

Síntesis de partículas α – $NaYF_4 : Er, Yb$ por el método Solvotermal para fluorescencia por upconversion

Ruben Puga¹ †, Elius Palacios¹, Marielena Velasco¹, Jose Manuel Hernández² Héctor Loro¹

¹Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú

²Instituto de Física, UNAM, México

†puga_ruben@hotmail.com

Recibido el 23 de Setiembre del 2014; aceptado el 14 de Octubre del 2014

Usando el método solvotermal, se ha logrado sintetizar partículas de $NaYF_4$ en su fase α , dopadas con iones de Er^{3+} e Yb^{3+} los cuales reemplazan al Y al incorporarse dentro de la red. En el proceso se mantuvo el autoclave a una temperatura de 170 °C. Se analizan tres muestras obtenidas para 4 horas, 8 horas y 12 horas de permanencia del autoclave en el horno. Se observó el fenómeno de upconversion para las últimas dos muestras con una eficiencia de emisión similar. Se presenta el espectro de difracción de rayos X (DRX) de esta última muestra así como su emisión para una longitud de excitación de 980 nm.

Palabras Claves: upconversion, método solvotermal.

Using the solvothermal method it has been possible to synthesize $NaYF_4$ particles in its α -phase doped with Er^{3+} and Yb^{3+} ions which replace Y when they incorporate in the red. In the process the autoclave was maintained at 170°C. In this work we analyze three samples obtained for 4, 8 and 12 hours of permanence of the autoclave in the furnace. The upconversion phenomenon was observed for the last two samples, with a similar emission efficiency. We show the X ray diffraction pattern of this last sample and its emission for an excitation wavelength of 980 nm.

Palabras Claves: upconversion, solvothermal method .

1 Introducción

Los compuestos inorgánicos de iones de tierras raras tienen potenciales aplicaciones y un alto desempeño en imanes, óptica, optoelectrónica, marcadores biológicos, entre otros, debido a las propiedades únicas que dan sus configuraciones 4f. Dentro de ellos, los materiales dopados con iones de tierras raras son de los materiales fluorescentes más importantes. El interés en ellos radica en su capacidad de absorber y convertir excitaciones de baja energía con longitud de onda en el infrarrojo cercano en emisiones de alta energía con longitudes de más cortas. Esta característica única los hace mucho más ventajosos que los colorantes orgánicos o los quantum dots en aplicaciones biológicas, debido a la mayor penetración del haz incidente en el tejido, baja auto-fluorescencia, mejora en la resistencia al fotoblanqueo y baja citotoxicidad [1]. Es por esto que la síntesis de materiales dopados con iones de tierras raras para upconversion con propiedades luminiscentes superiores se ha convertido recientemente en un foco de interés. Dentro de estos materiales, el $NaYF_4$ ha demostrado ser la matriz más efectiva para el proceso de upconversion de iones de tierras raras que reemplazan al Y, debido a su baja energía vibracional y su alto índice de refracción [2] por lo que en la literatura científica se registra un estudio intensivo de este material. Actualmente es posible sintetizar partículas de $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$, por varias técnicas, entre ellas la técnica solvothermal [3]. Esta técnica permite obtener partículas altamente eficientes y su estudio e implementación permite abrir nuevos horizontes den-

tro del campo de las imágenes fluorescentes. Es por esto que en este trabajo se describe el proceso seguido para sintetizar partículas de $NaYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ por el método solvothermal y su estudio por Difracción de rayos X (DRX). Asimismo se pone especial énfasis en registrar e iniciar el estudio del fenómeno del upconversion. Para esto se usa un diodo laser de 980 nm y 0,4 W de potencia, focalizado con una lente de 50 mm de distancia focal.

2 Detalles experimentales

El método seguido para la síntesis de partículas de $\alpha - NaYF_4 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ es el solvothermal [4] [5]. Inicialmente se disolvió 3,6 mmoles de $NaCl$ (Sigma Aldrich), 1,44 mmol de $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich), 0,036 mmol de $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich), y 0,324 mmol de $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich) en una solución de 27 ml de etilenglicol que contiene 0,45 g de polietilenoimina ramificada (Sigma Aldrich). La mezcla se agitó por 60 min usando un agitador magnético. Posteriormente, una solución de 17 ml de etilenglicol con 7,2 mmol de NH_4F (Sigma Aldrich) se añade a la solución inicial que contiene los cloruros y se agita durante otros 30 min. La solución clara resultante se calentó en un autoclave con un recipiente de teflón de 85 ml en un horno a 170°C. Con el fin de estudiar la dependencia del proceso de upconversion con el tiempo de permanencia de la muestra en el horno, se obtuvieron tres muestras distintas para 4, 8 y 12 horas de calentamiento en el horno las cuales denominaremos muestra A, muestra B y muestra C respectivamente. A cada una de estas muestras se les

realizó luego un proceso de centrifugación a 6 000 RPM usando una mezcla de agua destilada y etanol durante 15 minutos con el fin de lavarlas. Este proceso se repitió varias veces. El producto resultante se secó a 80°C por 12 horas. El producto final obtenido fue un polvo fino pardo muy claro, el cual fue analizado posteriormente usando DRX para establecer su estructura cristalina. La figura 1 muestra el procedimiento seguido para obtener las partículas de $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$.

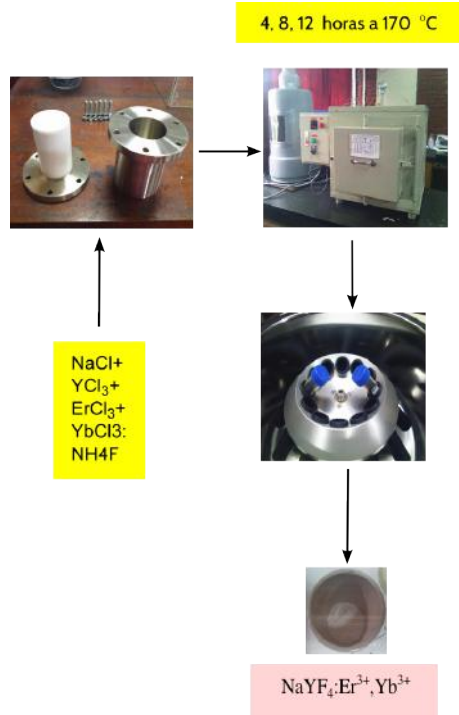


Figura 1: Proceso seguido en la síntesis de partículas de $\alpha - \text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$.

3 Transiciones por upconversion en el $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

Upconversion se refiere al proceso de convertir radiación incidente de baja energía en radiación de salida de mayor energía. El Upconversion es un proceso óptico no lineal que requiere de dos o más niveles de energía metaestables para almacenar la energía de los fotones de bombeo absorbidos. La energía combinada de los fotones de bombeo puede dar lugar a la emisión de un fotón de mayor energía. La emisión visible del $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ bajo excitación en el infrarrojo cercano (980 nm) está formada por tres emisiones atribuidas a las transiciones ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (520 nm), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm) ambas verdes y ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (650 nm) (roja), para los iones de Er^{3+} . La generación de estas transiciones es posible debido a una eficiente transferencia de energía que involucra a los iones $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. Después de la absorción del Yb^{3+} , esta energía de excitación puede ser transferida al nivel de energía ${}^4\text{I}_{11/2}$ del Er^{3+} , via un mecanismo de cross-relaxation: ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{3+}) ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (Er^{3+}), marcado como A en la figura 2. Adicionalmente un segundo

cross-relaxation del Yb^{3+} a un ion de Er^{3+} previamente excitado da lugar a la excitación del ion Er^{3+} a niveles de energía superiores via un nuevo proceso de transferencia: ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{3+}) ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ (Er^{3+}) que permite la emisión verde. Los procesos térmicos o la presencia de defectos cercanos producen decaimientos no radiativos a los niveles ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$ y ${}^2\text{H}_{11/2}$ que dan lugar a las transiciones ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ de 650 nm , ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ de 540 nm y ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ de 520 nm en el Er^{3+} , lo que da lugar a una competencia entre las emisiones roja y verde. Otro probable mecanismo de la emisión roja se muestra marcada como B en la figura 2.

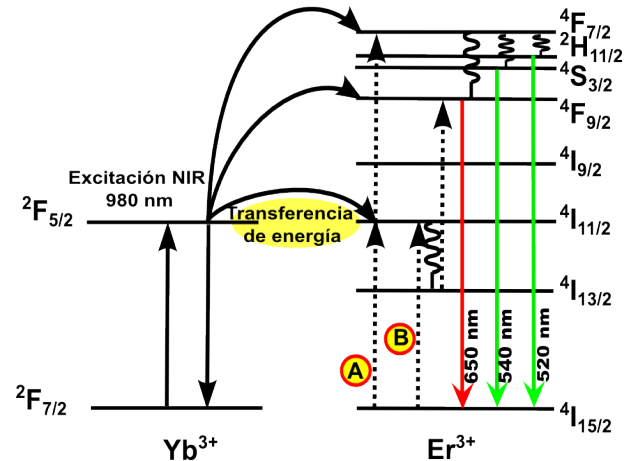


Figura 2: Niveles de energía involucrados en el proceso de upconversion que involucra al Er^{3+} y al Yb^{3+} .

4 Resultados obtenidos

Las muestras fueron analizadas por DRX usando un equipo de Difracción de rayos X, marca Bruker modelo D-8 Advanced. Los resultados muestran espectros muy similares para las tres muestras obtenidas e indican la presencia de la fase α del NaYF_4 . La figura 3 muestra el espectro de DRX obtenido para la muestra C. En esta figura se ha insertado un espectro de de DRX reportado en la literatura [6], con fines comparativos.

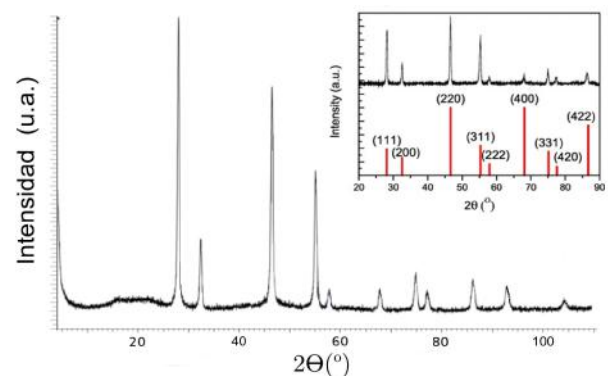


Figura 3: Espectro de difracción de rayos X de $\alpha - \text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con 12 horas de permanencia en el horno. Imagen insertada tomada de la referencia [6].

Con el fin de observar el fenómeno de upconversion en las muestras obtenidas, estas fueron diluidas en agua en una concentración de 0,009 g/ml, en una cubeta de cuarzo de 1 cm por 2 cm de base, y se hizo incidir un haz de luz laser de 980 nm y 400 mW de potencia sobre cada una de las muestras concentrando el haz en cada solución usando una lente de 5 cm de distancia focal, observandose que la zona donde se concentraba el haz muestra una coloración principalmente verde, solamente para las muestras B y C. En la figura 4 se muestra este fenómeno para la muestra C. Esta imagen fue obtenida usando una cámara Nikon, COOLPIX S70 y un filtro de bloqueo UV-IR. El filtro se usó para no registrar la radiación laser incidente. Este fenómeno se explica por el mecanismo de upconversion ya discutida anteriormente.

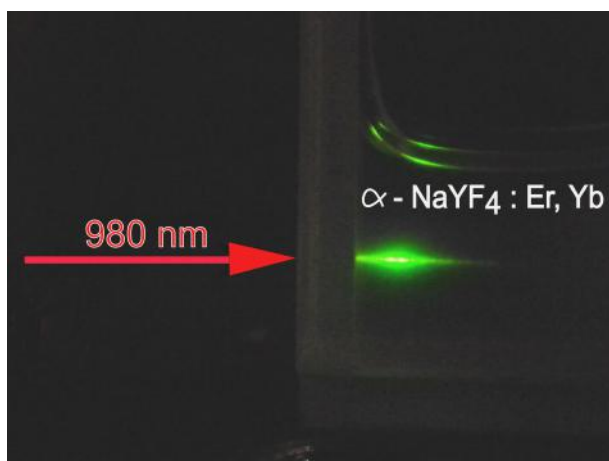


Figura 4: Emisión de partículas de $\alpha - \text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ con 12 horas de permanencia en el horno, disueltas en agua, al incidir un haz de luz laser de 980 nm.

5 Conclusiones

Se sintetizó $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ por el método solvotermal. Los espectros de DRX, muestran la presencia de la fase α de estas partículas. Al incidir un laser de 980 nm sobre la muestra diluida en agua se observó el fenómeno de upconversion.

Usando la experiencia adquirida en esta síntesis se buscará la fase beta de estas partículas, que puede contribuir a que la emisión verde sea predominante.

6 Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias al apoyo económico del Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI. Los espectros de DRX se obtuvieron gracias a la colaboración del IFUNAM de México.

1. A. R. JALIL AND Y. ZHANG, *Biocompatibility of silica coated NaYF_4 upconversion fluorescent nanocrystals*. *Biomaterials*, 29, 4122-4128, (2008).
2. P. HARO-GONZÁLEZ, B. DEL ROSAL, L. M. MAESTRO, E. MARTÍN RODRÍGUEZ, R. NACCACHE, J. A. CAPOBIANCO, K. DHOLAKIA, J. GARCÍA SOLÉ AND D. JAQUE, *Optical trapping of $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ upconverting fluorescent nanoparticles*. *Nanoscale*, 5, 12192-12199, (2013).
3. JOHN-CHRISTOPHER BOYER, LOUIS A. CUCCIA, AND JOHN A. CAPOBIANCO. *Synthesis of Colloidal Upconverting $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Monodisperse Nanocrystals*. *Nano Lett.*, 7 (3), pp 847-852, (2007).
4. F. VETRONE, R. NACCACHE, A. JUARRANZ DE LA FUENTE, F. SANZ-RODRÍGUEZ, A. BLAZQUEZ-CASTRO, E. M. RODRIGUEZ, D. JAQUE, J. G. SOLÉ, AND J. A. CAPOBIANCO, *Intracellular imaging of HeLa cells by non-functionalized $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ upconverting nanoparticles*. *Nanoscale* 2(4), 495-498 (2010).
5. F. WANG AND X. LIU *Upconversion multicolor fine-tuning: visible to near-infrared emission from lanthanide-doped NaYF_4 nanoparticles*. *J. Am. Chem. Soc.* 130(17), 5642-5643 (2008).
6. AIHUA LI, Q. LÜ, *Power-dependent upconversion luminescence intensity in $\text{NaYF}_4, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles*. *EPL* 96(1). September, (2011).