



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

Síntesis solvotermal de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{RE}$ ($\text{RE} = \text{Tm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$)
con emisiones por conversión ascendente en la región
UV-Vis-NIR

TESIS

QUE PRESENTA:
NÉLIDA RAMÍREZ JIMÉNEZ

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADA EN TECNOLOGÍA

TUTOR:
PEDRO SALAS CASTILLO

CO-TUTOR:
GONZALO RAMÍREZ GARCÍA

Juriquilla, Querétaro, 2022



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.

“Ignoramos casi todo lo que representa la realidad que nos rodea y de la que nosotros mismos formamos parte; lo que realmente conocemos de la naturaleza es una fracción pequeñísima, casi infinitesimal, de todo lo que ella contiene.”

-Acerca de Minerva, Ruy Pérez Tamayo 1987

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA), al Laboratorio de Catálisis de CFATA y a la Licenciatura en Tecnología por brindarme las oportunidades y exigencia necesarias en mi vida universitaria.

A mis tutores, al Dr. Pedro Salas por su apoyo en todas mis estancias de investigación y por acercarme en el mundo de los materiales luminiscentes, y al Dr. Gonzalo Ramírez por otorgarme nuevas perspectivas en materia de investigación y su continua motivación y dirección de esta tesis.

A Lourdes Palma Tirado (INB-UNAM), Beatriz Marcela Millán Malo (CFATA-UNAM) y Manuel Aguilar Franco (CFATA-UNAM) por su apoyo técnico durante la caracterización de los materiales.

Al proyecto UNAM-PAPIIT No. IA204422.

Tabla de contenido

I.	Introducción.....	2
A.	Objetivos.....	3
1.	Objetivo.....	3
2.	Objetivos Específicos.....	3
B.	Hipótesis.....	4
C.	Justificación.....	4
II.	Marco Teórico.....	5
A.	Materiales con emisiones por conversión ascendente.....	5
1.	Conversión ascendente (Upconversion).....	5
2.	Matrices usadas para conversión ascendente.....	7
3.	Lantánidos como constituyentes de los materiales con emisiones por conversión ascendente.....	10
B.	Métodos de síntesis.....	12
1.	Coprecipitación.....	12
2.	Combustión.....	13
3.	Descomposición térmica.....	13
4.	Solvotermal.....	14
C.	Recubrimientos de materiales por emisiones por conversión ascendente.....	15
1.	Estructuras Núcleo-Coraza.....	18
2.	Colorantes orgánicos.....	21
3.	Acoplamiento de plasmones de superficie.....	22
4.	Materiales dieléctricos.....	23
D.	Aplicaciones de los materiales con emisiones por conversión ascendente.....	24
1.	Sensores.....	24
2.	Terapia y agentes de contraste.....	26
3.	Fuentes de iluminación.....	31
4.	Celdas solares.....	31
III.	Metodología.....	33
A.	Materiales y Equipo.....	33
B.	Síntesis por método de solvotermal.....	34

C. Caracterización.....	35
1. Estructura Cristalina	36
2. Morfología	36
3. Luminiscencia.....	36
IV. Resultados y Discusión	37
A. Naturaleza química del dopante	38
B. Temperatura de reacción	43
C. Incorporación de SiO ₂	48
D. Proporción molar de los precursores de Na y F	51
V. Conclusiones	55
VI. Perspectivas	56
VII. Referencias.....	57
VIII. Apéndices	62
A. Lista de abreviaturas/siglas.....	62

Lista de Figuras

<i>Figura II—A Mecanismos de conversión ascendente</i>	6
<i>Figura II—B Mecanismo de conversión ascendente por transferencia de energía</i>	7
<i>Figura II—C Relación entre la temperatura de tratamiento térmico y las propiedades ópticas y estructurales de NaYF₄:Yb,Er.</i>	9
<i>Figura II—D Lantánidos involucrados en los procesos de emisión por conversión ascendente.</i>	11
<i>Figura II—E Reactores de tipo autoclave para síntesis solvotermal.</i>	15
<i>Figura II—F Nanopartículas con emisiones por conversión ascendente con estructura núcleo-coraza.</i>	19
<i>Figura II—G Material híbrido de UCNPs modificado con nanopartículas de oro</i>	23
<i>Figura II—H Diferentes configuraciones de nanosensores basados en UCNPs.</i>	25
<i>Figura II—I Escaneo óptico basado en UCNPs como agentes de contraste.</i>	27
<i>Figura II—J Configuración de una celda solar que utiliza UCNPs como convertoras de energía.</i>	32
<i>Figura III—A A) Reactor de teflón sobre parrilla de agitación, B) horno automático, C) reactor de teflón</i>	34
<i>Figura IV—A Micrografías de A) NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ y B) NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ obtenidas mediante microscopia STEM.</i>	39
<i>Figura IV—B Efecto del dopante en los patrones de difracción de NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ y NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺. Se compara con la tarjeta PDF#16-0334, correspondiente a β-NaYF₄.</i>	40
<i>Figura IV—C Espectros de emisión de NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ y NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ obtenidos al excitar con láser de 975 nm.</i>	41

Figura IV—D Diagrama de niveles de energía de los iones Yb^{3+} , Er^{3+} y Tm^{3+} , así como las transiciones involucradas en los mecanismos de conversión ascendente en las matrices de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} y $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Tm^{3+} . 42

Figura IV—E Patrones de difracción de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} (izquierda) y $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Tm^{3+} (derecha) obtenidos a diferentes temperaturas. 43

Figura IV—F Efecto de la temperatura en la respuesta fotoluminiscente de A) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} y B) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Tm^{3+} . Se muestran i) los espectros de emisión, ii) las intensidades máximas de las bandas principales, y iii) los diagramas de coordenadas de color. 47

Figura IV—G Micrografías de A) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} y B) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Tm^{3+} modificadas con SiO_2 , obtenidas mediante microscopía STEM. 49

Figura IV—H Patrones de difracción de rayos X de los materiales con emisiones por conversión ascendente en presencia de SiO_2 . 50

Figura IV—I Efecto de la presencia de SiO_2 en la respuesta fotoluminiscente de A) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} y B) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Tm^{3+} . Se muestran i) los espectros de emisión, ii) las intensidades máximas de las bandas principales, y iii) los diagramas de coordenadas de color. 51

Figura IV—J Patrones de difracción de rayos X de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} (izquierda) y $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Tm^{3+} (derecha) con proporciones molares variables de Na:F. 52

Figura IV—K Efecto de la proporción molar de sodio y flúor en la respuesta fotoluminiscente de A) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} y B) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Tm^{3+} . Se muestran i) los espectros de emisión, y ii) las intensidades máximas de las bandas principales. 54

Lista de Tablas

Tabla II—A Lista de energía fonónica de algunos materiales utilizados como matrices para conversión ascendente 8

Tabla II—B Resumen de estrategias para optimizar el rendimiento del fenómeno de conversión ascendente 16

Tabla II—C Detección de diferentes analitos con sensores basados en UCNP 25

Tabla II—D Foto-regulación basada en UCNP en biomedicina 30

Tabla II—E Resumen de nanofósforos de conversión ascendente empleados para diversas aplicaciones de celdas solares 32

Tabla III—A Condiciones de síntesis 1 35

Tabla III—B Condiciones de síntesis 2 35

Tabla IV—A Diseño experimental seguido en este trabajo 37

Tabla IV—B Tamaño de cristalito de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} y $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Tm^{3+} obtenidos tras variaciones de temperatura. Los valores son expresados en nm. 45

Tabla IV—C Tamaño de cristalito de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} y $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, Tm^{3+} obtenidos al variar la proporción molar de Na y F. Los valores son expresados en nm. 53

Resumen

Se desarrolló un método solvotermal para la síntesis de cristales de NaYF₄ dopados con tierras raras, incluyendo Yb, Er e Yb, Tm, los cuales presentan emisiones por conversión ascendente. Se evaluó el impacto de algunas condiciones de síntesis en la respuesta fotoluminiscente, incluyendo la temperatura de reacción en el rango de 25 hasta 240 °C, la relación molar de Na:F considerando 1:4, 1.5:4 y 1:8, y la presencia de SiO₂. Las estructuras se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión (STEM) y espectroscopía de luminiscencia. La inclusión del Yb permitió excitar las muestras en la región NIR (980 nm), mientras que el Er y Tm favoreció diferentes bandas de emisión en un amplio rango del espectro electromagnético, desde la región del UV y hasta el NIR. Se obtuvieron estructuras con fase cristalina hexagonal (β), la cual presenta procesos de emisión por conversión ascendente más eficientes que su análoga fase cúbica (α). Los materiales presentaron forma alargada a manera de rodillos de aproximadamente 3 μ m de largo y 400nm de ancho. Dicha morfología dificultó la adecuada incorporación de corazas de SiO₂ continuas alrededor del material luminiscente, induciendo la formación de agregados y partículas de SiO₂ independientes. Las reacciones llevadas a cabo a 200 y 240 °C permitieron la síntesis de los materiales con mayores intensidades de emisión. La proporción molar de sodio y flúor resultó determinante para intensificar las emisiones fotoluminiscentes del NaYF₄:Yb, Er, siendo necesario agregar un pequeño exceso de sodio para garantizar la adecuada estequiometría y conformación del material. Gracias a sus propiedades luminiscentes, los materiales resultantes son candidatos ideales para diferentes aplicaciones como el desarrollo de sensores, estrategias de iluminación, y celdas solares.



I. Introducción

Las emisiones fotoluminiscentes en las regiones ultravioleta (UV), visible (Vis) y cercano infrarrojo (NIR) obtenidas mediante el fenómeno de conversión ascendente (upconversion) han tenido bastante interés en los últimos años por su potencial en aplicaciones biomédicas y en la industria fotónica (láseres, celdas solares, fotocatalisis, fibras ópticas, iluminación y pantallas) ¹⁻⁴. La conversión ascendente es el fenómeno óptico en el cual se obtienen emisiones fotoluminiscentes de mayor energía respecto a la fuente de excitación. Usualmente, esto involucra la emisión de luz en la región UV-visible-NIR después de la excitación con longitudes de onda más largas. Típicamente, esto se consigue al incorporar de manera homogénea iones de tierras raras (centros luminiscentes) distribuidos en anfitriones con matrices cristalinas adecuadas con baja energía fonónica ^{5,6}.

La profundidad de penetración de NIR es mayor que de la luz ultravioleta o visible, lo que permite obtener imágenes en regiones más profundas del organismo. Además, un haz de luz NIR es mucho menos dañino para sistemas biológicos en comparación con la luz en la región UV ⁷. Hasta la fecha, el material que ha mostrado mayor eficiencia para el proceso de conversión ascendente es el β -NaYF₄ dopado con tierras raras ⁸⁻¹². Los iones de tierras raras son materiales que prometen tener grandes aplicaciones en la industria fotónica ^{13,14}. Diversos estudios sobre materiales dopados con el ion Er³⁺ han mostrado emisiones alrededor de 550 y 650 nm con alta eficiencia bajo excitaciones de 980 nm ¹⁵. Otro dopante convencional es el Tm³⁺, quien permite emisiones fotoluminiscentes con bandas en las regiones ultravioleta (360nm), azul (450nm, 478nm), roja (650nm), e incluso en el cercano infrarrojo (790nm, 800nm) ^{13,16,17}. El Yb³⁺ actúa como sensibilizador; es decir, transfiere su energía a otro ion cercano capaz de emitir fotones visibles.

Aunque el fenómeno de conversión ascendente en compuestos de NaYF₄ dopados con tierras raras ha sido ampliamente estudiado, sus propiedades ópticas se encuentran estrechamente relacionadas con el método de síntesis. Además, es necesario desarrollar

métodos que permitan la producción de grandes cantidades de muestras con propiedades morfológico-estructurales y ópticas adecuadas para sus aplicaciones. Por lo anterior, en este trabajo de tesis se optimizará un método de síntesis solvotermal de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}^{3+} = \text{Tm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) usando mezclas etanol/agua como disolvente. Se hace especial énfasis en la optimización de la temperatura de reacción y la proporción de Na/F, los cuales son factores determinantes de la fase cristalina, y, por tanto, de la intensidad de la luminiscencia.

A. Objetivos

1. Objetivo

Desarrollar un método de síntesis solvotermal para la obtención de NaYF_4 dopado con tierras raras ($\text{Yb}^{3+}: \text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}: \text{Tm}^{3+}$) con estructura hexagonal y emisiones por conversión ascendente.

2. Objetivos Específicos

- Obtener estructuras cristalinas hexagonales de $\text{NaYF}_4:\text{RE}$ vía síntesis solvotermal en mezclas etanol-agua.
- Caracterizar las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales de los materiales luminiscentes.
- Relacionar la estructura y emisiones fotoluminiscentes de los materiales con la temperatura de tratamiento solvotermal.
- Optimizar las propiedades fotoluminiscentes en función de la proporción molar Na/F.

B. Hipótesis

El método solvotermal permitirá la síntesis de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{RE}$ usando etanol-agua como disolvente. Se obtendrán materiales con composición, estructura cristalina, morfología y tamaño adecuados que favorezcan los procesos de emisión por conversión ascendente en la región UV- Vis-NIR. Dichas características podrán ser optimizadas en función de la temperatura y la proporción molar de Na/F, asociadas con la pureza y homogeneidad de la fase cristalina hexagonal, así como con los procesos de transferencia de energía entre el sensibilizador (Yb^{3+}) y los activadores (Er^{3+} y Tm^{3+}).

C. Justificación

Las aplicaciones de los materiales con emisiones por conversión ascendente requieren de métodos de síntesis adecuados que permitan el control de sus propiedades fisicoquímicas y estructurales. Actualmente, es necesario desarrollar métodos innovadores que permitan obtener cantidades considerables de estos materiales en periodos cortos de tiempo, así como reducir el consumo energético. La fotoluminiscencia por conversión ascendente puede ser modulada y optimizada en función del método de síntesis, el anfitrión de los iones fotoactivos, la naturaleza química de los dopantes, así como su concentración. Por lo tanto, el presente trabajo permitirá la optimización de un método de síntesis solvotermal para la producción de NaYF_4 dopado con tierras raras ($\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$), estimando la producción de hasta algunos gramos por cada reacción. De manera particular, se evaluará el efecto de la temperatura de tratamiento solvotermal usando mezclas etanol-agua como disolvente. Se evaluarán temperaturas de reacción en el rango de 120°C a 240°C , y los resultados se compararán con aquellos correspondientes al material obtenido a temperatura ambiente. Estos disolventes son más simples y económicos que los típicamente utilizados para el método solvotermal, por ejemplo, etilenglicol, ácido oleico y oleilamina. Se estima, que los materiales obtenidos serán coloidalmente estables en suspensiones acuosas sin requerimiento de otros tratamientos posteriores como reacciones de intercambio de ligantes o calcinación. Dado que el precursor de Na^+ usualmente se incorpora en exceso

estequiométrico respecto a los demás componentes del NaYF_4 , mediante la variación de la proporción Na/F se optimizará el rendimiento de la reacción, así como la pureza de la fase cristalina. Lo anterior permitirá obtener cantidades adecuadas de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$ con emisiones intensas en diferentes regiones del espectro electromagnético, mismas que permitirán el estudio de nuevas aplicaciones.

II. Marco Teórico

A. Materiales con emisiones por conversión ascendente

1. Conversión ascendente (Upconversion)

Los materiales luminiscentes son de gran utilidad en óptica y fotónica, por ello es importante diseñar y desarrollar nuevas estructuras que posean dichas propiedades. Muchos de estos materiales se rigen por el principio de Stokes, el cual indica que la luz emitida por el material es de una longitud de onda mayor a la incidente. Sin embargo, en la década de 1960, Bloembergen¹⁸ propuso el fenómeno de conversión ascendente (upconversion), el cual posee un carácter anti-Stokes. Posteriormente, Porter y Auzel demostraron algunas de las características más básicas y relevantes de este proceso^{19,20}. Este fenómeno óptico no lineal consiste en la emisión de fotones de alta energía (UV-visible) a partir de la absorción y transferencia de dos o más fotones de baja energía, usualmente infrarrojos^{6,21}.

La luz en el cercano infrarrojo posee una mayor profundidad de penetración en los tejidos comparada con la luz UV o visible, lo que permite obtener imágenes con mayor resolución espacial, y con ello, escaneo biomédico de mejor calidad. Además, la luz NIR es mucho menos dañina para sistemas biológicos en comparación con la luz UV. Algunos estudios reflejan que en materiales compuestos dopados con lantánidos, la toxicidad es menor que en los puntos cuánticos, que son materiales con bastante eficiencia lumínica, pero que están compuestos principalmente de elementos tóxicos como el cadmio (Cd^{2+})⁷.

Existen cinco principales mecanismos que pueden describir el proceso de conversión ascendente (Figura II—A) absorción de estado excitado (ESA), transferencia de energía (ETU), avalancha de fotones (PA), conversión ascendente de transferencia de energía cooperativa (CET) y conversión ascendente mediada por migración de energía (EMU). El proceso ETU es considerado el más efectivo, superando a ESA en aproximadamente 2 órdenes de magnitud ²². Para lograr una mayor absorción en el infrarrojo cercano se requiere de un ion activador y un ion sensibilizador, y que exista resonancia entre sus niveles de energía, así como la presencia de estados metaestables ^{6,23}.

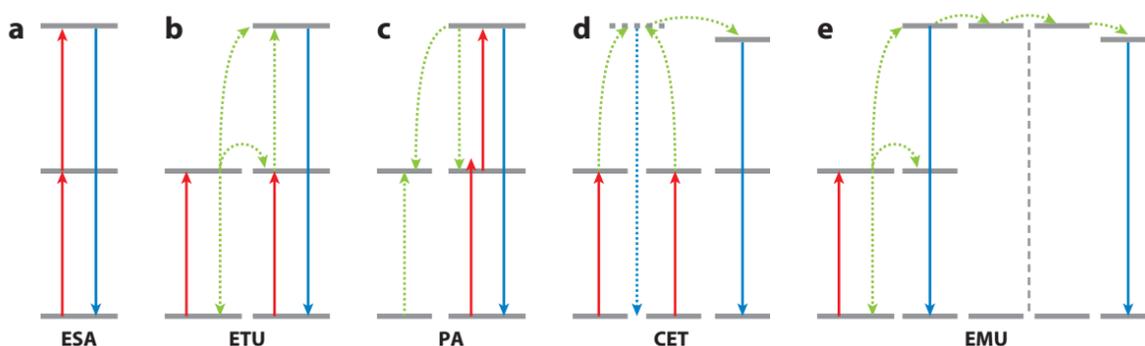


Figura II—A Mecanismos de conversión ascendente

En el mecanismo ETU (Figura II—B), el ion sensibilizador (ion 1) es excitado mediante la absorción de un fotón desde su estado fundamental hasta un nivel de energía E1. Dado que el nivel E1 es metaestable, el ion 1 transfiere entonces la energía que absorbió al ion 2, el activador, y él mismo vuelve al estado basal G. Ya que se absorbe la energía de dos fotones, el ion 2 se excitará al estado E2. Este proceso puede involucrar un mayor número de fotones “z”, alcanzando el estado excitado Ez.

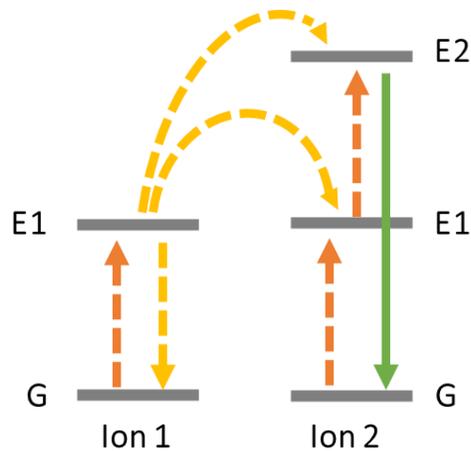


Figura II—B Mecanismo de conversión ascendente por transferencia de energía

La longitud de onda resultante de este proceso depende de las transiciones óptoelectrónicas de los iones involucrados, mismos que suelen ser lantánidos trivalentes (Ln^{3+}), ya que las interacciones foto-físicas entre los iones derivan en potenciar o suprimir mecanismos presentes en el proceso de conversión ascendente ^{24,25}. La longitud de onda de emisión y la intensidad obtenidos son parámetros importantes para que este fenómeno sea efectivo, y pueden modificarse mediante la concentración de los iones activador y sensibilizador, una matriz estable, mediante el ajuste de la potencia del láser de excitación, y más recientemente, mediante la incorporación de recubrimientos inertes no dopados ^{2,11,26}.

2. Matrices usadas para conversión ascendente

Las propiedades luminiscentes de materiales por conversión ascendente dependen significativamente de sus estructuras y morfologías, y mediante su ajuste se pueden obtener mayores intensidades de emisión ⁹. La incorporación de dopantes en la estructura cristalina puede regular las transiciones electrónicas, y por tanto, mejorar el proceso de conversión ascendente ^{11,27,28}.



Una matriz ideal para el proceso de conversión ascendente debe poseer una baja energía fonónica, alta estabilidad química, y transparencia ante transiciones f-f implicadas en su banda prohibida ^{3,8,21,25}. La ausencia de fonones de alta energía reduce los efectos de la relajación no radiativa, lo que permite la conversión de una mayor proporción de fotones excitados ²⁵. Las matrices basadas en haluros como cloruros, bromuros o yoduros presentan una baja energía fonónica (<300cm⁻¹), sin embargo, poseen una baja estabilidad química en comparación con los óxidos, los cuales poseen una mayor energía fonónica (>500cm⁻¹). De manera particular, los fluoruros reúnen las condiciones ideales para procesos de conversión ascendente eficientes (energía fonónica <350 cm⁻¹) ⁹.

Tabla II—A Lista de energía fonónica de algunos materiales utilizados como matrices para conversión ascendente

Material	Energía fonónica (cm ⁻¹)
SiO ₂	1100
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	860
Y ₂ O ₃	600
LiYF ₄	425
NaGdF ₄	400
NaYF ₄	370
LaF ₃	350
CaF ₂	350
YCl ₃	260
LaCl ₃	240

La Tabla II—A muestra las matrices principalmente utilizadas en la obtención de materiales con emisiones por conversión ascendente. A pesar de no mostrar la energía fonónica más baja, el NaYF₄ es considerado como uno de los anfitriones más eficientes una vez que los iones Ln³⁺ son incorporados en su matriz en proporciones adecuadas. Esta matriz se observa de manera predominante en dos estructuras cristalinas, la cúbica (α) y la hexagonal (β). La fase hexagonal ha demostrado mejores resultados dada su alta



emisión radiativa derivada de su alto nivel de ordenamiento de los cationes modificantes ^{3,21,28}.

La fase β puede obtenerse a partir de la fase α mediante una transición de fase en condiciones como calcinación en temperaturas considerablemente elevadas ($> 400\text{ }^\circ\text{C}$) ²⁹. Generalmente, la transformación de fase cúbica a hexagonal del $\text{NaYF}_4:\text{RE}$ depende de varios factores como la metodología de síntesis, las condiciones de tratamiento térmico, y la relación estequiométrica del dopante Na/RE y otros iones como Na/F ²¹. En la Figura II—C se muestra un diagrama que ejemplifica la relación entre la temperatura de tratamiento térmico, la morfología, la fase cristalina y la intensidad de emisión ²¹.

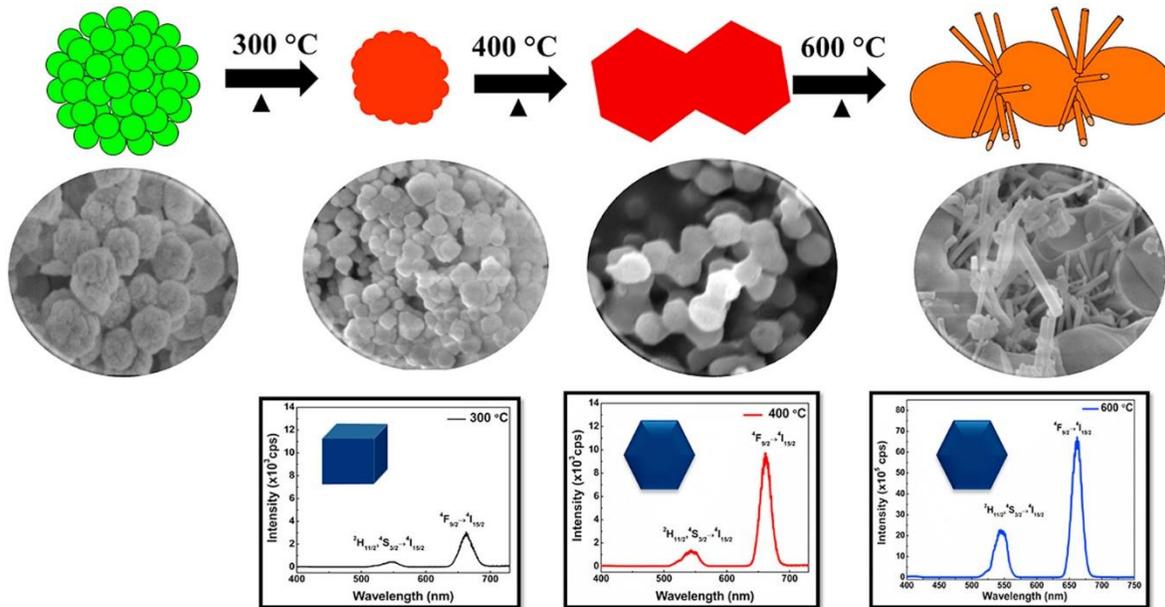


Figura II—C Relación entre la temperatura de tratamiento térmico y las propiedades ópticas y estructurales de $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$.

3. Lantánidos como constituyentes de los materiales con emisiones por conversión ascendente

Las tierras raras incluyen a los elementos itrio, escandio y a todos los lantánidos. Estos elementos poseen orbitales 4f, cuyos electrones se encuentran en niveles de energía que pueden exhibir emisiones fluorescentes mediante transiciones electrónicas 4f-4f o 4f-5d, que corresponden a diferentes longitudes de onda desde el ultravioleta hasta el cercano infrarrojo. Estas longitudes de onda son propias de cada lantánido ^{3,24}. Los materiales dopados con lantánidos son óptimos para el proceso de conversión ascendente, ya que contienen electrones s y p en órbitas más externas; entonces, dichos niveles f resultan mínimamente afectados por campo cristalino exterior, por lo que conservan sus propiedades, aún unidos a otras estructuras. Con excepción del Yb y el Ce, los lantánidos suelen tener diversos niveles activos que permiten emisiones con tiempos de vida media prolongados (μs -ms), lo que facilita los procesos de conversión ascendente y brinda además ventajas adicionales, permitiendo su detección mediante instrumentos menos sofisticados que aquellos requeridos para otros fluoróforos con tiempos de vida media en el rango de ns ²⁵.

Debido a las características mencionadas, los iones de lantánidos son ampliamente usados para promover el fenómeno de conversión ascendente. Para este proceso, generalmente se pueden utilizar la mayoría de las tierras raras, sin embargo, para que se pueda obtener la máxima eficiencia, se requiere que los niveles de energía sean lo suficientemente cercanos para promover de manera sencilla la absorción y transferencia de fotones. Los elementos que mejor se adecuan a esta definición fungiendo como activadores son los iones de holmio, erbio, tulio, disprosio y samario, ya que sus niveles energéticos presentan forma de escalera. Los colores relacionados con las emisiones de dichos elementos en materiales con emisiones por conversión ascendente se presentan en la Figura II—D ³⁰. Para potenciar su efecto, se suele utilizar el ion iterbio o neodimio como sensibilizador ^{3,6}.

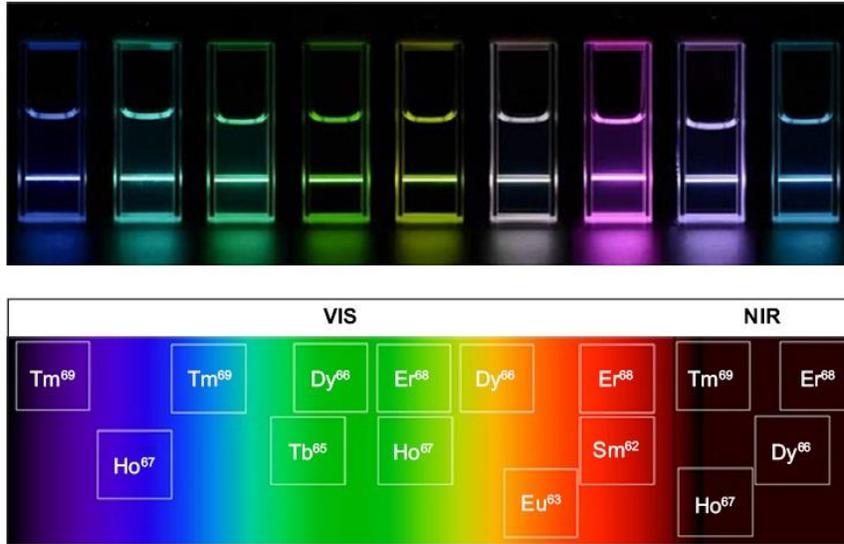


Figura II—D Lantánidos involucrados en los procesos de emisión por conversión ascendente.

El dopaje es el proceso donde se incorporan átomos o iones de elementos específicos en las redes cristalinas de materiales anfitriones, dando lugar a materiales híbridos con características potenciadas ³¹. Esta acción aumenta el número de centros luminiscentes, acortando la distancia entre el activador y el sensibilizador, resultando en un brillo intenso y mejorado. Sin embargo, se ha mostrado que existe un umbral, en el cual el proceso pierde eficiencia ³. Hay que destacar que el dopaje generalmente no modifica la estructura cristalina ni la morfología macroscópica de los materiales anfitriones ⁹.

La razón para utilizar Yb es que su presencia aumenta la eficiencia del haz incidente (980 nm), ya que tiene una sección transversal de absorción en el infrarrojo cercano, transfiriendo con mayor eficiencia la energía de excitación a iones vecinos ³². Las concentraciones de dopaje del Yb varían principalmente entre el 18-30% ^{12,21,27}.

En la matriz anfitriona de NaYF₄, el itrio Y³⁺ puede ser sustituido por iones de tierras raras como Yb/Er o Yb/Tm, dependiendo de la emisión deseada. Los iones de erbio y tulio son relevantes para el proceso de conversión ascendente debido a su banda de emisión desde el rango ultravioleta hasta el infrarrojo cercano, los cuales también poseen una



gran cantidad de niveles metaestables de energía ³³⁻³⁵. Bajo excitación con 980 nm, el par Er-Yb puede dar lugar a bandas de emisión principalmente rojas (650nm), verdes (530nm), y en menor medida azules (450 nm) ³⁶, mientras que el tulio exhibe bandas de emisión principalmente rojas, azules, púrpuras, y en menor proporción, verdes ^{17,37}. Concentraciones de Yb menores al 20 % mezclados con Er alrededor de 3% o Tm alrededor de 0.5% han demostrado emisiones fotoluminiscentes más eficientes ³⁸.

B. Métodos de síntesis

Existen diversas rutas de síntesis para la obtención de NaYF₄, las cuales afectan directamente las propiedades luminiscentes. Las vías mayormente conocidas son cuatro: coprecipitación, combustión, descomposición térmica y solvotermal. A continuación, se describirán brevemente.

1. Coprecipitación

El proceso de coprecipitación es un método sencillo que se puede realizar con equipo de bajo costo y mediante un protocolo simple ³⁹. Este método hace que las partículas de conversión ascendente precipiten con ayuda de tensoactivos orgánicos, evitando su aglomeración. Sin embargo, no se controlan de manera óptima la distribución del tamaño ni la fase cristalina ⁴⁰⁻⁴². Este método también permite la obtención de diversas morfologías como láminas y esferas ⁴². Martin *et al* fueron pioneros en la obtención de estructuras de NaYF₄ a partir de este método a una baja temperatura (80°C), pero requiriendo tiempos de maduración bastante largos, que incluían 10 días para obtener la fase β deseada ⁴³. Yi *et al* ⁴⁴ utilizaron EDTA como tensoactivo, y a diferencia de Martin *et al*, para obtener la fase β calentaron las UNCP a temperaturas entre 400-600°C, haciendo las partículas en más grandes y luminosas. Debido a este recocido, su capacidad de ser suspendidas en agua fue disminuida, haciendo necesaria la ulterior incorporación de ligantes para su adecuada hidrofiliidad o suspensión en disolventes de interés ³⁹.

Aunque el proceso es seguro, los materiales obtenidos tienden a tener baja eficiencia cuántica de luminiscencia ¹².

2. Combustión

La síntesis por combustión es rápida y eficiente en términos de rendimiento, y es basada en reacciones exotérmicas mediante explosiones controladas ⁴². Por ejemplo, Pathak *et al* ⁴⁵ prepararon una disolución de nitrato de sodio gota a gota, donde se añadieron los precursores bajo agitación a 100°C, y encendieron la mezcla hasta obtener un material que posteriormente fue recocido a 600°C. Este aumento de temperatura consolidó la uniformidad de la morfología y ayudó a obtener fases cristalinas mixtas (α y β). Sin embargo, dicha combinación condujo a la disminución de la intensidad de los fósforos. Es un método que no es frecuentemente empleado debido al poco control en morfología y tamaño ⁴².

3. Descomposición térmica

En esta síntesis se pueden obtener fluoruros de alta calidad, con tamaños pequeños, controlados y morfologías uniformes. Este proceso implica la disolución y descomposición de precursores en disolventes orgánicos que poseen un punto de ebullición alto con ayuda de tensioactivos ^{3,42}. Las temperaturas utilizadas suelen oscilar entre los 250 y 330°C, donde su reacción es relativamente rápida. No obstante, este proceso de síntesis es bastante más detallado y requiere bastante tiempo efectivo de operación ³. Además, muchas veces los disolventes requeridos son contaminantes. Por ejemplo, la descomposición de trifluoroacetatos metálicos y oleatos producen especies de oxifloruros (tóxicos), por lo que no son adecuados para bioaplicaciones ^{39,46}. Suelen utilizarse ligantes como el ácido oleico (OA) y la oleilamina (OM) en proporciones adecuadas. Zhang *et al* ⁴⁷ reportaron nanoláminas de LaF₃ obtenidas mediante la descomposición de trifluoroacetatos de lantánidos (Ln(CF₃COO)₃) con OA usando 1-octadeceno (ODE) como medio de reacción. Mai *et al* ⁴⁸ demostraron en su estudio que

los fósforos se formaron a través de una única vía de nucleación, donde se obtenía la fase β a partir de monómeros de estructuras α . Sin embargo, este proceso tarda varias horas. Dado que los ligantes se unen a la superficie de las partículas a través de cadenas hidrofóbicas, limitan el uso en bioaplicaciones, o requieren reacciones para modificar o intercambiar a las moléculas de ligantes ³⁹. Zhao *et al* sintetizaron nanocristales de $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ con tamaños en el rango de 6-45 nm, con fases cúbicas y hexagonales, las cuales fueron recubiertas con SiO_2 para reducir los potenciales efectos tóxicos y promover sus aplicaciones biológicas ⁴⁹.

A pesar de que se han hecho esfuerzos para utilizar elementos menos tóxicos que modulen tamaño y permitan morfología uniforme, los ligantes actuales presentan la desventaja de liberar gases nocivos como subproductos de reacción ^{40,50}.

4. Solvotermal

El método solvotermal es un proceso químico en un entorno a presiones y temperaturas usualmente altas (por encima del punto crítico del disolvente), esto para asegurar la solubilidad y reactividad de los precursores inorgánicos, permitiendo la cristalización ^{3,39}. La reacción se lleva a cabo en contenedores herméticos conocidos como autoclaves que usualmente incluyen un contenedor de teflón depositado dentro de un camión de acero que resiste elevadas presiones Figura II—E. Este proceso ha demostrado sintetizar partículas con conversión ascendente con formas y tamaños controlables utilizando precursores y disolventes de fácil acceso, y sin tener que sobrepasar costos como otros métodos de síntesis (descomposición térmica) ⁹. En este método se suele usar agua como disolvente (síntesis hidrotérmal), proporcionando una vía segura en su composición y aplicación. Se aplican temperaturas por debajo de los 250°C , y tiempos de formación de horas a un par de días ³. Se han realizado estudios donde se controlan las características estructurales de los fósforos de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$, mediante los precursores (fluoruros) y el pH, donde se obtienen diferentes morfologías con estructura cristalina hexagonal, y con diámetros en el orden de submicras ⁹. Janjua *et al* sintetizaron cristales

de fase cúbica variando el tiempo de reacción del proceso térmico, donde los tiempos más largos producían partículas más grandes con intensidades luminiscentes mayores ⁵¹. Dada la amabilidad de la síntesis, también han sido evaluados otros parámetros que influyen las características esenciales de los fósforos $\text{NaYF}_4:\text{Ln}$. Por ejemplo, Shan et al variaron la relación molar de tartrato de sodio ($\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6$)/RE, al igual que la relación de fluoruro de amonio (NH_4F)/RE y el tiempo de reacción para garantizar la estructura β ³⁵.



Figura II—E Reactores de tipo autoclave para síntesis solvotermal.

No obstante, a pesar de sus ventajas, las partículas con conversión ascendente obtenidas por este método de síntesis han presentado baja hidrofiliidad, lo que requiere de una alteración superficial que promueva la biocompatibilidad de los fósforos ³⁹.

C. Recubrimientos de materiales por emisiones por conversión ascendente

Los fósforos de $\text{NaYF}_4:\text{RE}$ obtenidos de las síntesis explicadas anteriormente han manifestado desventajas derivadas de sus propiedades superficiales. Los fósforos que presentan conversión ascendente son versátiles debido a que se pueden modificar sus

superficies a conveniencia. Recientemente se han propuesto diversas estrategias para mejorar la luminiscencia de materiales por conversión ascendente, dada su estrecha banda de absorción en el cercano infrarrojo, y se resumen en la Tabla II—B ⁴⁰.

Tabla II—B Resumen de estrategias para optimizar el rendimiento del fenómeno de conversión ascendente

Estrategia	Composición del material	Estructura	Método y mecanismo
Sensibilización por colorante	NaYF ₄ : Yb/Er	C	Transferencia de energía colorante IR 806-> UCNP
	NaYF ₄ : Tm@NaYF ₄ : Nd	C/E	Transferencia de energía colorante IR 808 -> UCNP
	NaYF ₄ : Yb/X@NaYbF ₄ @NaYF ₄ : Nd (X= Er, Ho, Tm, Pr)	C/S/S	ICG Colorante-colorante -> UCNP
Supresión de extinción de superficie	NaErF ₄ /NaLuF ₄	C/E	Crecimiento epitaxial de capa inerte de NaLuF ₄
	NaYF ₄ : Tb, Tm@NaYbF ₄ :Tm@NaYF ₄	C/S/S	Crecimiento epitaxial de capa inerte de NaYF ₄
	NaYF ₄ :Yb/Er@NaYF ₄ :Yb@NaYF ₄ :Yb/Er@NaYF ₄ :Yb	C/S/S/S	Separación especial de

			capas emisoras
Eliminación de relajación cruzada	$\text{NaYF}_4: \text{Yb/Gd} @ \text{NaYF}_4: \text{Er/Yb}$	C/E	Confinamiento de emisores y sensibilizadores en distintas corazas
Confinamiento de energía de migración	$\text{NaYF}_4 @ \text{NaYbF}_4: \text{Tm} @ \text{NaYF}_4$	C/S/S	Confinamiento de la migración de energía de excitación
Construcción de núcleo activo-coraza activa	$\text{NaGdF}_4: \text{Yb, Er} @ \text{NaGdF}_4: \text{Yb}$	C/E	Dopaje de Yb como sensibilizador en la coraza exterior
	$\text{NaGdF}_4: \text{Yb} @ \text{NaYF}_4: \text{Yb/Er} @ \text{NaGdF}_4: \text{Yb}$	C/S/S	Dopaje de Yb como sensibilizador en el núcleo y en coraza
Acoplamiento de resonancia	$\text{NaYF}_4: \text{Yb, Er/nanocables Ag}$	C	LDPR de nanocables de plata

de plasmones de superficie	ZrO ₂ /nanorodillos Au	C	LSPR de nanorodillos de oro
Material dieléctrico	Sustrato PDMS integrado en UCNPs con microesferas PEGDA	C/E	Amplificación de UC mediada por superlente dieléctrico

Abreviaturas: C, núcleo; C/S, núcleo/coraza; C/S/S, núcleo/coraza/coraza; C/S/S/S, núcleo/coraza/coraza/coraza; LSPR, resonancia de plasmones de superficie localizada.

1. Estructuras Núcleo-Coraza

Una de las principales estrategias para contrarrestar la desactivación del estado excitado de manera no radiativa es proteger los fósforos con algún material inerte alrededor, mediante configuraciones que suelen llamarse *core-shell* (núcleo-coraza). Esto funciona principalmente al reducir defectos marcados, además de que aumenta la distancia entre los iones luminiscentes y los *quenchers* (extintores de la luminiscencia), reduciendo las transiciones no radiativas, y aumentando el rendimiento cuántico ³. En la Figura II—F se esquematizan diferentes tipos de estructuras núcleo-coraza ⁵²

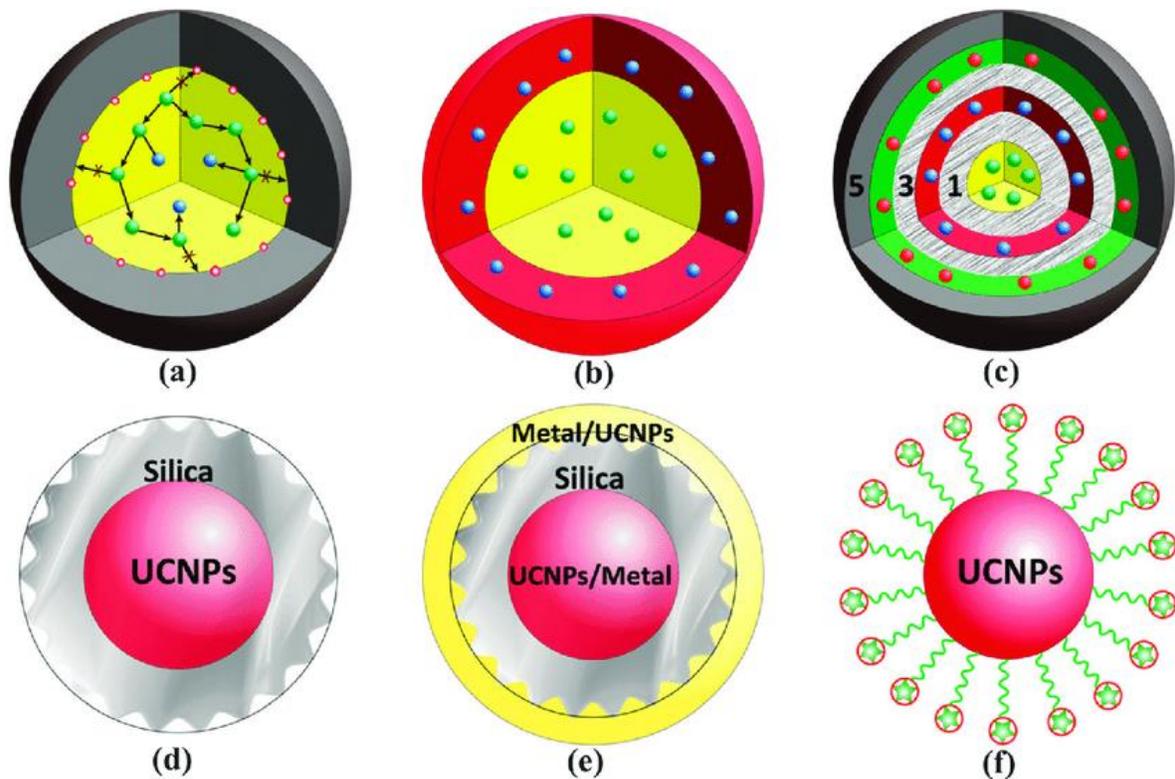


Figura II—F Nanopartículas con emisiones por conversión ascendente con estructura núcleo-coraza.

La coraza puede suprimir eficazmente la pérdida de energía en la superficie del cristal, lo que lleva a una mayor eficiencia de luminiscencia. Sin embargo, también se han mostrado efectos donde no sucede una mejora, por ejemplo en partículas $\text{NaYF}_4: \text{Yb,Er}@\text{NaGdF}_4$ sintetizadas por el método de descomposición térmica no mostraron cubiertas uniformes, por tanto no disminuyeron los defectos en la superficie ⁵³. Existen diversos tipos de cubiertas, los recubrimientos inertes protegen a los fósforos de la extinción de la luminiscencia. Por ejemplo, se han utilizado capas de NaGdF_4 , NaYF_4 y de SiO_2 amorfo sin dopantes ⁴²; no obstante, la encapsulación completa de los fósforos no se obtiene con facilidad ³.

Recientemente también se investigan corazas activas, las cuales siguen protegiendo al núcleo de transiciones no radiativas, y además pueden absorber y transferir las ondas infrarrojas al núcleo, maximizando su eficiencia ³. En lugar de una estructura superficial

inerte, al doparla con Yb o Nd se magnifica su capacidad como sensibilizadores, mejorando la absorción de luz de excitación y reduciendo los efectos de extinción ⁴². Se encontró que la emisión del núcleo activo/coraza activa era 3 veces más fuerte que la de los UCNP de núcleo activo/coraza inerte y 13 veces más fuerte que la de los UCNP sin coraza ⁴⁰.

En un estudio se sintetizaron nanoestructuras núcleo-coraza variando las fases cristalinas cúbica y hexagonal en diferentes capas ⁵¹. Se prepararon las siguientes combinaciones: α -NaYF₄:Yb, Er@- α NaYF₄, α -NaYF₄:Yb, Er@ β -NaYF₄, β -NaYF₄:Yb, Er@ α -NaYF₄ y β -NaYF₄:Yb,Er@ β -NaYF₄. Obtuvieron mejores resultados de luminiscencia con tiempos de calentamiento más largos y tamaños más grandes. Para este caso, la estructura que mostró una mejora superior (22 veces) fue α -NaYF₄: Yb, Er@ β -NaYF₄.

Un método adicional surge de los efectos negativos tras el proceso de relajación cruzada en el fenómeno de conversión ascendente, donde se busca separar los iones de tierras raras y aumentar la distancia entre dopantes. En un estudio, las UCNP especialmente diseñadas contenían cuatro capas de separación desde el núcleo luminiscente hasta las corazas activas (NaYF₄:Yb, Er³⁺), (NaYF₄:Yb³⁺), (NaYF₄:Yb, Er³⁺), (NaYF₄:Yb³⁺) para minimizar la transferencia de energía, lo que resultó en un aumento del umbral de *quenching* de los emisores de Er³⁺ de 2% mmol a 5% mmol ⁵⁴.

Una manera más de modificar la superficie de los fósforos luminiscentes es mediante cubiertas inorgánicas u orgánicas. En el caso de las cubiertas inorgánicas, el método de Stöber permite la obtención de partículas recubiertas con SiO₂, mismas que han mostrado mayor estabilidad coloidal y dispersión que las partículas obtenidas por microemulsión inversa. Aunque son altamente dispersables en agua, las corazas de SiO₂ no siempre proporcionan la estabilidad coloidal necesaria para aplicaciones biomédicas, por lo que suelen funcionalizarse con grupos adicionales como los amino, mediante reacción con aminosilanos. En el caso de funcionalización orgánica, al sintetizar algunos

fósforos luminiscentes se utilizan la oleilamina y/o el ácido oléico como ligantes, cuyos grupos amino o carboxilo, respectivamente, se unen directamente a la superficie de las partículas exponiendo las cadenas alquilo (hidrófobas). Por lo tanto, se han realizado cambios para modificar la superficie de los fósforos utilizando ligantes hidrofílicos como el ácido oléico, la oleilamina, PEG-fosfato, octilamina, ácido poliacrílico y ácido azelaico, por mencionar sólo algunos ³⁹.

Recientemente se ha probado funcionalizar las partículas con emisiones por conversión ascendente con agentes que provean de carácter magnético. El ion gadolinio Gd^{3+} posee electrones no apareados que exhiben paramagnetismo. Se ha utilizado una coraza de Gd-Si-DTTA (DTTA= ácido dietilentriamino-tetraacético) con núcleo de $NaYF_4:RE$, donde se exhiben propiedades luminiscentes y paramagnéticas simultáneamente ⁴².

Se han mostrado otras estrategias de adición de moléculas activas para intensificar las emisiones fotoluminiscentes, como los colorantes orgánicos, nanocristales plasmónicos, estructuras dieléctricas, entre otros. Estos agentes mejoran los procesos de excitación y emisión de los fósforos luminiscentes mediante el proceso de conversión ascendente ^{3,55} ^{3,40}.

2. Colorantes orgánicos

Algunos fósforos que muestran conversión ascendente son sensibilizados con tintes orgánicos, los cuales funcionan para captar las ondas de excitación y así transferirlas hacia la matriz fotoluminiscente. Su principal ventaja es que permite transiciones electrónicas que normalmente están prohibidas para la matriz principal, obteniendo una mejora en la emisión. Sin embargo, se han presentado inconvenientes, como las condiciones de síntesis, una baja estabilidad química y óptica, causada por el blanqueo natural de los colorantes ⁵⁵.

3. Acoplamiento de plasmones de superficie

Este método consiste en la modulación de la emisión de los fósforos con conversión ascendente mediante el acoplamiento con nanocristales plasmónicos. Estos nanocristales pueden ser metales nobles o semiconductores que producen el efecto de resonancia de plasmón en una superficie localizada (LSPR), que es un fenómeno óptico causado por la interacción de la luz incidente con nanopartículas conductoras mucho más pequeñas que la longitud de la onda utilizada, lo que hace que el plasmón oscile localmente alrededor de las nanopartículas ⁴⁰. Esta técnica puede promover y amplificar la excitación de las transiciones radiativas de los fósforos, mejorando en gran magnitud la intensidad del fenómeno de conversión ascendente. Por ejemplo, la mejora de la emisión de $\text{ZrO}_2:\text{Ln}^{3+}$ centrada en 522 nm fue de hasta 35,000 veces cuando la posición del UCNP se favoreció con nanorodillos de oro ⁵⁶. A pesar de las ventajas que se plantean, aún no se tiene comprensión precisa de cómo funciona la maximización del efecto; además, existe un efecto de calentamiento local que puede afectar o competir directamente al proceso de conversión ascendente ⁵⁵. El acoplamiento de estructuras de oro con las UCNPs también puede provocar la extinción de la luminiscencia al transferir la energía a las partículas metálicas utilizadas en función de la distribución geométrica de la sección plasmónica, así como de su proporción en relación con la sección luminiscente. Un ejemplo de estructuras que inducen este fenómeno se esquematiza en la Figura II—
G ^{42,57}.

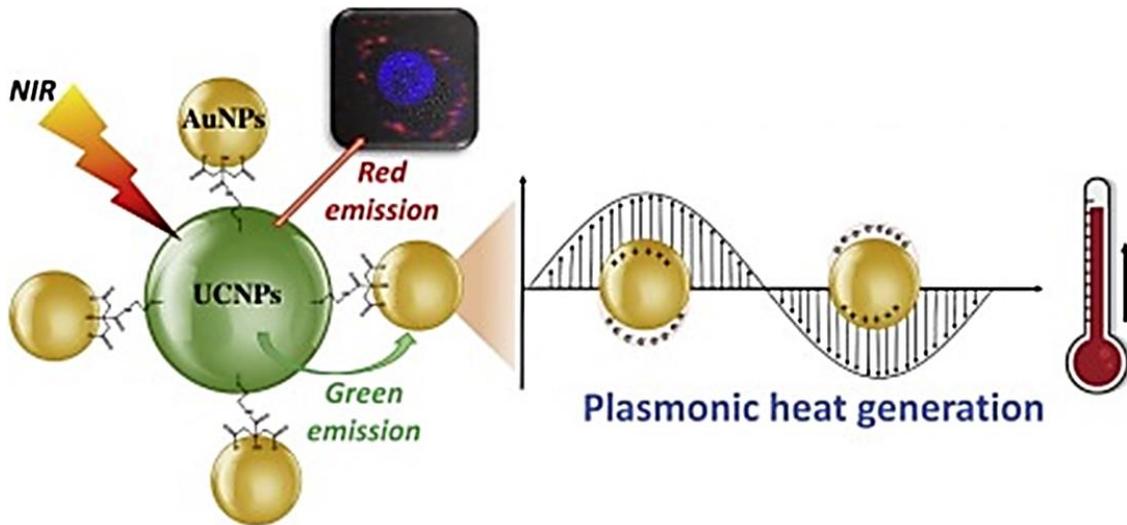


Figura II—G Material híbrido de UCNPs modificado con nanopartículas de oro

4. Materiales dieléctricos

Se pueden acoplar estructuras dieléctricas a los materiales fotoluminiscentes, principalmente cristales fotónicos, donde la intensidad de absorción permite mejorar la excitación de los materiales al favorecer ciertas transiciones electrónicas. Estos cristales con estructura periódica crean una banda prohibida que afecta la propagación de la luz, provocando que ciertas longitudes de onda queden atrapadas, mejorando la interacción entre la luz y la materia. Esta estrategia ha mostrado aumentar la emisión de conversión ascendente entre 30-350 veces respecto a las estructuras sin modificar. Por otro lado, los cristales dieléctricos de efecto “superlente” han demostrado mejorar la emisión de conversión ascendente hasta >100,000 veces ⁵⁵. Por ejemplo, se utilizaron microesferas poliméricas transparentes de polietilenglicol-diacrilato (PEG-DA) como un lente capaz de enfocar el haz de luz incidente de baja potencia, logrando una amplificación de la luminiscencia de hasta 5 órdenes de magnitud ⁵⁸.

D. Aplicaciones de los materiales con emisiones por conversión ascendente

En la actualidad existe la necesidad creciente de materiales con propiedades luminiscentes que cumplan con los requerimientos de distintas áreas, tales como telecomunicaciones, electrónica y salud. Los fósforos con conversión ascendente se muestran prometedores ante esta demanda como alternativas mejoradas de fluoróforos orgánicos, puntos cuánticos y otros semiconductores luminiscentes. Debido a las características superiores que han demostrado bajo excitación NIR, los fósforos con conversión ascendente funcionan por su ausencia de daño foto-inducido, baja autofluorescencia, así como elevada sensibilidad y profundidad de detección en tejidos biológicos³. A continuación, se describen brevemente algunas aplicaciones en el campo biomédico.

1. Sensores

Entre las diversas aplicaciones que pueden atribuirse a los fósforos de conversión ascendente se encuentran los sensores para la detección de todo tipo de moléculas y condiciones fisicoquímicas como el pH, temperatura, iones metálicos, gas, iones intracelulares, de moléculas orgánicas, de biomacromoléculas, etc.⁵⁹. En la Figura II—H se presentan diferentes configuraciones de nanosensores basados en UCNPs⁶⁰

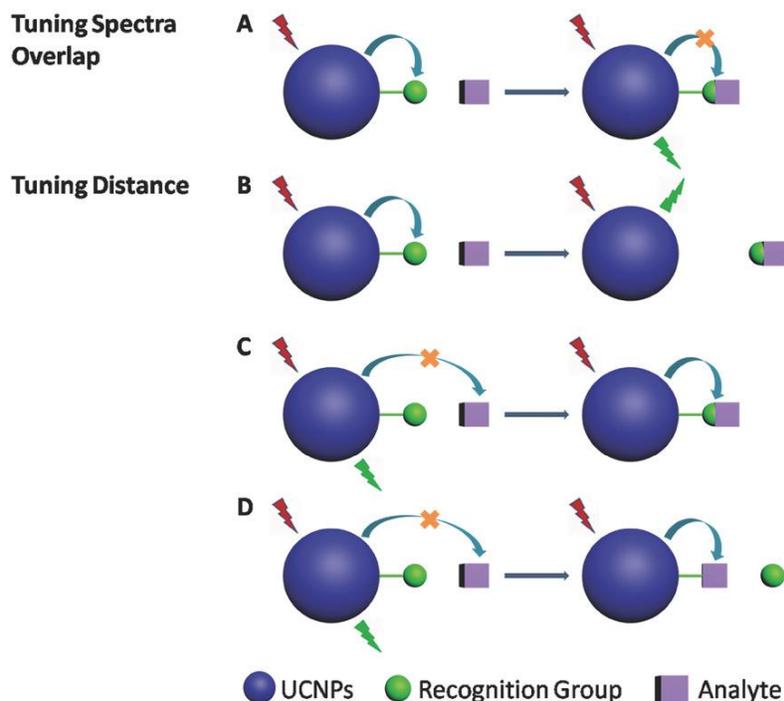


Figura II—H Diferentes configuraciones de nanosensores basados en UCNPs.

Las moléculas de gas como O_2 , NO , CO_2 y NH_3 se consideran como moléculas de señalización bioactivas que participan activamente en diversos procesos fisiológicos, como el metabolismo, la regulación inmunitaria, la apoptosis, la comunicación neuronal, etc. Por lo tanto, la detección de estas moléculas ha atraído un interés considerable en las últimas décadas ⁴⁰. En la Tabla II—C se presenta un resumen modificado de algunos de los sensores basados en fósforos de $NaYF_4$ y sus aplicaciones ^{40,59}.

Tabla II—C Detección de diferentes analitos con sensores basados en UCNPs

Analito	Configuración de las UCNPs	Límite de detección	Aplicación
Hg^{2+}	$NaYF_4:Yb, Er, Tm$	$0.063\mu m$	Células HeLa
Colina/ H_2O_2	$NaYF_4:Yb, Tm$	$0.5\mu m/0.1\mu m$	Leche en polvo para bebés

Diclofenaco	NaYF ₄ :Yb, Er/IgG	0.5 ng/mL	Muestras de agua
Glucosa	NaYF ₄ :Yb, Er/DA	1.2 μm	Suero humano
Cyt c	NaYF ₄ :Yb, Er@NaGdF ₄ @PDA@AP	20 nm	Células HepG-2
pH	NaYF ₄ :Yb, Er/azul de bromotimol (BTB)	pH 6-10	Hidrogel de poliuretano
Temperatura	NaYF ₄ :Yb/Er	25-45°C	Células HeLa
CO ₂	NaYF ₄ :Yb, Er/azul de bromotimol (BTB)	0.11%	Detección de CO ₂ en argón
DNA	NaYF ₄ :Yb, Er/óxido de grafito	5x10 ⁻¹² m	/

Por ejemplo, en ⁶¹ se sintetizaron nanorodillos NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@SiO₂ funcionalizados para la detección efectiva del antígeno prostático específico (PSA), el cual es un biomarcador en el diagnóstico del cáncer de próstata. En dicho estudio, la coraza de dióxido de silicio mejoró la luminiscencia de los fósforos de conversión ascendente. El método mostró una efectividad comparable o superior a la de los kits ELISA comerciales en la detección de PSA en muestras de suero, demostrando ventajas como elevada sensibilidad y el requerimiento de tiempos cortos de análisis.

2. Terapia y agentes de contraste

Para etiquetado o marcaje biológico, los fósforos con conversión ascendente han demostrado mejor resolución espacial y señales de fondo menos intensas que los fluoróforos tradicionales como lo son la rodamina, isocianatos, cianina y algunas

partículas inorgánicas ⁶². La emisión por conversión ascendente también muestra ventajas debido al ajuste controlado de las longitudes de onda exhibidas, generando diversos colores que son útiles en medios biológicos y que representan un menor riesgo para la salud ³⁸. En la Figura II—I se presentan imágenes de ratones y sus órganos obtenidas mediante escaneo óptico usando UCNP como agentes de contraste ⁶³. Wang *et al* utilizaron UCNP de NaYF₄:Yb,Er como una etiqueta fluorescente para desarrollar huellas dactilares latentes en sustratos lisos de vidrio, baldosas de cerámica, mármoles, materiales poliméricos, papeles impresos y papel moneda chino. En comparación con el revelado de huellas dactilares usando polvos tradicionales (polvo de bronce, polvo magnético y polvo fluorescente verde), el procedimiento de revelado usando UCNP demostró ser fácil, con alta sensibilidad, alto contraste y bajo ruido de fondo ²⁹.

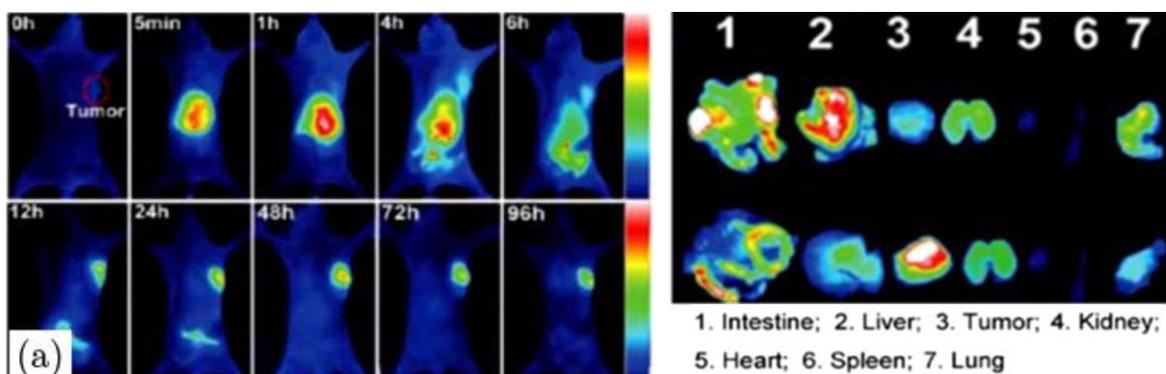


Figura II—I Escaneo óptico basado en UCNP como agentes de contraste.

a) Teranóstica

En años recientes se ha utilizado la luminiscencia por conversión ascendente para la solución de problemas tradicionales causados por el daño foto-inducido y la autofluorescencia en bioimagen, fototerapia y administración de fármacos ^{3,40,59}. El concepto teranóstica implica la integración de una estrategia de diagnóstico y/o evaluación de la progresión de una enfermedad, con una estrategia de tratamiento. Gracias a su capacidad de ser activadas con la luz, las UCNP resultan materiales efectivos

para el desarrollo de herramientas que permitan diagnóstico y terapia de manera simultánea.

La terapia fotodinámica es una técnica utilizada para tratar células de cáncer, donde se administra un fotosensibilizador o un fármaco fotosensible en el área invadida. Al exponerse a una determinada longitud de onda, el fotosensibilizador genera especies reactivas de oxígeno (ROS), los cuales causan daño oxidativo en las células alrededor, induciendo su muerte ^{40,57}.

Tratamientos contra el cáncer como la quimioterapia resultan inconvenientes por su gran cantidad de efectos secundarios y baja especificidad, por lo que la terapia fotodinámica busca mejorar la calidad y expectativa de vida de los pacientes; sin embargo, actualmente se tiene una baja penetración de la luz de excitación requerida en la región UV-Vis para la localización de tumores ⁶⁴. Como se ha mencionado, los fósforos que presentan el fenómeno de conversión ascendente muestran ventajas en estos sistemas porque en comparación a las longitudes convencionales, al utilizar NIR existe una mayor penetración y resolución de imagen, así como las demás ventajas mencionadas.

Panikar *et al* utilizaron fósforos de $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ como centros fotosensibles para bioimágenes excitadas con NIR para quimioterapia fotodinámica. Esto se logró al emplear nanoliposomas dirigidos por ligandos conjugados con péptidos (LTL), cuyo núcleo contenía doxorubicina para quimioterapia, y las nanopartículas de conversión ascendente unidas a azul de metileno para su posterior excitación y generación de especies reactivas de oxígeno (ROS). La demostración se realizó en líneas celulares de cáncer de mama SKBR-3 y MCF-7, mientras se activaron los centros luminiscentes durante 5 minutos generando ROS, cuya efectividad fue del 95% ⁶⁴. En otro estudio de nuestro grupo de trabajo se usaron fósforos fotosensibilizados para una mejora en la terapia fotodinámica. Se utilizaron nanopartículas de tipo núcleo-coraza de

NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂/ZrO₂, conjugados con el anticuerpo monoclonal llamado trastuzumab, el cuál es específico para detectar y contrarrestar las células de cáncer de mama de tipo HER-positivo ⁵⁷.

Existen sistemas de liberación que al absorber la luz liberan los principios activos utilizando moléculas fotosensibles como moduladores a manera de “compuertas moleculares”. Existen algunos profármacos que absorben algunas longitudes de onda específica, algunas de ellas incompatibles para tejidos biológicos. El ciprofloxacino es un antibiótico utilizado contra infecciones bacterianas, y como previsor en la formación de cáncer de próstata y de pulmón. Dado que se puede reducir antes de llegar a su destino, se suele utilizar un profármaco (éster de oxima de ciprofloxacino) el cual es soluble en agua y se puede liberar de manera fotosensible tras absorber longitudes de onda azules y ultravioletas; sin embargo, estas longitudes son absorbidas por los tejidos biológicos, impidiendo su activación *in vivo*. Por este motivo, se emplearon fósforos de NaYF₄:Yb,Tm, los cuales inducen de manera efectiva la liberación del fármaco en medios más ácidos, como aquellos observados en ambientes tumorales ⁴¹.

Otra área de reciente exploración es la regulación de diversas biomoléculas implicadas en el control de procesos bioquímicos altamente especializados. Dado que dichos procesos son activados con la luz de alta energía como aquella de las regiones UV o visible, las UCNPs han sido utilizadas como convertidores de fotones de baja energía, en otros de menor longitud de onda. Lo anterior permite activar dichos procesos en ambientes fisiológicos. La Tabla II—D muestra algunos materiales basados en UCNPs y sus aplicaciones en el área de regulación foto-inducida ⁵⁹.

Tabla II—D Foto-regulación basada en UCNP en biomedicina

Material de composición	Potencia	Color	Aplicación
NaYF ₄ :Yb/Tm/Nd@NaYF ₄ :Nd	808 nm- 0.8 W/cm ²	Azul	Activar ChR2, manipulando la entrada de Ca ₂ β en células vivas y pez cebra
NaYF ₄ :Yb/Tm@SiO ₂	980nm-3W	Azul	La activación de las neuronas DA expresó ChR2, liberando DA
NaYF ₄ :Yb/Er@SiO ₂	980nm- 750mW	Verde	La inhibición de Arch expresó la actividad del hipocampo, silenciando las convulsiones y desencadenando el recuerdo de la memoria
NaYF ₄ :Yb,Tm@NaYF ₄	980 nm – 30 mW/mm ²	Azul	Fotoactivación de señalización dependiente de Ca ₂ β
NaYF ₄ :Yb, Tm@SiO ₂ -ONA	980nm- 2W/cm ²	UV	Portador de CRISPR- Cas9, inhibe la proliferación de células tumorales.

3. Fuentes de iluminación

En el sector de iluminación también se ha tenido participación de las estructuras de $\text{NaYF}_4:\text{RE}$. Cada vez son más necesarios los dispositivos emisores de luz que están compuestos por colores primarios para generar luz blanca. Esto se ha conseguido mediante materiales semiconductores y puntos cuánticos. Sin embargo, sus aplicaciones son limitadas. Para ello Meng *et al* diseñaron una estructura de tipo núcleo@coraza@coraza $\text{NaYbF}_4:\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4$ donde el erbio permite emisiones con longitudes de onda correspondientes a los colores rojo y verde, y el tulio al azul. En conjunto, dicho material presenta emisiones de luz blanca cálida bajo una excitación de 980nm. Al final, estas nanopartículas fueron encapsuladas en un LED junto a un chip NIR para su excitación y posterior emisión ⁶⁵.

4. Celdas solares

Un sector más de aplicación es en la fabricación de celdas solares. Las UCNPs se han estudiado como convertidores espectrales para aumentar la eficiencia de las celdas solares ⁶⁶. La investigación en busca de energías limpias se ha visto incrementada con los años. En el caso de celdas solares, aproximadamente solo un 20% de la luz solar es absorbida por los dispositivos optoelectrónicos actuales, y la demás se transmite o se disipa, ya que la energía de los fotones es menor que el *bandgap* de la celda de silicio, reduciendo drásticamente la efectividad de estos dispositivos. Dado que las UCNPs permiten expandir el espectro de absorción de luz solar hasta la región del NIR, son prometedoras en la reducción de las pérdidas de fotones en celdas hasta en un 50% ⁶⁷. En la Figura II—J se presenta la configuración simplificada de una celda solar que contiene UCNPs ⁶⁸

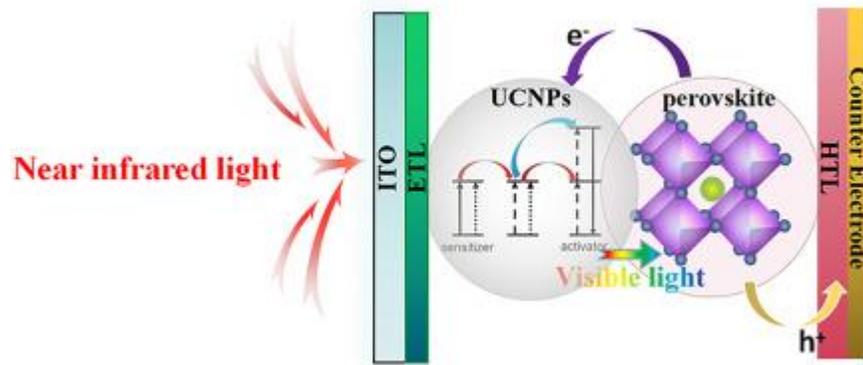


Figura II—J Configuración de una celda solar que utiliza UCNPs como convertoras de energía.

En la Tabla II—E se muestran algunas estrategias con UCNPs para aplicaciones solares de acuerdo con Kumar *et al* ⁶⁶. Sin embargo, la eficacia obtenida por los fósforos de conversión ascendente sigue siendo baja para masificar sus aplicaciones en esta área, y además se necesita ampliar el espectro de absorción de la luz solar que actualmente se encuentra limitado por los niveles de energía de iones como el Yb y el Nd ⁶⁷.

Tabla II—E Resumen de nanofósforos de conversión ascendente empleados para diversas aplicaciones de celdas solares

Material	Método de síntesis	Luz de emisión	Aplicación
NaYF ₄ :Yb/Er	Hidrotermal	Verde y rojo	Celda solar
NaYF ₄ :Yb/Er	Hidrotermal	Verde y rojo	Celdas solares de silicio amorfo
NaYF ₄ :Er/Yb-compositos de grafeno	Hidrotermal	Verde	Celdas solares sensibilizadas con colorantes
β-NaYF ₄ : 10% Yb, 1% Ho	Hidrotermal	Verde, rojo e IR	Silicio amorfo

NaYF ₄ : Yb, Er	/	Verde y rojo	Celdas solares orgánicas
NaYF ₄ : Er, Yb@NaYF ₄	Descomposición termal	Verde y rojo	Celdas solares sensibilizadas con tinte

Lo anterior permite el planteamiento de una gran cantidad de aplicaciones, por lo que es necesario seguir explorando diferentes estrategias de síntesis que permitan la obtención de cantidades considerables de UCNPs mediante procesos rentables, baratos, y con elevados rendimientos cuánticos de luminiscencia. En este trabajo se explora un método de síntesis basado en el proceso solvotermal.

III. Metodología

A. Materiales y Equipo

Las estructuras NaYF₄:Yb, RE(Tm, Er) fueron sintetizadas por el método solvotermal. Se realizaron diversas síntesis para evaluar los efectos de la temperatura de reacción y la relación molar de Na:F. Los precursores utilizados fueron nitrato pentahidratado de erbio (III) [Er(NO₃)₃•5H₂O], nitrato pentahidratado de tulio (III) [Tm (NO₃)₃•5H₂O], nitrato pentahidratado de Yb (III) [Yb(NO₃)₃•5H₂O], nitrato tetrahidratado de itrio [Y(NO₃)₃•4H₂O], nitrato de sodio [NaNO₃], agua [H₂O], etanol [EtOH], y fluoruro de amonio [NH₄F], todos ellos de la compañía Sigma Aldrich.

El material utilizado en la síntesis solvotermal incluyó reactores de teflón con capacidad de 100 mL. La temperatura máxima permitida en estos reactores es de 240°C. También se utilizaron autoclaves de acero/aluminio para conservar la presión y temperatura generadas tras las condiciones térmicas aplicadas. El equipo empleado fue principalmente una parrilla de agitación de *Thermo Scientific* y un horno automático marca *Binder* Figura III—A.

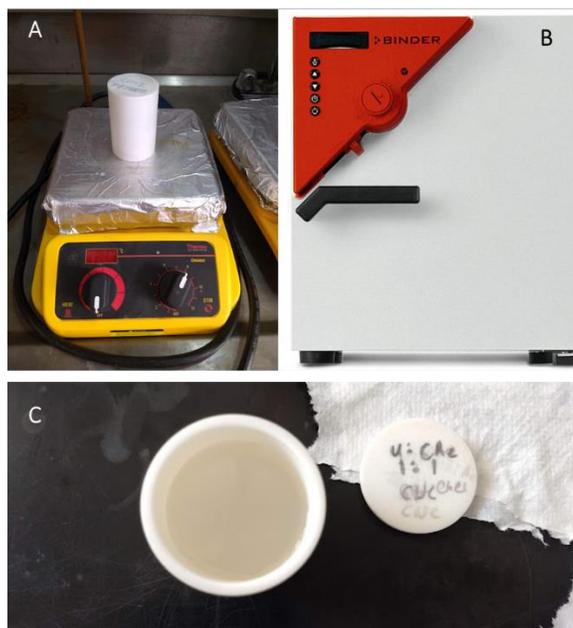


Figura III—A A) Reactor de teflón sobre parrilla de agitación, B) horno automático, C) reactor de teflón

B. Síntesis por método de solvotermal

Para la síntesis, se mezclaron los precursores (exceptuando el NH_4F) en una disolución de 40mL H_2O + 40 mL EtOH, con agitación constante durante 20 minutos usando un agitador magnético en la parrilla. La mezcla se preparó directamente en los reactores de teflón. Posteriormente, sin dejar de agitar, se añadió el NH_4F disuelto en 10mL de agua por 10 minutos más. El contenedor de teflón fue colocado en autoclaves de acero/aluminio, y se sometió a un tratamiento térmico durante 12h, tal como se muestra en la Tabla III—A. Después de este tiempo, las partículas se conservaron y se descartó el sobrenadante por decantación y remoción con micropipeta. El material resultante fue lavado mediante centrifugación con agua a 5000 rpm durante 10 minutos, para posteriormente ser secado a 110°C por 24h. Para las variaciones en la relación estequiométrica de Na:F, se realizó la misma síntesis con temperatura de reacción de 200°C , como se indica en la Tabla III—B.

Tabla III—A Condiciones de síntesis 1

NaYF ₄ : Yb (20%)	
Er (2.0%)	Tm (0.5%)
Na:F (1:4)	
T(°C)	25
	120
	160
	200
	240

Tabla III—B Condiciones de síntesis 2

NaYF ₄ : Yb (20%)	
Er (2.0%)	Tm (0.5%)
T(°C) = 200	
Na:F	1:8
	1:4
	1.5:4

En el caso de la síntesis de partículas de NaYF₄: Yb, Re (Tm, Er) con dióxido de silicio [SiO₂], se usaron las partículas con tulio y erbio con relación molar de Na:F de 1:4 y en condiciones térmicas de 200°C previamente descritas. Se suspendieron 100mg de las partículas obtenidas en 100 mL de EtOH, y se agitaron durante 5 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se agregaron 30 mL de hidróxido de amonio concentrado [NH₄OH], y se mantuvieron en agitación por 30 minutos más. Pasado este tiempo, se añadieron 50µL de TEOS cada 5 minutos, hasta conseguir 2 mL totales (40 adiciones). Durante este tiempo se mantuvo agitación vigorosa. Finalmente, la suspensión se dejó agitando durante 24 h para su posterior lavado por centrifugación y secado a 110°C por 24h.

C. Caracterización

El material resultante se analizó mediante Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido de Transmisión (STEM) y espectroscopía de luminiscencia, para conocer las propiedades estructurales y ópticas. Las condiciones de cada experimento y los instrumentos utilizados se presentan a continuación.

1. Estructura Cristalina

La estructura cristalina de las muestras fue investigada por Difracción de Rayos X. Las muestras se corrieron en un difractor Ultima IV Rigaku, en una configuración Bragg-Brentano y un detector de estado sólido DteX ultrarrápido, de 5° a 80° en 2θ a 10° por minuto e incrementos de $.02^\circ$ de paso, con un tubo de Cu con radiación $K\alpha$ y $\lambda=1.54\text{\AA}$.

2. Morfología

Para el análisis microscópico, las muestras fueron suspendidas, depositadas y secadas sobre rejillas de cobre, posteriormente se observaron con un microscopio electrónico de barrido de transmisión modelo Hitachi SU8230.

3. Luminiscencia

La caracterización de la fotoluminiscencia se realizó por espectroscopía de emisión mediante excitación de una fuente centrada a 975nm , mediante un diodo láser Roithner RLTM DL-975-3W acoplado a una fuente de alimentación PSU-LED, y a una potencia de 600 mW . Se utilizó un filtro pasa-bandas para el rango visible, de $400\text{-}900\text{nm}$. Para la obtención de los espectros de emisión en la región ultravioleta, dicho filtro fue removido durante las mediciones. Los espectros de emisión de luminiscencia por conversión ascendente fueron obtenidos con un espectrómetro Silver-Nova de StellarNet inc.

IV. Resultados y Discusión

En este trabajo se exploró la síntesis de materiales fotoluminiscentes con emisiones por conversión ascendente. Se usó la matriz de NaYF_4 dopada con lantánidos trivalentes por ser la más eficiente entre los materiales que producen este fenómeno. Como estrategia de síntesis se propuso un método solvotermal que requiere escasa manipulación por parte del operador, que es capaz de producir cantidades de partículas en el orden de gramos, y que permite variar de manera controlada las condiciones de reacción. Se evaluaron diferentes parámetros como la naturaleza química de los lantánidos (erbio y tulio), su proporción, la temperatura de reacción, la cantidad de los precursores de sodio y flúor, así como la presencia de una coraza de SiO_2 . El diseño experimental es mostrado en la Tabla IV—A.

Tabla IV—A Diseño experimental seguido en este trabajo

Variable analizada	Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Modificación superficial	Relación molar Na:F	Técnicas de caracterización
Naturaleza química del dopante: Er vs Tm	200	-	1:4	STEM
				DRX
				Espectroscopía de emisión
				Diagrama de energía
Temperatura de reacción	25	-	1:4	DRX
	120			
	160			
	200			
	240			
				Espectroscopía de emisión

Incorporación de SiO ₂	200	SiO ₂	1:4	STEM
				DRX
				Espectroscopía de emisión
Proporción molar de Na:F	200	-	1:4	DRX
			1.5:4	Espectroscopía de emisión
			1:8	

Los resultados del análisis de dichas variables son mostrados y discutidos a continuación.

A. Naturaleza química del dopante

Es bien descrito que la incorporación de diferentes lantánidos en las matrices que llevan a cabo emisiones por conversión ascendente es capaz de producir diferentes cambios morfológicos y estructurales a nivel cristalino. Además, la naturaleza química de dichos lantánidos permite modular las longitudes de onda de emisión de los compuestos que los contienen. Lo anterior fue evaluado para las muestras obtenidas mediante el método reportado en este trabajo.

En la Figura IV—A se muestran las micrográficas de los cristales de NaYF₄ dopados con tierras raras, y sintetizadas a 200°C. Para NaYF₄:Yb, Er se utilizaron proporciones molares de Y, Yb y Er de 80, 18 y 2 %, respectivamente, mientras que para NaYF₄:Yb,Tm la proporción molar utilizada de Y, Yb y Tm fue de 80, 19.8 y 0.2 %, respectivamente. La proporción molar de los precursores de sodio y flúor se mantuvo 1:4, conforme a la estequiometría indicada en la fórmula NaYF₄: RE. En las micrográficas se observan estructuras tipo rodillo de aproximadamente 3µm de largo y ~400nm de ancho, con morfología irregular alargada. Se observan estructuras de longitud similar entre los materiales que incluyeron erbio o tulio. Esto es debido a que las concentraciones de estos materiales solamente variaron entre 0.5 y 2 % del total de lantánidos, por lo que no se afectó de manera significativa su morfología.

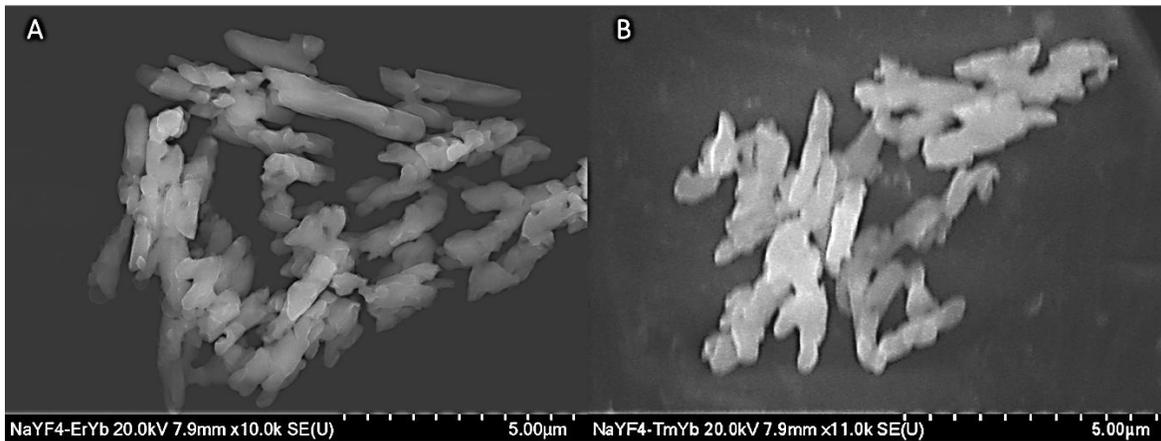


Figura IV—A Micrografías de A) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ y B) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ obtenidas mediante microscopia STEM.

Por su tamaño relativamente grande y morfología no uniforme, estos materiales podrían ser considerados para aplicaciones como elementos de iluminación, en celdas solares, o como soportes para sensores fotoluminiscentes. Otras aplicaciones que requiera su administración in vivo serían poco probables.

Los patrones de DRX de la Figura IV—B fueron tomados de las mismas muestras. De manera primordial, ambas estructuras presentaron la fase cristalina $\beta\text{-NaYF}_4$, perteneciente a la estructura hexagonal, cuyos datos fueron obtenidos de la tarjeta PDF#16-0334. Aunque ambas estructuras poseen la misma fase cristalina, existe una diferencia mínima en el plano (101), donde el plano del material dopado con iterbio-erbio presenta mayor intensidad que el del iterbio-tulio, lo cual podría ser debido de la presencia de una cantidad molar menor de tulio respecto a la del erbio (Tm-0.02% y Er-2%).

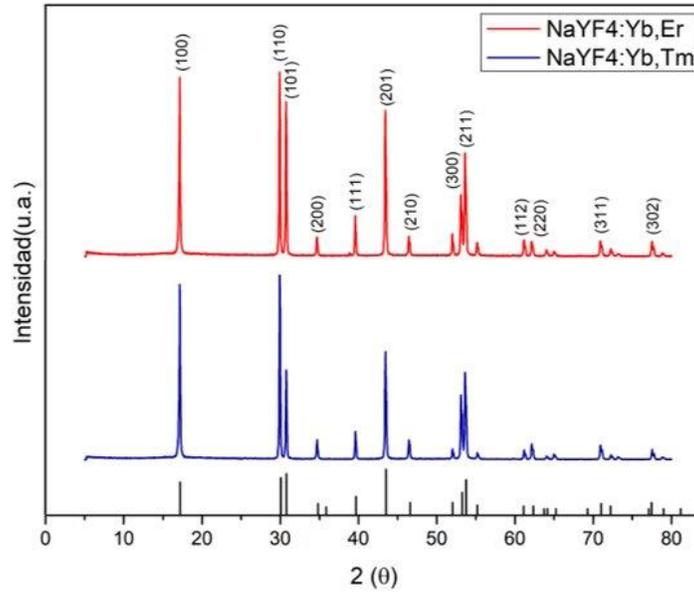


Figura IV—B Efecto del dopante en los patrones de difracción de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$. Se compara con la tarjeta PDF#16-0334, correspondiente a $\beta\text{-NaYF}_4$.

El tamaño del cristalito D de los planos principales (110), (101), (100) y (111) se obtuvo a través de la fórmula de Scherrer, siendo K un conjunto constante con valor de 0.89, llamado factor de forma, λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X, $FWHM$ la amplitud total a la mitad del máximo para los picos de difracción, y θ el ángulo de difracción:

$$D = \frac{K\lambda}{FWHM \cdot \cos\theta}$$

Posteriormente, se obtuvo el promedio de los valores D de los planos principales y el error estándar de la media σ_x , donde σ es la desviación estándar de la población dividido entre la raíz cuadrada del tamaño de la muestra n :

$$\sigma_x = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Los tamaños de cristalito calculados para $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Tm}$ fueron 52.10 ± 2.99 y 52.63 ± 3.00 , respectivamente. El tamaño es muy similar en ambas estructuras,

indicando nuevamente que el dopaje con tierras raras en las concentraciones analizadas en este trabajo no perturba de manera apreciable la estructura cristalina de la matriz de NaYF_4 .

En la Figura IV—C se comparan los espectros de emisión de los materiales dopados con Yb,Er y con Yb,Tm. El material dopado con Yb,Er posee mayor intensidad en el rango visible, mientras que el dopado con Yb,Tm posee una mayor intensidad de emisión en las regiones UV y NIR. En el espectro de $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ se distinguen tres bandas de emisión principales. Las dos más intensas en la región verde del espectro electromagnético ($\lambda=528$ y 542nm), y la otra en el rojo ($\lambda=657\text{ nm}$). En el caso del espectro de $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$, se observan seis emisiones principales que abarcan desde la región ultravioleta ($\lambda=346$ y 360), visible ($\lambda=452, 476$ y 646 nm) y hasta el cercano infrarrojo ($\lambda=802\text{ nm}$).

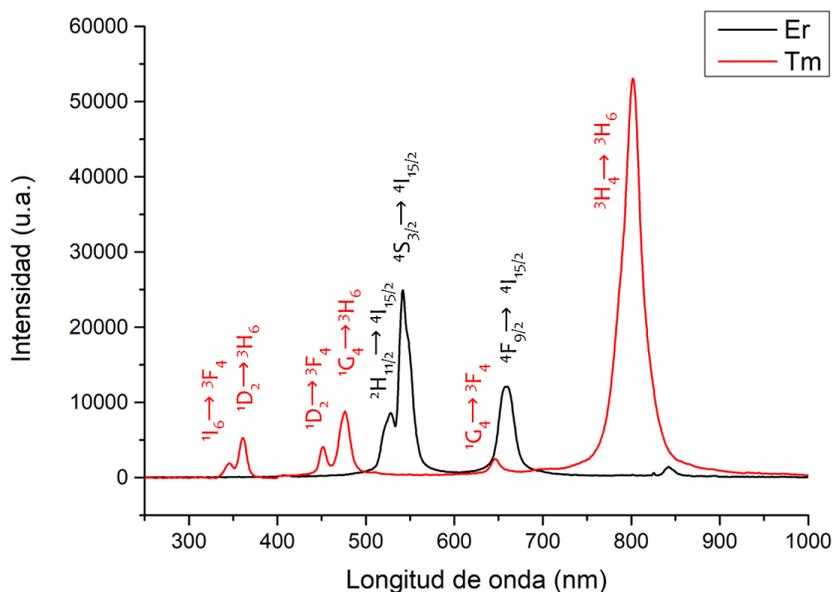


Figura IV—C Espectros de emisión de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ obtenidos al excitar con láser de 975 nm .

Las transiciones involucradas en dichos procesos de conversión ascendente para el material dopado con Yb, Er son $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ y $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, conforme al diagrama de energía mostrado en la Figura IV—D. Aunque teóricamente el dopaje con

Yb y Er hace posibles otras transiciones de mayor energía, correspondientes a emisiones en la región ultravioleta, son poco probables, y no fueron observadas bajo las condiciones analíticas usadas en este trabajo. Las transiciones involucradas en el proceso de conversión ascendente con el cristal dopado con Yb y Tm son las siguientes: $^1I_6 \rightarrow ^3F_4$, $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ y $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ correspondientes a las emisiones descritas en el diagrama de energía.

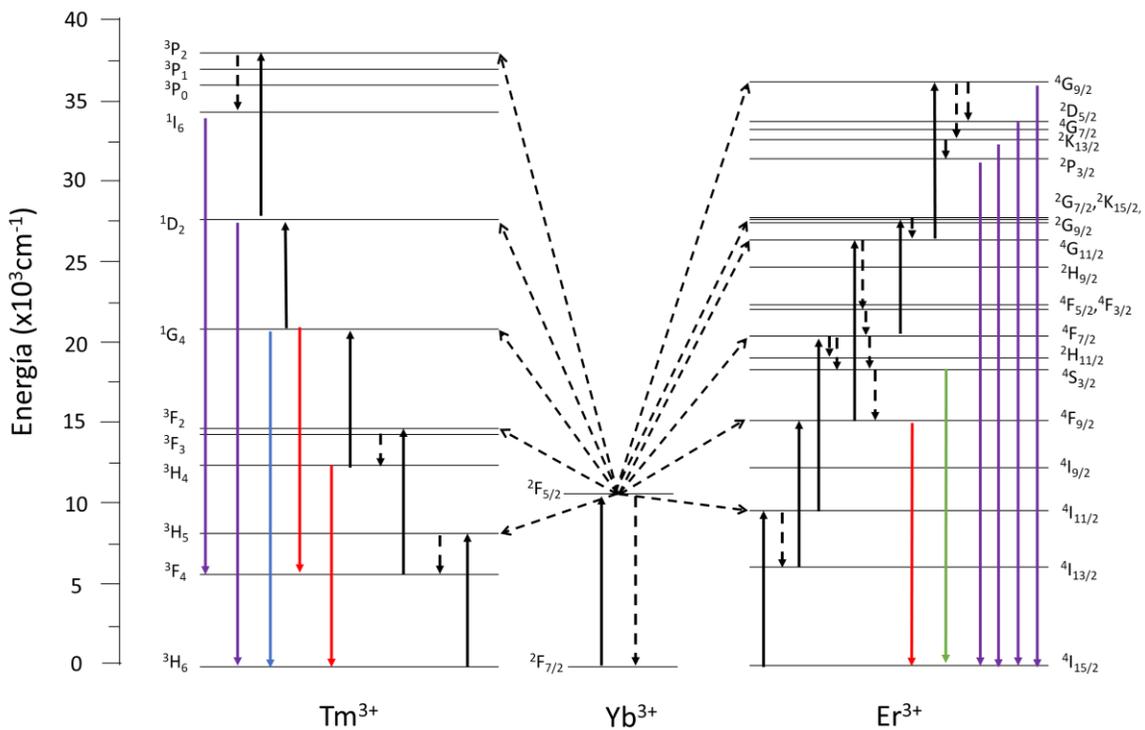


Figura IV—D Diagrama de niveles de energía de los iones Yb^{3+} , Er^{3+} y Tm^{3+} , así como las transiciones involucradas en los mecanismos de conversión ascendente en las matrices de $NaYF_4:Yb^{3+}$, Er^{3+} y $NaYF_4:Yb^{3+}$, Tm^{3+} .

Con los compuestos sintetizados en este trabajo es entonces posible obtener emisiones intensas en prácticamente todo el espectro electromagnético desde la región del UV y hasta el NIR. La capacidad de modular las emisiones de dichos materiales es una gran ventaja para el desarrollo de sus aplicaciones.

B. Temperatura de reacción

En la Figura IV—E se muestran los patrones de difracción de rayos-X de los materiales obtenidos como resultado de cinco diferentes temperaturas de síntesis: 25, 120, 160, 200 y 240 °C. La composición y condiciones de síntesis fueron mantenidas como se describió en la sección anterior, solamente variando la temperatura de reacción. Debido a que la reacción solvotermal se lleva a cabo dentro de reactores de teflón, no es recomendable elevar más la temperatura. Como se observa, todas las temperaturas analizadas permitieron la obtención de la fase cristalina β -NaYF₄, perteneciente a la estructura hexagonal. Al analizar los planos principales (110), (101) y (100) se observa que, en el caso de los materiales dopados con iterbio y erbio, al aumentar la temperatura se consolida la fase hexagonal. Los picos de los planos (110) y (101) se mantienen en proporción constante, mientras que el plano (100) aumenta conforme aumenta la temperatura, lo que indica un crecimiento preferencial en esta dirección. Esto ha sido verificado mediante las imágenes STEM de los materiales tratados a 200 °C mostradas en la Figura IV—A. Los materiales dopados con iterbio y tulio presentan características cristalinas muy similares.

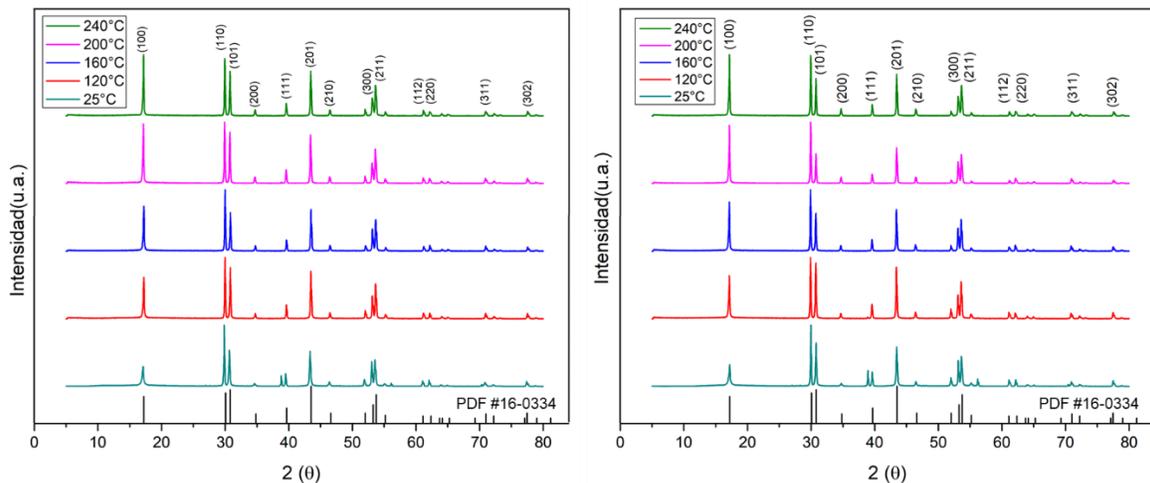


Figura IV—E Patrones de difracción de NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ (izquierda) y NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ (derecha) obtenidos a diferentes temperaturas.

La Tabla IV—B presenta el tamaño de cristalito de los fluoruros dopados con Yb, Er e Yb, Tm. El tamaño de cristalito aumenta aparentemente con el incremento de temperatura, lo que puede inferirse al apreciar la forma pronunciada y estrecha de los picos. De manera particular, a 25°C se muestra un pico en 38°, que no coincide con el PDF de la fase, y en la fase cúbica tampoco, cuya existencia se puede atribuir a trazas de los reactivos de la síntesis. Como dato particular del fluoruro dopado con tulio, el tamaño del cristalito no aumenta de 160°C a 200°C, y el plano (101) en general mantiene su proporción, excepto cuando se llevó a cabo el tratamiento 120°C, ya que su altura es muy parecida a la del plano (110).

A pesar de dichas variaciones, es notable que la fase beta es predominante en todas las reacciones llevadas a cabo con diferentes temperaturas. Esto es importante pues la fase beta ha demostrado mayor rendimiento de la luminiscencia respecto a su análogo con fase cúbica (α)⁶⁹. Este resultado es además importante porque no todos los métodos de síntesis permiten obtener la fase hexagonal, y mucho menos a temperatura ambiente, como en este trabajo. De manera particular, los métodos que permiten la obtención de la fase hexagonal requieren de tratamientos sintéticos y post-sintéticos a temperaturas mayores a 280 °C, lo que representa desventajas como el aumento en el tiempo de síntesis, mayor requerimiento energético, así como la posibilidad crear coalescencia entre las partículas.

Tabla IV—B Tamaño de cristalito de NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ y NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ obtenidos tras variaciones de temperatura. Los valores son expresados en nm.

Tamaño de cristalito		
Temperatura	Er	Tm
25	46.33±6.59	47.56±6.25
120	51.53±3.20	51.39±3.03
160	51.44±3.07	52.66±3.18
200	52.10 ±2.99	52.63±3.00
240	53.05±3.17	53.36±2.93

En la Figura IV—F se presentan los efectos de la temperatura de reacción en las propiedades fotoluminiscentes de NaYF₄:Yb, Er y NaYF₄:Yb, Tm. Las pruebas correspondientes a los materiales dopados con Er se muestran en la columna A), donde se detecta que conforme aumenta la temperatura, aumenta consigo la intensidad de emisión. Se distinguen las tres bandas de emisión principales descritas anteriormente ($\lambda=528, 542$ y 657 nm). Lo anterior se aprecia de manera más clara al comparar la intensidad máxima de cada una de las muestras en la Figura IV—F:A-ii. En el diagrama de coordenadas de color se observa claramente cómo la temperatura afecta el color e intensidad de las emisiones. A partir de los 160°C se consolida una fuerte coloración verde.

En la Figura IV—F:B se muestra el estudio análogo de NaYF₄:Yb, Tm. De manera similar, la intensidad de emisión aumenta con la temperatura. Sin embargo, existe una ligera caída en el comportamiento de la banda centrada en 452 nm al realizar un tratamiento a 240 °C. Lo anterior puede deberse a la dificultad que representa la adecuada incorporación del Tm al sistema, considerando que su concentración molar es apenas del 0.2 %. Aunque a temperaturas inferiores a 120 °C también se determinó la formación de la fase cristalina hexagonal, las intensidades de emisión son menores respecto a las observadas con

materiales tratados a temperaturas mayores. En este caso, se observan también en todas las muestras las seis bandas de emisión principales que abarcan desde la región ultravioleta hasta el cercano infrarrojo ($\lambda=346, 360, 452, 476, 646$ y 802 nm). En la Figura IV—F:B-iii también se muestra cómo la temperatura afecta el color e intensidad de las emisiones, primordialmente en el rango azul.

De manera particular, las temperaturas de reacción adecuadas son aquellas entre 200 y 240 °C, las cuales son menores a las utilizadas por otros métodos como descomposición térmica (> 280 °C) o coprecipitación/sinterización (> 400 °C) para obtener la fase cristalina hexagonal.

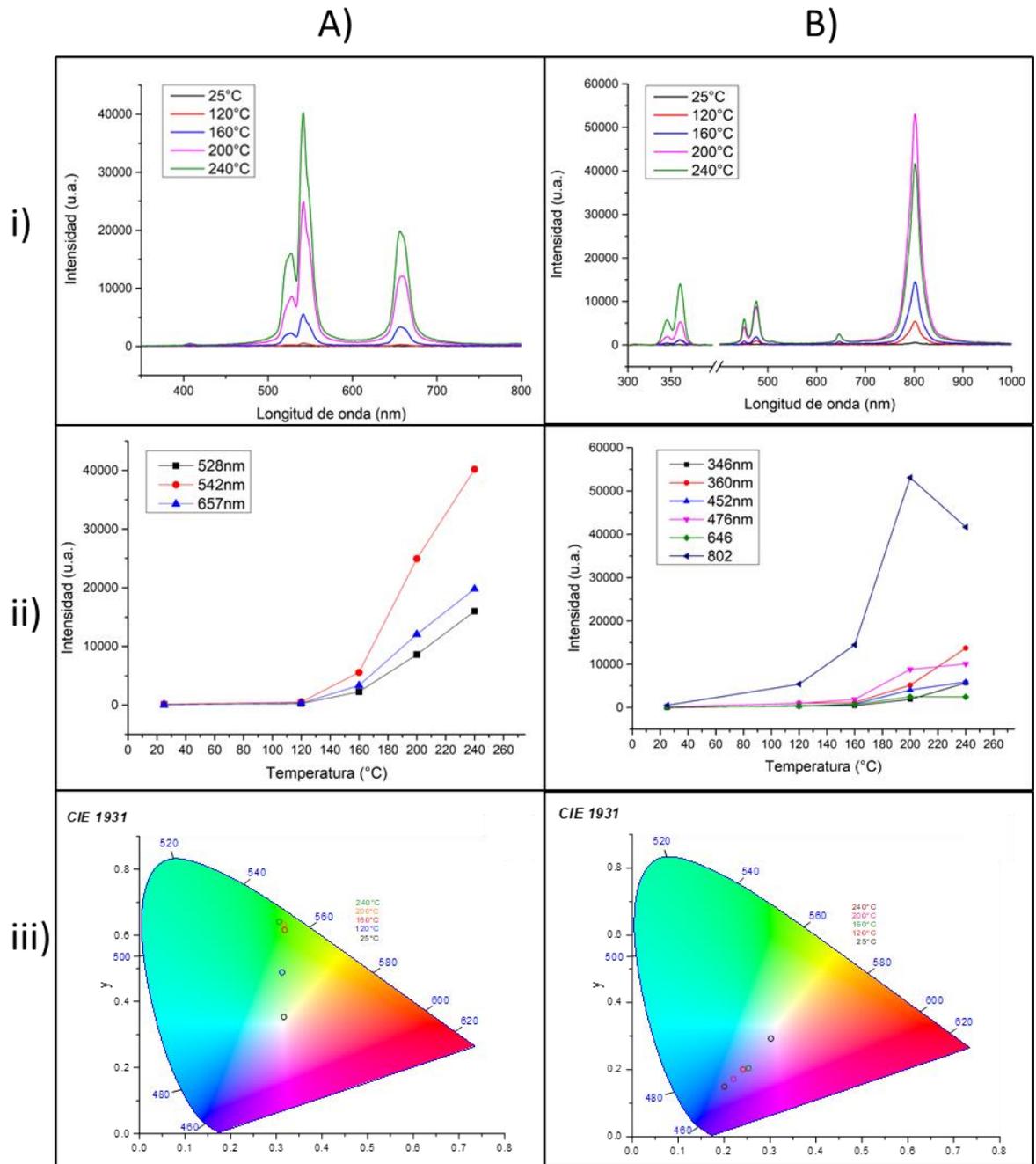


Figura IV—F Efecto de la temperatura en la respuesta fotoluminiscente de A) NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ y B) NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺. Se muestran i) los espectros de emisión, ii) las intensidades máximas de las bandas principales, y iii) los diagramas de coordenadas de color.

C. Incorporación de SiO₂

Existen diferentes maneras de intensificar las señales luminiscentes de los materiales con emisiones por conversión ascendente, y entre las más utilizadas se encuentran la modificación de su superficie con antenas espectroscópicas como colorantes orgánicos o materiales plasmónicos, o la incorporación de corazas inertes con materiales como NaYF₄ sin dopantes, o SiO₂. La intención de estas corazas es disminuir la presencia de defectos superficiales en la matriz del agente luminiscente, o evitar su contacto directo con grupos funcionales capaces de desactivar los procesos de decaimiento radiativos.

En la Figura IV—G se muestran las estructuras de NaYF₄:Yb, Er y NaYF₄:Yb, Tm sintetizadas a 200 °C y modificadas con SiO₂, donde se aprecian las estructuras tipo rodillo de los materiales luminiscentes. Estas micrografías muestran la deposición del SiO₂ alrededor de los rodillos. Sin embargo, el tamaño de los cristales fotoluminiscentes dificultó la encapsulación continua de dichos materiales. Además, el método de Stöber implementado para la síntesis de SiO₂ alrededor de los cristales propició la formación de pequeñas esferas de SiO₂ con morfología y tamaño uniformes, las cuales se sitúan de manera aleatoria alrededor de las estructuras principales. Los tamaños de estas partículas oscilan entre los 100 nm y 200 nm. La formación de estas esferas de SiO₂ resultó indeseable para los fines del presente trabajo. Sin embargo, podrían plantearse algunas variaciones en la estrategia de síntesis que podrían permitir la incorporación de la coraza de manera continua, tales como la disminución del volumen de precursor de SiO₂ (TEOS), el aumento de la velocidad de agitación, así como la disminución de la concentración del agente basificante (NH₄OH).

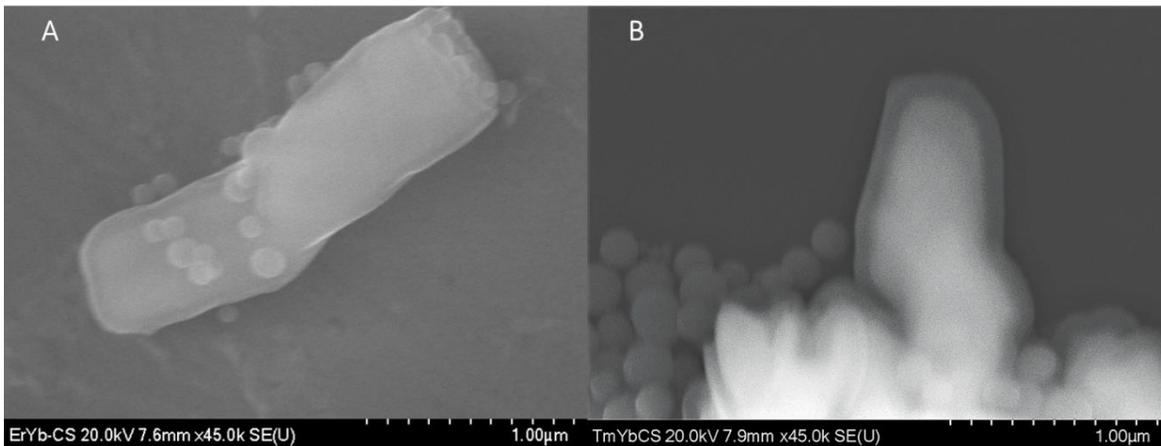


Figura IV—G Micrografías de A) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ y B) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ modificadas con SiO_2 , obtenidas mediante microscopia STEM.

En la Figura IV—H se comparan los patrones XRD de los materiales con y sin SiO_2 . Ambas muestras poseen la misma estructura cristalina, excepto por el plano (100), donde se muestra una pequeña perturbación derivada de la presencia del SiO_2 . En la muestra dopada con Yb y Tm hay una perturbación desde el inicio del plano (100) hasta el plano (110), que hace más evidente la presencia del SiO_2 , una señal característica derivada de su naturaleza amorfa. La disminución en la intensidad de los picos es probablemente porque se disturba el orden de periodicidad del $\text{NaYF}_4:\text{RE}$ en la medición, sumado a que la cantidad de átomos del cristal de NaYF_4 medidos es menor debido a la presencia de cierta cantidad de SiO_2 por unidad de masa.

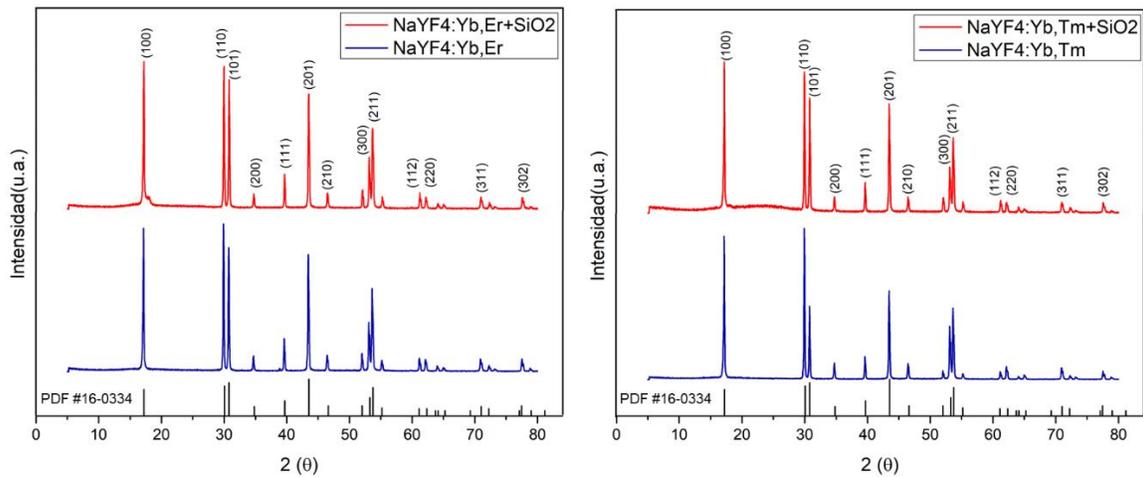


Figura IV—H Patrones de difracción de rayos X de los materiales con emisiones por conversión ascendente en presencia de SiO₂.

También se estudiaron los efectos del SiO₂ en la respuesta fotoluminiscente de los materiales después de excitarlos con láser de 975 nm, y los resultados se muestran en la Figura IV—I. En ambos casos, las intensidades de emisión de los materiales son mayores que aquellas medidas para los mismos materiales modificados con SiO₂. Aunque la presencia del SiO₂ no afecta la relación de intensidad entre las bandas de emisión, la intensidad relativa global si es disminuida apreciablemente. Para el caso de las muestras con tulio (Figura IV—I-B), las estructuras con SiO₂ muestran una intensidad por debajo de la mitad de la intensidad de la muestra inicial. Al considerar el diagrama de coordenadas, las emisiones más representativas fueron en la región azul, donde se observaron pequeñas variaciones en el color de las emisiones. Lo anterior puede ser debido a que la cantidad de material fotoluminiscente irradiado por la fuente de excitación durante las mediciones es menor en el caso de aquellas muestras que contenían SiO₂. El efecto de intensificación de la luminiscencia deseado podría lograrse mediante la incorporación adecuada de corazas individuales de SiO₂ alrededor de las estructuras fotoluminiscentes, pero sin exceder la cantidad de precursores.

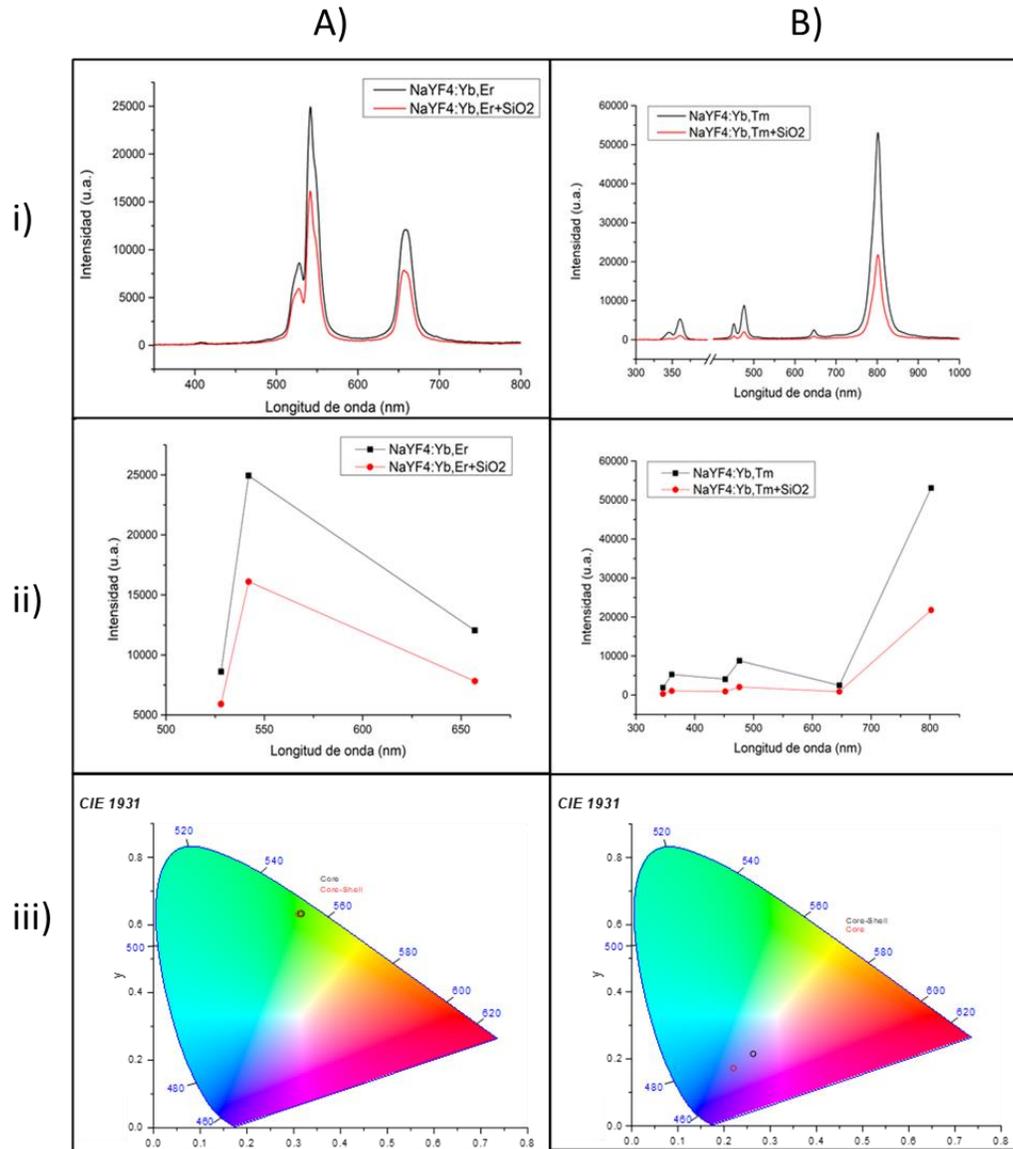


Figura IV—Efecto de la presencia de SiO₂ en la respuesta fotoluminiscente de A) NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ y B) NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺. Se muestran i) los espectros de emisión, ii) las intensidades máximas de las bandas principales, y iii) los diagramas de coordenadas de color.

D. Proporción molar de los precursores de Na y F

Aunque la estequiometría de la fórmula NaYF₄ indica que los precursores de sodio y flúor deberían añadirse en proporción de 1:4, la aparición de picos no identificados en algunos patrones de rayos X indica que existe una fracción de los precursores que no se ha incorporado de manera adecuada en la estructura deseada. Lo anterior podría tener

como consecuencia la disminución del rendimiento de la reacción, al no contar con la cantidad de precursores adecuada, y la disminución del rendimiento de la luminiscencia, al tener estructuras cristalinas deficientes en alguno de los precursores. Por ello, en este trabajo se varió la proporción de los precursores de Na y F con la intención de optimizar la reacción, y con ello la calidad de sus productos. Se consideraron los materiales sintetizados a 200 °C sin la presencia de SiO₂.

Los patrones XRD de las muestras con diferente proporción molar de Na:F se exhiben en la Figura IV—J, incluyendo 1:4, 1.5:4 y 1:8. En el caso de los materiales dopados con Yb, Er hay un ligero incremento de la intensidad del plano (100). El plano (110) se mantiene constante, pero la intensidad del plano (101) aumentó en función de la relación Na:F. En el caso de la muestra dopada con Yb, Tm, el pico principal (110) se mantiene con mayor intensidad con las tres relaciones de precursores, mientras que los planos (100) y (101) disminuyen al aumentar la concentración de sodio. En la muestra de NaYF₄:Yb, Tm, la relación 1.5:4 de Na:F indujo la aparición de un pico que no corresponde a la estructura hexagonal ni cúbica a 39° (Figura IV—J). Conforme a la Tabla IV—C, existe un incremento en el tamaño del cristalito conforme aumenta la proporción molar de sodio. Aunque el aumento de tamaño no es estadísticamente significativo conforme a la prueba ANOVA, la tendencia del aumento es clara.

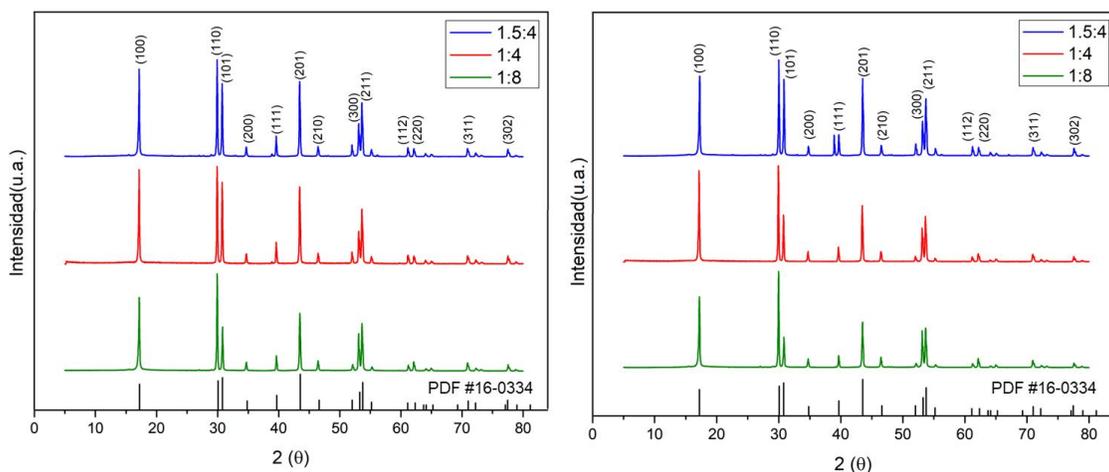


Figura IV—J Patrones de difracción de rayos X de NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ (izquierda) y NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ (derecha) con proporciones molares variables de Na:F.

Comparando el aumento de la intensidad de los picos y el tamaño de cristalito en otros estudios ^{35,70}, se considera que al aumentar la cantidad de sodio se favorece una mayor cristalización en las muestras, aunque en algunos casos también se sugiere un cambio en la morfología, el cual no se presentó mediante el método de síntesis utilizado en el presente estudio. Además de mejorar el grado de cristalinidad, se estima un tamaño de partícula mayor dado el aumento de tamaño de cristalito. Con estos resultados se demostró que el sodio se encuentra disponible en menor proporción respecto a los demás precursores de los materiales fotoluminiscentes sintetizados. Lo anterior implica que este elemento debe añadirse en exceso para garantizar la síntesis con rendimientos adecuados. Ciertamente, los cationes de sodio son esenciales en la conformación de una estructura hexagonal del NaYF₄, y el aumento en su proporción contribuye fuertemente en el orden de los átomos, lo que podría influir en la intensidad de las emisiones.

Tabla IV—C Tamaño de cristalito de NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ y NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ obtenidos al variar la proporción molar de Na y F. Los valores son expresados en nm.

Tamaño de cristalito		
Relación Na:F	Er	Tm
1:8	50.50±3.03	50.69±3.25
1:4	52.10 ±2.99	52.63±3.00
1.5:4	54.73±3.10	52.69±2.81

Finalmente, en la Figura IV—K se muestra que la intensidad de las muestras dopadas con Yb, Er obtenidas con relaciones molares de Na:F 1:4 y 1:8 son similares entre sí. Sin embargo, la proporción molar que muestra mayor intensidad de emisión es 1.5:4. Lo anterior señala que el exceso de flúor (muestra 1:8) no afecta la intensidad de las bandas de emisión, mientras que un ligero exceso de sodio (muestras 1.5:4) permite intensificar todas las emisiones, obteniendo en todos los casos una banda más intensa en 542 nm. Para el caso de los materiales dopados con Yb, Tm, las intensidades de emisión no fueron

afectadas por el exceso de los precursores de flúor o sodio en las condiciones analizadas en este trabajo. De acuerdo con estos resultados se reafirma la capacidad del catión de Na^+ para crear estructuras con emisiones más intensas mediante el fenómeno de conversión ascendente en el caso del material que contiene Er. Lo anterior podría ser debido a un déficit de este elemento durante la etapa de reacción. Es decir, los experimentos aquí presentados han demostrado la necesidad de incorporar dicho elemento en exceso molar. Lo anterior podría tener implicaciones incluso para otros métodos de síntesis diferentes al utilizado en este trabajo.

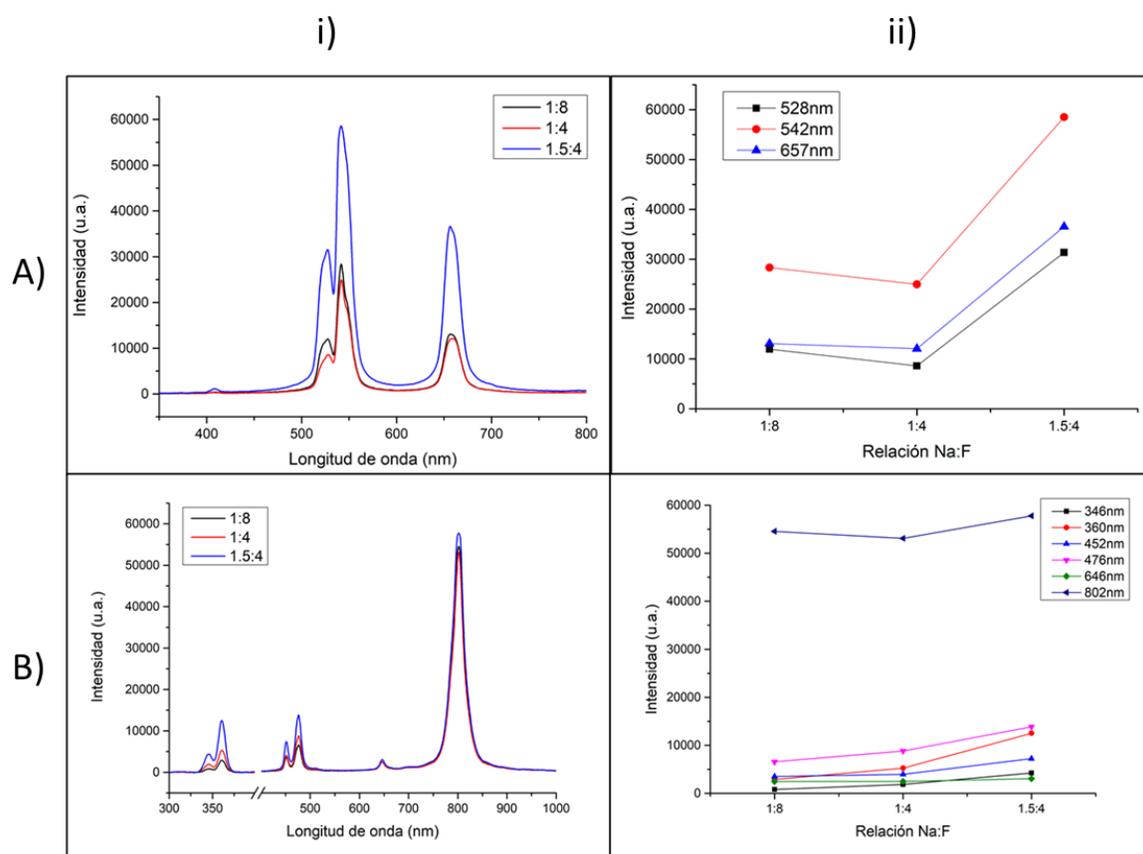


Figura IV—K Efecto de la proporción molar de sodio y flúor en la respuesta fotoluminiscente de A) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ y B) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$. Se muestran i) los espectros de emisión, y ii) las intensidades máximas de las bandas principales.

V. Conclusiones

En este trabajo se desarrolló un método de síntesis de materiales fotoluminiscentes con emisiones por conversión ascendente basado en una estrategia solvotermal. Se usó la matriz de NaYF_4 dopada con lantánidos trivalentes (Yb, Er o Yb, Tm) por ser la más eficiente entre los materiales que producen este fenómeno.

Mediante microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía de emisión (ES) se evaluaron los efectos de la naturaleza química de los lantánidos (erbio y tulio), la temperatura de reacción (25, 120, 160, 200 y 240 °C), la presencia de una coraza de SiO_2 , así como la cantidad de los precursores de sodio y flúor (Na:F = 1:4, 1.5:4 y 1:8).

Al elegir entre erbio o tulio como dopantes, se obtuvieron compuestos con emisiones por conversión ascendente intensas en prácticamente todo el espectro electromagnético, desde la región del UV y hasta el cercano infrarrojo. La capacidad de modular las emisiones de dichos materiales es una gran ventaja para el desarrollo de sus aplicaciones.

La fase cristalina hexagonal (β) es predominante en todas las reacciones llevadas a cabo con diferentes temperaturas desde 25 hasta 240 °C. Esto es importante pues la fase β ha demostrado mayor rendimiento de la luminiscencia respecto a su análogo con fase cúbica (α). Las reacciones llevadas a cabo a 200 y 240 °C presentaron las intensidades de emisión más eficientes.

La incorporación de SiO_2 no presentó efectos favorables en la intensidad de emisión de los rodillos fotoluminiscentes desarrollados debido a la formación de estructuras esféricas secundarias. Dicho parámetro podría ser mejorado al disminuir la concentración de precursores de SiO_2 añadidos.

Finalmente, la proporción molar de sodio y flúor resultó determinante para las propiedades fotoluminiscentes del $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, RE. Es necesario agregar un pequeño exceso de sodio para garantizar la adecuada conformación del material y emisiones más

intensas. Lo anterior podría tener implicaciones importantes en el desarrollo de materiales iguales o similares mediante otros métodos de síntesis.

VI. Perspectivas

Los resultados de este trabajo han permitido plantear las siguientes perspectivas de investigación:

1. Evaluar el efecto de la temperatura de calcinación. Por ejemplo, entre 400 y 600 °C.
2. Evaluar el efecto de la integración de otros cationes de metales alcalinos, como el Li⁺.
3. Optimizar las condiciones experimentales para obtener materiales con estructura núcleo-coraza, con corazas de SiO₂.
4. Evaluar la estabilidad coloidal de los materiales sintetizados en medios acuosos.
5. Evaluar la aplicación de los materiales desarrollados como soporte de sensores fotoluminiscentes de especies de interés biomédico o ambiental.

VII. Referencias

1. Bouzigues, C., Gacoin, T. & Alexandrou, A. Biological Applications of Rare-Earth Based Nanoparticles. *ACS Nano* **5**, 8488–8505 (2011).
2. Chen, K.-J. *et al.* White light emitting diodes with enhanced CCT uniformity and luminous flux using ZrO₂ nanoparticles. *Nanoscale* **6**, 5378–5383 (2014).
3. Li, C. & Lin, J. Rare earth fluoride nano-/microcrystals: synthesis, surface modification and application. *J. Mater. Chem.* **20**, 6831–6847 (2010).
4. Mukherjee, S., Dutta, D. P., Manoj, N. & Tyagi, A. K. Sonochemically synthesized rare earth double-doped zirconia nanoparticles: Probable candidate for white light emission. *J. Nanoparticle Res.* **14**, (2012).
5. Chen, G. *et al.* Upconversion mechanism for two-color emission in rare-earth-ion-doped ZrO₂ nanocrystals. *Phys. Rev. B* **75**, 195204 (2007).
6. Zhang, F. General Introduction to Upconversion Luminescence Materials. 1–20 (2015) doi:10.1007/978-3-662-45597-5_1.
7. Dou, Q. Q., Guo, H. C. & Ye, E. Near-infrared upconversion nanoparticles for bio-applications. *Mater. Sci. Eng. C* **45**, 635–643 (2014).
8. Chen, Z., Fu, M., Zheng, B., Zhu, D. & Chen, Z. Can NaYF₄:Yb,Tm nanocrystals with multi-morphologies and various phases be synthesized by solvothermal process. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **32**, 6269–6282 (2021).
9. Ding, M. *et al.* Hexagonal NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nano/micro-structures: Controlled hydrothermal synthesis and morphology-dependent upconversion luminescence. *Appl. Surf. Sci.* **333**, 23–33 (2015).
10. Gunaseelan, M., Yamini, S., Kumar, G. A. & Senthilselvan, J. Highly efficient upconversion luminescence in hexagonal NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ nanocrystals synthesized by a novel reverse microemulsion method. *Opt. Mater. (Amst.)* **75**, 174–186 (2018).
11. Homann, C. *et al.* NaYF₄:Yb,Er/NaYF₄ Core/Shell Nanocrystals with High Upconversion Luminescence Quantum Yield. *Angew. Chemie Int. Ed.* **57**, 8765–8769 (2018).
12. Zhou, R., Ma, T., Qiu, B. & Li, X. Controlled synthesis of β-NaYF₄:Yb, Er microphosphors and upconversion luminescence property. *Mater. Chem. Phys.* **194**, 23–28 (2017).
13. de la Rosa, E. *et al.* Blue-green upconversion emission in ZrO₂:Yb³⁺ nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **104**, 103508 (2008).
14. Yu, Y., Qi, D. & Zhao, H. Enhanced green upconversion luminescence in Ho³⁺ and Yb³⁺ codoped Y₂O₃ ceramics with Gd³⁺ ions. *J. Lumin.* **143**, 388–392 (2013).
15. Diaz-Torres, L. A., Meza, O., Solis, D., Salas, P. & la Rosa, E. Visible upconversion emission and non-radiative direct Yb³⁺ to Er³⁺ energy transfer processes in nanocrystalline

ZrO₂:Yb³⁺,Er³⁺. *Opt. Lasers Eng.* **49**, 703–708 (2011).

16. Sharma, P. K., van Doorn, A. R. & Staring, A. G. J. Luminescence of Tm(III) ions in aqueous solution and organic matrices. *J. Lumin.* **62**, 219–225 (1994).
17. Yin, A., Zhang, Y., Sun, L. & Yan, C. Colloidal synthesis and blue based multicolor upconversion emissions of size and composition controlled monodisperse hexagonal NaYF₄:Yb,Tm nanocrystals. *Nanoscale* **2**, 953–959 (2010).
18. Bloembergen, N. Solid State Infrared Quantum Counters. *Phys. Rev. Lett.* **2**, 84–85 (1959).
19. Porter, J. F. Fluorescence Excitation by the Absorption of Two Consecutive Photons. *Phys. Rev. Lett.* **7**, 414–415 (1961).
20. Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.* **104**, 139–174 (2004).
21. Gunaseelan, M., Yamini, S., Kumar, G. A. & Senthilselvan, J. Highly efficient upconversion luminescence in hexagonal NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ nanocrystals synthesized by a novel reverse microemulsion method. *Opt. Mater. (Amst)*. **75**, 174–186 (2018).
22. Dawson, P. & Romanowski, M. Excitation Modulation of Upconversion Nanoparticles for Switch-like Control of Ultraviolet Luminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 5714–5718 (2018).
23. Tessitore, G., Mandl, G. A., Brik, M. G., Park, W. & Capobianco, J. A. Recent insights into upconverting nanoparticles: spectroscopy, modeling, and routes to improved luminescence. *Nanoscale* **11**, 12015–12029 (2019).
24. Ye, S., Chen, G., Shao, W., Qu, J. & Prasad, P. N. Tuning upconversion through a sensitizer/activator-isolated NaYF₄ core/shell structure. *Nanoscale* **7**, 3976–3984 (2015).
25. Nadort, A., Zhao, J. & Goldys, E. M. Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: Fundamentals and optical properties. *Nanoscale* **8**, 13099–13130 (2016).
26. Zhang, Y. Y. *et al.* Rare earth doped NaYF₄ nanorods: Synthesis and up-conversion luminescence spanning deep-ultraviolet to near-infrared regions. *Opt. Mater. (Amst)*. **40**, 107–111 (2015).
27. Xu, X. *et al.* Depth-profiling of Yb³⁺ sensitizer ions in NaYF₄ upconversion nanoparticles. *Nanoscale* **9**, 7719–7726 (2017).
28. Wang, L. *et al.* A New Cubic Phase for a NaYF₄ Host Matrix Offering High Upconversion Luminescence Efficiency. *Adv. Mater.* **27**, 5528–5533 (2015).
29. Wang, M., Zhu, Y. & Mao, C. Synthesis of NIR-Responsive NaYF₄:Yb,Er Upconversion Fluorescent Nanoparticles Using an Optimized Solvothermal Method and Their Applications in Enhanced Development of Latent Fingerprints on Various Smooth Substrat. *Langmuir* **31**, 7084–7090 (2015).
30. Upconverting Nanoparticles | Nanochemazone Upconverting Quantum dot. <https://www.nanochemazone.com/product-category/upconverting-nanoparticles/>.

31. Wen, S. *et al.* Advances in highly doped upconversion nanoparticles. *Nat. Commun.* 2018 **9**, 1–12 (2018).
32. Patel, D. N. *et al.* Optical properties and size distribution of the nanocolloids made of rare-earth ion-doped NaYF₄. in *Optical Components and Materials XII* vol. 9359 240–248 (SPIE, 2015).
33. Du, P., Deng, A. M., Luo, L. & Yu, J. S. Simultaneous phase and size manipulation in NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ upconverting nanoparticles for a non-invasion optical thermometer. *New J. Chem.* **41**, 13855–13861 (2017).
34. Wang, C. *et al.* Infrared spectral properties for α-NaYF₄ single crystal of various Er³⁺ doping concentrations. *Opt. & Laser Technol.* **82**, 157–162 (2016).
35. Shan, W., Li, R., Feng, J., Chen, Y. & Guo, D. Hydrothermal synthesis and up-conversion luminescence properties of NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ phosphors. *Mater. Chem. Phys.* **162**, 617–627 (2015).
36. Sun, L. *et al.* Concentration-regulated photon upconversion and quenching in NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ nanocrystals: nonexponentiality revisited. *Nanoscale* **11**, 18150–18158 (2019).
37. Li, M. *et al.* β-NaYF₄:Yb,Tm: upconversion properties by controlling the transition probabilities at the same energy level. *Inorg. Chem. Front.* **3**, 1082–1090 (2016).
38. Nadort, A., Zhao, J. & Goldys, E. M. Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: fundamentals and optical properties. *Nanoscale* **8**, 13099–13130 (2016).
39. Wang, M., Abbineni, G., Clevenger, A., Mao, C. & Xu, S. Upconversion nanoparticles: synthesis, surface modification and biological applications. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **7**, 710–729 (2011).
40. Zhu, X., Zhang, J., Liu, J. & Zhang, Y. Recent Progress of Rare-Earth Doped Upconversion Nanoparticles: Synthesis, Optimization, and Applications. *Adv. Sci.* **6**, (2019).
41. Moyano Rodríguez, E. *et al.* Controlled Synthesis of Up-Conversion NaYF₄:Yb,Tm Nanoparticles for Drug Release under Near IR-Light Therapy. *Biomedicines* **9**, 1–13 (2021).
42. Kumar, D. *et al.* Recent advances in enhanced luminescence upconversion of lanthanide-doped NaYF₄ phosphors. *Phys. B Condens. Matter* **535**, 278–286 (2018).
43. Martin, N., Boutinaud, P., Mahiou, R., Cousseins, J. C. & Bouderbala, M. Preparation of fluorides at 80 °C in the NaF-(Y, Yb, Pr)F₃ system. *J. Mater. Chem.* **9**, 125–128 (1999).
44. Yi, G. *et al.* Synthesis, characterization, and biological application of size-controlled nanocrystalline NaYF₄:Yb,Er infrared-to-visible up-conversion phosphors. *Nano Lett.* **4**, 2191–2196 (2004).
45. Hirani, A. & Pathak, Y. Introduction to Nanotechnology with Special Reference to Ophthalmic Delivery. in *Nano-Biomaterials For Ophthalmic Drug Delivery* 1–8 (Springer International Publishing, 2016). doi:10.1007/978-3-319-29346-2_1.

46. Bartha, C., Secu, C. E., Matei, E. & Secu, M. Crystallization kinetics mechanism investigation of sol-gel-derived NaYF₄:(Yb,Er) up-converting phosphors. *CrystEngComm* **19**, 4992–5000 (2017).
47. Du, Y. P. et al. Single-Crystalline and Near-Monodispersed NaMF₃ (M=Mn, Co, Ni, Mg) and LiMAIF₆ (M=Ca, Sr) Nanocrystals from Cothermolysis of Multiple Trifluoroacetates in Solution. *Chem. – An Asian J.* **2**, 965–974 (2007).
48. Mai, H. X. et al. High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: Controlled synthesis and optical properties. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6426–6436 (2006).
49. Li, W. & Zhao, D. Extension of the Stöber Method to Construct Mesoporous SiO₂ and TiO₂ Shells for Uniform Multifunctional Core-Shell Structures. *Adv. Mater.* **25**, 142–149 (2013).
50. Wang, X.-D. et al. Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate. *J. Colloid Interface Sci.* **341**, 23–29 (2010).
51. Janjua, R. A. et al. Homo-hetero/core-shell structure design strategy of NaYF₄ nanocrystals for superior upconversion luminescence. *RSC Adv.* **11**, 20746–20751 (2021).
52. Chen, G., Ågren, H., Ohulchanskyy, T. Y. & Prasad, P. N. Light upconverting core-shell nanostructures: nanophotonic control for emerging applications. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 1680–1713 (2015).
53. Zhang, F. General Introduction to Upconversion Luminescence Materials. 1–20 (2015) doi:10.1007/978-3-662-45597-5_1.
54. Liu, X. et al. Breakthrough in concentration quenching threshold of upconversion luminescence via spatial separation of the emitter doping area for bio-applications. *Chem. Commun.* **47**, 11957–11959 (2011).
55. Chen, B. & Wang, F. Emerging Frontiers of Upconversion Nanoparticles. *Trends Chem.* **2**, 427–439 (2020).
56. Zhan, Q., Zhang, X., Zhao, Y., Liu, J. & He, S. Tens of thousands-fold upconversion luminescence enhancement induced by a single gold nanorod. *Laser Photon. Rev.* **9**, 479–487 (2015).
57. Ramírez-García, G., Rosa, E. D. la, López-Luke, T., Panikar, S. S. & Salas, P. Controlling trapping states on selective theranostic core@shell (NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂-ZrO₂) nanocomplexes for enhanced NIR-activated photodynamic therapy against breast cancer cells. *Dalt. Trans.* **48**, 9962–9973 (2019).
58. Liang, L. et al. Upconversion amplification through dielectric superlensing modulation. *Nat. Commun.* **10**, (2019).
59. Xin, N. et al. Upconversion nanomaterials: a platform for biosensing, theranostic and photoregulation. *Mater. Today Chem.* **17**, 100329 (2020).
60. Gu, B. & Zhang, Q. Recent Advances on Functionalized Upconversion Nanoparticles for Detection of Small Molecules and Ions in Biosystems. *Adv. Sci.* **5**, 1700609 (2018).

61. Wang, K. *et al.* Upconversion luminescence–infrared absorption nanoprobes for the detection of prostate-specific antigen. *Microchim. Acta* **187**, (2020).
62. Zeng, J.-H., Su, J., Li, Z.-H., Yan, R.-X. & Li, Y.-D. Synthesis and Upconversion Luminescence of Hexagonal-Phase NaYF₄:Yb, Er³⁺ Phosphors of Controlled Size and Morphology. *Adv. Mater.* **17**, 2119–2123 (2005).
63. Fang, W. & Wei, Y. Upconversion nanoparticle as a theranostic agent for tumor imaging and therapy. <http://dx.doi.org/10.1142/S1793545816300068> **9**, (2016).
64. Panikar, S. S. *et al.* Novel anti-HER2 peptide-conjugated theranostic nanoliposomes combining NaYF₄:Yb,Er nanoparticles for NIR-activated bioimaging and chemophotodynamic therapy against breast cancer. *Nanoscale* **11**, 20598–20613 (2019).
65. Meng, Z., Zhang, S. & Wu, S. Power density dependent upconversion properties of NaYbF₄: Er³⁺@NaYbF₄: Tm³⁺@NaYF₄ nanoparticles and their application in white-light emission LED. *J. Lumin.* **227**, 117566 (2020).
66. Kumar, D., Sharma, S. K., Verma, S., Sharma, V. & Kumar, V. A Short Review on Rare Earth Doped NaYF₄ Upconverted Nanomaterials for Solar Cell Applications. *Mater. Today Proc.* **21**, 1868–1874 (2020).
67. Ramasamy, P., Manivasakan, P. & Kim, J. Upconversion nanophosphors for solar cell applications. *RSC Adv.* **4**, 34873–34895 (2014).
68. Liang, T. *et al.* Application of upconversion photoluminescent materials in perovskite solar cells: opportunities and challenges. *Mater. Today Energy* **21**, 100740 (2021).
69. Ramírez-García, G. *et al.* An immunoconjugated up-conversion nanocomplex for selective imaging and photodynamic therapy against HER2-positive breast cancer. *Nanoscale* **10**, 10154–10165 (2018).
70. Jiao, Y. *et al.* Hydrothermal synthesis of the intense green photoluminescence of hexagonal phase NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ microcrystals. *J. Alloys Compd.* **549**, 245–253 (2013).

VIII. Apéndices

A. Lista de abreviaturas/siglas

UV	Ultravioleta	LSPR	Resonancia
Vis	Visible		plasmónica en
NIR	Cercano infrarrojo		superficie
RE	Tm ³⁺ , Er ³⁺		localizada
ESA	Absorción de estado excitado	DA	Diacrilato
ETU	Transferencia de energía	PSA	Antígeno prostático
PA	Avalancha de fotones conversión ascendente de		específico
CET	Transferencia de energía cooperativa	ELISA	Ensayo inmunoabsorbente ligado a enzimas
EMU	Conversión ascendente mediada por migración de energía	ROS	Especies reactivas de oxígeno
Ln	Lantánidos	EtOH	Etanol
EDTA	Ácido etilenodiaminatetraacético.	TEOS	Tetraetilo ortosilicato
UCNPs	Nanopartículas de conversión ascendente	XRD	Difracción de rayos X
OA	Ácido oleico	STEM	Microscopía electrónica de
OM	Oleilamina		barrido de
ODE	1-Octadeceno		transmisión
PEG	Polietilenglicol	ES	Espectroscopía de
DTTA	Ácido dietilentriamino- tetraacético		emisión