

Síntesis y caracterización de nanopartículas de $LaF_3 : Nd^{3+}$ emisoras de SWIR

Elius Palacios^{1 †}, Rubén Puga¹, Carmen Eyzaguirre¹, Jose Manuel Hernández², Héctor Loro¹

¹Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú

²Instituto de Física, UNAM, México

[†]epalaciosq@uni.pe, [‡]hloro@uni.edu.pe

Recibido el 23 de Octubre del 2015; aceptado el 9 de Noviembre del 2015

Usando el método *wet chemistry* se han sintetizado nanopartículas de $LaF_3 : Nd^{3+}$. Los espectros de rayos X de estas nanopartículas muestran una excelente correspondencia con la estructura hexagonal del LaF_3 reportado en la literatura. Usando la fórmula de Scherrer se ha estimado el tamaño de estas nanopartículas en $20nm$. Los espectros de absorción óptica comprueban la presencia de Nd en estas nanopartículas observándose que la banda más intensa corresponde a la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}$. Al disolver estas nanopartículas en agua e irradiarlas con un láser de $808nm$ y $1,7W$ de potencia se observó un calentamiento del líquido alcanzando una temperatura de $45.2^\circ C$ lo cual no es observado al irradiar agua sin nanopartículas con este láser. Este fenómeno se explica por las transiciones no radiativas desde el nivel ${}^4F_{3/2}$ a estados de menor energía en el Nd^{3+} .

Palabras Claves: Nanopartículas, wet chemistry, transiciones no radiativas.

Using the wet chemistry method $LaF_3 : Nd^{3+}$ nanoparticles were synthesized. X ray spectra of these nanoparticles show an excellent correspondance with hexagonal structure of LaF_3 reported before in the literature. Nanoparticles size was estimated from Scherrer's formula and equaled about $20nm$. The absorption spectra evidences the presence of Nd in these nanoparticles and it was observed that the most intense band was that corresponding to the ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}$ transition. These nanoparticles dissolved in water were irradiated with $808nm$ laser and $1,7W$ of power observing a water heating up to a temperature of $45,2^\circ C$ which is not observed when water without nanoparticles was irradiated with this laser. This phenomenon is explained by the non-radiative transitions from ${}^4F_{3/2}$ level to states of lower energy in Nd^{3+} .

Keywords: Nanoparticles, wet chemistry, non radiative transitions.

1 Introducción

Las nanopartículas dopadas con Lantanidos (Ln) muestran propiedades fotoluminiscentes únicas tales como emisiones intensas con un bajo ancho a media altura (FWHM), emisiones multicolor entonables, fotoestabilidad y largos tiempos de vida media fotoluminiscentes [1] [2]. Debido a estas propiedades, estas nanopartículas encuentran un amplio rango de aplicaciones tales como sondas luminiscentes en imágenes biológicas, sensores, dispositivos para displays y convertidores espectrales para el incremento en la eficiencia de celdas solares. Asimismo, actualmente existe un gran interés en nanopartículas capaces emitir radiación en la segunda ventana transparente del tejido humano, denominada SWIR (Short Wavelength Infrared Light), es decir entre los 1000 y 2300 nm, usando como medio excitador radiación infrarroja cercana a los 800 nm. En esta ventana se tiene una menor absorción y una autofluorescencia del tejido cercana al infrarrojo pero con una mejora notable en las pérdidas por dispersión, dando lugar a mejoras sin precedentes en profundidades de detección y resolución. Dentro de los Lantanidos, el Nd^{3+} resulta útil por sus emisiones SWIR [3], de ahí el interés en sintetizar nanopartículas de $LaF_3 : Nd^{3+}$.

Existen varios métodos para sintetizar este material[3],

siendo uno de ellos, el método wet chemistry. Usando este método se ha logrado sintetizar materiales de una alta calidad.

El Nd^{3+} presenta un decaimiento no radiativo al pasar del estado ${}^4F_{3/2}$ a estados de menor energía [4] lo cual puede aprovecharse para producir hipertermia. La hipertermia consiste en elevar la temperatura por un determinado periodo de tiempo. Este proceso viene siendo aplicado ya sea solo o en combinación con otros procesos terapéuticos como un tratamiento alternativo para varias enfermedades, incluyendo el cáncer [5].

Asimismo, si la temperatura de las células se eleva hasta alcanzar los $45^\circ C$ se produce una degradación de las mismas dando lugar a un daño irreversible.

2 Detalles experimentales

El método seguido para la síntesis de partículas de $LaF_3 : Nd^{3+}$ fue el método wet chemistry [4]. Con el fin de obtener $LaF_3 : Nd^{3+}$ con un 25% de Nd en los lugares de La , inicialmente se disolvió $0,191g$ (0.75 mmoles) de $LaCl_3$ en 40 ml de agua destilada. En otro vaso de precipitado se disolvió $0,063$ g(0.25 mmoles) de $NdCl_3$ en 40 ml de agua destilada. Estas disoluciones se mezclaron en un matraz de fondo redondo con tres bocas como el

mostrado en la figura 1. La mezcla se mantuvo a $75^\circ C$ por 15 minutos mientras era agitada. Inmediatamente después se agregó una disolución de 0,120g (3mmoles) de NH_4F , disuelta en 20 ml de agua destilada, agregada gota a gota por tres horas agitando la mezcla a $75^\circ C$. Luego de la agitación continua se observó una suspensión de color blanco, como la mostrada en la figura 1. Con el fin de precipitar las nanopartículas resultantes la disolución fue centrifugada a 6000 RPM por 20 minutos. Al precipitado se le agregó agua destilada con el fin de lavar las nanopartículas resultantes. Este procedimiento se repitió por cuatro veces. Al final de este proceso se seco el producto a $70^\circ C$. El resultado fue un polvo blanco muy fino y se muestra también en la figura 1.

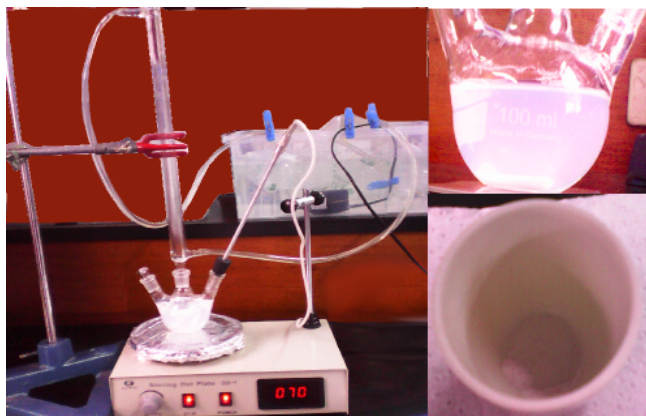


Figura 1: Disposición del equipo en la síntesis de nanopartículas de $LaF_3 : Nd^{3+}$ por el método wet chemistry. Se muestra también el producto obtenido luego de agitar la solución y el producto final luego del centrifugado y secado.

3 Espectroscopía óptica de absorción y de emisión

Para poder identificar los niveles de energía del Nd^{3+} correspondientes a transiciones ópticas y en el IR cercano, se tomaron espectros de absorción entre 480 y 920 nm usando un espectrómetro Science-Surplus, construido por B&W Tek (Modelo BTC-110S) el cual tiene un arreglo Czerny-Turner cruzado con un detector CCD lineal Sony modelo ILX511. Como fuente de luz se usó una lámpara con filamento de tungsteno de 100 W de potencia. Los espectros fueron tomados a temperatura ambiente.

Los espectros de absorción obtenidos permiten identificar las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow ^2K_{13/2}, ^4G_{7/2}, ^4G_{9/2}$ mostradas en la figura 2, así como las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ mostradas en la figura 3, $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{11/2}, ^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ mostrada en la figura 4, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}$ mostradas en la figura 5 (la más intensa), $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$ mostradas en la figura 6 y la transición $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ mostrada en la figura 7.

Espectros similares a los observados en este trabajo han sido reportados en la literatura [3]. El ion Nd^{3+} tiene una configuración $4f^3$ con un número impar de

electrones. Sus estados electrónicos se presentan como dobletes Kramer para cualquier campo cristalino perturbador.

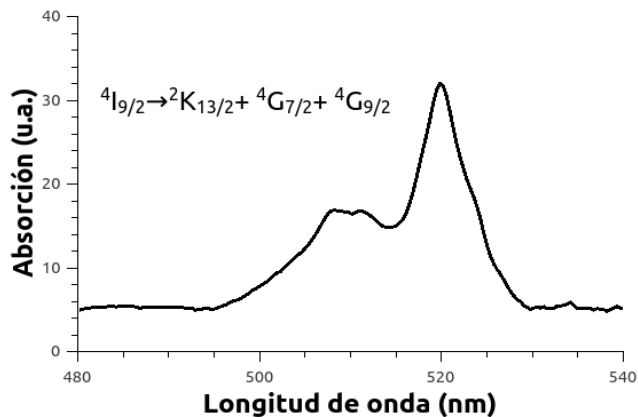


Figura 2: Espectro de absorción del $LaF_3 : Nd^{3+}$ correspondiente a las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow ^2K_{13/2}, ^4G_{7/2}, ^4G_{9/2}$.

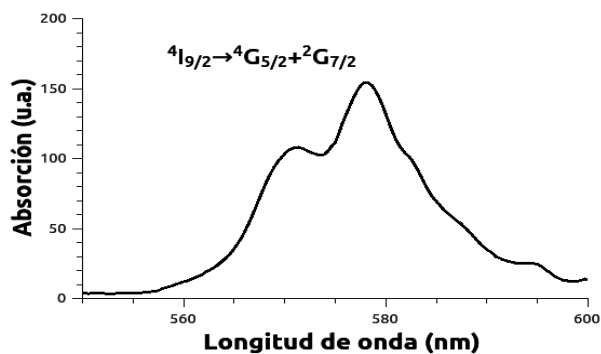


Figura 3: Espectro de absorción del $LaF_3 : Nd^{3+}$ correspondiente a las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$.

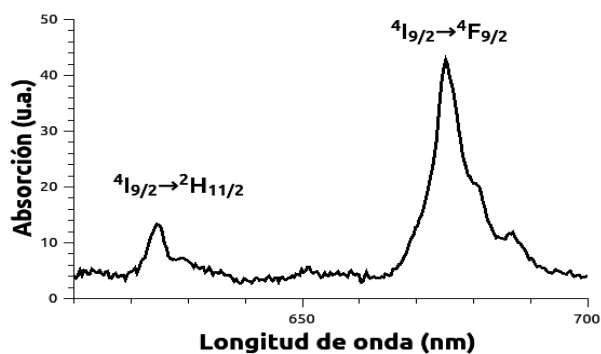


Figura 4: Espectro de absorción del $LaF_3 : Nd^{3+}$ correspondiente a las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ y $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$.

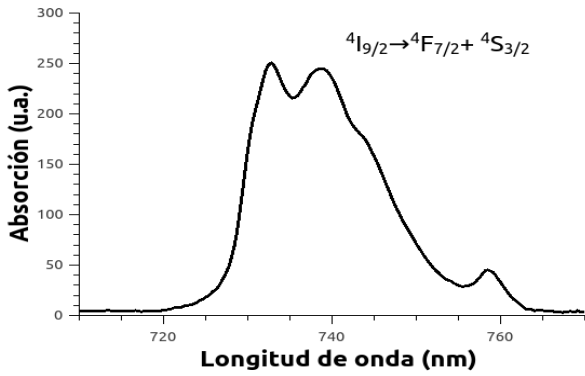


Figura 5: Espectro de absorción del $LaF_3 : Nd^{3+}$ correspondiente a las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}$.

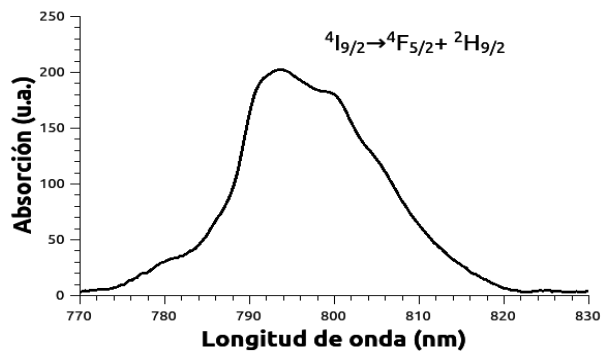


Figura 6: Espectro de absorción del $LaF_3 : Nd^{3+}$ correspondiente a las transiciones $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$.

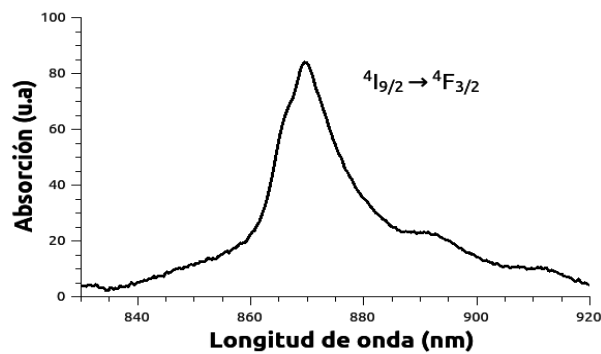


Figura 7: Espectro de absorción del $LaF_3 : Nd^{3+}$ correspondiente a la transición $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$.

Estos espectros permiten determinar las longitudes de onda de excitación que pueden usarse con el fin de observar las emisiones del Nd^{3+} . Estas emisiones se encuentran reportadas en la literatura para distintos materiales [5]. Usando como longitud de onda de excitación la radiación dada por un diodo láser a 1,7W de potencia de longitud de onda de 808 nm, excitando en la banda $^4F_{5/2}, ^4S_{3/2}$ se observó la emisión correspondiente a la transición $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ de acuerdo a lo reportado en la literatura [5]. Esta emisión se muestra en la figura 8. La figura 9 muestra un diagrama (no a escala) de los nive-

les de energía involucrados en esta emisión. Se observó además que la forma de esta emisión no cambió al variar la potencia del láser (hasta 2W).

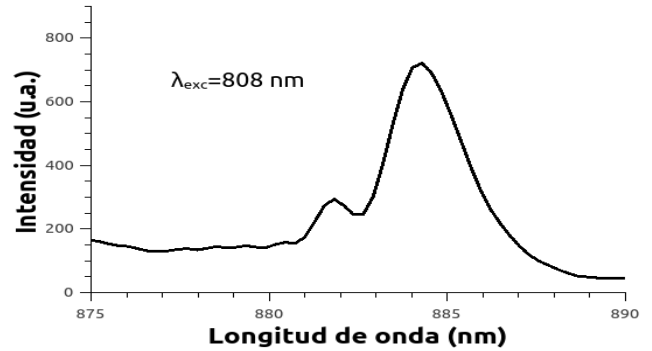


Figura 8: Espectro de emisión del $LaF_3 : Nd^{3+}$ correspondiente a la transición $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$.

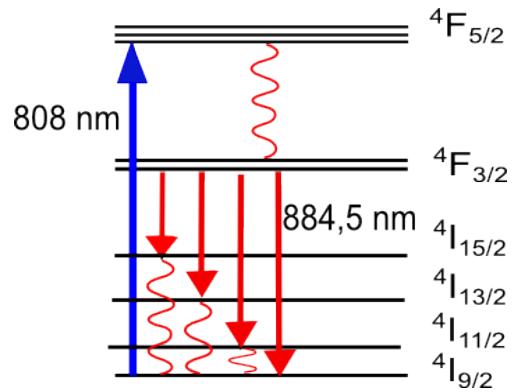


Figura 9: Representación esquemática del diagrama de niveles de energía de nanopartículas dopadas con Neodimio. Las líneas rectas indican transiciones radiativas y las líneas con forma de onda representan las desexcitaciones no radiativas.

4 Espectros de difracción de Rayos X

Los picos de difracción de rayos X en polvo de los nanocristales de $LaF_3 : Nd^{3+}$ sintetizados muestran una buena correspondencia con la estructura cristalina de LaF_3 . Esta estructura cristalina consiste en una fase hexagonal con grupo espacial $P63/mmc$ [6] [7] [8]. En este cristal el ion La^{3+} ocupa una posición con simetría C_2 . El espectro de difracción obtenido para una muestra en polvo de nanopartículas de $LaF_3 : Nd^{3+}$ se muestra en la figura 10 y fue obtenido usando un Difractómetro de rayos X marca Bruker modelo D-8 Advanced con ánodo de cobre de longitud de onda 0.15408 nm.

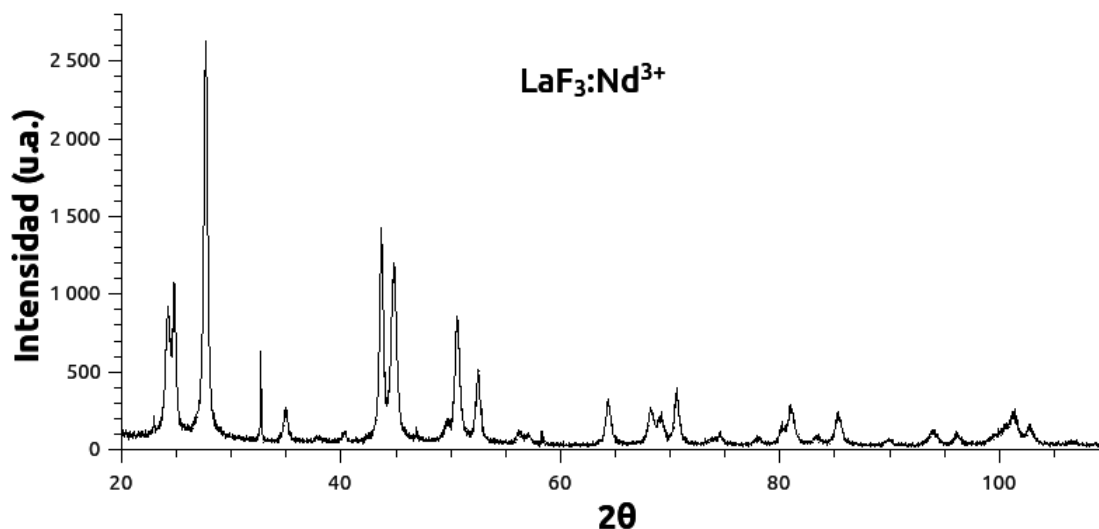


Figura 10: Espectro de difracción de rayos X de una muestra en polvo de nanopartículas de $LaF_3 : Nd^{3+}$ sintetizadas por el método *wet chemistry*. El tamaño estimado de las nanopartículas a partir de la ecuación de Scherrer es de 20 nm .

El ensanchamiento de los picos de difracción para las nanopartículas de $LaF_3 : Nd^{3+}$ observada en la figura 10 revela la naturaleza nanocristalina de la muestra. De acuerdo a la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0,90\lambda}{\beta \cos \theta}$$

donde D es el tamaño promedio del cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X (0,15405 nm); θ y β son los ángulos de difracción y el ancho a media altura del pico observado respectivamente, al aplicar esta ecuación al pico correspondiente a $2\theta = 27,7^\circ$, se encontró que el tamaño promedio de estas nanopartículas es de 20 nm.

5 Imágenes térmicas

Luego de dispersar nanopartículas de $LaF_3 : Nd^{3+}$ en agua se hizo incidir radiación de un diodo láser de 808 nm sobre esta disolución excitando electrones desde el estado fundamental a los niveles de energía $^4F_{5/2}$. Estos electrones decaen no radiativamente al estado excitado $^4F_{3/2}$. Desde este nivel los electrones decaen radiativamente a los niveles $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$ y $^4I_{9/2}$, produciéndose transiciones no radiativas desde los niveles $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$ al estado fundamental $^4I_{9/2}$ [9][10], como se representa en la figura 9. Como consecuencia de las transiciones no radiativas la solución se calienta. Esta conversión de luz en calor ya ha sido observada en nanopartículas dopadas con Neodimio o iones Erblio/Yterbio [11]. Con el fin de observar este fenómeno, se dispersaron nanopartículas de $LaF_3 : Nd^{3+}$ en agua en una cubeta de cuarzo y se le hizo incidir radiación de un diodo láser de 808 nm a 1,7W de potencia usando una lente convergente de 5cm de distancia focal. Se observó que el agua sin nanopartículas alcanzó los 21,5°C como se observa en la figura 11-A) mientras que el agua con

nanopartículas de $LaF_3 : Nd^{3+}$ llegó a alcanzar 45,2°C tal como se muestra en la figura 11-B). La temperatura se registró usando una cámara térmica. Se atribuye el incremento de la temperatura a las transiciones no radiativas que ocurren en el Nd^{3+} .

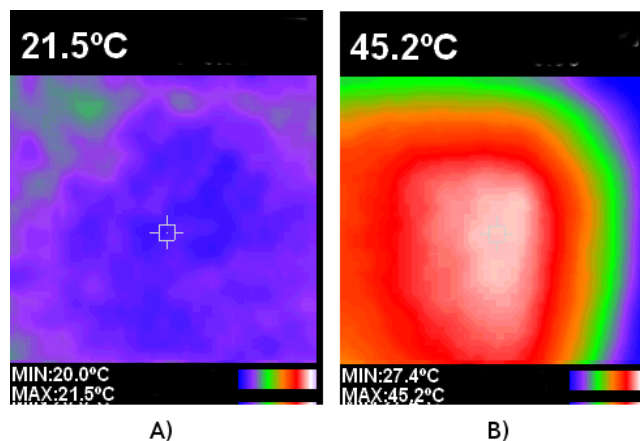


Figura 11: Imagen térmica al incidir radiación láser de 808 nm sobre una cubeta de cuarzo con A) solo agua y B) agua y nanopartículas de $LaF_3 : Nd^{3+}$.

6 Conclusiones

Las nanopartículas de $LaF_3 : Nd^{3+}$ sintetizadas por el método *wet-chemistry* muestran una excelente incorporación de los iones Nd^{3+} como puede observarse de los espectros de absorción reportados, y de la banda de emisión asociada a la transición $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$. Asimismo la estructura cristalina de la muestra tiene una excelente correspondencia con la del LaF_3 como puede con-

clirse a partir del espectro de difracción de Rayos X de la muestra. Al incidir radiación de 808 nm sobre las nanopartículas dispersadas en agua se logra calentar la disolución hasta $45,2^{\circ}\text{C}$, lo que convierte a estas nanopartículas en buenas candidatas para aplicaciones en fototerapia.

7 Agradecimientos

Agradecemos al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI, por el apoyo económico al proyecto “Síntesis y caracterización de nanopartículas emisoras en el infrarrojo cercano para imágenes biológicas” gracias a lo cual se realizó este trabajo de investigación. Los espectros de DRX se obtuvieron gracias a la colaboración del IFUNAM de México.

1. G. SINHA, A. PATRA, *Generation of green, red and white light from rare-earth doped Ga_2O_3 nanoparticles* Chem. Phys. Lett. 473, 151, 2009.
2. M. Y. XIE, L. YU, H. HE, AND X. F. YU, *Nd doped LaF_3 nanoparticles as self-monitored photo-thermal agents.* J. Solid State Chem. 182, 597-601, 2009.
3. XIAOXIA CUI, JIANGBO SHE, KAI CUI, CHAO GAO, CHAOQI HOU, WEI WEI, BO PENG, *Nd^{3+} -doped LaF_3 nanoparticles with a larger emission cross-section,* Chemical Physics Letters 489, 191-194, 2010.
4. UÉSLEN ROCHA, K. UPENDRA KUMAR, CARLOS JACINTO, JULIO RAMIRO, ANTONIO J. CAAMAÑO, JOSÉ GARCÍA SOLÉ AND DANIEL JAQUE, *Nd doped LaF_3 nanoparticles as self-monitored photo-thermal agents.* APPLIED PHYSICS LETTERS, 104, 053703, 2014
5. R. W. Y. HABASH, R. BANSAL, D. KREWSKI, AND H. T. ALHAFID, *Thermal therapy, part 2: hyperthermia techniques.* CRC Crit. Rev. Bioeng. 34, 491-542, 2006.
6. N. H. KIESS AND G. H. DIEKE, *Energy Levels of Er^{3+} and Pr^{3+} in Hexagonal LaBr_3* J. Chem. Phys. 45, 2729, 1966.
7. W. H. ZACHARIASEN, *Energy Levels of Er^{3+} and Pr^{3+} in Hexagonal LaBr_3* J. Chem. Phys. 16, 254, 1948.
8. GREGSON, D.; CATLOW, C. R. A.; CHADWICK, A. V.; LANDER, G. H.; CORMACK, A. N.; FENDER, B. E. F., *Acta Crystallogr., Sect. B*, 39, 687- 691, 1983.
9. A. A. ANSARI, S. P. SINGH, N. SINGH AND B. D. MALHOTRA, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86, 432-436, 2012.
10. A. Bednarkiewicz, D. Wawrzynczyk, M. Nyk, W. Strek, *Optically stimulated heating using Nd^{3+} doped NaYF_4 colloidal near infrared nanophosphors,* Appl Phys B, 103:847-852, 2011.
11. D. Wawrzynczyk, A. Bednarkiewicz, M. Nyk, W. Strek and M. Samoc, *Neodymium (III) doped fluoride nanoparticles as non-contact optical temperature sensors,* Nanoscale, 4, 6959-961, 2012.