



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

Síntesis y caracterización de nanofósforos persistentes  
en el infrarrojo

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:  
ANDREA DEL ROCÍO PÉREZ TISCAREÑO

Tutor principal:  
Pedro salas castillo  
CFATA

Querétaro, Qro. México

Enero 2020



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.



# Contenido

## Resumen

1. Introducción
  - 1.1 Antecedentes
  - 1.2 Motivación del trabajo
2. Marco teórico
  - 2.1 Luminiscencia
  - 2.2 Estructuras cristalinas
  - 2.3 Estructura electrónica de las tierras raras
  - 2.4 Procesos de conversión de energía
  - 2.5 Mecanismo de persistencia
  - 2.6 Síntesis por combustión y tratamiento térmico
  - 2.7 Difracción de rayos X
  - 2.8 Microscopia
  - 2.9 Espectroscopia
3. Procedimiento experimental
  - 3.1 Síntesis de  $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Er-Ce-Cr$
  - 3.2 Espectroscopia de fotoluminiscencia
4. Resultados y discusión
  - 4.1 Caracterización estructural y morfológica
    - 4.1.1 Difracción de Rayos X
    - 4.1.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría de dispersión de Energía (EDS)
  - 4.2 Caracterización óptica
    - 4.2.1 Espectroscopia de absorción óptica
    - 4.2.2 Espectroscopia de fotoluminiscencia de excitación
    - 4.2.3 Espectroscopia de fotoluminiscencia
    - 4.2.4 Espectroscopia de fotoluminiscencia a través de tejido
    - 4.2.5 Espectroscopia de fotoluminiscencia persistente
5. Conclusiones y perspectivas

## Bibliografía

# Índice de figuras

Figura 1. Esquema de bandas de absorción de luz del agua y la hemoglobina.....	11
Figura 2. Esquema de una estructura tipo granate.....	15
Figura 3. Lantánidos en una tabla periódica de los elementos.....	17
Figura 4. Diagrama de Dieke.....	19
Figura 5. Esquema de conversión descendente y ascendente de energía.....	21
Figura 6. Diagrama de mecanismo de persistencia propuesto por Dorenbos.....	22
Figura 7. Diagrama de los componentes de la ley de Bragg a). Interferencia constructiva b) y destructiva c) de Rayos X [33].....	26
Figura 8. Esquema general de elementos principales en un microscopio SEM.....	27
Figura 9. Esquema de componentes de un espectrofotómetro UV-VIS-NIR.....	29
Figura 10. Esquema de componentes del fluorómetro .....	32
Figura 11. Diagrama del proceso de síntesis por combustión para la elaboración de los materiales.....	34
Figura 12. Fotografía del diseño óptico utilizado para medir la emisión y persistencia.....	36
Figura 13. Esquema del diseño óptico utilizado para medir la emisión y persistencia.....	37
Figura 14. Esquema y fotografías del montaje óptico utilizado para la medición a través de tejido biológico.....	39
Figura 15. Difractograma de la muestra JIP3 calcinada a diferentes temperaturas.....	42
Figura 16. Difractograma de las muestras calcinadas a 1200°C.....	43
Figura 17. Imágenes SEM de la muestra JIP3-1200, a) 50000, b) 25000, c) 10000 y d) 2000 aumentos.....	45

Figura 18. Imágenes SEM de la muestra JIP4-1200, a) 50000, b)25000, c)10000 y d) 2000 aumentos.....	46
Figura 19. Imágenes SEM de la muestra JIP6-1200, a) 50000, b)25000, c)10000 y d) 2000 aumentos.....	47
Figura 20. Imágenes SEM de la muestra JIP11-1200, a) 50000, b)25000, c)10000 y d) 2000 aumentos.....	48
Figura 21. Imágenes SEM de la muestra JIP23-1200, a) 50000, b)25000, c)10000 y d) 2000 aumentos.....	49
Figura 22. Imágenes SEM-EDS de la muestra JIP23-1200.....	50
Figura 23. Imágenes EDS de la muestra JIP23-1200, porcentaje en peso.....	50
Figura 24. Espectro de absorción de la muestra JIP22-1200 dopada con Erbio.....	52
Figura 25. Espectro de absorción de la muestra JIP23 calcinada a diferentes temperaturas.....	53
Figura 26. Espectro de excitación de la muestra JIP23 calcinada a 1200°C.....	55
Figura 27. Espectros de emisión de las muestras variando el porcentaje de Cerio calcinadas a 1000°C, excitación de 402 nm.....	57
Figura 28. Espectros de emisión de las muestras variando el porcentaje de Cerio calcinadas a 1200°C, excitación de 402 nm.....	58
Figura 29. Espectros de emisión de las muestras variando el porcentaje de Cerio calcinadas a 1400°C, excitación de 402 nm.....	59
Figura 30. Espectros de emisión de las muestras JIP20, JIP21, JIP22 calcinadas a 1000°C, excitación de 402 nm.....	60
Figura 31. Espectros de emisión de las muestras variando el porcentaje de Cerio calcinadas a 1000°C, excitación de 442 nm.....	61
Figura 32. Espectros de emisión de las muestras variando el porcentaje de Cerio calcinadas a 1200°C, excitación de 442 nm.....	62

Figura 33. Espectros de emisión de las muestras variando el porcentaje de Cerio calcinadas a 1400°C, excitación de 442 nm.....	63
Figura 34. Espectros de emisión de las muestras JIP20, JIP21, JIP22 calcinadas a 1000°C, exc=442.....	64
Figura 35. Espectro de emisión infrarroja de la muestra JIP6-1200 exc = 442 nm.....	65
Figura 36. Espectro de emisión infrarroja de la muestra JIP23-1200 exc = 442 nm.....	66
Figura 37. Curvas de persistencia en visible de la muestra JIP23-1000.....	67
Figura 38. Curvas de persistencia en visible de la muestra JIP23-1200.....	68
Figura 39. Curvas de persistencia en visible de la muestra JIP23-1400.....	68
Figura 40. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP3-1200 y JIP4-1000.....	70
Figura 41. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP4-1200 y JIP6-1200.....	71
Figura 42. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP6-1400 y JIP11-1000.....	72
Figura 43. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP11-1200 y JIP11-1400.....	73
Figura 44. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP23-1000 y JIP23-1200.....	74
Figura 45. Persistencia Infrarroja de la muestra JIP23-1400.....	75
Figura 46. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP3-1000 y JIP3-1200 exc=442nm .....	76
Figura 47. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP3-1400 y JIP4-1000 exc= 442nm .....	77
Figura 48. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP4-1400 y JIP6-1000 exc=442nm .....	78
Figura 49. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP6-1200 y JIP6-1400 exc=442nm .....	79
Figura 50. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP11-1000 y JIP11-1200 exc=442nm .....	80
Figura 51. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP11-1400 y JIP23-1000 exc=442nm .....	81
Figura 52. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP23-1200 y JIP23-1400 exc=442nm.....	82

# Índice de tablas

Tabla 1. Muestras uni-dopadas .....	35
Tabla 2. Muestras con variación en el contenido de Cerio .....	35
Tabla 3. Valores de persistencia IR.....	75



## Resumen

Se sintetizaron y caracterizaron estructural, morfológica y ópticamente fósforos persistentes en el infrarrojo con la estructura  $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$  impurificados con  $Er^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  y  $Cr^{3+}$ . A través de un microscopio SEM se observó la forma y tamaño de las partículas. Se obtuvieron los espectros de absorción, excitación y emisión así como las transiciones energéticas ocurridas en los dopantes. Se estudió también el fenómeno de conversión hacia abajo en este material, debido a la excitación con fotones energéticos (ultravioleta) para generar emisión de menor energía (visible e infrarrojo). Se realizaron las mediciones de la persistencia de los materiales en la tercera ventana biológica.

# Capítulo 1

## Introducción

### Antecedentes

Los materiales luminiscentes han sido desarrollados y estudiados aproximadamente desde hace 30 años, la mayoría de estos son el producto de utilizar matrices ya conocidas dopándolas con elementos de tierras raras para producir emisiones en diferentes longitudes de onda.

La luminiscencia persistente es un fenómeno en donde los materiales luminiscentes pueden continuar emitiendo luz después de haber apagado la fuente de excitación, este hecho ha causado intriga en las personas desde hace varias décadas. [32]

Los fósforos persistentes han sido continuamente un campo de interés para ser estudiados por los científicos en materiales, físicos, químicos y algunos biólogos. En algún momento el fenómeno de persistencia se asoció a compuestos radioactivos y por esta razón la nueva generación de materiales comenzaron a sintetizarse y estudiarse en la década de los 90's, estos cada vez han tenido más aplicaciones orientadas en objetos cotidianos como pueden ser juguetes, decoración, pantallas, diales y en el ámbito científico para las ciencias de la vida, biomedicina, medicina clínica, energía e ingeniería ambiental. [33]

Por otra parte en la actualidad los nanomateriales son importantes para las nanociencias y la nanotecnología, debido a que lograr objetos que tengan tamaño entre 10 y 100 nm resulta útil porque la miniaturización de los dispositivos ópticos y electrónicos exige materiales en tamaño cada vez más pequeño, cabe señalar que para lograr este trabajo es necesario entender las características físicas y químicas de los materiales a esta escala ya que las propiedades son diferentes a las propiedades de los materiales en bulto.

El diseño y desarrollo de materiales nanoestructurados con propiedades ópticas ha tenido una gran importancia en los últimos años, para su uso en bio-aplicaciones. Las características o propiedades que pueden ser variadas en los materiales luminiscentes son el tamaño de partícula, la morfología, la estructura de soporte, el dopaje, el medio en que se encuentran, entre otros, todas las propiedades anteriores tendrán cierta influencia en la capacidad de emisión

El empleo de fósforos persistentes en el visible con tiempos prolongados de emisión se ha empleado en pinturas luminosas, así como biomarcadores para imágenes *in vivo*. La energía luminosa de excitación es almacenada temporalmente en trampas de los portadores de carga en los compuestos inorgánicos y esta energía es liberada como luminiscencia por recombinación. Recientemente la longitud de onda luminiscente de los fósforos persistentes se ha extendido del visible al cercano infrarrojo, lo cual los hace adecuados para bio-imagen *in vivo* debido a que reduce el esparcimiento y el coeficiente de absorción comparado con la luz visible, permitiendo imágenes más contrastadas de tejidos. Una idea para crear imágenes de tejidos biológicos es sintetizar fósforos persistentes nanoestructurados que se carguen con luz UV o luz visible antes de ser

inyectados en tejidos, para que luego puedan emitir luminiscencia persistente en el infrarrojo por varios minutos sin ninguna excitación *in situ*. [35].

En este trabajo se estudiarán las propiedades ópticas y estructurales de fósforos persistentes a base de granates dopados con tierras raras en particular con Er o Nd como donador-aceptor al Ce y Cr, con emisión persistente en el infrarrojo.

## Motivación del trabajo

En la región espectral del visible existe una gran auto-fluorescencia, así como una gran absorción de luz de ciertos componentes del tejido biológico, (agua y hemoglobina), mientras que en la región del infrarrojo se presentan principalmente tres ventanas biológicas como se puede observar en la figura 1, correspondientes a los siguientes rangos espectrales 750-950 nm (primera ventana biológica), 1000-1350 nm (segunda ventana biológica) y 1500-1800 nm (tercera ventana biológica), donde la absorción de los tejidos es menor al mismo tiempo que se reduce la auto-fluorescencia y la dispersión de la radiación. Por esta razón se sintetizaron nano-fósforos con emisión persistente en la región del infrarrojo comprendida entre 1500 y 1800 nm que corresponde a la tercera ventana biológica. En la figura 1 está representada la pérdida óptica debida a la absorción del tejido humano en un rango de 0 a 2500 nm.

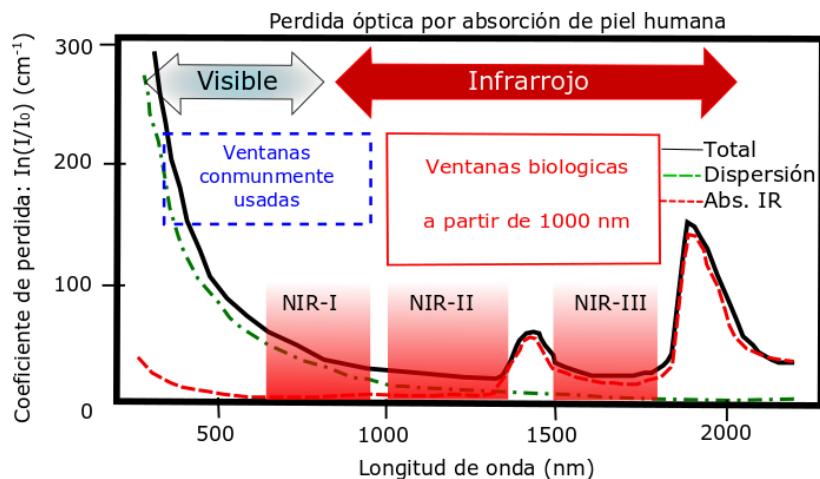


Figura 1. Esquema de bandas de absorción de luz del agua y la hemoglobina.

## Capítulo 2

### Marco teórico

#### Luminiscencia

La generación de luminiscencia a través de la excitación de una molécula por fotones de luz ultravioleta, visible o infrarroja es un fenómeno de fotolumiscencia que se divide en dos categorías fluorescencia y fosforescencia, estos dependen de la configuración electrónica del estado excitado y de la vía de emisión.

La fluorescencia es también la propiedad de algunos átomos y moléculas de absorber la luz de una longitud de onda particular para emitir posteriormente luz de una longitud de onda más larga después de un breve intervalo de tiempo denominado tiempo de vida de fluorescencia. En cambio el proceso de fosforescencia se produce de manera similar pero con tiempos de vida más largos. [8]

Las propiedades ópticas de un material están determinadas por su estructura electrónica, por los diferentes niveles de energía permitidos a los electrones y por la estructura cristalina del material. [10]

Es sabido que si el elemento con propiedades ópticas está como dopante en una matriz, la estructura cristalina de la matriz influye altamente en las propiedades ópticas del elemento dopante. Existen estudios en los cuales se han sintetizado materiales

utilizando el mismo ion dopante en matrices diferentes obteniendo variados resultados ópticos. [20][25][26][28]

Cuando un haz de luz incide sobre un material pueden ocurrir diferentes procesos como lo son, reflexión, difracción, transmisión, emisión o absorción. Cuando una longitud de onda incidente coincide con la separación de dos niveles de energía del ion dopante esta energía es absorbida y posteriormente se libera en forma de luz y calor, aquí la importancia de que se puedan diseñar materiales en los que la liberación de la energía sea mayoritariamente en forma de luz.

## **Luminiscencia persistente**

La persistencia en materiales luminiscentes se refiere al fenómeno que se observa después de retirar la excitación del material en cuestión y permanece una emisión que puede durar desde milisegundos hasta horas.

Este fenómeno ocurre debido a estados excitados meta-estables comúnmente llamados trampas que almacenan la energía en forma de electrones y los van liberando de manera lenta para que se produzcan las transferencias de energía en los elementos lantánidos.

## Estructuras cristalinas

Como ya se mencionó antes el interés de diseñar nuevos materiales dopados para generar luminiscencia es un trabajo que se ha estado realizando desde hace varias décadas, la mayor parte de los dopajes se realiza en matrices cristalinas.

La luminiscencia está altamente relacionada a impurezas y defectos estructurales en las matrices cristalinas, ya que estos (defectos) generalmente funcionan como activadores de la luminiscencia. Por otro lado los elementos lantánidos sustituyen isomorfamente elementos de la matriz cristalina, dicho de otra manera, los materiales luminiscentes requieren de una estructura cristalina huésped en este caso es el  $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$  que hospeda a los cationes  $Er^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  y  $Cr^{3+}$ , que generan la luminiscencia al ser activados.

Existen unas estructuras tipo granate de la forma  $A_3B_2C_3O_{12}$  como se muestra en la figura 2, que forman parte de un sistema cristalino cúbico. En este sistema existen tres tipos de sitios catiónicos donde pueden hospedarse los activadores:

- A que forma parte de un sitio dodecaédrico con número de coordinación 8.
- B que forma parte de un sitio octaédrico con número de coordinación 6.
- C que forma parte de un sitio tetraédrico con número de coordinación 4.

La figura representa los sitios antes mencionados.



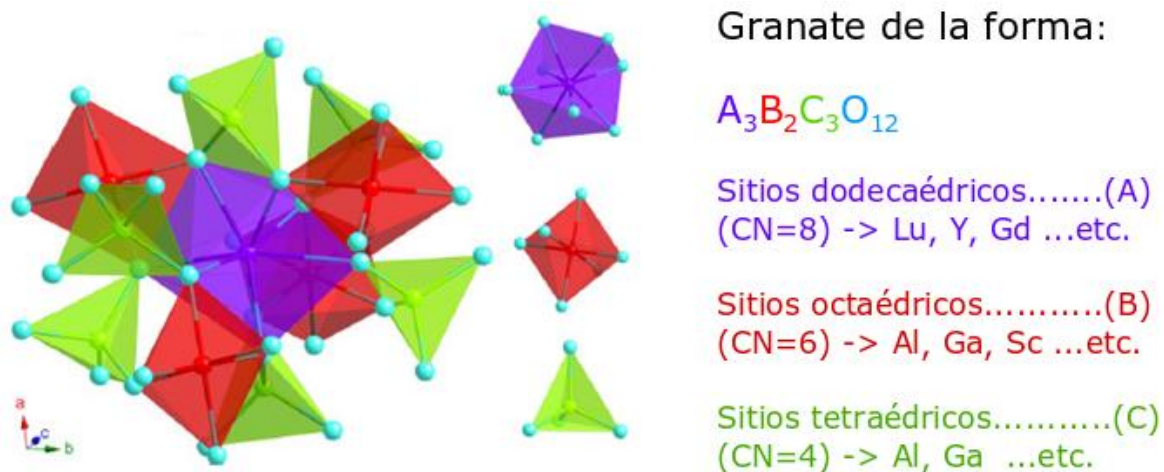


Figura 2. Esquema de una estructura tipo granate.

Entonces la estructura creada para este trabajo corresponde a  $Y_{3(1-x-y)}Al_{2(1-z)}Ga_3O_{12}$ , siendo  $x = Ce^{3+}$ ,  $y = Er^{3+}$  y  $z = Cr^{3+}$ .

Para este caso el Cerio y el Erblio son los que sustituyen los sitios tipo A y el Cromo se sustituye en los sitios tipo B.

Los cristales que se comenzaron a usar como materiales ópticos fueron granates hechos a base de Hierro, pero estos eran muy opacos e impedían una eficiente absorción y emisión. En la actualidad existen otros tipos de granate hechos a base de Itrio-Galio y otros de Itrio-Galio-Aluminio, estos son los llamados granates tipo YAG y YAGG estos suelen ser transparentes para las transiciones ópticas. Es importante indicar que los elementos lantánidos usados como dopantes generalmente entran a sustituir los sitios ocupacionales de los itrios.

## **Estructura electrónica de las tierras raras**

Los lantánidos o tierras raras son los elementos químicos de la familia de los elementos de transición interna que comprende el Escandio (Sc) que posee un número atómico igual a 21, el Itrio (Y) de número atómico 39 y la serie de 15 elementos encabezados por el lantano (La), de números atómicos entre 57 y 71. [1]

Los lantánidos se comportan como elementos trivalentes por poseer tres electrones en los niveles más externos de los átomos que participan en enlaces de valencia. Debido a su estructura, todos tienen propiedades semejantes.

El hecho de que sus propiedades físicas y químicas son semejantes a las del lantano justifica su nombre como lantánidos como son llamados. Integran aún esa familia: Cerio (Ce), Praseodimio (Pr), Neodimio (Nd), Prometio (Pm), Samario (Sm), Europio (Eu), Gadolinio (Gd), Terbio (Tb), Disprosio (Dy), Holmio (Ho), Erblio (Er), Tulio (Tm), Iterbio (Yb) y Lutecio (Lu). Ya que tienen la presencia del mismo número de electrones en la capa más externa y en la penúltima capa.

Estos elementos tienen el orbital f incompleto de la antepenúltima capa es decir en el interior de la penúltima capa está incompleto el orbital d. Los elementos del bloque F también se les denomina elementos de transición interna.

Un orbital f puede tener hasta 14 electrones. Esto significa que la serie del bloque f puede incluir 14 elementos.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Ff	Uup	Lv	Uus	Uuo

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figura 3. Lantánidos en una tabla periódica de los elementos

Algunas de las características de los elementos de este grupo son:

- La configuración electrónica. Como los electrones 4f y 5d están tan cerca en su valor de energía no es posible saber o decidir si el electrón entra en el orbital 5d o 4f. [5]
- El estado de oxidación. Los lantánidos muestran estados de oxidación variables pero el grado de variabilidad es menor en comparación con los elementos de transición, el estado de oxidación más estable en los lantánidos es el 3, además pueden mostrar el +2 y el +4 pero son inestables. [16]
- El radio iónico. El tamaño atómico disminuye con el aumento del número atómico a medida que avanzamos a través del La y el Lu, así entre los lantánidos, el Lantano tiene el radio iónico más grande y el lutecio el radio iónico más pequeño.

- La reactividad, como todos los lantánidos muestran una configuración electrónica muy similar y el estado de oxidación +3, también muestran similitud en la reactividad, ya que tienen el tamaño de los iones similar y tiene altas energías de ionización y electronegatividad. Las energías de ionización de los lantánidos son comparables a las de los metales alcalinotérreos y por tanto son altamente reactivos. Los lantánidos tienen alto punto de fusión y de ebullición.

El estudio espectroscópico de las tierras raras trivalentes es importante debido fundamentalmente a las siguientes razones.

- Sus transiciones se llevan a cabo en el espectro visible y ultravioleta.
- Las posiciones de las bandas son poco sensibles en la red cristalina.
- Las vidas medias son relativamente largas y la alta densidad de niveles de energía que tienen hace que presenten absorciones y excitaciones casi en cualquier longitud de onda del intervalo visible.

- Y el más importante es el desarrollo de conversión de luz de baja energía en luz de alta energía, o mejor dicho la conversión de luz infrarroja a luz visible. Se ha estudiado este proceso en sistemas doblemente dopados como lo son:  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ . [13][17][36][37]

Los iones trivalentes de la serie de los lantánidos manifiestan bandas anchas e intensas situadas en la región ultravioleta.

En la figura 4, se muestra el diagrama de Dieke en el cual se muestran los niveles de energía pertenecientes a la configuración 4f para la serie de los lantánidos trivalentes [6]. Debido a que los estados 4f pertenecen a una capa interna, la interacción con el

campo cristalino es débil y la mayoría de las transiciones caen en el rango visible del espectro electromagnético.

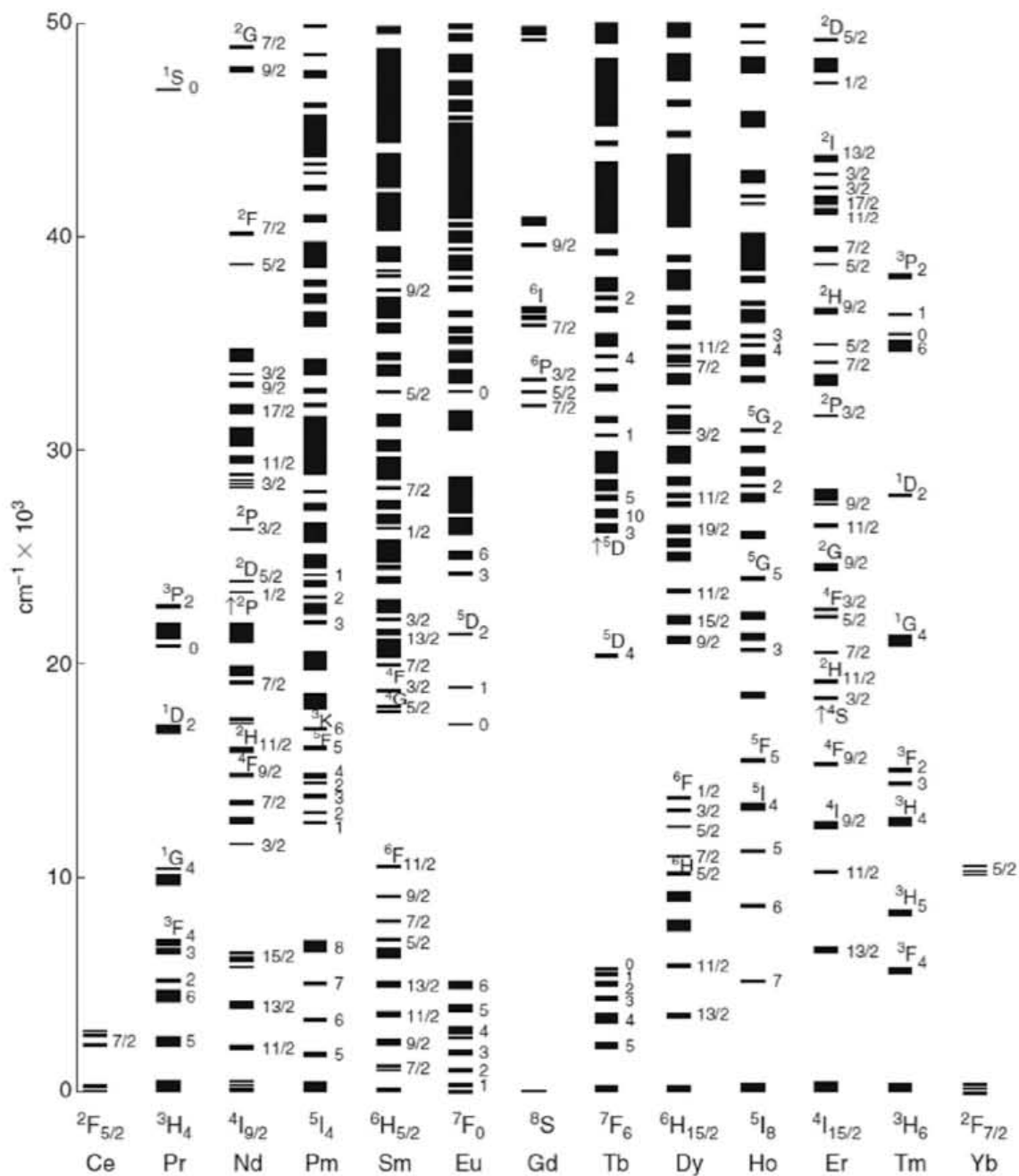


Figura 4. Diagrama de Dieke.

## Procesos de conversión de energía para producir luz

Los materiales que son dopados con elementos de tierras raras pueden producir principalmente dos procesos de conversión de energía, puede ser: up-conversion (conversión ascendente) y down-conversion (conversión descendente), a partir de estos dos procesos pueden ocurrir combinaciones de estos al tener más elementos de tierras raras.

En la figura 5 se muestra un diagrama de las posibilidades de los procesos de transformación de fotones que ocurren en los materiales. El proceso del inciso a) se llama conversión descendente (down-convesion) ya que se tienen los electrones en el estado base y mediante una excitación de longitud de onda baja (frecuencia alta) logran subir a un estado excitado  $E_2$  y de ahí pueden caer radiativa o no radiativamente ya sea a un estado excitado menor  $E_1$  y de ahí hasta el estado base. Si es el caso de decaimiento radiativo entonces se genera una emisión de una longitud de onda alta (frecuencia baja).

Y el proceso del inciso b) se llama conversión ascendente (up-conversion) en caso se requiere de la suma de una longitud de onda alta (baja frecuencia) que lleve al electrón hasta un estado excitado  $E_1$  y posteriormente mediante la misma longitud de onda de excitación llevar al electrón a un estado excitado más alto  $E_2$ , y a partir de ahí el electrón decae hasta el estado base de manera radiativa con una longitud de onda menor a la de la excitación.

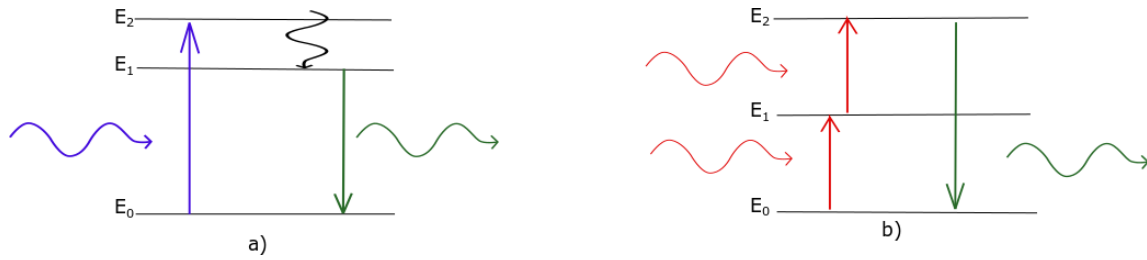


Figura 5. Esquema de conversión descendente a) y ascendente de energía b).

## Mecanismo de persistencia

Para poder comprender cómo se puede tener un material con emisión persistente es bueno recurrir a un diagrama VRBE (Vacuum referred binding energy), que trata de explicar la persistencia en los materiales. Este mecanismo es una propuesta de Pieter Dorenbos. Aún no existe un modelo que explique verazmente cómo ocurre la persistencia en estos materiales. Este tema sigue siendo investigado.[11]

Este diagrama se compone de 5 elementos: 1° Banda de conducción, 2° Banda de Valencia, 3° Niveles de energía del ion sensibilizador o bombeador, 4° ion que genera huecos o trampas y 5° niveles de energía del ion que generara la emisión de energía en infrarrojo, figura 6.

Entonces, cuando la muestra es excitada con luz ultravioleta el ion sensibilizador se carga y cuando tiene energía suficiente el electrón ubicado en el estado base sube a un nivel excitado del  $\text{Ce}^{3+}$ , este nivel excitado, está muy cerca de la banda de conducción del sistema, entonces el electrón puede viajar a través de la banda y se queda en una de las trampas del  $\text{Cr}^{3+}$ . Después de esto ocurre una liberación la cual depende de la profundidad de las trampas lo que hace este proceso lento. Entonces el electrón regresa al nivel excitado del ion  $\text{Ce}^{3+}$  y finalmente ocurre una transferencia de energía al ion  $\text{Er}^{3+}$  que generara la emisión en visible e infrarrojo.

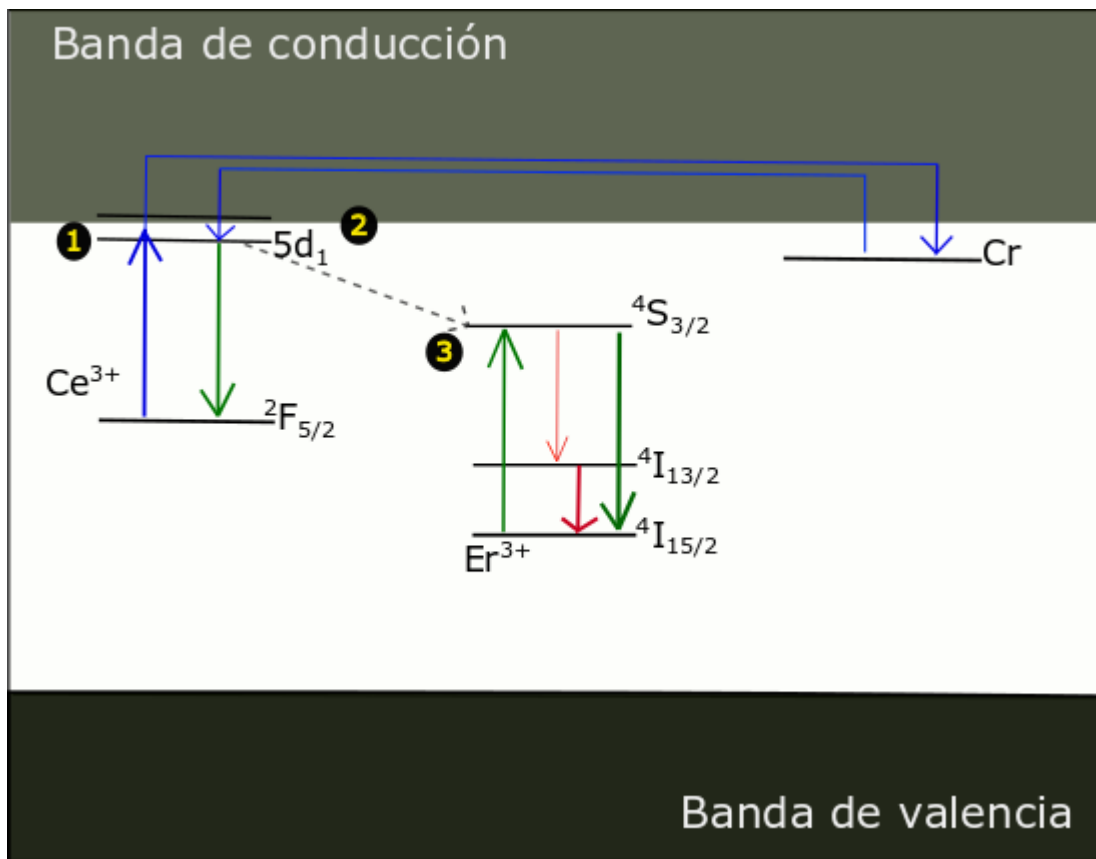


Figura 6. Diagrama de mecanismo de persistencia propuesto por Dorenbos.



## **Síntesis por combustión**

La síntesis por el método de combustión es una alternativa de síntesis ya que requiere de una cantidad menor de energía para producir materiales en comparación con la síntesis por reacción de estado sólido y requiere de menos tiempo de síntesis comparado con el método de sol-gel. En este proceso se utiliza como fuente de energía el calor que se libera en la reacción a partir de los reactivos y el combustible que se oxida.

Existen diferentes tipos de combustibles que varían en el poder reductor y en la cantidad de gases que liberan durante la combustión, estas variaciones dan como resultado diferentes tipos de llamas y por consecuencia temperaturas diferentes por tanto estas condiciones experimentales afectan al producto final en la morfología y composición.

La urea es el combustible que más se emplea ya que es de bajo costo y libera menor cantidad de gases, por lo tanto la llama o flama es de mayor temperatura y esta puede alcanzar hasta 1500° C, en la síntesis por combustión esta temperatura es la que permite que se formen los enlaces y se genere alguna estructura.

Como precursores es común utilizar nitratos hidratados debido a su fuerte carácter oxidante el cual ayuda a superar la barrera de energía de activación de la reacción y porque se funden a bajas temperaturas garantizando con ello obtener una mezcla homogénea a temperatura inferior.

Es importante señalar que la síntesis de cada material tendrá unas condiciones óptimas de temperatura y tiempo de reacción, por lo tanto, la eficiencia de la síntesis

dependerá del buen manejo del calor durante la reacción y la combustión evitando pérdidas de calor.

## **Tratamiento térmico**

Es un proceso que comprende el calentamiento de un material a cierta temperatura durante un tiempo determinado, con la finalidad de mejorar ciertas propiedades de los materiales como son la fase cristalina del material, tamaño de cristal, morfología, entre otros.

## Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica más utilizada para conocer la estructura de un material es la difracción de rayos X (DRX). La difracción de rayos X sucede cuando un haz de rayos X que tiene una sola longitud de onda en el mismo orden de magnitud que el espacio atómico del material, incide sobre la muestra entonces, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada de un átomo cancela la radiación dispersada de los otros átomos; sin embargo, los rayos X que inciden sobre ciertos planos cristalográficos con ángulos específicos son reforzados en vez de cancelados.

Los rayos X son difractados cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg,  $n\lambda = 2d_{hkl} \text{Sen } \theta$ , donde el ángulo  $\theta$  es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección del haz original,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $n$  el orden de magnitud y  $d_{hkl}$  es el espaciado interplanar entre los planos que ocasionan el reforzamiento constructivo del haz. [1]. La figura 7 muestra un esquema de las interacciones que suceden en rayos X obedeciendo la ley de Bragg. Cuando se tienen polvos muy finos existen unas cuantas partículas cuyos planos hkl están orientados al ángulo  $\theta$  apropiado para cumplir la ley de Bragg. Por tanto se produce un haz difractado que forma un ángulo  $2\theta$  con el haz incidente. [9]

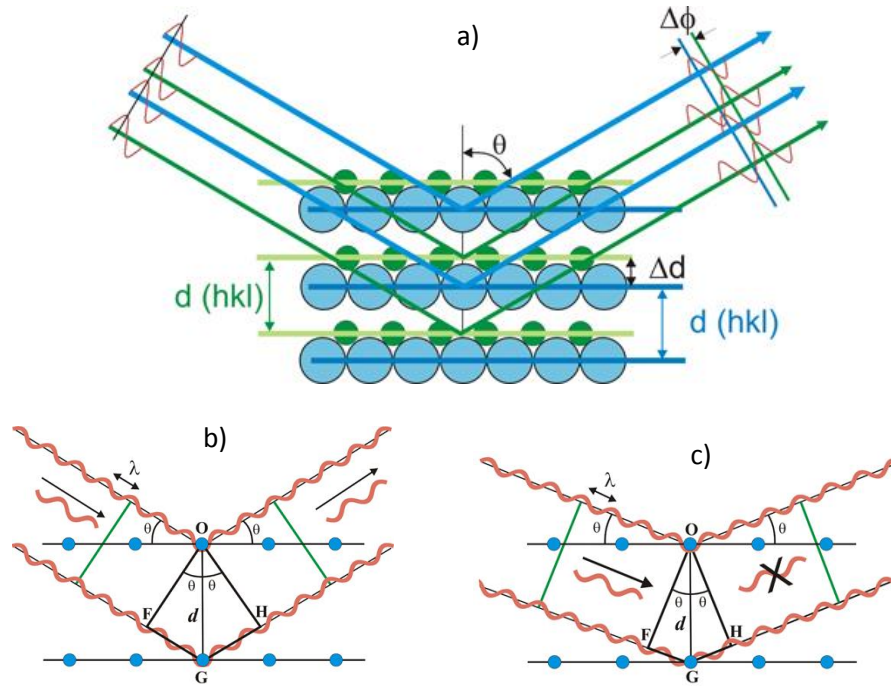


Figura 7. Diagrama de los componentes de la ley de Bragg a). Interferencia constructiva b) y destructiva c) de Rayos X .[33]

Entonces en el difractómetro, un detector de rayos X en movimiento registra los ángulos  $2\theta$  a los cuales se difracta el haz, dando un patrón de difracción característico del material. Si se conoce la longitud de onda de los rayos X se pueden determinar los espacios interplanares. En un instrumento DRX, los rayos X se producen bombardeando un blanco con un haz de electrones de alta energía. Por lo general, los rayos X emitidos por el cobre tiene una longitud de onda  $\lambda=1.54060 \text{ \AA}$  (línea  $k\alpha$ ) por lo que son utilizados.[1]

## Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría de dispersión de energía (EDS)

El microscopio electrónico de barrido SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy), es una poderosa y muy popular técnica de imágenes para observar las superficies de los materiales hasta debajo de un nanómetro de resolución.

La resolución de la imagen obtenida por el SEM depende de la interacción del electrón con el material, esto debido a que la interacción del haz de electrones incidiendo con el material, produce electrones secundarios con energías típicas debajo de 50eV. La eficiencia de la emisión depende de la superficie geométrica y las características y composición química de la muestra. El SEM proporciona información acerca de la topología de la superficie, morfología y composición química de materiales a tamaño micro y nanométrico.

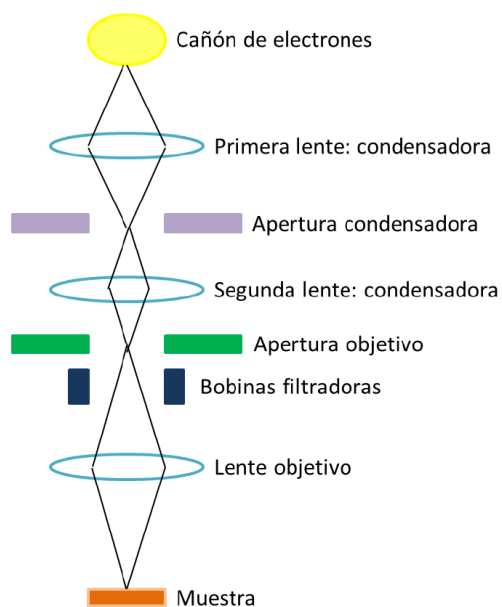


Figura 8. Esquema general de elementos principales en un microscopio SEM.

En el esquema anterior se muestran los componentes principales que forman un SEM. Iniciando con la fuente de electrones. Se tiene una corriente de electrones monocromáticos generados por un cañón de electrones que es condensado por el primer lente condensador tanto para formar el haz como para limitar la cantidad de corriente, al igual que en conjunto con la apertura condensadora elimina los electrones con grandes ángulos del haz. El segundo lente condensador enfoca los electrones en un delgado, ajustado y coherente haz, y la apertura objetivo es para eliminar los posibles electrones de gran ángulo del haz. Luego se tiene un conjunto de bobinas que son usadas para escanear el haz como si fueran una fina rejilla. El último lente objetivo colima el haz por última vez antes de que este llegue a la muestra. El contacto con la muestra es punto a punto. La interacción entre el haz y la muestra genera electrones retrodispersados, rayos X y electrones secundarios. Todos estos electrones son detectados y dan diferente información de la muestra. Los electrones retrodispersados son más sensibles a los elementos pesados que los electrones secundarios.

Con el SEM también se puede realizar un análisis EDS por sus siglas en inglés (Energy Dispersive Spectrometer). El EDS es una espectroscopia de energía Dispersiva que sirve para cuantificar la composición elemental de áreas de muestra, donde el material es bombardeado con electrones de un SEM y los rayos X producidos en las colisiones son colectados y medidos con un espectroscopio de rayos X. Como cada elemento tiene una longitud de onda característica puede ser medido e identificados por este método. [6]

## Espectroscopia de absorción óptica

La espectroscopia es un conjunto de técnicas mediante las cuales se trata de entender y explicar la interacción de la luz incidente en un material y su respuesta óptica. El principio de operación de la espectroscopia de absorción, está basado en la medición de la absorción de la luz debido a las transiciones electrónicas en la muestra. Se parte de la longitud de onda requerida por la muestra para realizar sus transiciones electrónicas, tomando del espectro electromagnético longitudes desde luz ultravioleta hasta el infrarrojo cercano.

La absorción electrónica o espectroscopia de UV-VIS-NIR es una de las más simples y una de las técnicas ópticas más usadas para estudiar propiedades ópticas y electrónicas de los nanomateriales luminiscentes. Esta técnica está basada en la medición de la absorción de luz de una muestra. [3]

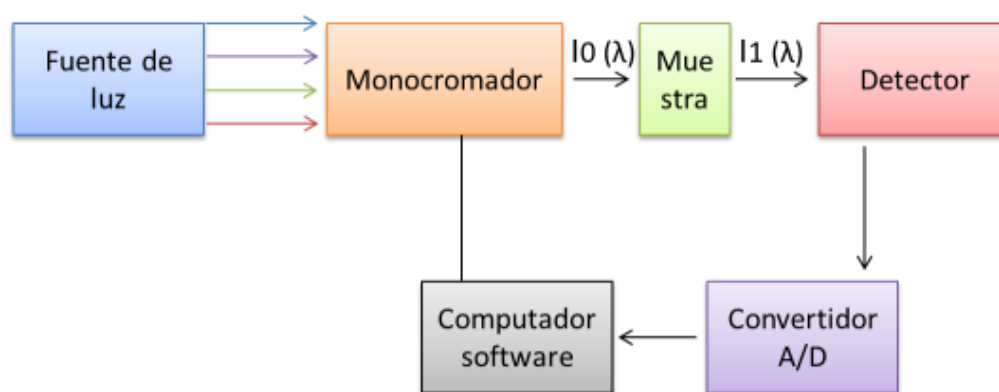


Figura 9. Esquema de componentes de un espectrofotómetro UV-VIS-NIR.

La distribución de un espectrofotómetro UV-VIS-NIR es como se muestra en la figura 9 inicialmente se cuenta con una fuente de luz, luego se tiene un monocromador

posteriormente la muestra a analizar, un detector (fotodiodo, tubo fotomultiplicador o cámara CCD), luego un convertidor analógico digital y finalmente una computadora con un software para ver de manera gráfica el espectro.

El equipo funciona de la siguiente manera, el monocromador va recorriendo las longitudes de onda de una en una en orden de mayor a menor comenzando en 1600 nm, en la cual selecciona una longitud de onda con la cual se incidirá sobre la muestra, entonces el detector hace una resta, ya que recibe primero la luz que sale del monocromador y luego la luz que deja pasar la muestra, por lo tanto el software hace una resta de la intensidad de luz que dejó pasar la muestra menos la intensidad de luz saliente que se recibió del monocromador. Por lo anterior si la muestra es capaz de absorber en una cierta longitud de onda, la intensidad transmitida que llega al detector será menor. Y finalmente el software grafica la intensidad de la luz transmitida en función de la longitud de onda y esto nos muestra el espectro de absorción de la muestra analizada. La mayoría de los espectrómetros recorren de los 200 nm hasta los 1600 nm y cuentan con tres detectores que cambian a 350 y 800 nm.

Además existe un componente de los espectrofotómetros llamado esfera integradora, este componente está formado por una esfera recubierta interiormente por un recubrimiento difuso, blanco y altamente reflectante, con un orificio de entrada y otro de salida al dispositivo que se acople. Su función es facilitar la operación de las mediciones al eliminar las cualidades direccionales de la luz que se va a medir y obtener una luz uniforme a la salida óptica o la integración de toda la luz que emite una fuente.



## **Espectroscopia de fotoluminiscencia de excitación**

Para entender la espectroscopia de excitación es necesario recurrir al principio de operación de la fotoluminiscencia que es muy similar a la espectroscopia de absorción, ya que los anteriores parten de las transiciones electrónicas entre estados iniciales y finales. La principal diferencia radica en que en fotoluminiscencia las transiciones ocurren de un nivel de alta energía a un nivel de baja energía. Existe una diferencia notable mostrada en los resultados donde en absorción siempre hay un valor de absorción que se mide y en fotoluminiscencia si no hay fotoluminiscencia no hay una señal detectada. Y la fotoluminiscencia es mucho más sensible que las mediciones de absorción. Un espectro típico de fotoluminiscencia es donde se gráfica la intensidad de fotoluminiscencia contra la longitud de onda para una longitud de onda de excitación fija. [3]

En la figura 10 se describen los componentes del fluorómetro. Primero se tiene una fuente de luz continua (que barre es espectro de 200 a 700 nm), la muestra a analizar, luego un monocromador, un detector, un convertidor A/C y un software para poder ver de manera gráfica la emisión. La luz que es emitida por la muestra es colectada a través de lentes, dispersada por un monocromador y detectada por un fotodetector para luego ser convertida y procesada por el software. El espectro de emisión se muestra, en términos de intensidad de luz en función de la longitud de onda de excitación.

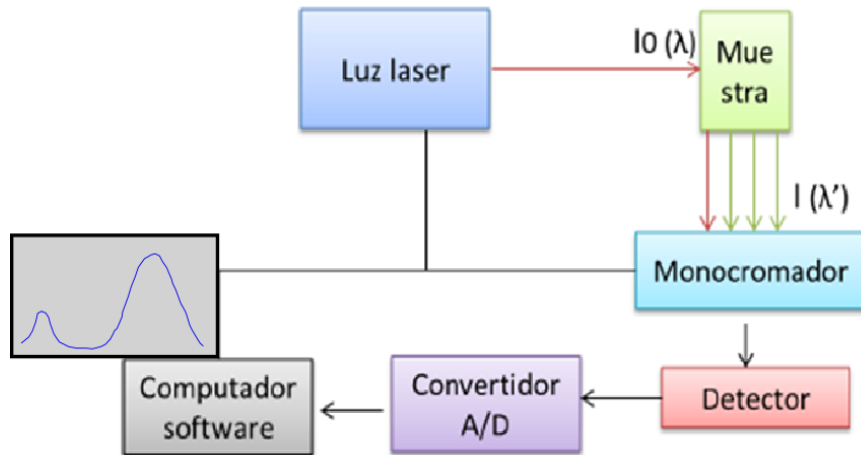


Figura 10. Esquema de componentes del fluorómetro.

Después de que una muestra es excitada y absorbe energía, ocurren decaimientos radiativos esto quiere decir que producen emisión lumínica en rangos característicos para cada elemento de tierras raras.

## Capítulo 3

### Procedimiento experimental

#### Síntesis de $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Er-Ce-Cr$

Para este trabajo de tesis se utilizó el método de combustión para generar la estructura  $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$  (YAGG). Los reactivos utilizados para la síntesis fueron  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (99.99%),  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (99.99%),  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (99.99%),  $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  (99.9%),  $Er(NO_3)_5 \cdot 6H_2O$  (99.99%),  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  de la marca Sigma-Aldrich y Urea  $CO(N_2H)_2$  (99.5%) de la marca Sigma como combustible. El proceso consiste en pesar los reactivos para luego ponerlos a disolver en agua destilada, sobre una parrilla de agitación a temperatura ambiente durante 15 min, para posteriormente incorporar la urea que es el combustible utilizado. Se mantiene en agitación por aproximadamente media hora pero ahora con temperatura alrededor de  $80^\circ C$  y posteriormente esta solución se ingresa a la mufla previamente calentada a  $550^\circ C$ , ahí dentro se genera la combustión, el producto de esta combustión es una espuma. Y después de 30 min se apaga la mufla y se saca el vaso de precipitados, se deja enfriar. El siguiente paso es retirar el producto obtenido y molerlo en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y este producto se debe de poner en tratamiento térmico a  $1000^\circ C$  durante 5 horas, después de este resultado se separa en diferentes porciones para hacer tratamientos térmicos posteriores a diferentes temperaturas. La figura 11 enlista de manera general el procedimiento seguido para la síntesis de los materiales.

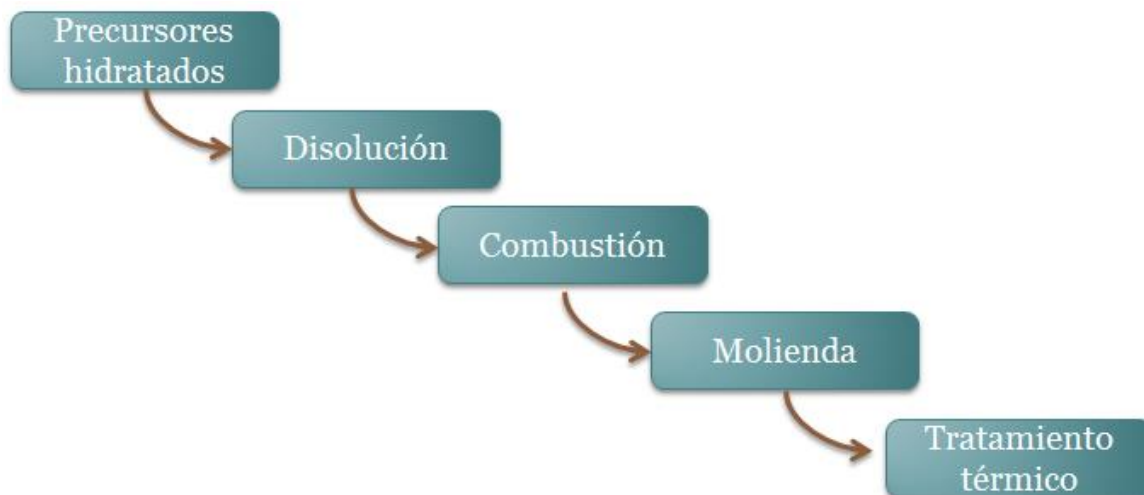


Figura 11. Diagrama del proceso de síntesis por combustión para la elaboración de los materiales.

Mediante este procedimiento se realizaron las 8 muestras que se enlistan en dos tablas: en la Tabla 1 se agrupan tres muestras en las cuales la matriz se dopo únicamente con uno de los tres dopantes, estas muestras solo se calcinaron a dos temperaturas diferentes  $1000^{\circ}$  y  $1200^{\circ}$  C.

Y la Tabla 2 agrupa cinco muestras en las que se fue incrementando el contenido de Cerio. Es importante aclarar que cada dopante utilizado realiza la sustitución de iones cuyos porcentajes atómicos se presentan en la Tabla 2. En este caso, las muestras se calcinaron a tres temperaturas distintas  $1000^{\circ}$ ,  $1200^{\circ}$  y  $1400^{\circ}$  C.

Tabla 1. Muestras con un solo dopante.

<i>Muestra</i>	<i>Dopante en porcentaje atómico</i>	<i>T. térmico °C</i>
<b>JIP20</b>	0.5% Ce	1000°
		1200°
<b>JIP21</b>	0.05% Cr	1000°
		1200°
<b>JIP22</b>	2% Er	1000°
		1200°

Tabla 2. Muestras con variación en el contenido de Cerio.

<i>Muestra</i>	<i>Dopantes en porcentaje atómico</i>	<i>T. térmico °C</i>
<b>JIP23</b>	2%Er- <b>0.01%</b> Ce-0.05%Cr	1000°
		1200°
		1400°
<b>JIP6</b>	2%Er- <b>0.05%</b> Ce-0.05%Cr	1000°
		1200°
		1400°
<b>JIP4</b>	2%Er- <b>0.1%</b> Ce-0.05%Cr	1000°
		1200°
		1400°
<b>JIP3</b>	2%Er- <b>0.5%</b> Ce-0.05%Cr	1000°
		1200°
		1400°
<b>JIP11</b>	2%Er- <b>0.01%</b> Ce	1000°
		1200°
		1400°

## Espectroscopia de fotoluminiscencia y fotoluminiscencia persistente

En la sección de espectroscopia de excitación se describió el principio de fotoluminiscencia que permite obtener una longitud de onda de respuesta a partir de una longitud de onda de excitación de un material luminiscente.

Para obtener los espectros de emisión tanto en el rango visible como en el rango infrarrojo se recurrió al diseño de un sistema óptico que nos permitiera excitar de una manera muy eficiente las muestras como se observa la fotografía de la figura 12.

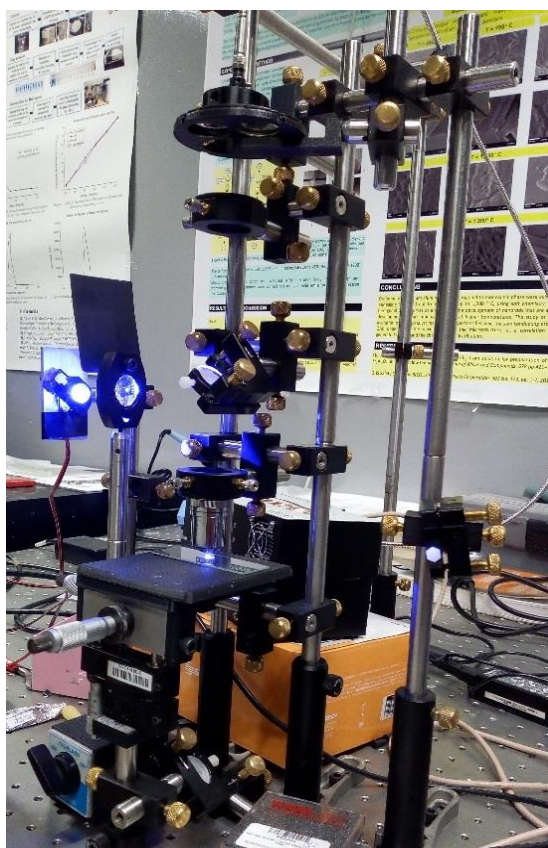


Figura 12. Fotografía del diseño óptico utilizado para medir la emisión y persistencia.

El diseño óptico consta de un diodo láser de emisión, una lente colimadora, un espejo beam splitter 50/50, un objetivo microscopio, un porta muestras, un filtro, un colector de fotones, una fibra óptica, un detector VIS o IR y una computadora, tal como se muestra en la figura 13.

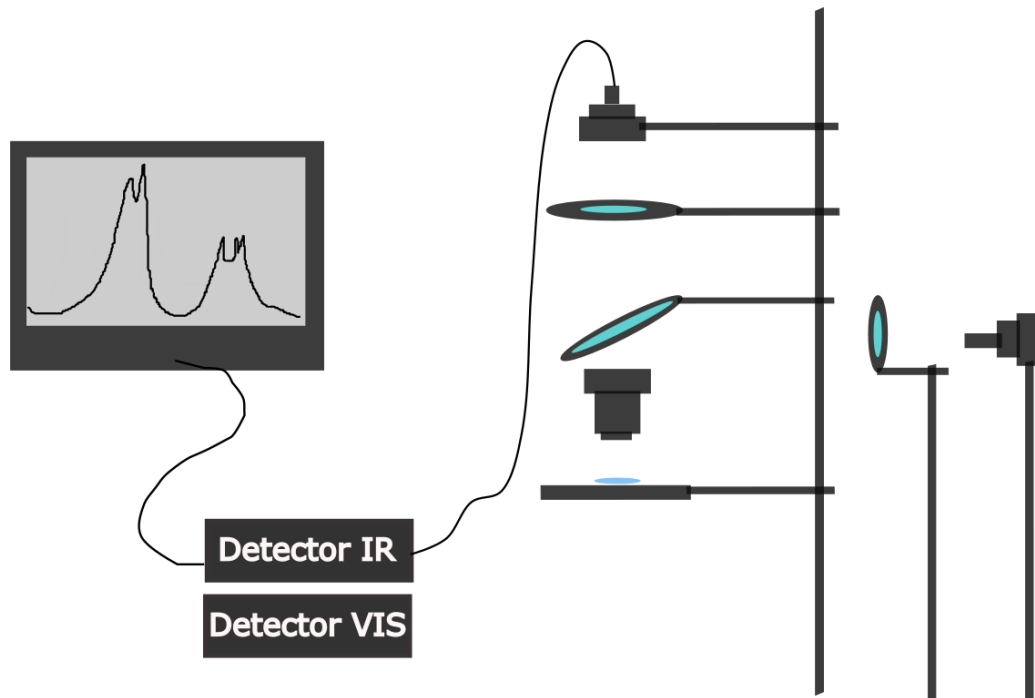


Figura 13. Esquema del diseño óptico utilizado para medir la emisión y persistencia.

Para realizar estas mediciones fue necesario amplificar la intensidad de la longitud de onda de excitación que de ser únicamente de  $200 \mu\text{W}$  llego a obtenerse hasta  $4 \text{ mW}$  al utilizar la lente colimadora y el objetivo microscopio que por la distancia y el spot que se tiene a la muestra le llegan aproximadamente  $1 \text{ mW}$ . Entonces la luz de excitación sale del diodo láser pasa a través de la lente colimadora, llega al espejo y de ahí entra al objetivo microscopio y pasa a través de éste y llega a la muestra con la

intensidad necesaria para producir una emisión de respuesta, la respuesta pasa a través de del objetivo, del espejo y de un filtro que bloquee la longitud de onda de excitación, después de este filtro llega al colector que está conectado mediante una fibra óptica al detector Ocean-Optics ya sea al VISIBLE o al INFRARROJO y mediante el software Ocean-View se muestra el espectro de emisión en la pantalla. El detector para visible es un QE65 Pro Scientific-grade Spectrometer de Ocean Optics y el de infrarrojo es un NIRQuest512 Spectrometer también de Ocean Optics.

Es sabido que existen dos bandas eficientes onda para excitar al Erblio, una está alrededor de 405 nm y la otra alrededor de 440 nm. Por esta razón se optó por excitar las muestras con 405 y 442 nm estas dos longitudes de onda para estudiar con cuál de ellas se obtiene una mayor intensidad de emisión.

## **Espectroscopia de fotoluminiscencia a través de tejido biológico**

Como ya se ha mencionado los fósforos persistentes sintetizados para este trabajo generan emisión persistente en la tercera ventana biológica, se diseñó un arreglo óptico para poder medir la emisión de las pastillas a través de un trozo de pollo. El arreglo se describe en el siguiente diagrama, los componentes son en orden ascendente fuente de excitación, pastilla, porta muestra, tejido, filtro, y el colector de fotones, la fibra y el colector son los mismos que se utilizaron para la medición de la emisión de fotoluminiscencia.



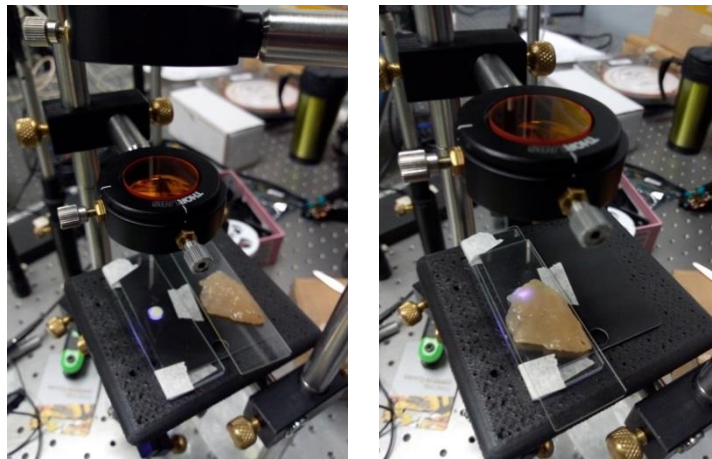
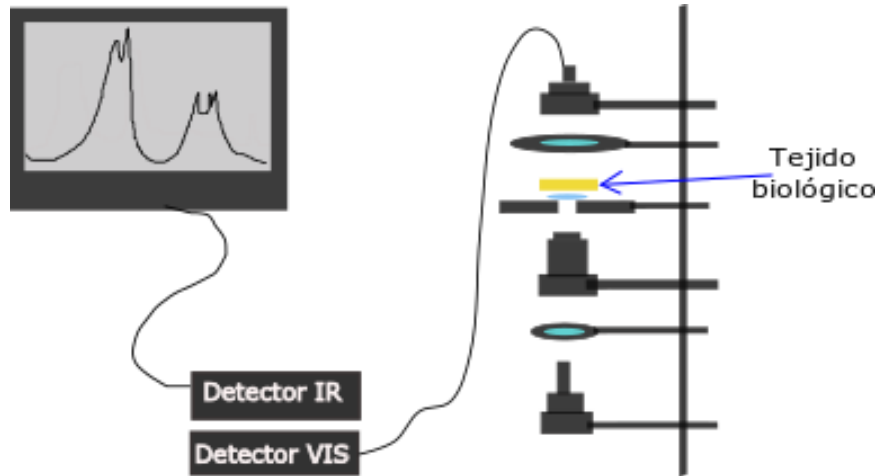


Figura 14. Diagrama y fotografías del montaje óptico utilizado para la medición a través de tejido biológico.

La figura 14 muestra unas fotografías dónde se aprecian el punto de iluminación en UV y el tejido utilizado que tiene un grosor aproximado de 5 mm.

## Capítulo 4

### Resultados y discusión

#### 4.1 Caracterización estructural y morfológica

##### 4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Parte de la caracterización de un nuevo material es importante conocer si tiene o no estructura cristalina por tanto es conveniente realizar este estudio para conocer qué tan cristalinas o amorfas son, puesto que cada material cristalino dispersa los rayos incidentes de manera única.

La medición de los difractogramas de rayos X se realizaron en el equipo D2 PHASER 2nd GEN marca BRUKER. Teniendo variación de los ángulos de  $10^\circ$  a  $70^\circ$  a un paso de  $0.02^\circ$  y detectando  $2^\circ$  por minuto. Y la identificación de los picos característicos se hizo con el software EVA DRIFFRAC SUITE, en el cual se hizo la comparación de los picos obtenidos con la biblioteca interna, teniendo como referencia la base de datos PDF "Powder Diffraction File". Las tarjetas con las que se empataron los resultados fueron 01-075-0556 para la fase  $Y_3Al_{2.1}Ga_{2.9}O_{12}$  y para la fase secundaria  $Y_4Al_2O_9$  son las tarjetas 00-014-0475.

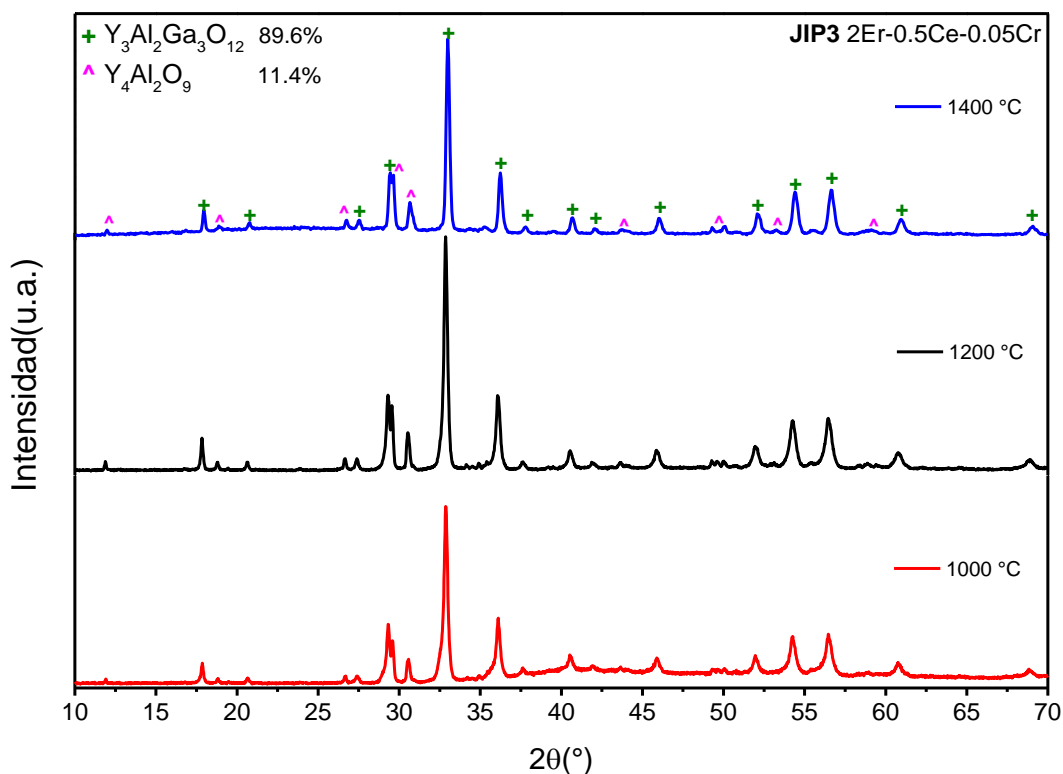


Figura 15. Difractograma de la muestra JIP3 calcinada a diferentes temperaturas.

En la figura 15 se identifica la fase  $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$  pero en el proceso de síntesis también se obtuvo una fase secundaria  $Y_4Al_2O_9$ , este difractograma agrupa los resultados de la muestra JIP3 calcinada a varias temperaturas en donde podemos ver el efecto de la temperatura en la cristalinidad. El difractograma de la muestra calcinada a 1000 °C muestra aun una fase amorfa, en cambio al calcinar a 1200 °C ya no se tiene zona amorfa y la muestra calcinada a 1400 °C tiene los picos más definidos

Y en la figura 16 están agrupados los difractogramas de las 5 muestras estudiadas en este trabajo. Se observa que debido a que los porcentajes utilizados para dopar las muestras son muy pequeños no se observan diferencias estructurales en las muestras.

Al realizar un refinamiento de los difractogramas mediante el software Topas se tiene que el porcentaje aproximado de fases es de 90% de  $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$  (YAGG) y 10% de  $Y_4Al_2O_9$  (YAM).

También se realizó el cálculo de tamaño de cristal de los difractogramas mediante la ecuación de Scherrer y se encontró que el hecho de tener tratamientos térmicos no afecta sustancialmente el crecimiento de los cristales.

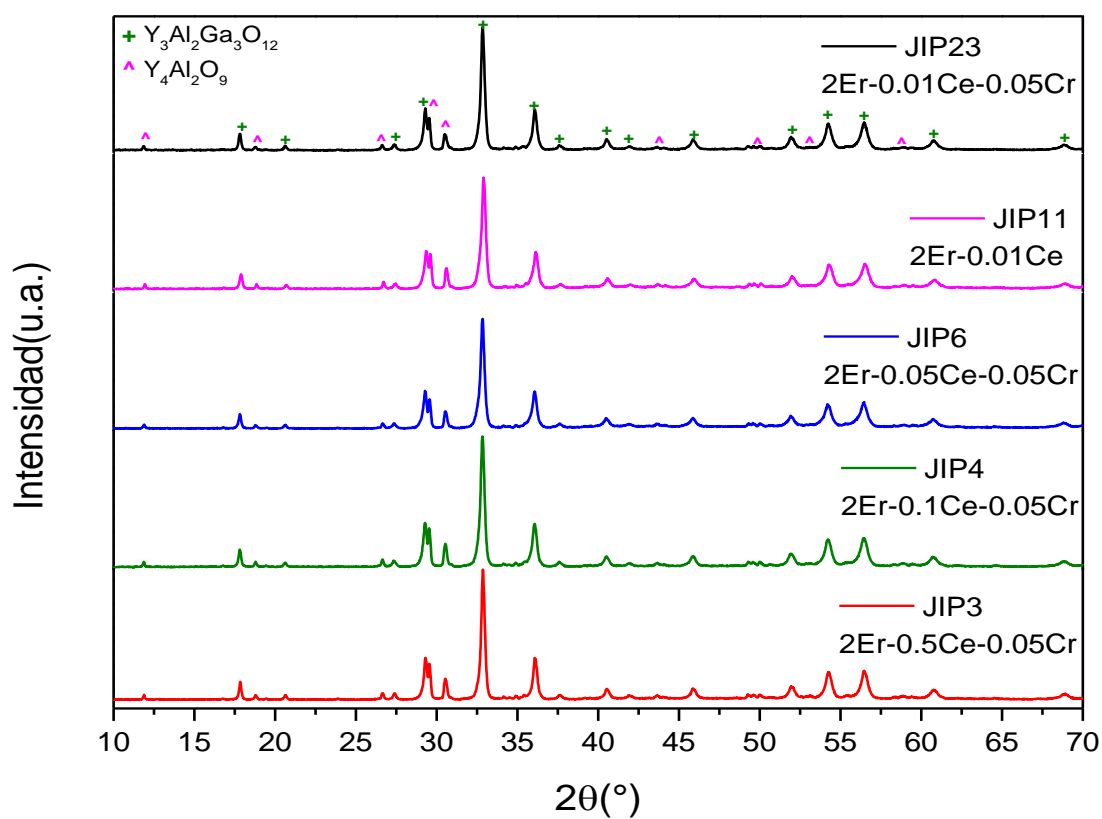


Figura 16. Difractograma de las muestras calcinadas a 1200°C.

## **4.1.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría de dispersión de Energía (EDS)**

La determinación de la estructura es fundamental en la investigación de nanomateriales. Las nanoestructuras no pueden ser visualizadas con microscopios ópticos convencionales ya que tienen limitada la resolución espacial.

Con el fin de conocer la morfología de las partículas que forman las muestras se tomaron imágenes SEM para las cinco muestras de interés tomando como referencia las que fueron calcinadas a 1200°C. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) JSM-7800F de la marca JEOL, a 18°C de temperatura ambiente y las imágenes fueron adquiridas a diferentes acercamientos para observar de qué manera se agrupan o aglomeran las partículas, las ampliaciones utilizadas fueron x2000, x10000, x25000 y x50000.

En la figura 17 a), se puede observar que las muestras no tienen una morfología definida. El dato valioso obtenido en esta imagen, es que el rango de tamaño de partículas esta entre 70 y 140 nm.

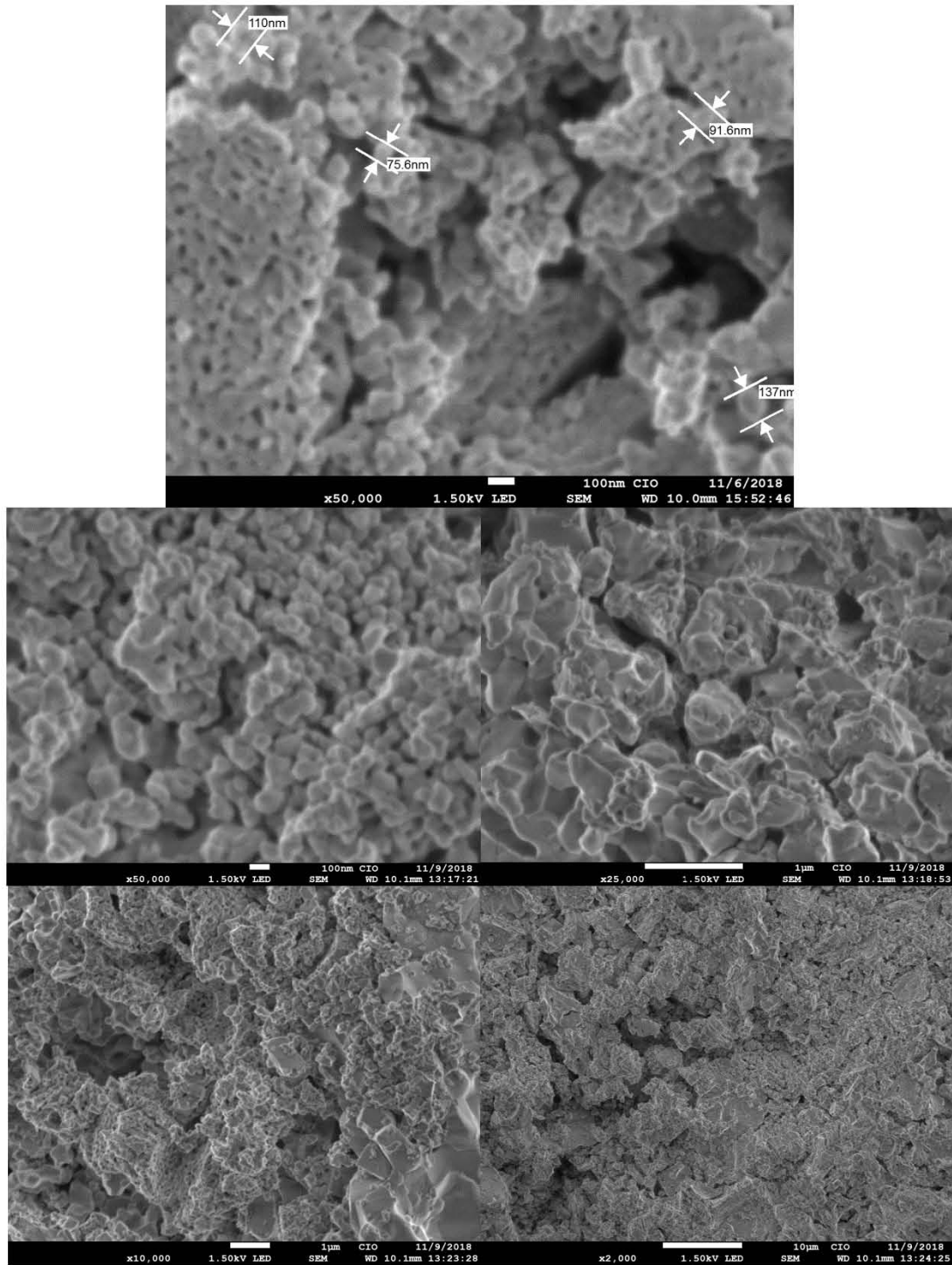


Figura 17. Imágenes SEM de la muestra JIP3-1200, a) 50000, b)25000, c)10000 y d) 2000 aumentos.

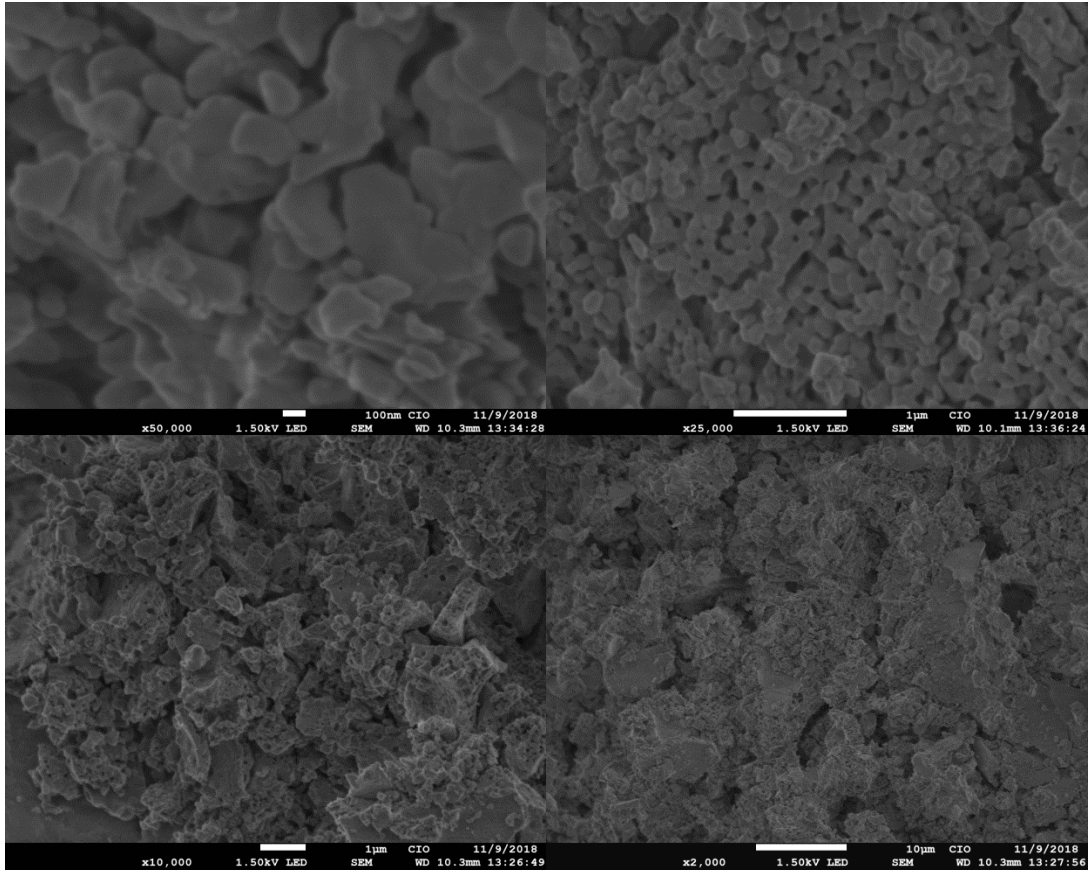


Figura 18. Imágenes SEM de la muestra JIP4-1200, a) 50000, b)25000, c)10000 y d) 2000 aumentos.



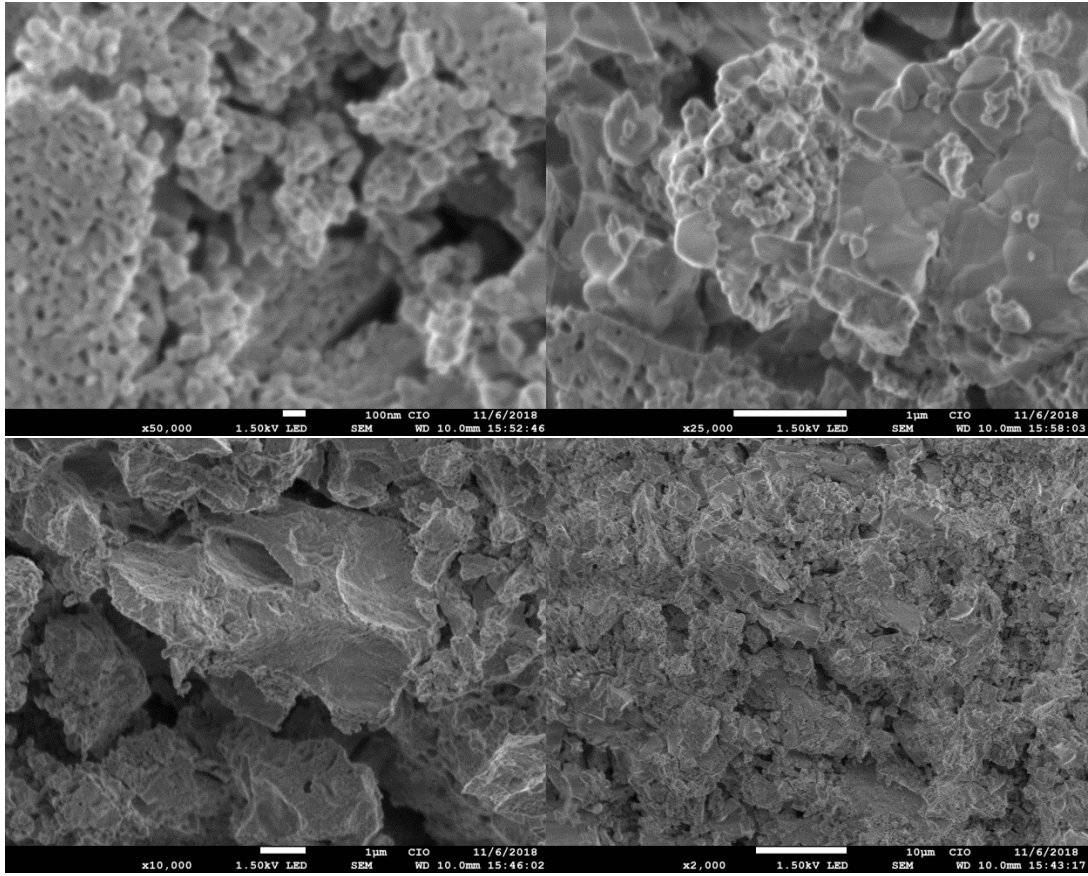


Figura 19. Imágenes SEM de la muestra JIP6-1200, a) 50000, b)25000, c)10000 y d) 2000 aumentos.

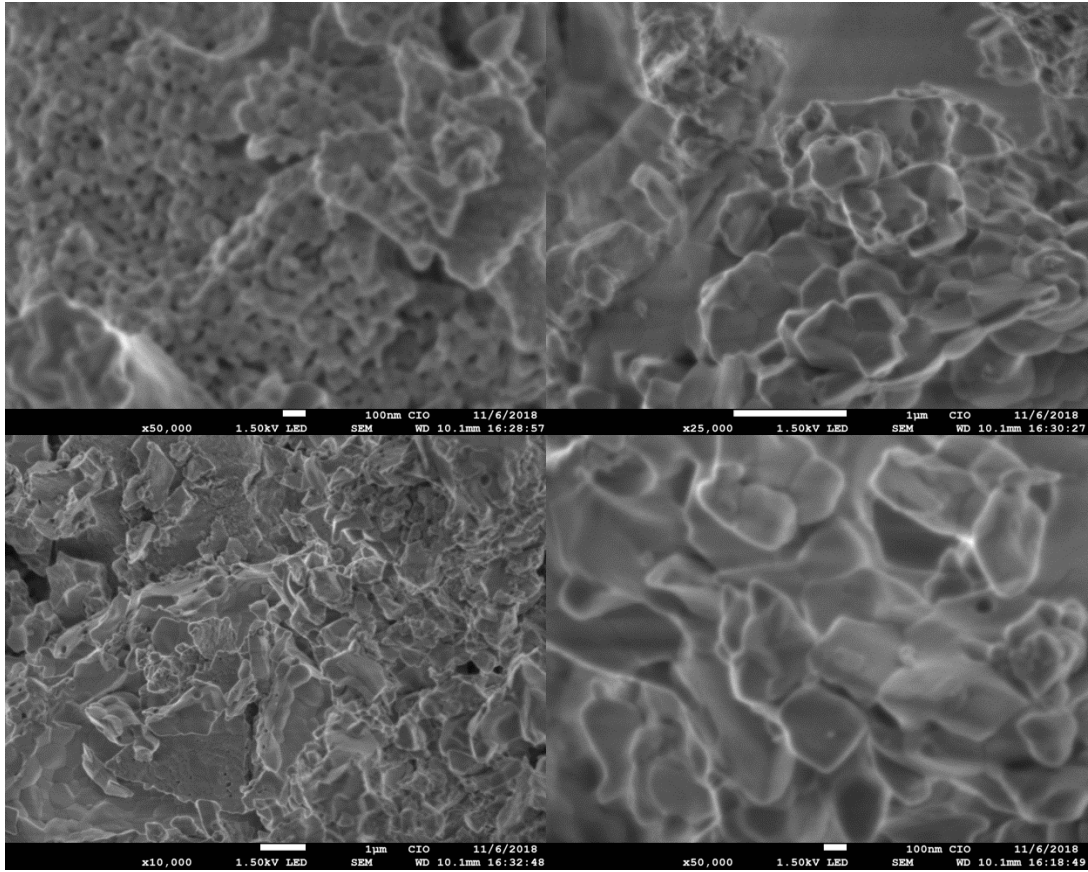


Figura 20. Imágenes SEM de la muestra JIP11-1200, a) 50000, b)25000, c)10000 y d) 2000 aumentos.

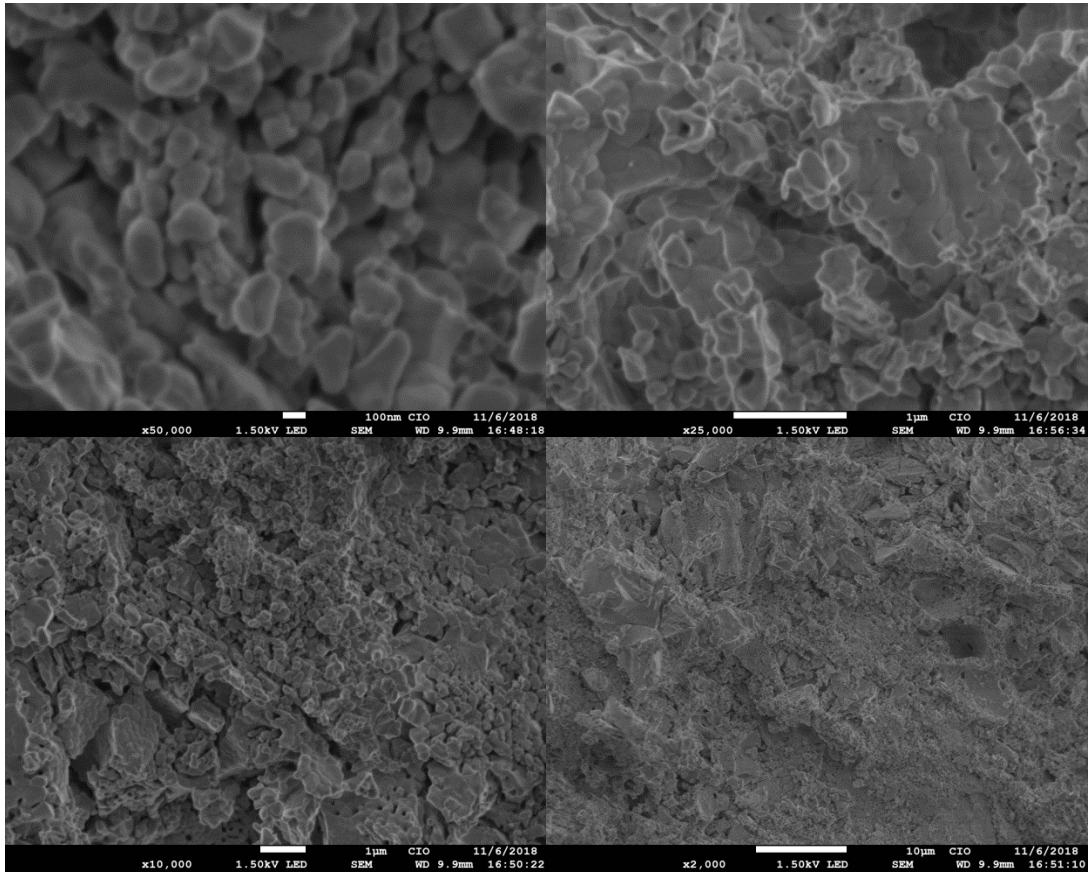


Figura 21. Imágenes SEM de la muestra JIP23-1200, a) 50000, b)25000, c)10000 y d) 2000 aumentos.

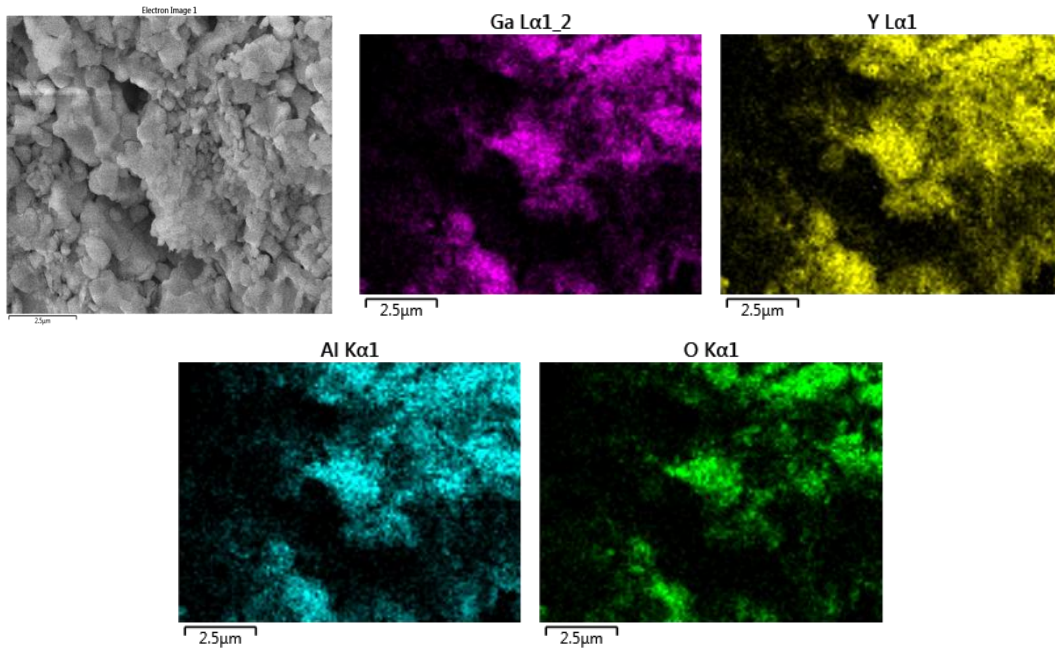


Figura 22. Imágenes de SEM-EDS de la muestra JIP23-1200.

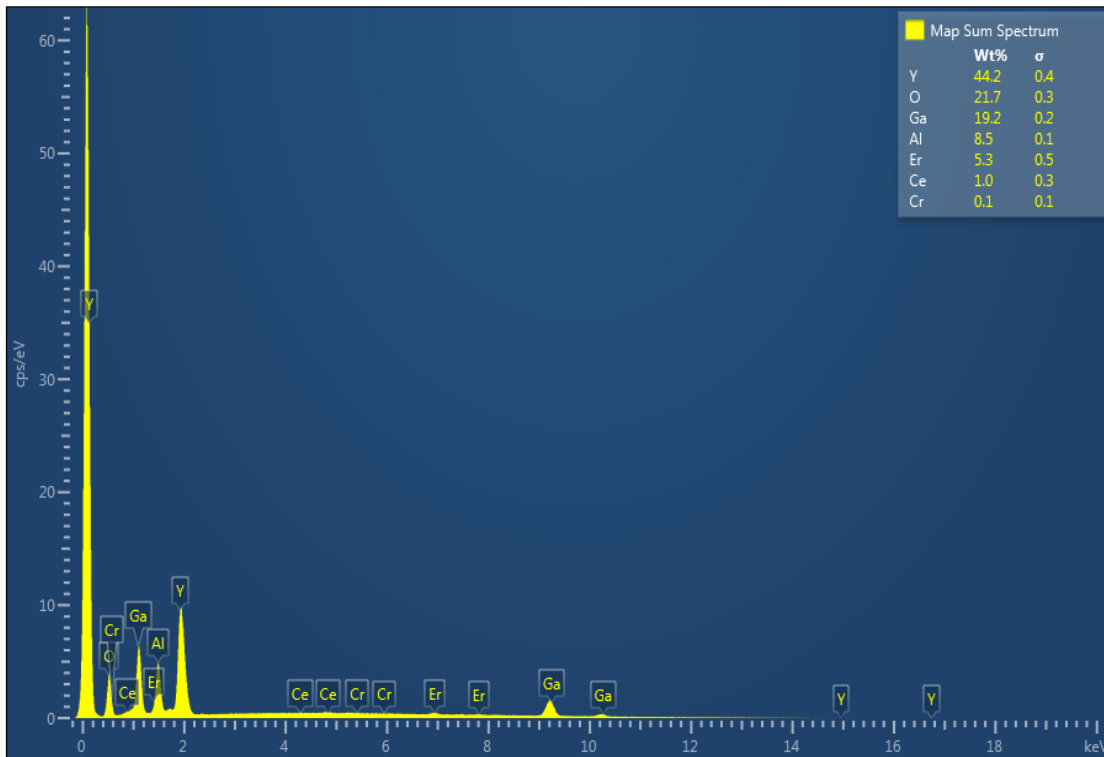


Figura 23. Porcentaje en peso mediante EDS, de la muestra JIP23-1200.

Mediante la técnica de EDS elemental en la figura 22 observamos que los elementos con los que fue sintetizada la muestra inicialmente se encuentran presentes, en el caso de los elementos dopantes no es posible observarlos mediante esta técnica debido a que el porcentaje presente en la muestra es muy poco comparado con el porcentaje de los elementos de la matriz y dicho rango queda fuera del alcance de la técnica.

En la figura 23 se muestra un porcentaje en peso de los elementos que componen la muestra JIP23, cabe destacar el porcentaje de dopantes utilizado es menor al límite de detección de la técnica EDS.

## 4.2 Caracterización óptica

### 4.2.1 Espectroscopia de absorción óptica

La medición de las muestras se realizó con pastillas de cada una de las muestras, con un equipo CARRY 5000 UV-VIS-NIR con el componente de la esfera integradora.

Se presentan tres espectros el primero corresponde a la muestra dopada únicamente con erbio esto con el objetivo de identificar los niveles de energía del Erblio.

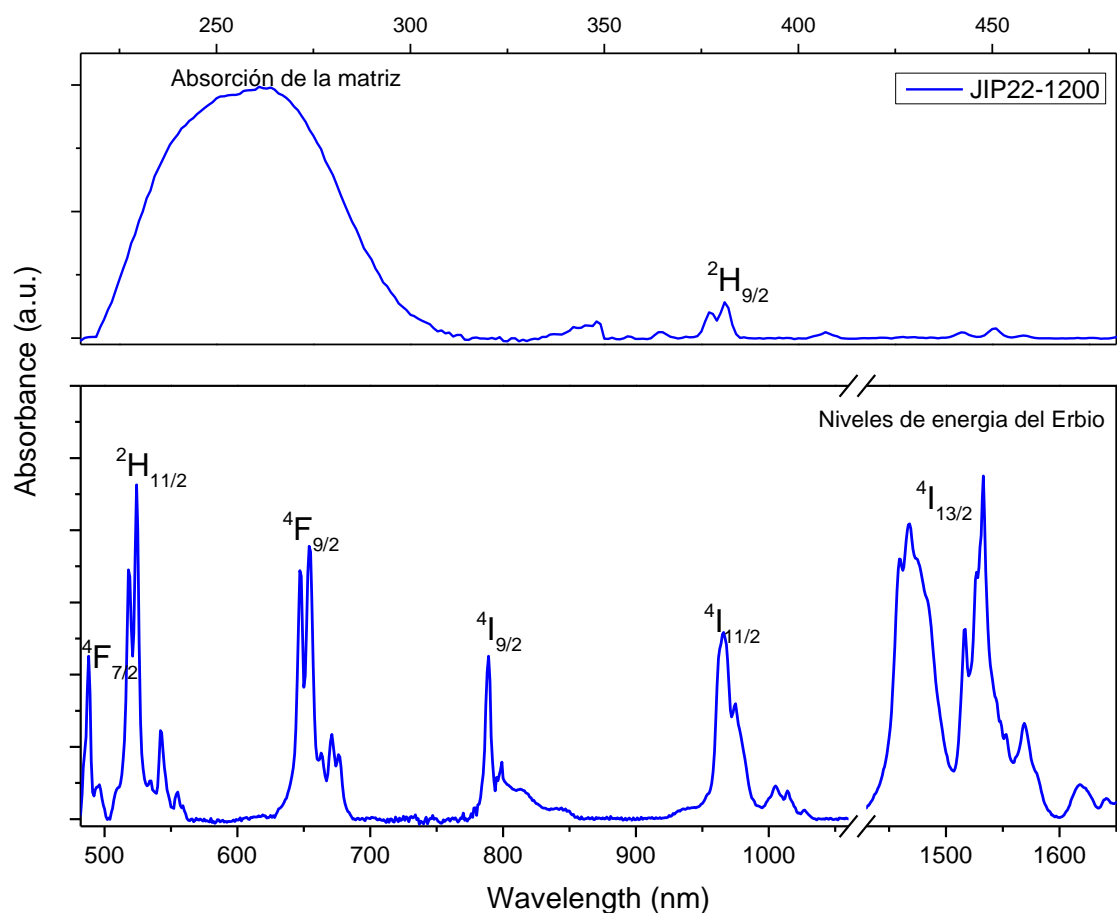


Figura 24. Espectro de absorción de la muestra JIP22-1200 dopada con Erblio.

En la figura 24 se identificaron los niveles de energía correspondientes al ion Erblio que corresponden a los indicados en el diagrama de Dieke y también se observan los niveles a partir de 475 nm aproximadamente, pero antes de esta longitud de onda se tiene una banda ancha que funciona como envolvente y esto es atribuido a la presencia de los otros dos iones dopantes presentes en la muestra el Cerio y el Cromo. En un recuadro interno en cada uno de las gráficas se observa la banda de absorción de la matriz.

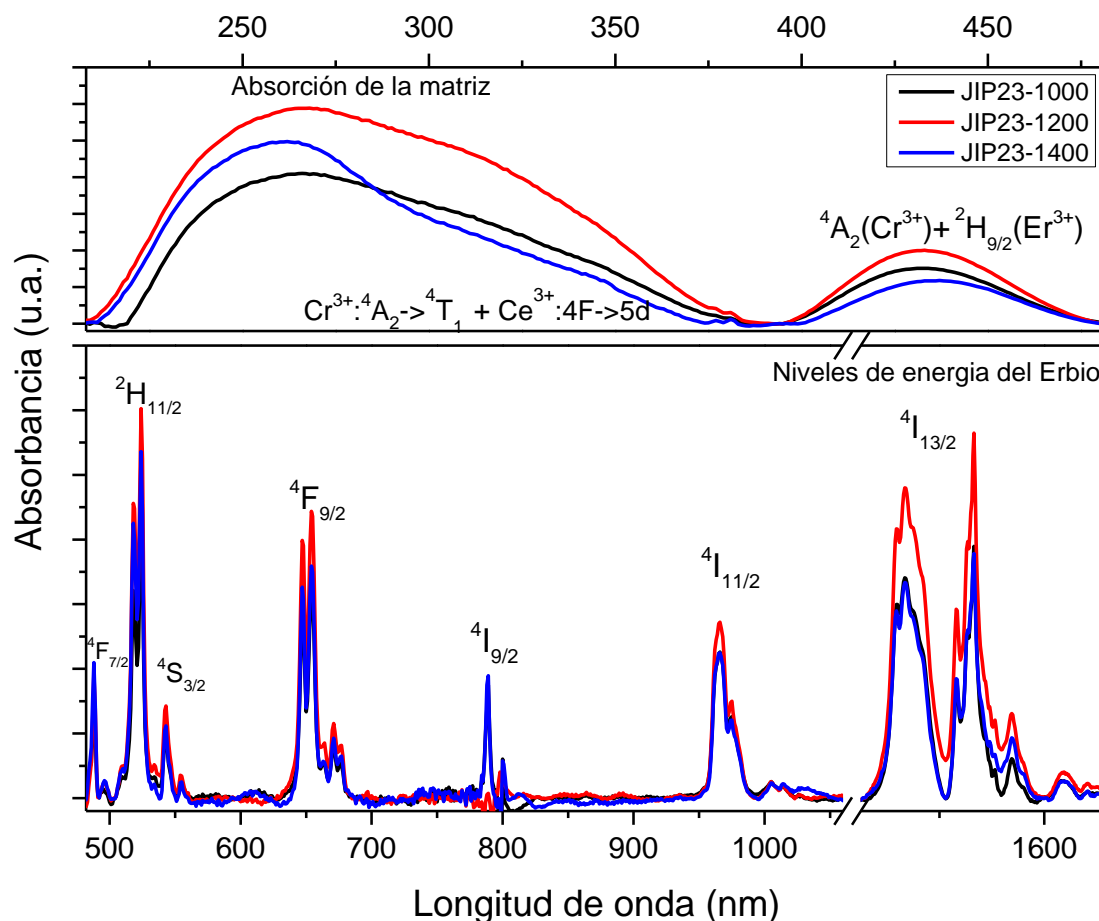


Figura 25. Espectro de absorción de la muestra JIP23 calcinada a diferentes temperaturas.

En la figura 25 están agrupados tres espectros correspondientes a la muestra JIP23 calcinada a tres temperaturas diferentes y se observa que lo único que varía entre ellos es la intensidad de la banda de 400 a 475 nm y la intensidad en la banda ubicada alrededor de 1500 nm.

#### **4.2.1 Espectroscopia de fotoluminiscencia de excitación**

Para medir las bandas de excitación del Cerio en las muestras se realizaron pastillas. Y estas mediciones se realizaron excitando las muestras con la lámpara de Xenón barriendo desde los 300 hasta los 500 nm.

El equipo con el que se realizaron las mediciones es un monocromador SpectraPro 2300i (ACTON RESEARCH CORPORATION) con un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R955 para la medición del espectro visible.

En la figura 26 está graficado el espectro de excitación de la muestra JIP23 calcinada a 1200° C, aquí se identificaron los niveles de energía de excitación del Cerio y del Cromo presentes en la muestra monitoreados a 556 nm. Se observan dos bandas intensas y anchas, la primera alrededor de 350 nm y la segunda centrada en 430nm. Esta medición se realizó para todas las muestras y debido a que todas presentan las mismas bandas de excitación solo se puso un espectro de muestra más representativa.



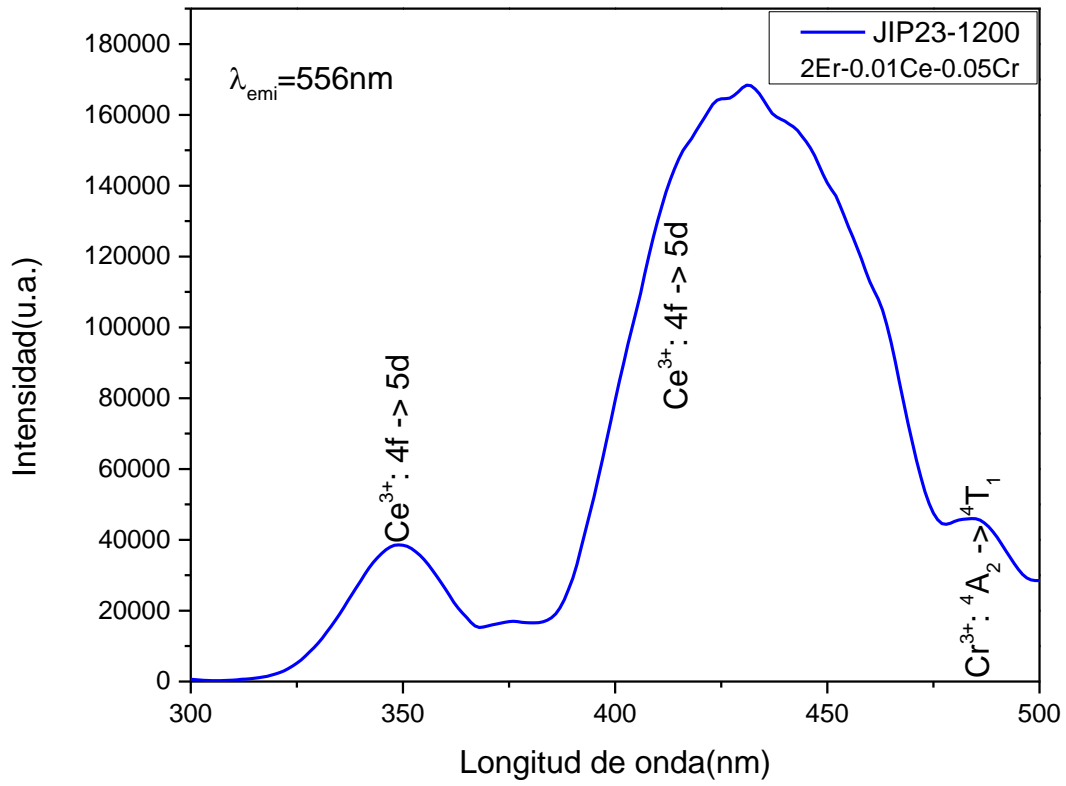


Figura 26. Espectro de excitación de la muestra JIP23 calcinada a 1200°C.

## Espectroscopia de fotoluminiscencia en el rango Visible e Infrarrojo

Para continuar con la caracterización espectroscópica de las muestras, se midió la respuesta óptica de emisión. Como principal interés tenemos la emisión en infrarrojo, pero también se estudiaron las emisiones en visible para llegar a la comparativa de la conservación de la energía en la cual, si observamos una eficiente emisión en infrarrojo, deberíamos observar una deficiencia en las emisiones en el rango visible y viceversa. Para obtener los espectros de emisión en visible e infrarrojo se utilizó el mismo arreglo óptico solo que para cada medición la fibra óptica se conecta a un detector diferente ya sea al visible o infrarrojo, y los detectores son espectrofotómetros Ocean-Optics.

En los resultados se observa que la banda principal y más ancha corresponde al Erblio y los picos alrededor de 700 corresponden a la emisión del Cromo. También es importante que, se observó que los espectros correspondientes a la muestra **JIP11** que es la que no contiene Cromo no muestran la emisión característica alrededor de 700 nm para este elemento.

Para la emisión en infrarrojo se observa que estas muestras solo emiten una banda con sus respectivos desdoblamientos del nivel de energía  $^4 I_{13/2}$ . Obteniendo un pico principal alrededor de 1525 nm ubicado dentro de la tercera ventana biológica que es el rango de interés para este trabajo. Por lo anterior, a continuación primero se buscaran los espectros de emisión con la excitación de 402 nm.

En las figuras 27, 28 y 29 se comparan los espectros de emisión de las muestras cinco muestras de interés variando la cantidad de Cerio.

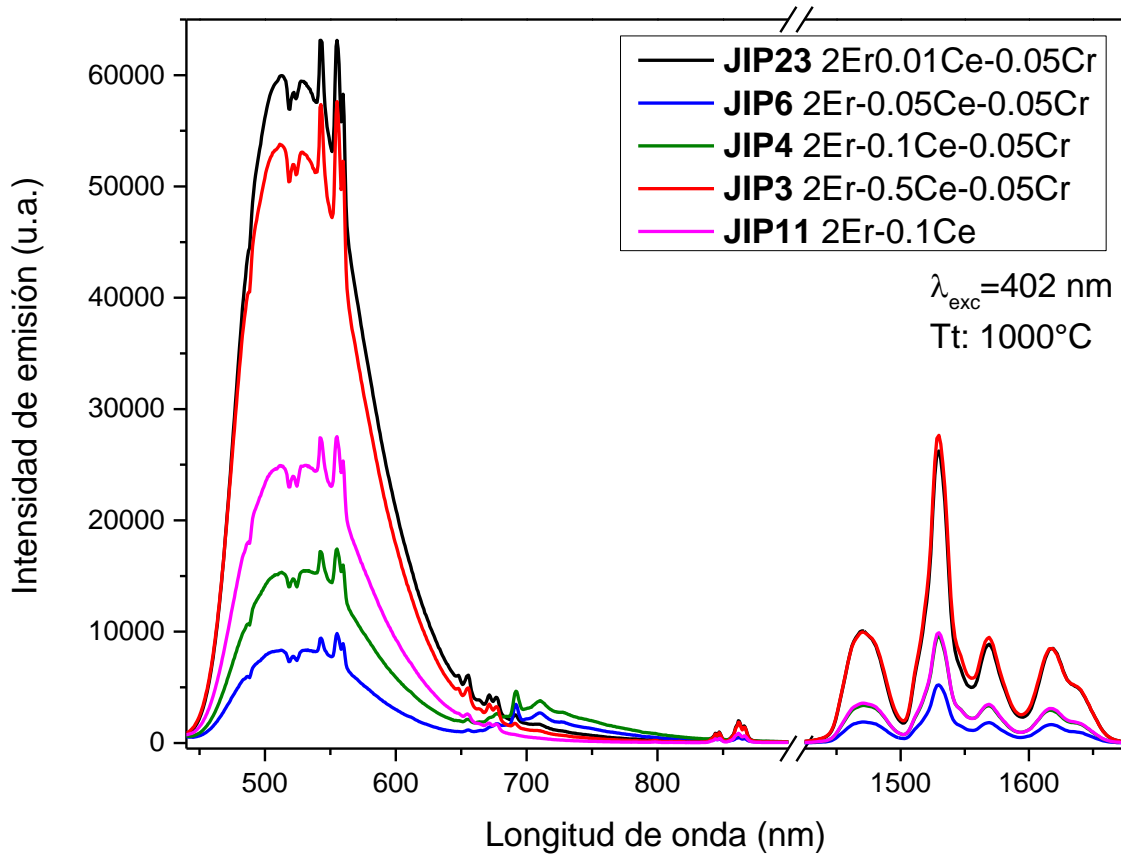


Figura 27. Espectros de emisión de las muestras variando el porcentaje de Cerio calcinadas a 1000°C, excitación de 402 nm.

Aquí en la figura 27 están graficados los espectros obtenidos de las muestras calcinadas a 1000 °C. En esto se observa que la muestra JIP23 es la que tiene mayor emisión en visible pero en las bandas de infrarrojo la emisión es ligeramente menor que la muestra JIP3.

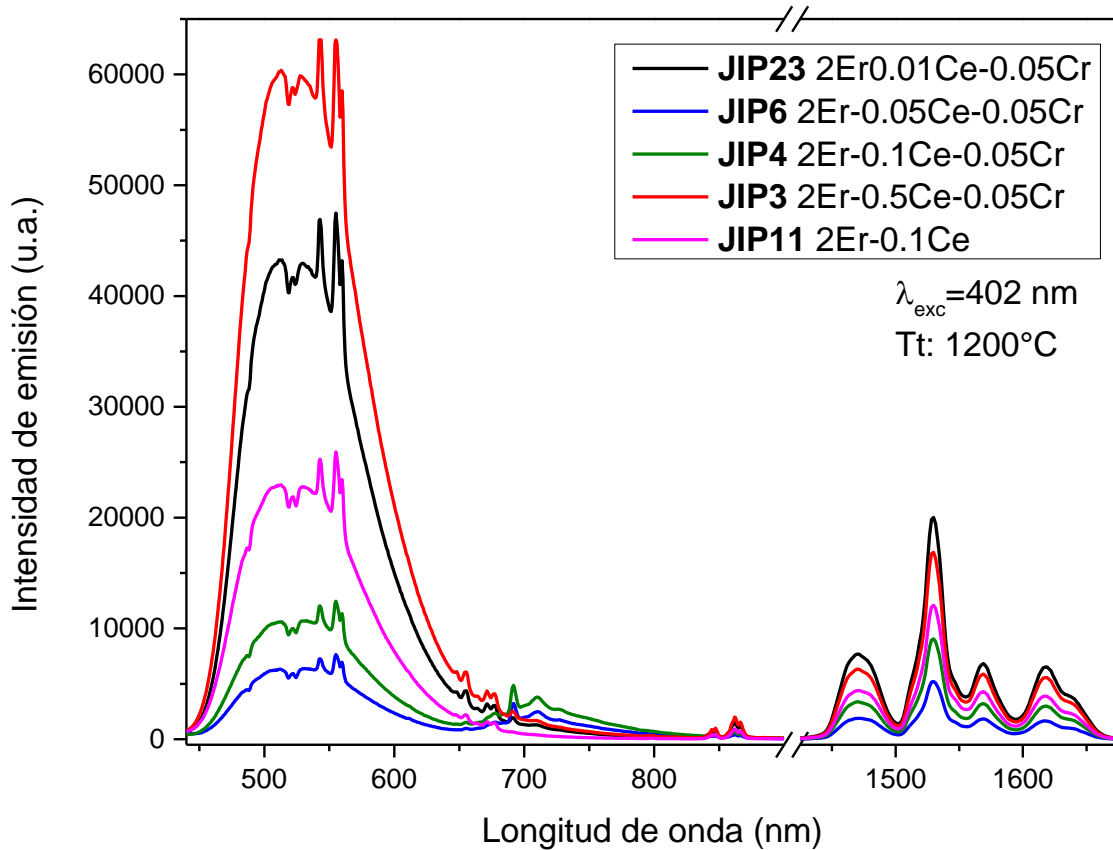


Figura 28. Espectros de emisión de las muestras variando el porcentaje de Cerio calcinadas a 1200°C, excitación de 402 nm.

En la figura 28 tenemos las muestras agrupadas de la misma manera pero a diferencia de las anteriores estas fueron calcinadas a 1200° C. Para este grupo la muestra con mayor intensidad de emisión es la que contiene 0.5 en porcentaje atómico que la que tiene 0.01 porcentaje atómico, esto para la parte visible. Pero la intensidad de emisión se ve opuesta en el rango infrarrojo ya que la muestra que más emite es la que tiene menor cantidad de Cerio de todas.

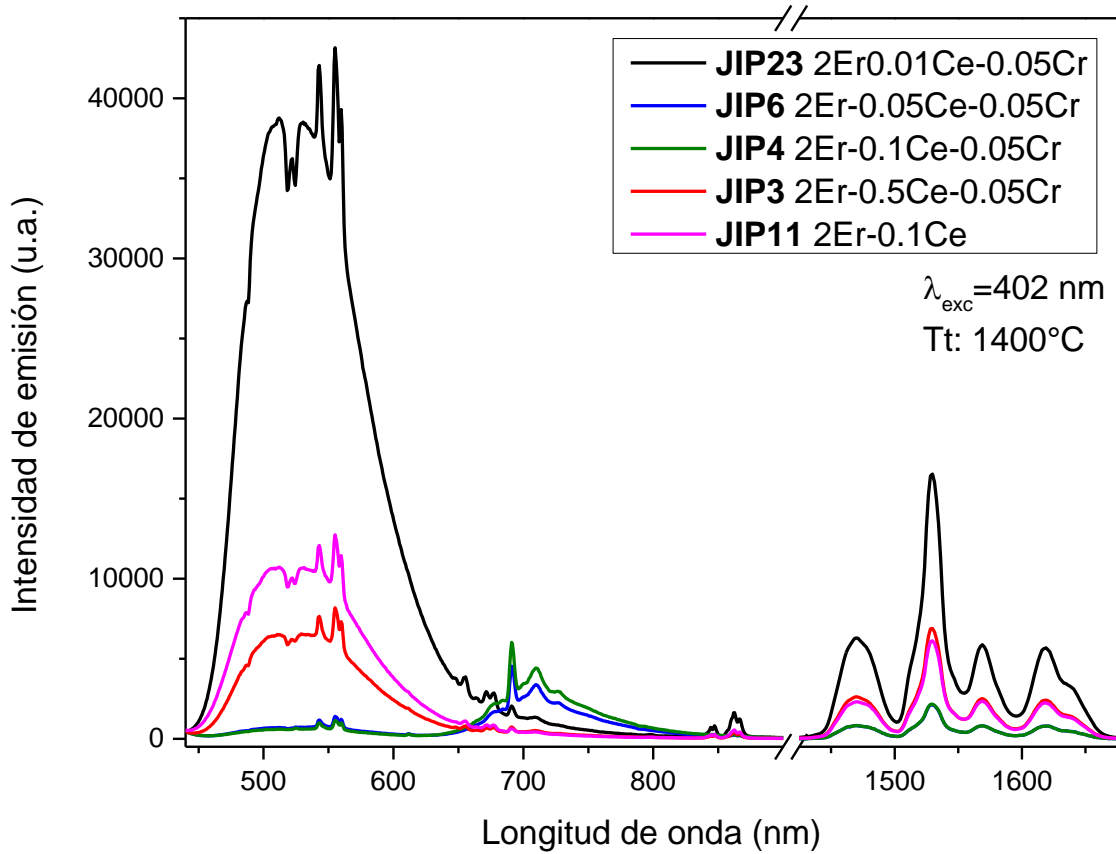


Figura 29. Espectros de emisión de las muestras variando el porcentaje de Cerio calcinadas a 1400°C, excitación de 402 nm.

En esta gráfica se aprecia que la muestra que tiene una mayor intensidad de emisión es la JIP23 en ambas regiones, tanto visible con infrarrojo.

También en estos diagramas en la región en visible se tiene una absorción debida a la transición  $5d_1 \rightarrow 4f(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2})$  característica del  $Ce^{3+}$ .

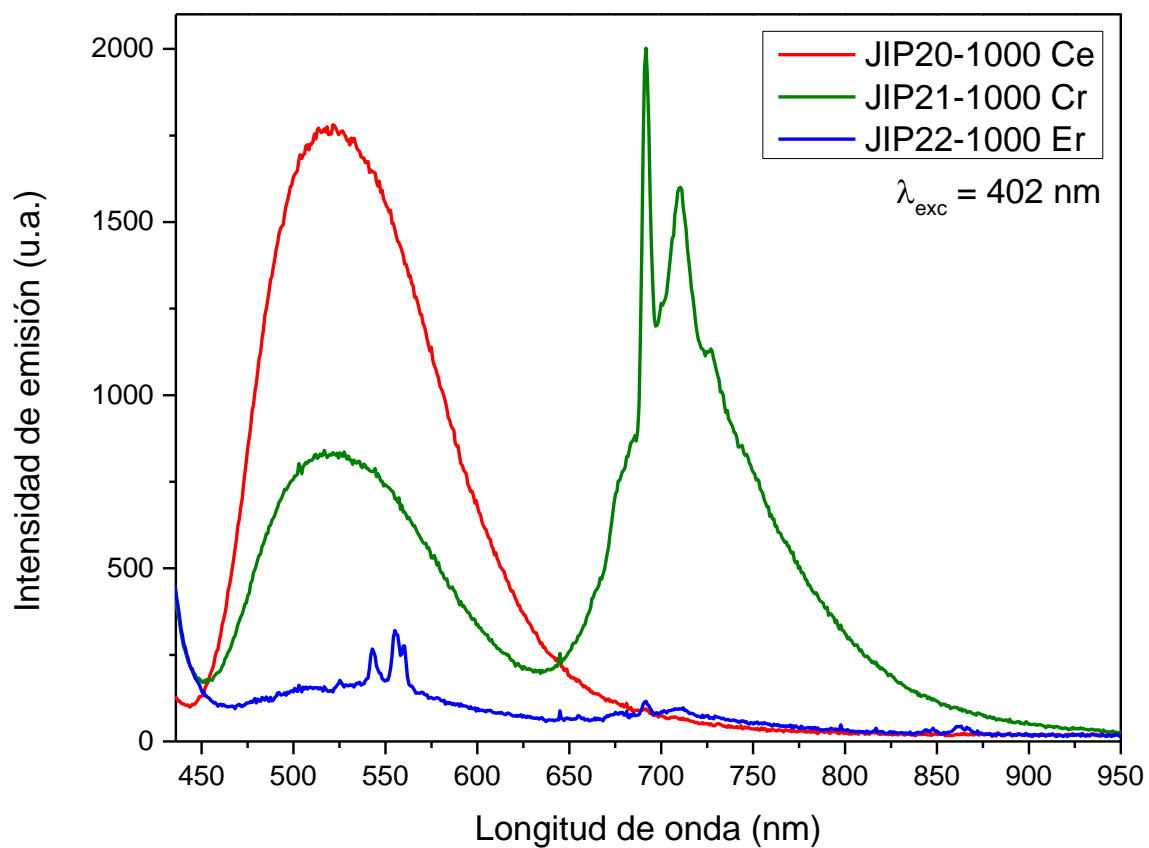


Figura 30. Espectros de emisión de las muestras JIP20, JIP21, JIP22 calcinadas a 1000°C, excitación de 402 nm.

En la figura 30 están los espectros correspondientes a las muestras que están dopadas con un solo ion y muestran las emisiones características de cada uno de ellos, solo en el rango visible, ya que las mediciones en infrarrojo para estas muestras no se realizaron.

A continuación siguen los espectros obtenidos pero ahora con una longitud de excitación de 442 nm, están agrupados y ordenados de la misma manera que el grupo de gráficas anterior. La única diferencia es que debido a la longitud de onda de excitación la respuesta comienza a partir de 470 nm. Es importante indicar que para la excitación a 442 nm se utilizó un led y el arreglo óptico para aumentar la intensidad y enfocar la luz aparte de usar un filtro de 450 nm y a pesar de esto se coló una parte de la excitación hasta y se observa alrededor de los 500 nm.

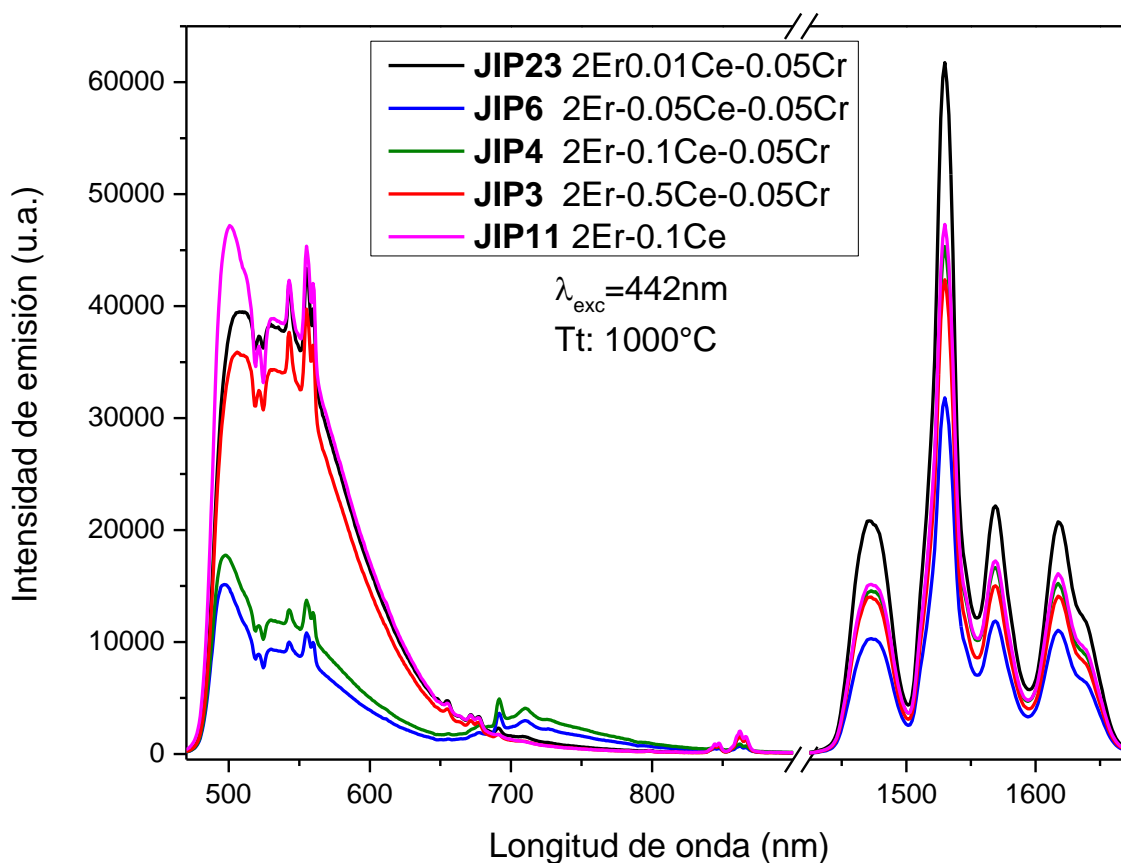


Figura 31. Espectros de emisión de las muestras variando el porcentaje de Cerio calcinadas a 1000°C, excitación de 442 nm.

En la figura 31 se tiene una gráfica similar a la figura 27, lo primero que observamos al realizar las mediciones con una excitación de 442 nm la intensidad de emisión es mayor a en rango infrarrojo que en el rango visible opuesto a lo que sucedió excitando con 405 nm. Y las muestras que mayor emisión presentan también son la JIP23 y la JIP3.

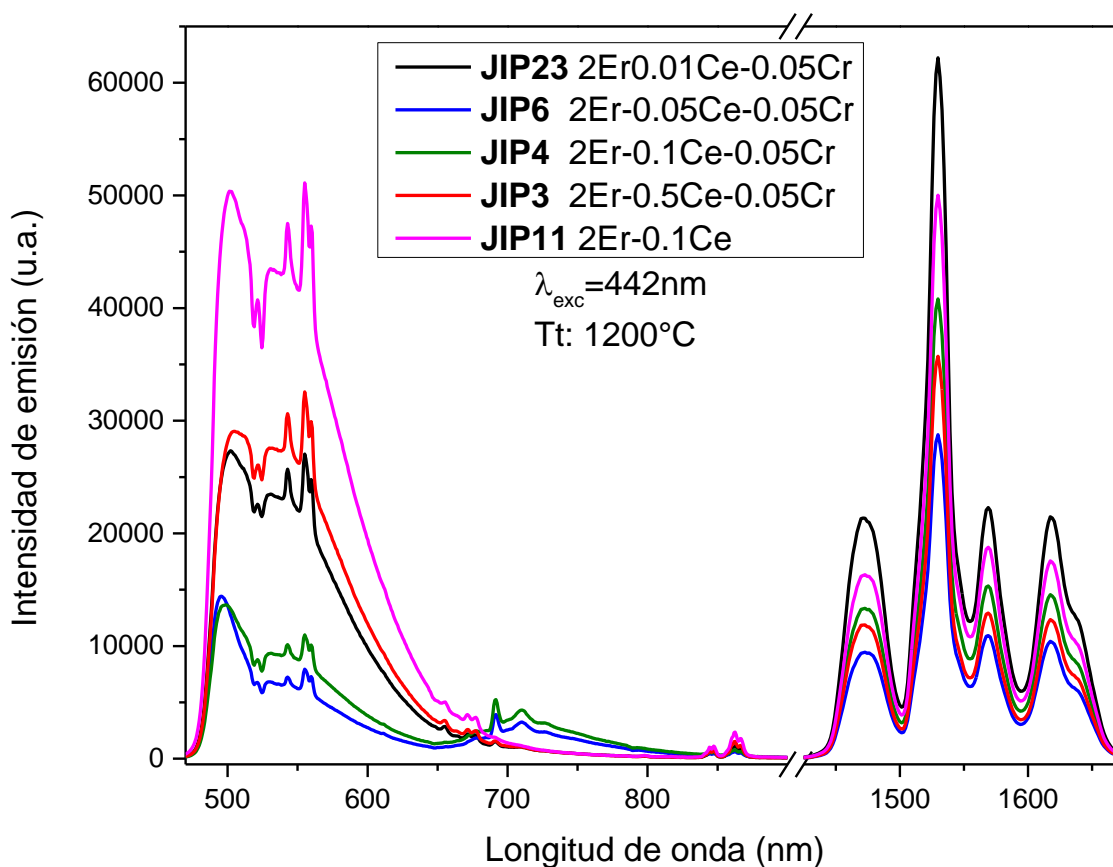


Figura 32. Espectros de emisión de las muestras variando el porcentaje de Cerio calcinadas a 1200°C, excitación de 442 nm.



Aquí en la figura 32 extrañamente la muestra que tiene mayor emisión en visible es la que no contiene Cromo, pero en el rango en Infrarrojo que es el de interés para este trabajo la muestra JIP23 es la que emite con mayor intensidad.

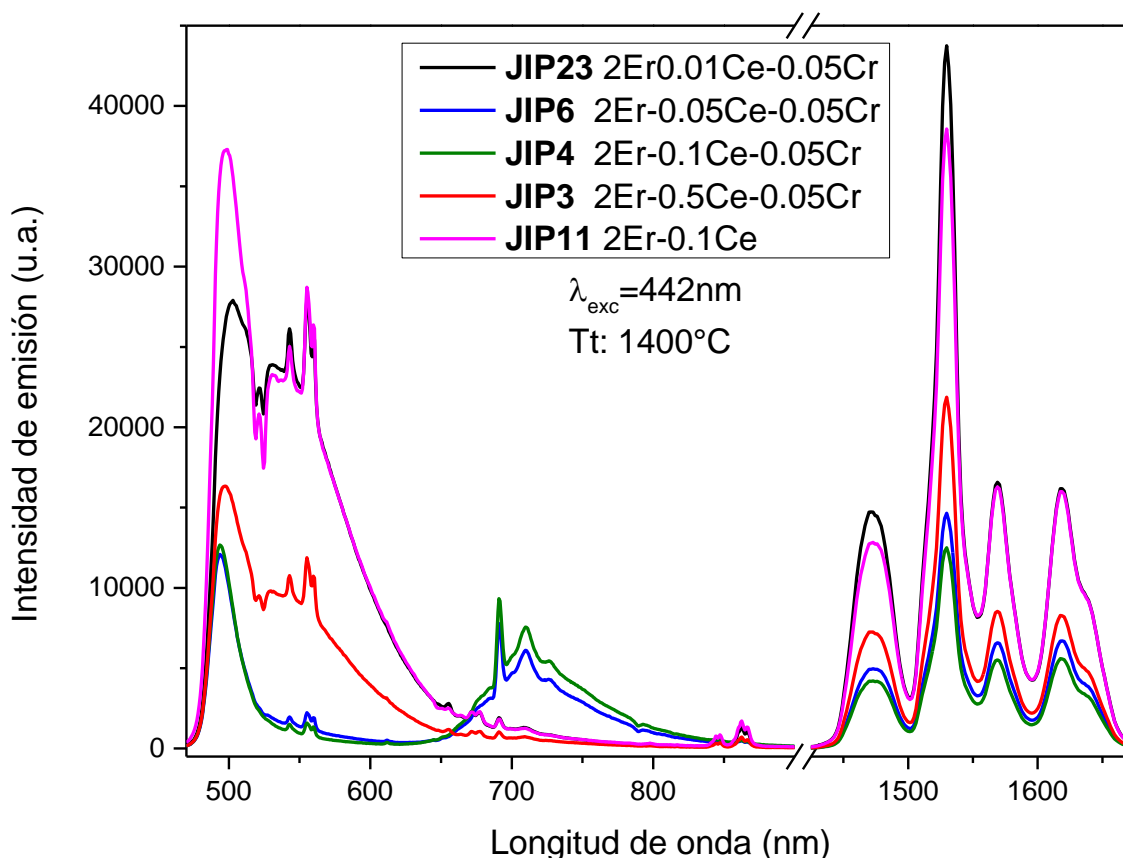


Figura 33. Espectros de emisión de las muestras variando el porcentaje de Cerio calcinadas a 1400°C, excitación de 442 nm.

En la figura 33 se mantiene la tendencia que observamos en las figuras 31 y 32 donde se observa en el rango visible despreciando la cola de la excitación las muestras que mayor emisión presentan son la JIP23 y la JIP11 presentando una emisión muy parecida en los picos ubicados alrededor de 550 nm. Pero en el rango infrarrojo si se observa una mayor emisión de la JIP23 que es la que si tiene Cromo.

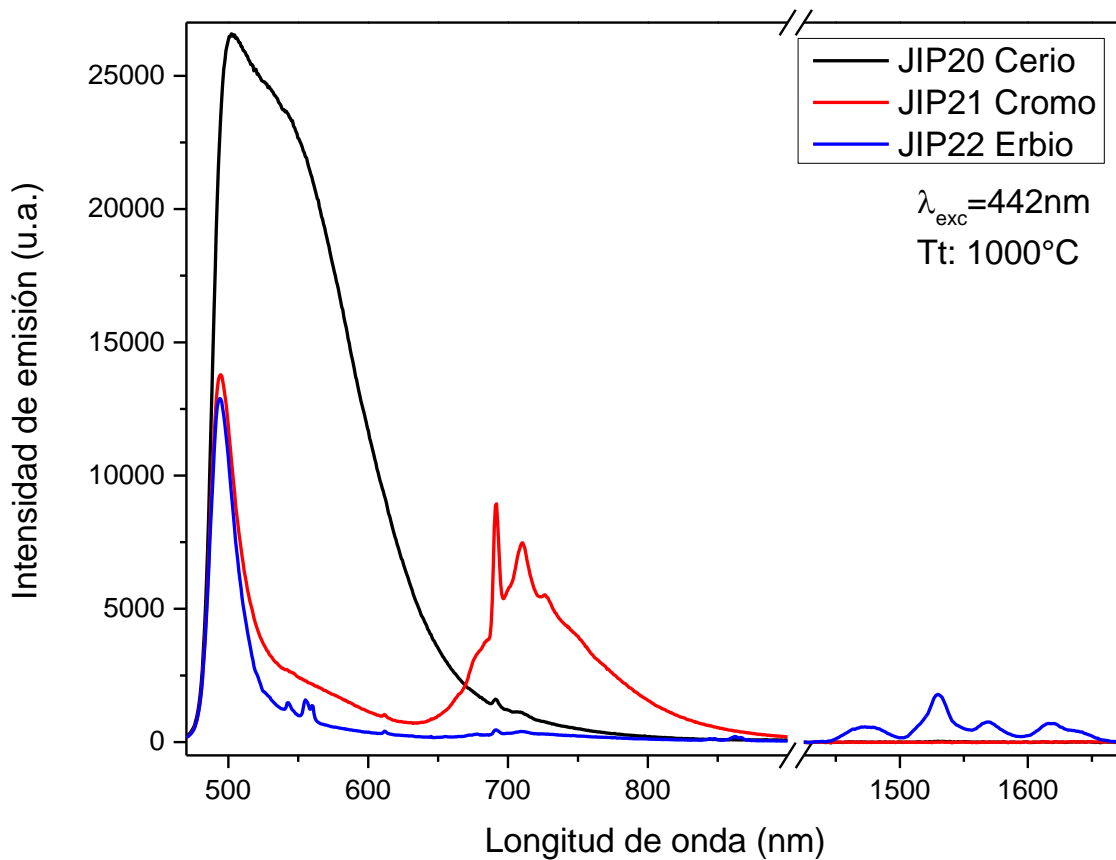


Figura 34. Espectros de emisión de las muestras JIP20, JIP21, JIP22 calcinadas a 1000°C, exc=442 nm.

En la figura 34 están los espectros correspondientes a las muestras que están dopadas con un solo ion y muestran las emisiones características de cada uno de ellos tanto en visible como en infrarrojo. Es importante notar que estas emisiones también se encuentran afectadas alrededor de 500 nm por el diodo de la excitación.

## Mediciones a través de tejido biológico

Debido a que se identificó que la emisión en infrarrojo es más intensa cuando la muestra se excita con 442 nm, esta fue la longitud de onda utilizada para las mediciones a través de tejido.

A continuación se muestran los espectros de la emisión original de la pastilla y de la emisión a través del tejido. Como bien se observa el tejido solo deja pasar los picos a partir de 1500 nm, corroborando que el material es casi transparente en la tercera ventana biológica y que antes de 1500 nm existe una gran absorción de agua-hemoglobina.

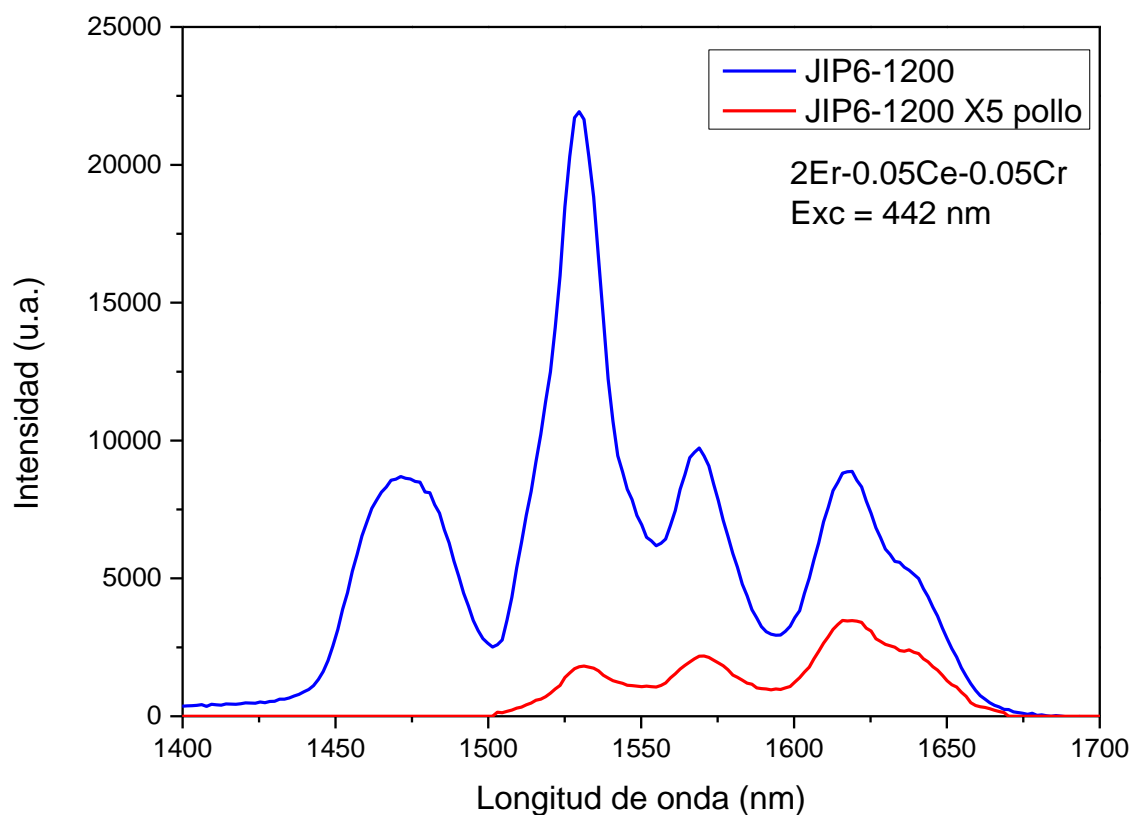


Figura 35. Espectro de emisión infrarroja de la muestra JIP6-1200 exc = 442 nm.

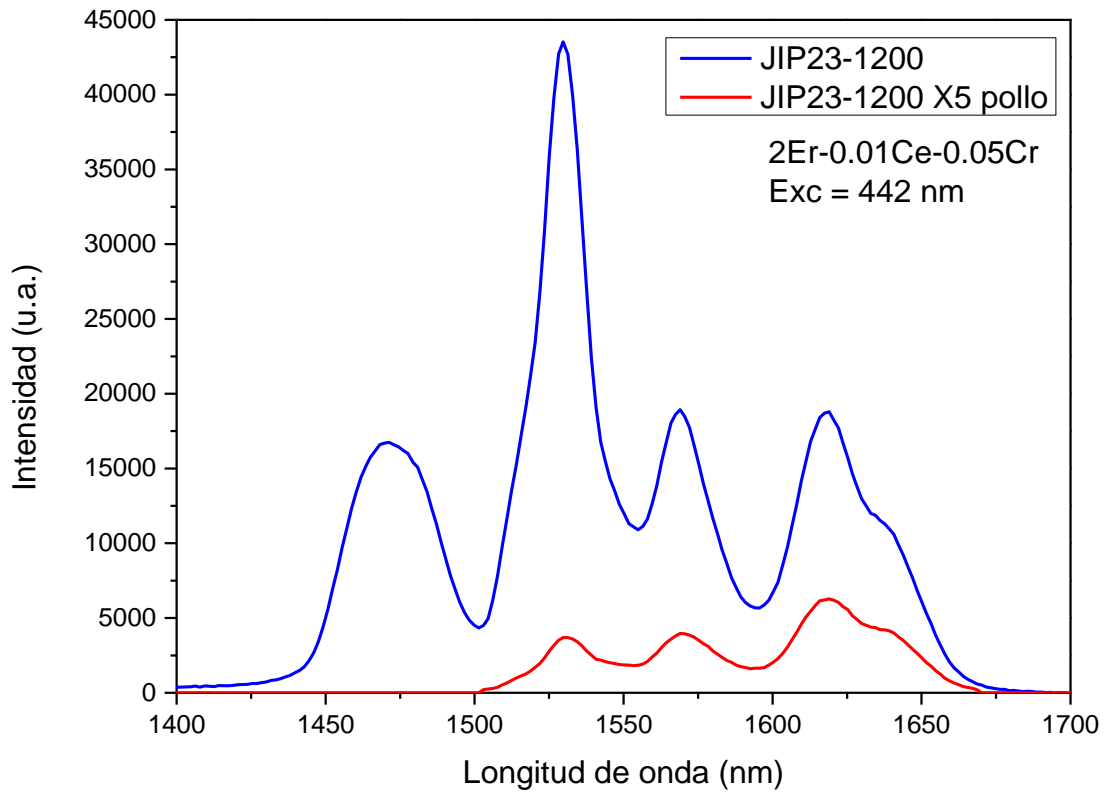


Figura 36. Espectro de emisión infrarroja de la muestra JIP23-1200 exc = 442 nm.

En la figura 35 y 36 están en color rojo las mediciones a través del tejido ya que la muestra JIP6 y la muestra JIP23 fueron las es mayor la emisión.

## Emisión persistente en el rango visible

Se midieron los tiempos de persistencia tanto en el visible como en el infrarrojo ya que este es uno de los objetivos principales. Para representar la persistencia se ubicaron los dos picos principales de la emisión en visible y se monitoreo la evolución de cada pico después de haber apagado la fuente de excitación. Esta medición se realizó para la muestra JIP23 en sus tres temperaturas de calcinación y fue excitada con 442 nm únicamente.

Las gráficas siguientes indican la perdida de intensidad de dos longitudes de onda presentes en la emisión en visible de las muestras.

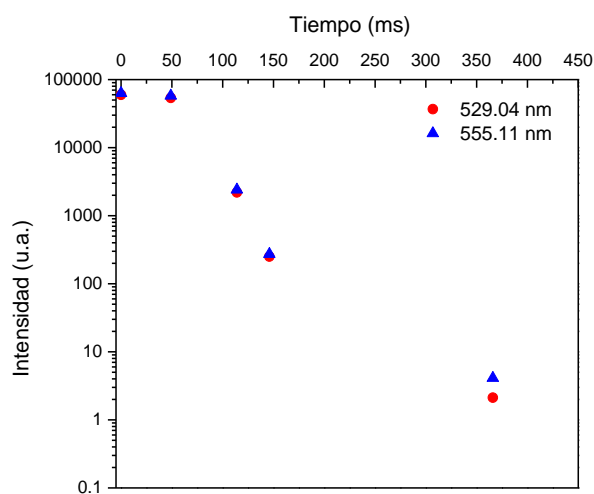


Figura 37. Curvas de persistencia en visible de la muestra JIP23-1000.

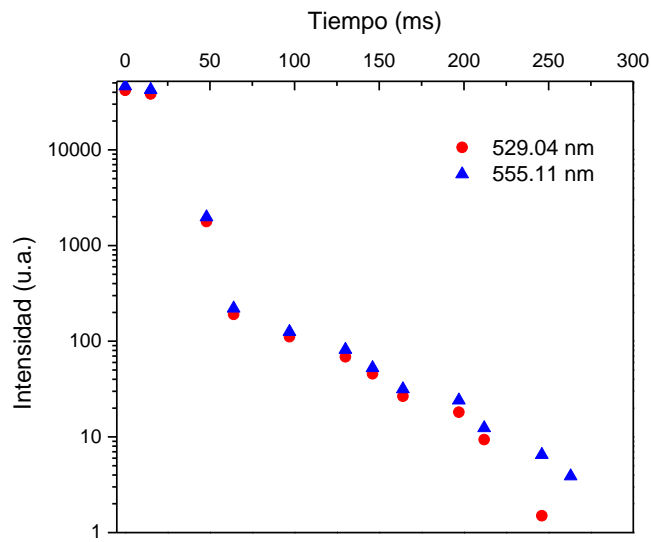


Figura 38. Curvas de persistencia en visible de la muestra JIP23-1200.

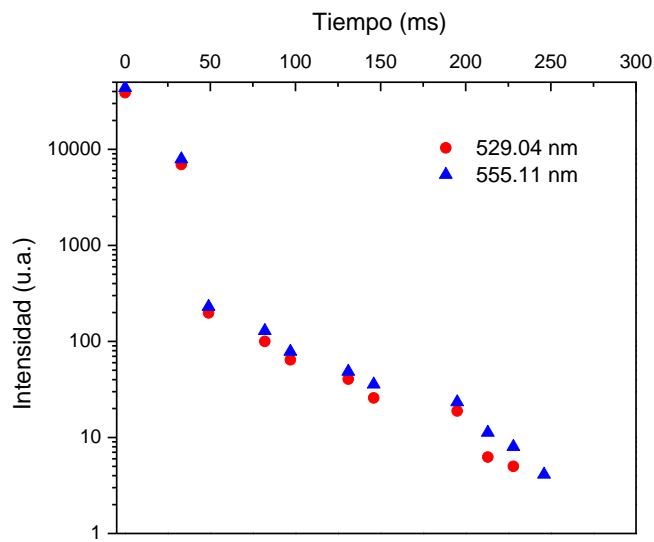


Figura 39. Curvas de persistencia en visible de la muestra JIP23-1400.

## **Emisión persistente en el rango infrarrojo**

Para la medición de la persistencia en infrarrojo se utilizó el mismo arreglo óptico que para la emisión en infrarrojo, con la única diferencia de que en el software Ocean-View se le indica que tome espectros en el mismo rango de longitudes de onda pero cada cierto milisegundo.

El procedimiento para cada muestra fue mantener bajo excitación la pastilla durante 10 min. Pasado este tiempo se iniciaba la adquisición de los espectros al mismo tiempo que se apagaba la fuente de excitación y después se graficaron los espectros. Los resultados fueron muy variados. Al final se muestra una tabla con los tiempos aproximados de persistencia de todas las muestras.

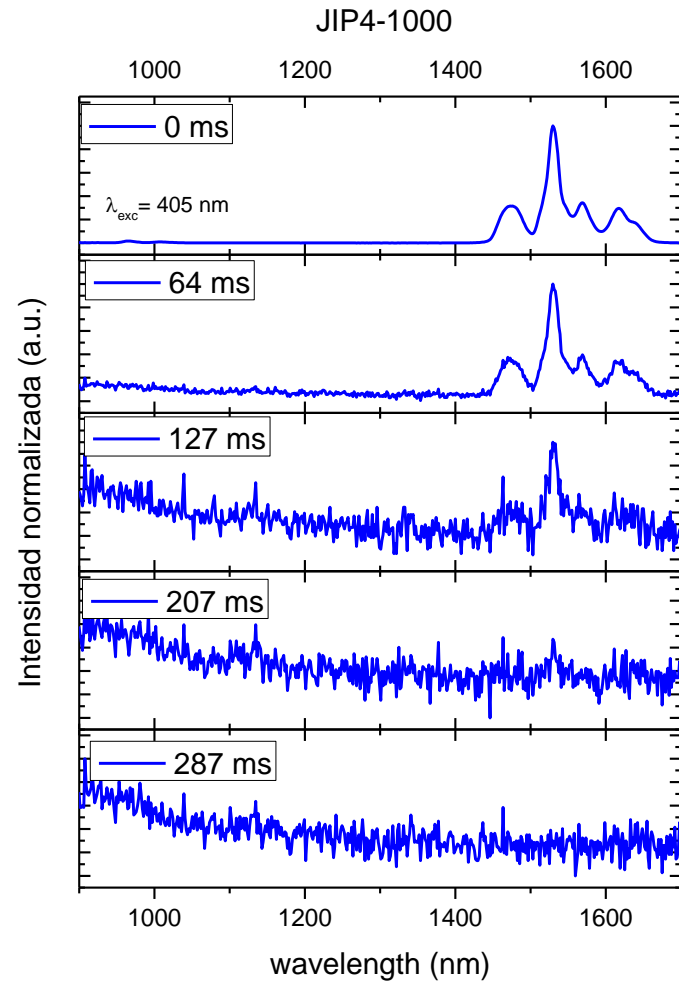
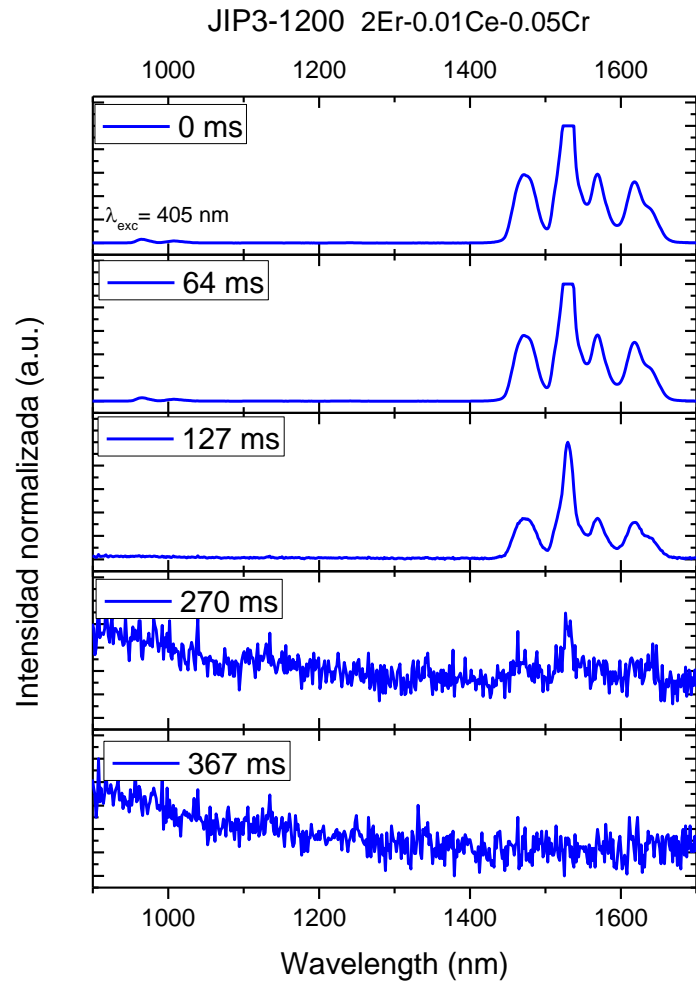


Figura 40. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP3-1200 y JIP4-1000.



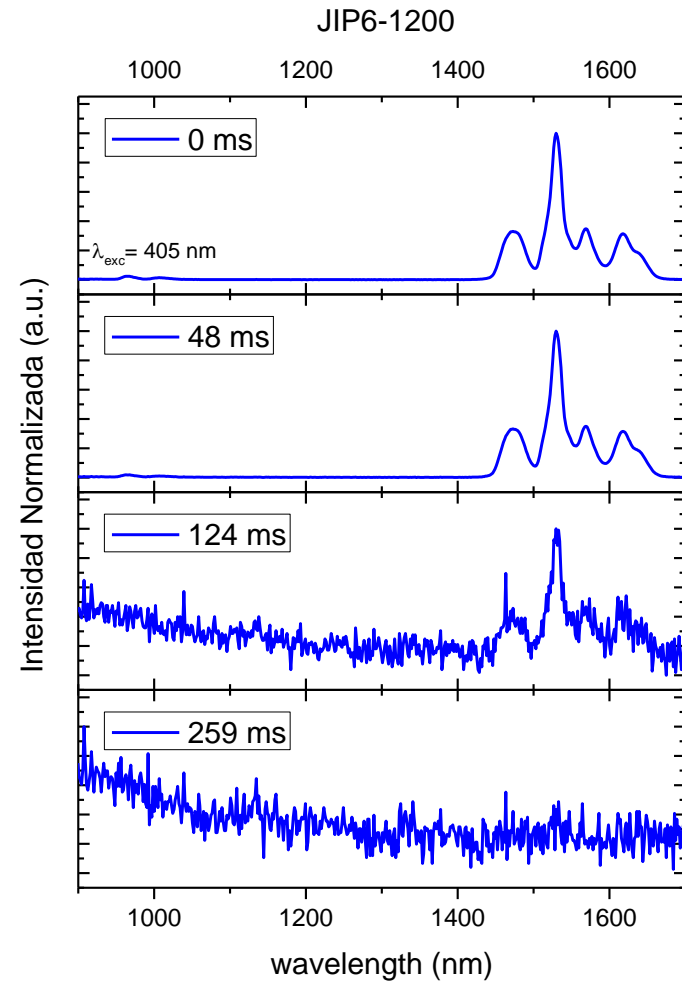
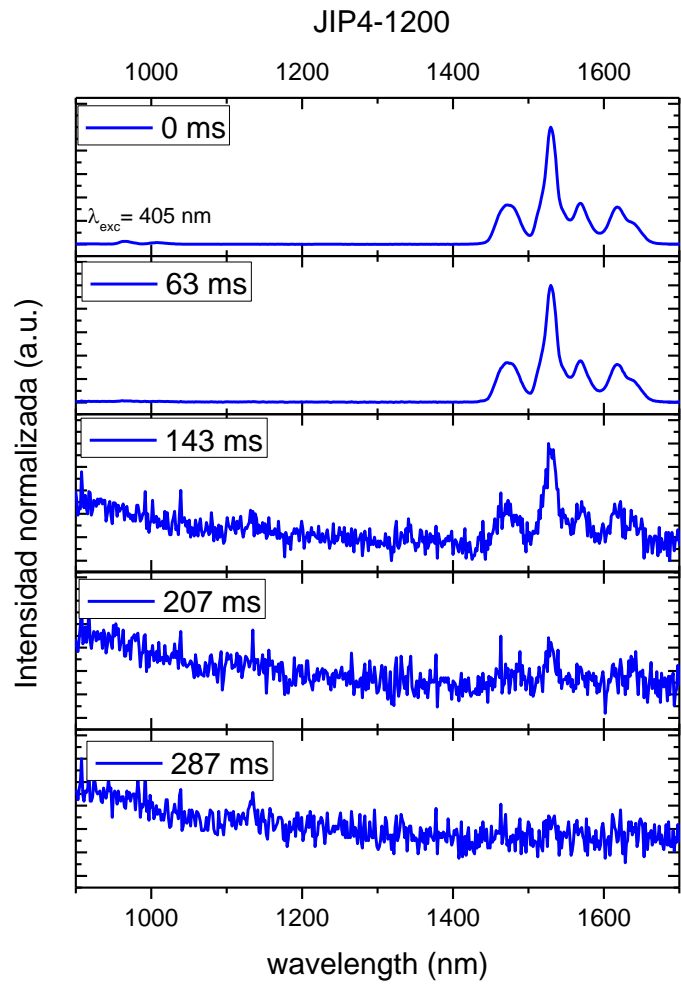


Figura 41. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP4-1200 y JIP6-1200.

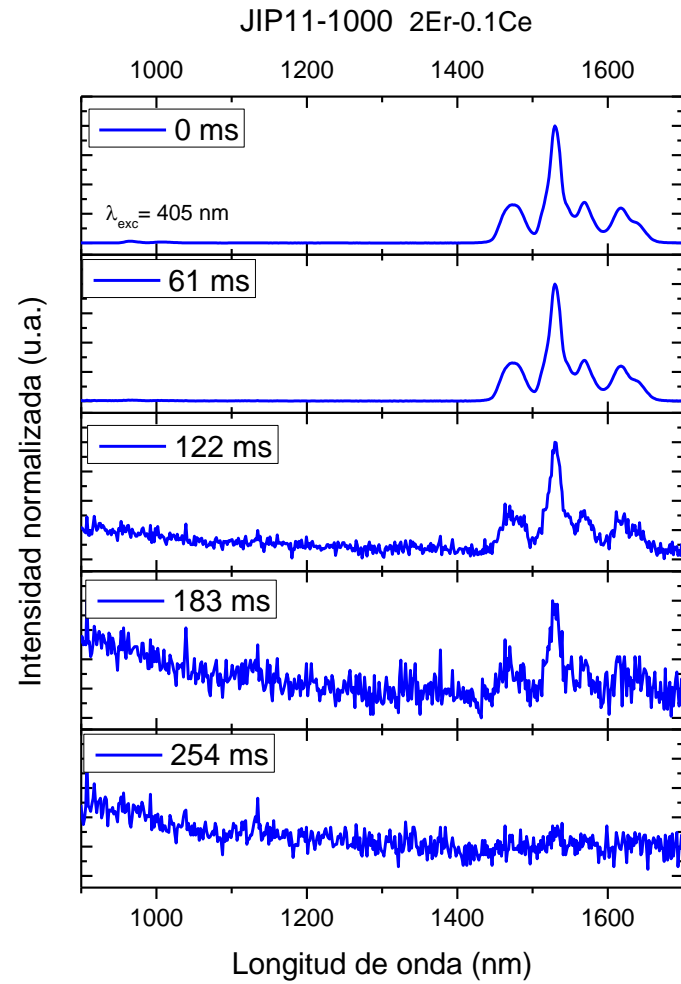
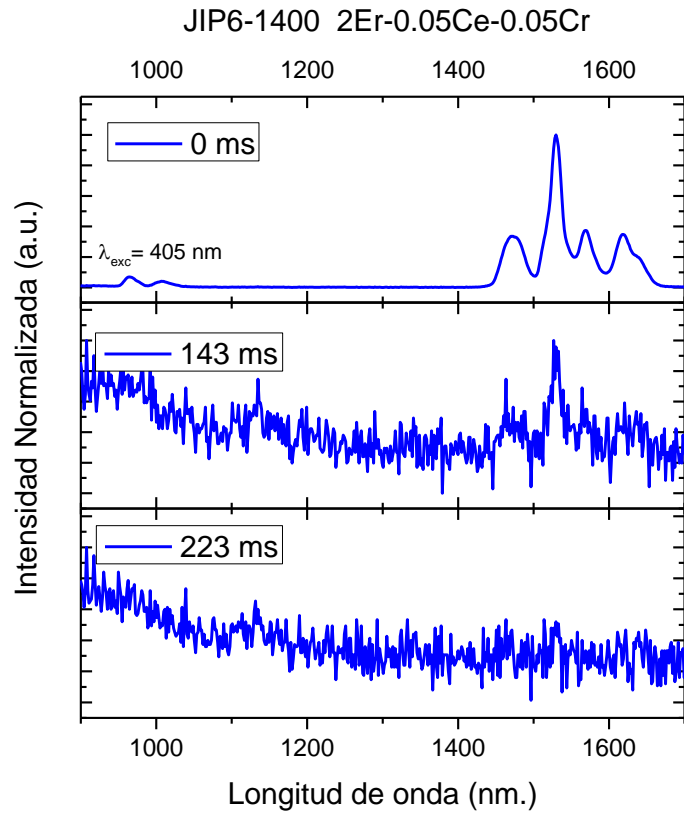


Figura 42. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP6-1400 y JIP11-1000.

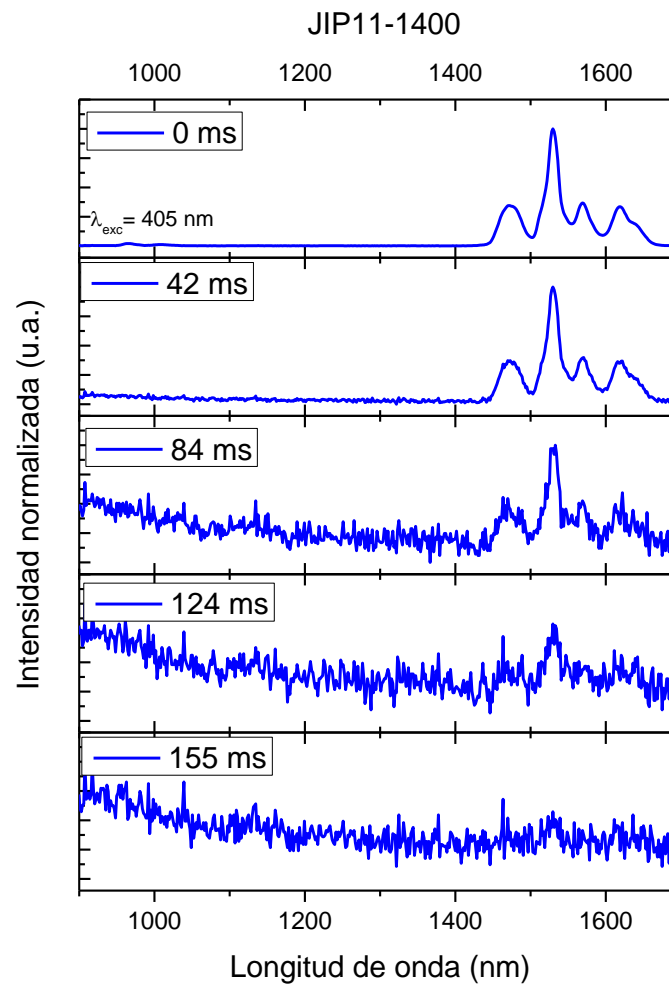
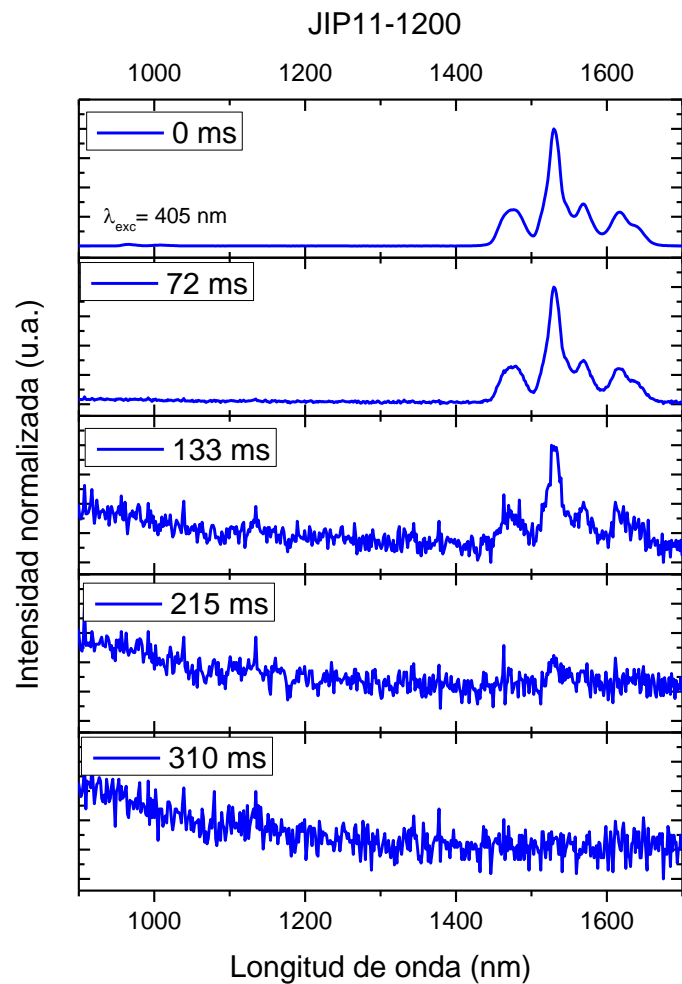


Figura 43. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP11-1200 y JIP11-1400.

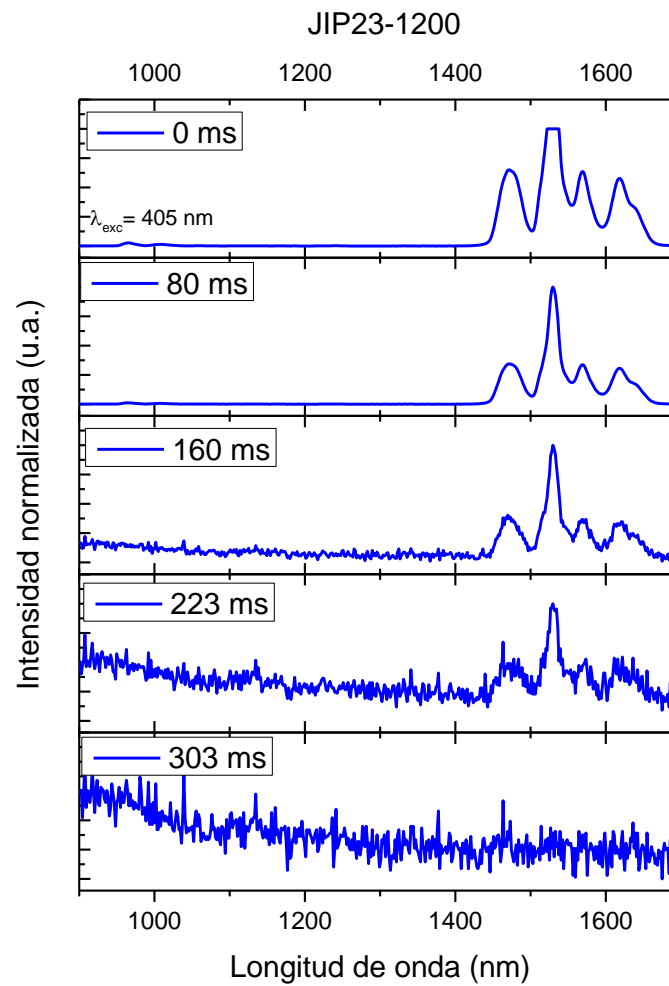
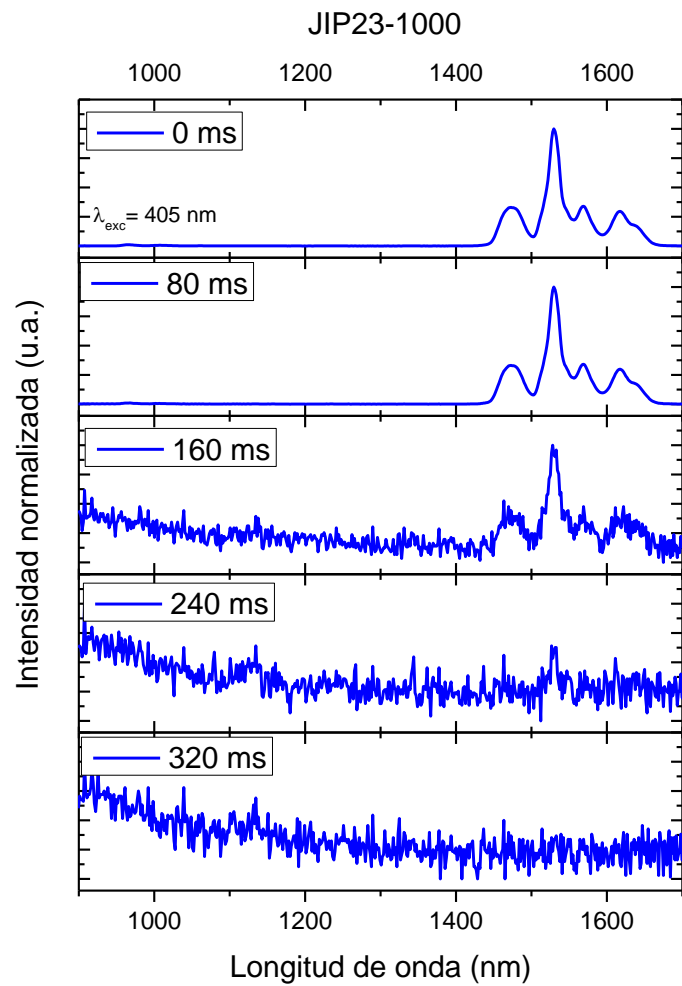


Figura 44. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP23-1000 y JIP23-1200.

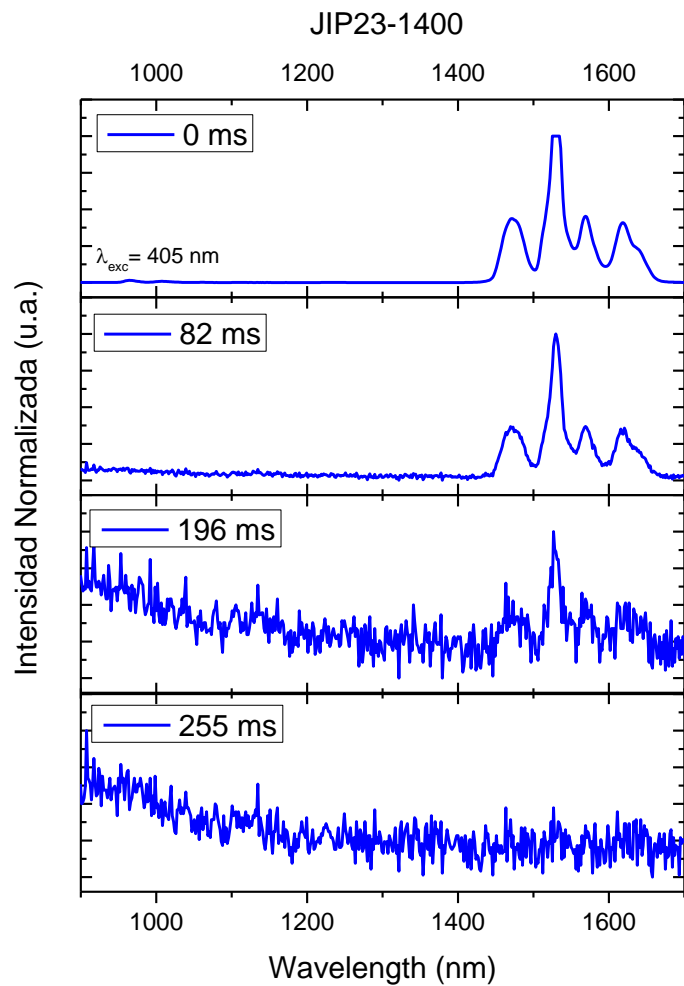


Figura 45. Persistencia Infrarroja de la muestra JIP23-1400

Tabla 3. Valores de persistencia IR

Exc = 405 nm	Tiempo (ms)
JIP3-1200	318
JIP4-1000	247
JIP4-1200	247
JIP6-1200	224
JIP6-1400	183
JIP11-1000	218
JIP11-1200	262
JIP11-1400	155
JIP23-1000	280
JIP23-1200	263
JIP23-1400	225

Exc = 442 nm	Tiempo (ms)
JIP3-1000	175
JIP3-1200	111
JIP3-1400	103
JIP4-1000	166
JIP4-1400	198
JIP6-1000	275
JIP6-1200	166
JIP6-1400	177
JIP11-1000	310
JIP11-1200	165
JIP11-1400	190
JIP23-1000	165
JIP23-1200	276
JIP23-1400	166

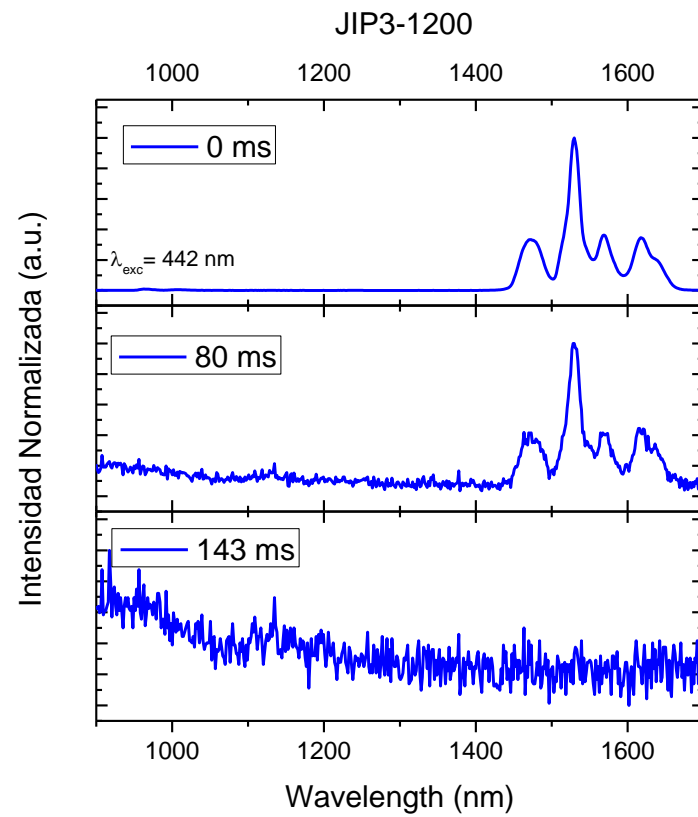
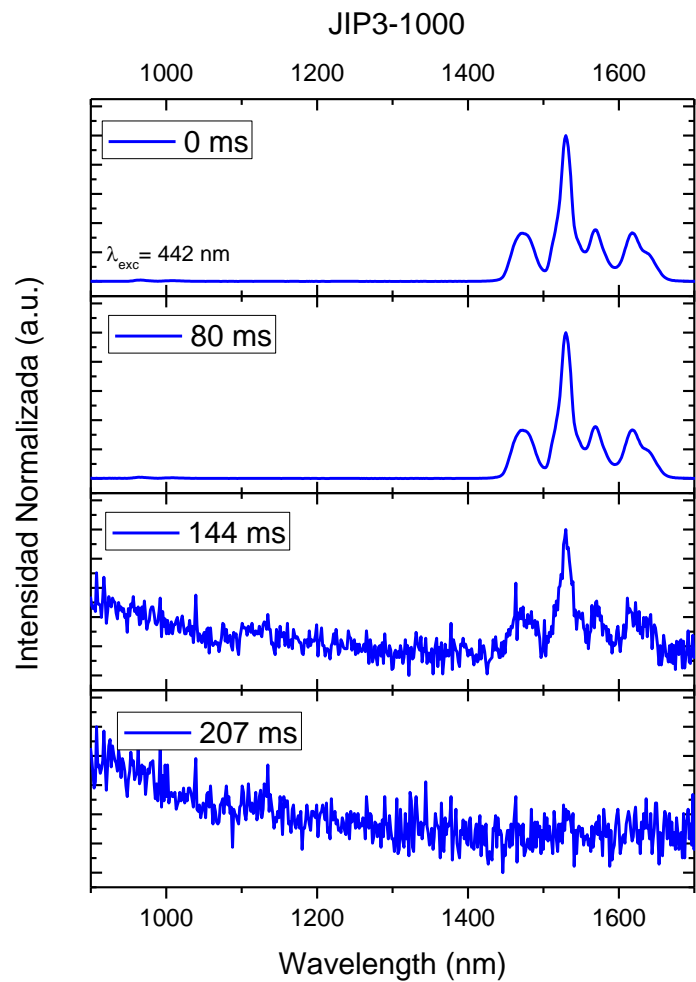


Figura 46. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP3-1000 y JIP3-1200 exc=442nm

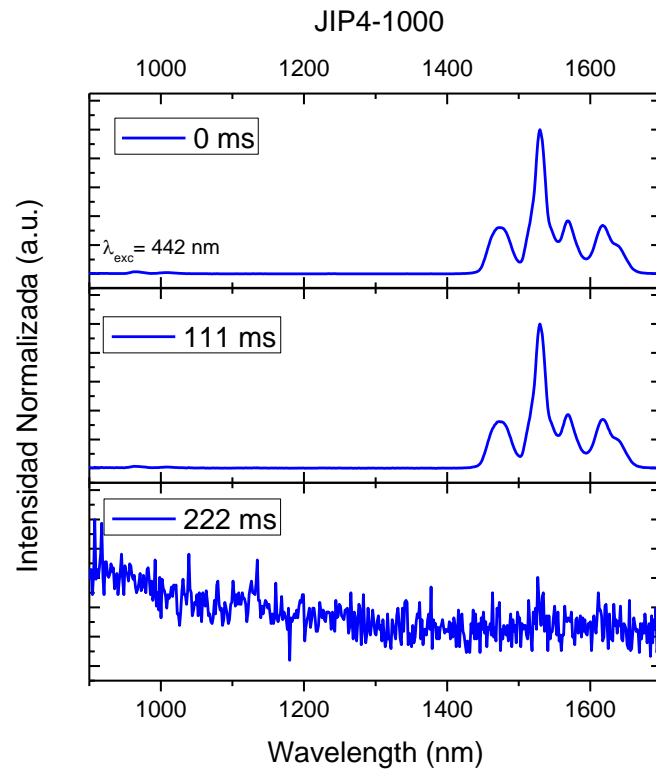
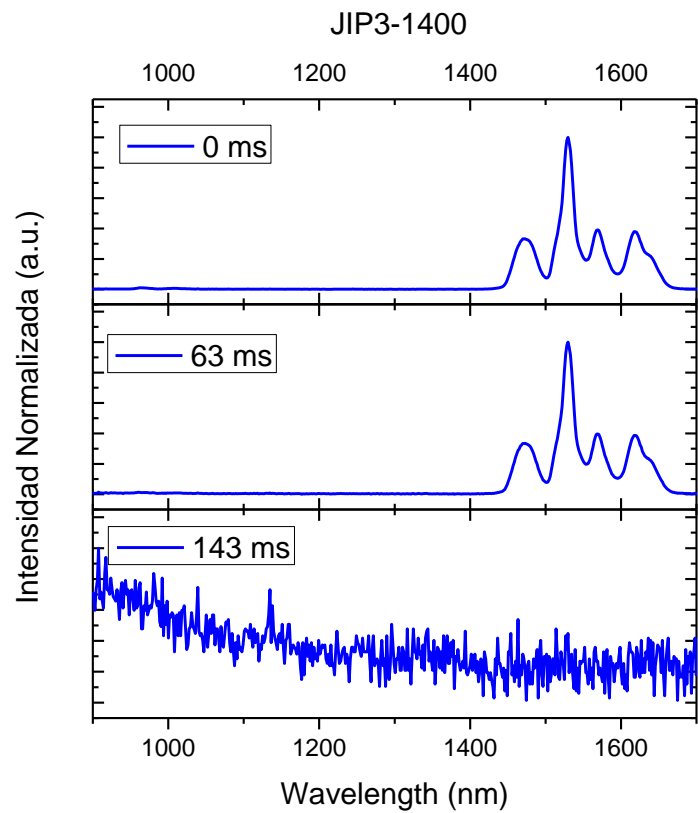


Figura 47. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP3-1400 y JIP4-1000 exc= 442nm

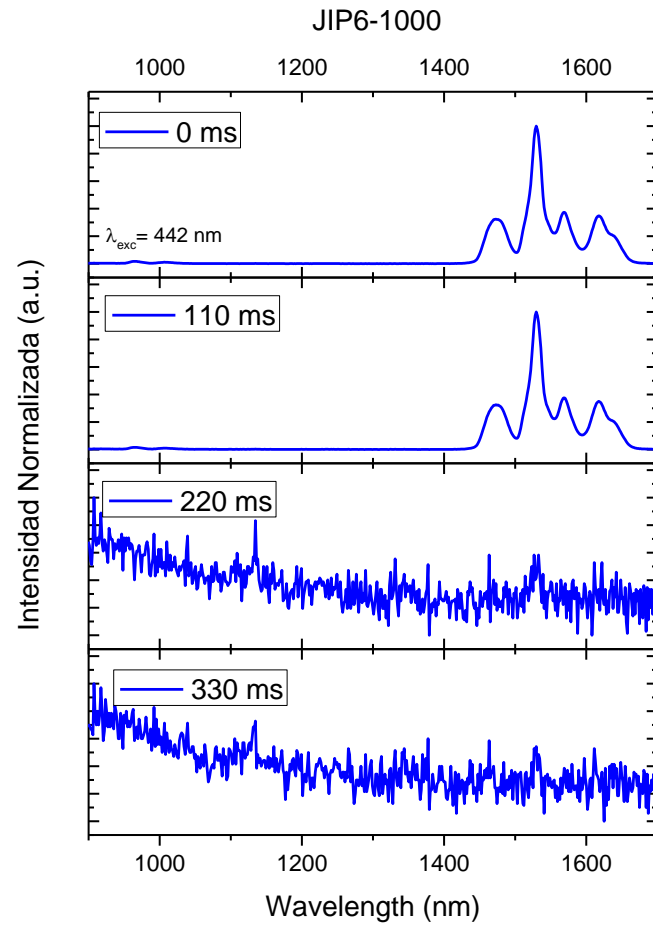
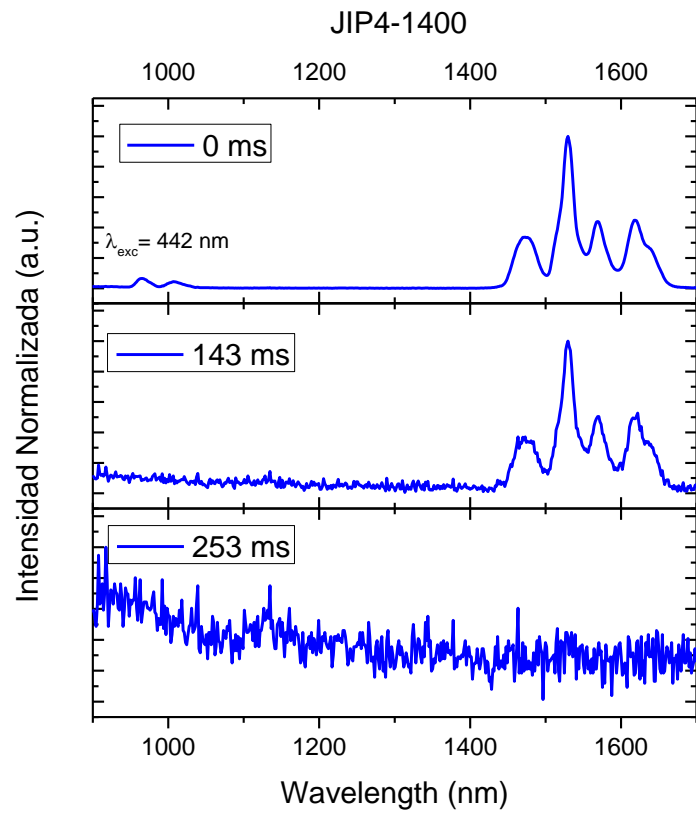


Figura 48. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP4-1400 y  
JIP6-1000 exc=442nm



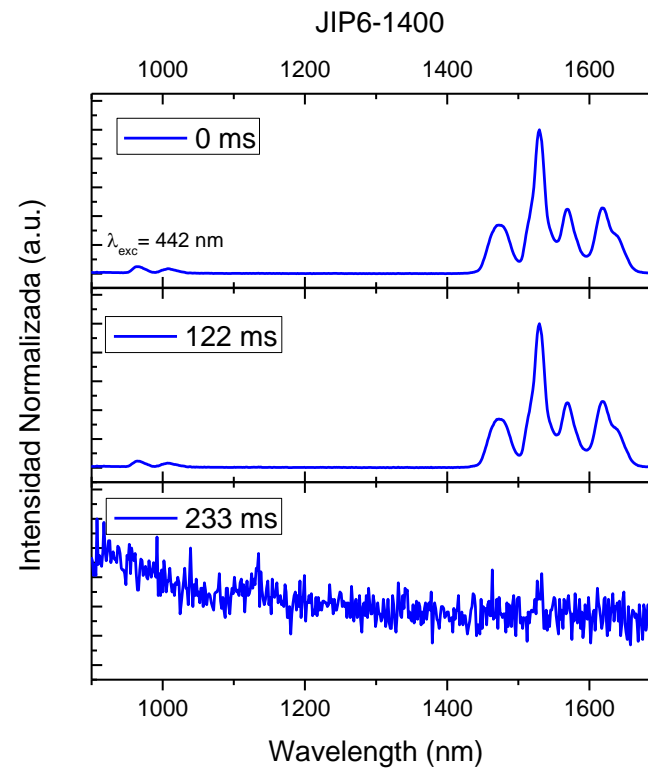
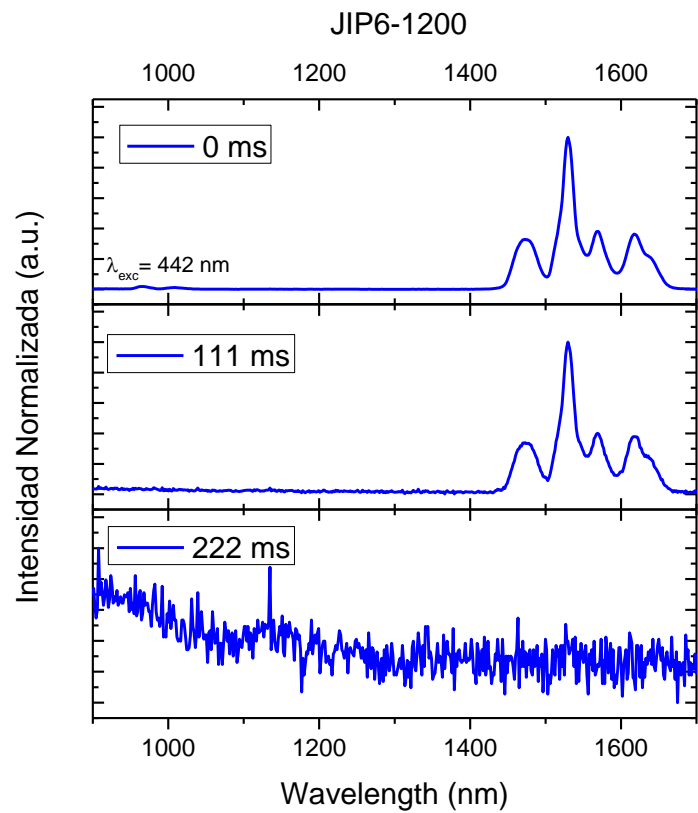


Figura 49. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP6-1200 y  
JIP6-1400 exc=442nm

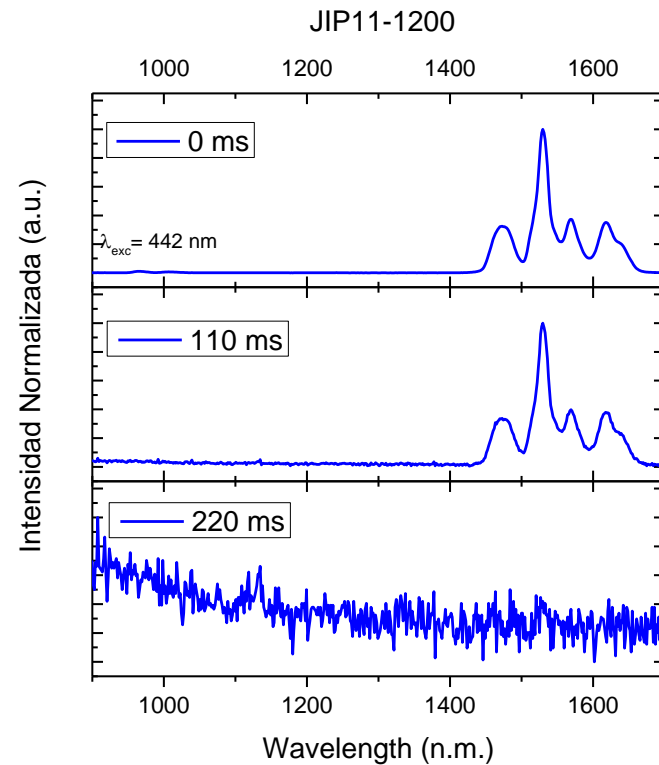
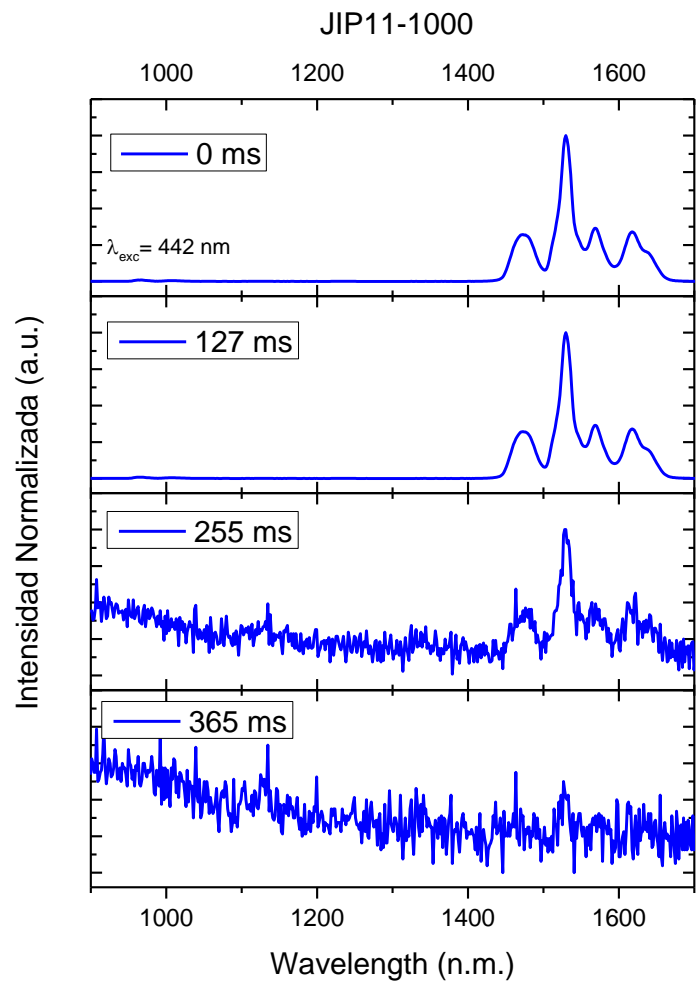


Figura 50. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP11-1000 y

JIP11-1200 exc=442nm

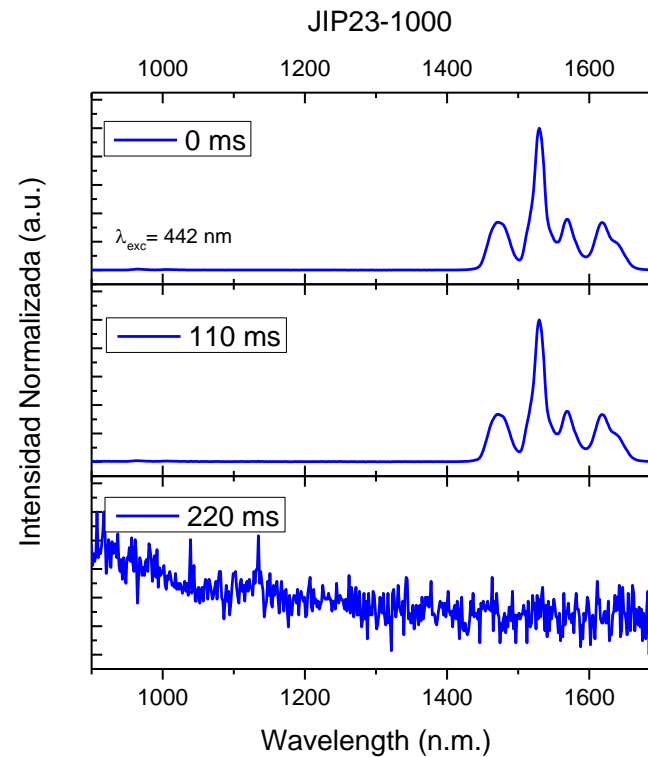
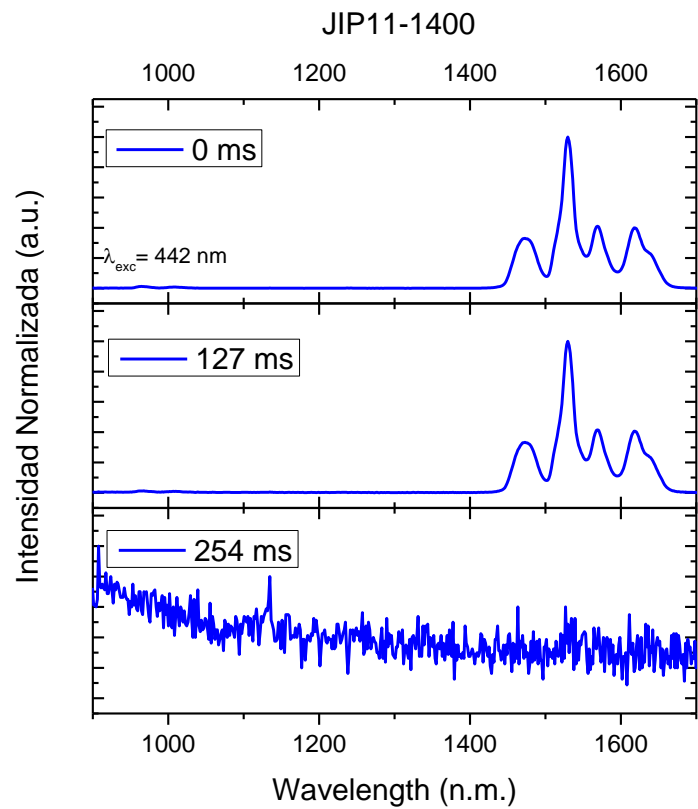


Figura 51. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP11-1400 y

JIP23-1000 exc=442nm

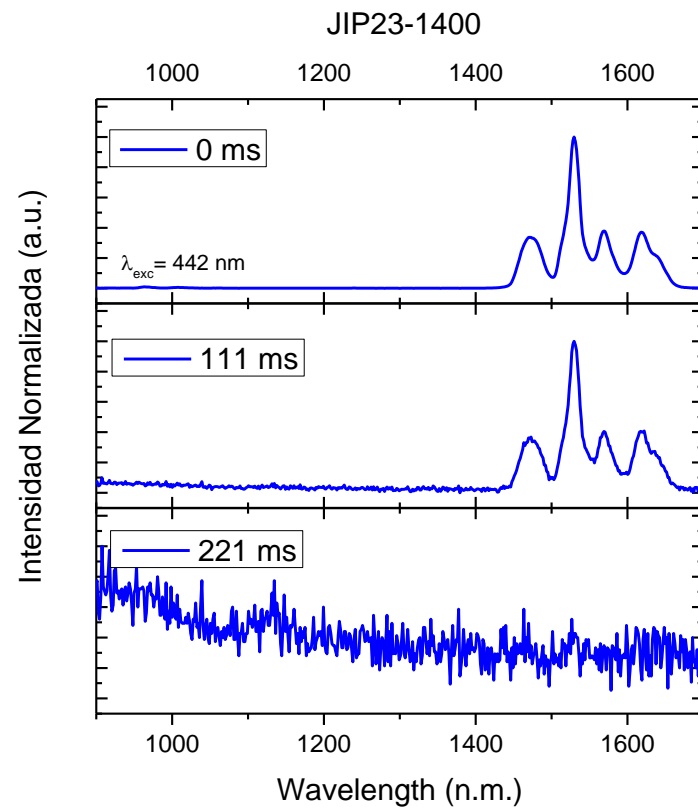
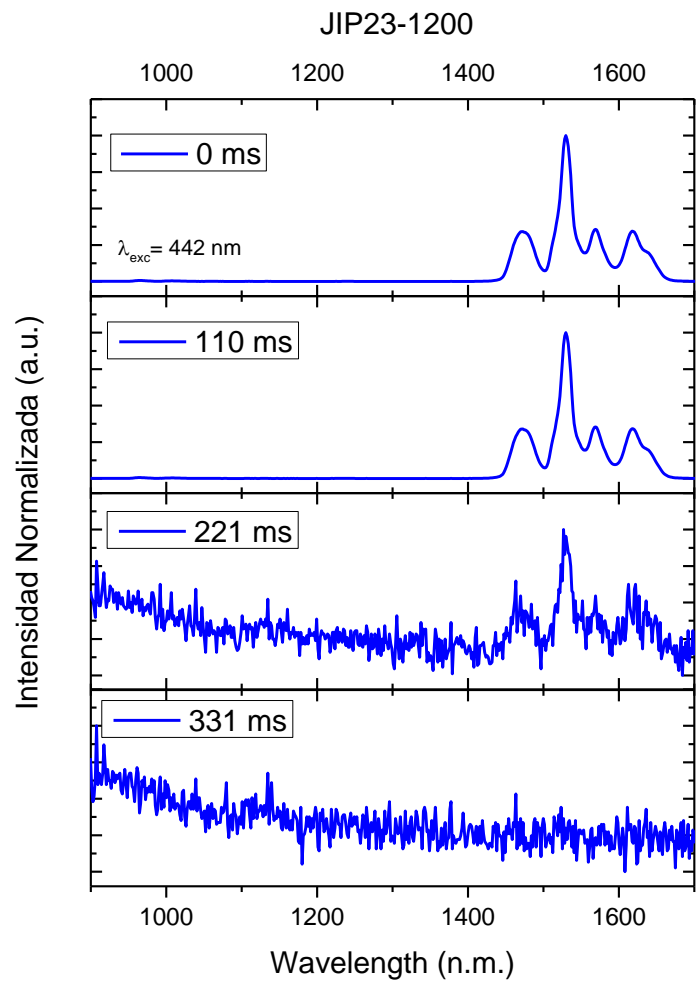


Figura 52. Persistencia Infrarroja de las muestras JIP23-1200 y JIP23-1400 exc=442nm.

## Capítulo 5

### Conclusiones

- Se sintetizaron Fósforos con la estructura tipo YAGG dopados con Erblio Cerio y Cromo
- Se obtuvo mediante la síntesis de combustión la fase  $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$  con un 90% y una fase secundaria  $Y_4Al_2O_9$  con un 10%.
- Los fósforos sintetizados presentan principalmente las emisiones características del Erblio en visible y en infrarrojo
- Se obtuvo una emisión intensa en el infrarrojo, en el rango de 1500 a 1800 nm, que corresponde a la tercera ventana biológica objetivo de este trabajo.
- La mayor emisión obtenida en infrarrojo es de la muestra que contiene menor cantidad de Cerio, calcinada a  $1200^\circ C$  y excitada con 442 nm.
- Se comprobó que las muestras presentan el fenómeno de persistencia en el visible e infrarrojo.
- La persistencia en infrarrojo que dura más tiempo excitando con 405 nm es la de la muestra JIP3-1200 y dura aproximadamente 318 milisegundos. Y excitando con 442 nm la muestra JIP23-1200 persiste durante 276 ms.

## Bibliografía

- [1] Donald R. Askeland. Ciencia e ingeniería de materiales. 6<sup>a</sup> ed. EUA: CENGAGE Learning; 2012.
- [2] Wenceslao Gonzalez-Viñas. An introduction to materials science. EUA: Princeton University Press; 2004.
- [3] Jin Zhong Zhang. Optical properties and spectroscopy of nanomaterials. EUA: World Scientific; 2009.
- [4] Vladimir I. Gabrilenko. Optics of nanomaterials. EUA: Pan Stanford Publishing; 2010.
- [5] Wei Chen. Doped nanomaterials and nanodevices. Vol 2. EUA: American Scientific Publishers; 2010
- [6] . J-Goldstein et al .Scanning Electron Microscopy and x-ray microanalysis. Springer US. 2003
- [7] Solomon Musikant. Optical materials an introduction to selection and application. EUA: CRC Press; 1985.
- [8] Francúois Auzel. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. Chemical Review 2004.
- [9] Carmen Melendez, Alejandro Camacho. Espectrometría de fluorescencia de rayos x. Aventuras del pensamiento. Mexico; 2009.
- [10] E. Chinarro, B. Moreno, D. Moreno, L.Gonzalez, E. Villanueva, D. Guinea, J.R. Jurado. Posibilidades del análisis de imagen para el estudio de la síntesis de materiales por combustion. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 44 [2] 105-112 (2005).
- [11] Jian Xu, Jumpei Ueda and Setsuhisa Tanabe, Novel persistent phosphoros of lanthanide-chromium co-doped yttrium aluminium gallium garnet: design concept whit vacuum referred binding energy diagram, Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4, 4380.
- [12] Jian Xu, Setsuhisa Tanabe, Atul D. Sontakke and Jumpei Ueda, Near-infrared multi-wavelengths long persistent luminescence of Nd<sup>3+</sup> ion through persistent energy transfer in Ce<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> co-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> for the first and second bio-imaging windows, Applied Physics Letters, 107, 081903 (2015)

- [13] Jian Xu, Daisuke Murata Jumpei Ueda and Setsuhisa Tanabe, Near-infrared long persistent luminescence of Er<sup>3+</sup> in garnet for the third bio-imaging window, *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4, 11096.
- [14] Jumpei Ueda, Pieter Dorenbos, Adrie J. J. Bos, Keisuke Kukroshi and Setsuhisa Tanabe, Control of electron transfer between Ce<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> in the Y<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> host via conduction band engineering, *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3, 5642.
- [15] Nanomateriales para terapia e imagen en el infrarrojo. Blanca del Rosal Rabes. Universidad Autónoma de Madrid, 2016.
- [16] Martha Eloísa Aparicio Ceja\* y Gregorio Guadalupe Carbajal Arizaga, Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias, *Mundo Nano*, Vol. 3, No. 2, julio-diciembre, 2010.
- [17] Nader Shehata, Kathleen Meehan, Ibrahim Hassounah, Mantu Hudait, Nikhil Jain, Michael Clavel, Sarah Elhelw and Nabil Madi, Reduced erbium-doped ceria nanoparticles: one nano-host applicable for simultaneous optical down- and up-conversions, *Nanoscale Research Letters* 2014
- [18] E. Dsurvire, J.R. Simpson y P.C. Becker, High-gain erbium-doped traveling-wave fiber amplifier, *Optics Letters* November 1987.
- [19] S. Kostic, Z.Ž. Lazarevic, V. Radojevic, A. Milutinovic, M. Romcevic, N.Ž. Romcevic, A. Valcic, Study of structural and optical properties of YAG and Nd:YAG single crystals, *Materials Research Bulletin*, 2015.
- [20] Jennifer L. Wu, Gautam Gundiah, A.K. Cheetham, Structure–property correlations in Ce-doped garnet phosphors for use in solid state lighting, *Chemical Physics Letters* 2007.
- [21] Łukasz Dobrzycki, Ewa Bulska, Dorota Anna Pawlak, Zygmunt Frukacz and Krzysztof Wozniak, Structure of YAG Crystals Doped/Substituted with Erbium and Ytterbium *Inorganic Chemistry*, 2004.
- [22] Bo Wang, Hang Lin, Yunlong Yu, Daquin Chen, Rui Zhang, Ju Xu, and Yuansheng Wang, Ce<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>: YAGG: A Long Persistent Phosphor Activated by Blue-Light, *The American Ceramic Society* 2014.
- [23] A. Yousif,<sup>a,b</sup> Vinod Kumar,<sup>a</sup> H. A. A. Seed Ahmed,<sup>a,b</sup> S. Som,<sup>a</sup> L. L. Noto,<sup>a</sup> O. M. Ntwaeaborwa,<sup>a</sup> and H. C. Swarta, Effect of Ga<sup>3+</sup> Doping on the Photoluminescence Properties of Y<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub>:Bi<sup>3+</sup> Phosphor, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2014.
- [24] Jian Xu, Jumpei Ueda y Setsuhisa Tanabe, Toward tunable and bright deep-red persistent luminescence of Cr<sup>3+</sup> in garnets, *Journal of the American Ceramic Society*, 2017.

- [25] Rui Shi, Jinzhong Xu, Guokui Liu, Xuejie Zhang, Weijie Zhou, Fengjuan Pan, Yan Huang, Ye Tao and Hongbin Liang, Spectroscopy and Luminescence Dynamics of Ce<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> in LiYSiO<sub>4</sub>, *The Journal of Physical Chemistry*, 2016.
- [26] Zhengwei Pan, Yi-Ying Lu and Feng Liu, Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr<sup>3+</sup>-doped zinc gallogermanates, *Nature Materials*, 2011.
- [27] Abdukader Abdukayum, Cheng-Xiong Yang, Qiang Zhao, Jia-Tong Chen, Lu-Xi Dong and Xiu-Ping Yan, Gadolinium Complexes Functionalized Persistent Luminescent Nanoparticles as a Multimodal Probe for Near-Infrared Luminescence and Magnetic Resonance Imaging in Vivo, *Analytical Chemistry*, 2014.
- [28] Feng Liu, Wuzhao Yan, Yen-Jun Chuang, Zipeng Zhen, Jin Xie & Zhengwei Pan, Photostimulated near-infrared persistent luminescence as a new optical read-out from Cr<sup>3+</sup> doped LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, *Scientific Reports*, 2013.
- [29] Abdukader Abdukayum, Jia-Tong Chen, Qiang Zhao, and Xiu-Ping Yan, Functional Near Infrared-Emitting Cr<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> Co-Doped Zinc Gallogermanate Persistent Luminescent Nanoparticles with Superlong Afterglow for in Vivo Targeted Bioimaging, *Journal of the American Chemical Society*, 2013.
- [30] Junpeng Shi, Xia Sun, Jinlei Li, Huizi Man, Jiangshan Shen, Yanke Yu, Hongwu Zhang, Multifunctional near infrared-emitting long-persistence luminescent nanoprobes for drug delivery and targeted tumor imaging, *Elsevier Biomaterials*, 2014.
- [31] Daqin Chen, Yan Chen, Hongwei Lu, and Zhenguo Ji, A Bifunctional Cr/Yb/Tm:Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Phosphor with Near-Infrared Long-Lasting Phosphorescence and Upconversion Luminescence, *Inorganic Chemistry*, 2014.
- [32] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol 48, Elsevier 2015.
- [33] [http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_05\\_5.html](http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html)
- [34] Yabg Li, Mindaugas Gecevicius and Jianrong Qiu. Long persistent phosphors-from fundamentals to applications, *Chem Soc Rev*, 2015.
- [35] Blanca del Rosal Rabes, *Nanomateriales para terapia e imagen en el infrarrojo*, Tesis doctoral, 2016.
- [36] Eva Hemmer, Nallusamy Venkatachalam, Hiroshi Hyodo, Akito Hattori, Yoshie Ebina, Hidehiro Kishimoto and Kohei Soga. Upconverting and NIR emitting rare earth based nanostructures for NIR-bioimaging. *RSC Nanoscale*. 2013.



[37] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. Applied optics, 1963.