 135(13), 5068–5073. <https://doi.org/10.1021/ja312004m>
- Zhang, Q., Yang, F., Xu, Z., Chaker, M., & Ma, D. (2019, May 1). Are lanthanide-doped upconversion materials good candidates for photocatalysis? *Nanoscale Horizons*, 4(3), 579–591. <https://doi.org/10.1039/c8nh00373d>
- Zheng, K., Loh, K. Y., Wang, Y., Chen, Q., Fan, J., Jung, T., Nam, S. H., Suh, Y. D., & Liu, X. (2019). Recent advances in upconversion nanocrystals: Expanding the kaleidoscopic toolbox for emerging applications. In *Nano Today* (Vol. 29, pp. 2–15). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2019.100797>
- Zhu, X., Zhang, J., Liu, J., & Zhang, Y. (2019, November 1). Recent Progress of Rare-Earth Doped Upconversion Nanoparticles: Synthesis, Optimization, and Applications. *Advanced Science*, 6(22), 1–27. <https://doi.org/10.1002/advs.201901358>

Zou, Q., Huang, P., Zheng, W., You, W., Li, R., Tu, D., Xu, J., & Chen, X. (2017). Cooperative and non-cooperative sensitization upconversion in lanthanide-doped LiYbF₄ nanoparticles. *Nanoscale*, 9(19), 6521–6528. <https://doi.org/10.1039/c7nr02124k>