

# Universidad Autónoma de Baja California.

Facultad de Ingeniería Arquitectura y Diseño.



---

## INGENIERÍA EN NANOTECNOLOGÍA

---

Propiedades fotoluminiscentes de nanoesferas de  $\text{YAG:RE}^{3+}$   
fabricadas por microondas

Tesis

Para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el título de Ingeniero en  
Nanotecnología

Presenta:

**Claudia Alcira Espinoza González**

Ensenada, Baja California, México.

Agosto de 2017

# Universidad Autónoma de Baja California.

Facultad de Ingeniería Arquitectura y Diseño.

Propiedades fotoluminiscentes de nanoesferas de YAG:RE<sup>3+</sup> fabricadas por microondas.


Tesis

Para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el título de Ingeniería en Nanotecnología

Tesis defendida por

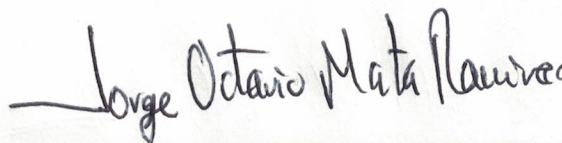
Claudia Alcira Espinoza González

Y aprobada por el comité



---

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores.  
Director de tesis



---

Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez  
Codirector de tesis



---

Dra. Dalia Holanda Chávez García  
Miembro del comité



---

M.I. Guillermo Amaya Parra  
Miembro del comité



---

Dr. David Cervantes Vásquez  
Miembro del comité

## RESUMEN

En este trabajo de investigación se reporta la síntesis y caracterización de nanomateriales luminiscentes de  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) dopado con diferentes elementos del grupo de tierras raras: YAG:RE<sup>3+</sup> (RE= Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, ) mediante el método de síntesis asistida por microondas. Los nanopulvos se hornearon a 1100°C en aire durante 3 horas para la obtención de nanocristales luminiscentes. El análisis cristalográfico por difracción de rayos-X revela la formación de la fase cúbica de  $Y_3Al_5O_{12}$ . Un estudio detallado por TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión) revela que la morfología obtenida son nanoesferas con un tamaño promedio de 110 nm. Se discute el efecto de diferentes precursores metálicos sobre la morfología de las nanopartículas sintetizadas, los grupos químicos de la superficie se analizaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Las nanoesferas exhiben una respuesta fotoluminiscente a diferentes longitudes de onda de excitación (UV, Visible, IR) en función de los distintos iones de tierras raras. Los nanomateriales luminiscentes reportados tienen potenciales aplicaciones en el área de nanomedicina (e.g. biomarcadores y nanocentelladores) y en nanoelectrónica (e.g. LEDs y láseres).

## Dedicatoria

Mi tesis la dedico con todo mi amor, cariño y afecto a mi mami Claudia Alcira González García, por siempre estar en todo momento, me sobran palabras para describir lo infinitamente agradecida que estoy con ella, mi mejor amiga por siempre, mi mejor ejemplo a seguir, Dios no me pudo haber dado mejor guía.

A mis abuelos Concepción García y Ramón González por todo su amor incondicional.

“La disciplina es el mejor amigo del hombre, porque ella le lleva a realizar los anhelos más profundos de su corazón”

- **Madre Teresa de Calcuta.**

## **Agradecimientos**

A la Universidad Autónoma de Baja California campus Ensenada, por abrirme sus puertas y brindarme la oportunidad de superarme y realizar mis estudios a nivel licenciatura.

Dr. Gustavo Hirata por ofrecerme y brindarme el apoyo para trabajar en el área de luminiscencia, por su conocimiento transmitido a lo largo de mis prácticas profesionales y proyecto de tesis.

Dr. Jorge Mata por sus consejos y conocimiento brindado desde el inicio de mis estudios profesionales.

Dr. David Cervantes, M.I. Guillermo Amaya y Dra. Dalia Chávez por sus comentarios y asesorías brindadas en este proyecto.

Dr. Akhil Jain por su experiencia, apoyo, conocimiento y paciencia a lo largo de mi proyecto de tesis.

Al centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por permitirme hacer uso de las instalaciones y de los equipos necesarios para la realización del presente trabajo de investigación. Agradeciendo también el apoyo de los técnicos: Eloisa Aparicio, Francisco Ruiz y Jaime Mendoza.

Agradezco también el apoyo económico brindado mediante el Proyecto DGAPA-UNAM No. IN-111017 por financiamiento parcial y beca de conclusión de estudios de licenciatura.

A todos los maestros de mi alma mater por compartirme su conocimiento y guiarme estos cuatro años, para formarme como profesionista, ya que me llevo parte de ellos y estoy segura me servirá para abrirme camino en la vida.

Estaré siempre agradecida a Dios por darme la oportunidad de vivir esta maravillosa experiencia con mi familia quienes a pesar de la distancia, me ha brindado siempre apoyo incondicional para superarme en el plano personal y profesional.

# CONTENIDO

	Página
Resumen _____	i
Dedicatoria _____	ii
Agradecimientos _____	iii
Contenido _____	iv
Lista de figuras _____	vi
Lista de tablas _____	viii
Capítulo 1. Introducción _____	1
1.1 Antecedentes _____	3
1.1.1 Luminiscencia _____	3
1.1.2 Aplicaciones para YAG:RE <sup>3+</sup> _____	5
1.1.3 Sistema de reacción por microondas _____	12
1.2 Hipótesis _____	14
1.3 Objetivos _____	14
1.3.1 Objetivos generales _____	14
1.3.2 Objetivos específicos _____	14
Capítulo 2. Marco teórico _____	15
2.1 Sistema de reacción de microondas _____	15
2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) _____	17
2.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) _____	19
2.4 Difracción de Rayos-X (XRD) _____	20
2.5 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) _____	21
2.5.1 Eficiencia cuántica _____	23
2.5.2 Tiempo de decaimiento _____	25
2.6 Diagrama de cromaticidad _____	26
Capítulo 3. Metodología experimental _____	28
Capítulo 4. Resultados y discusión _____	45
4.1 Microscopía electrónica de transmisión _____	46

4.1.1 Imágenes para las reacciones R1, R2 y R3 _____	46
4.1.2 Imágenes para las reacciones R4 y R5 _____	47
4.1.3 Imágenes de nanomateriales de YAG:RE <sup>3+</sup> _____	48
4.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) ____	49
4.3 Difracción de Rayos-X (XRD) _____	50
4.4 Espectroscopía de fotoluminiscencia _____	51
4.4.1 Espectros de emisión y excitación _____	51
4.4.2 Eficiencia cuántica _____	58
4.4.3 Tiempo de decaimiento _____	59
4.5 Diagrama de cromaticidad _____	60
Capítulo 5. Conclusiones _____	62
Referencias _____	63

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Representación de la emisión de luz en un material luminiscente. _____	2
2	Representación de radiación electromagnética. _____	4
3	Imágenes visualizadas por SEM de tejido duro dental con irradiación de laser (a) YAG:Nd <sup>3+</sup> y (b) YAG:Er <sup>3+</sup> Yb <sup>3+</sup> . _____	8
4	Ejemplos de hiperpigmentación (a) en zonas cutaneas, (b) hiperpigmentación postinflamación, (c) Melasma y (d) Nevus de ota. _____	9
5	Sistema de reacción de microondas, <i>Anton Paar Synthos 3000</i> . _____	15
6	Esquematización del mecanismo de moléculas con momento dipolar. _____	16
7	(a) Ubicación del sensor infrarrojo con respecto al vaso de reacción. El vaso de reacción se coloca en el (b) rotor XF100 que se ubica en el (c) sistema de reacción de microondas <i>AntonPaar Synthos 3000</i> . _____	17
8	Diagrama generalizado de la estructura interna del microscopio electrónico de transmisión. _____	18
9	Esquematización de componentes básicos del FTIR. _____	19
10	Representación esquemática de la Ley de Bragg. _____	21
11	Diagrama <i>Jablonski</i> sobre proceso de fotoluminiscencia en un material semiconductor. _____	23
12	Se observa las modalidades de obtención de eficiencia cuántica para excitación directa (a) e indirecta (b) dentro de la esfera integradora. _____	25
13	Diagrama de cromaticidad que muestra los colores espectrales que se encuentran involucrados en la emisión de un color. _____	27
14	Micrografías TEM de nanomateriales de YAG:Ce <sup>3+</sup> . (A) y (B) representa reacción 1 (R1) con una concentración de 1:30, con morfología amorfa. (C) y (D) pertenece a la reacción 2 (R2) a una concentración de 1:50, se observan partículas aglomeradas con una semi-forma ovalada. (E) y (F) representa a reacción 3 (R3) a una concentración de 1:60 se observan partículas agregadas sin forma. _____	46
15	Micrografías TEM de nanomateriales de YAG:Ce <sup>3+</sup> . (A) y (B) pertenecen a R4 de la relación $\frac{\text{Nitrato de aluminio}}{\text{Amonio sulfato de aluminio}} = 2$ , se observa una morfología mejor pero en comparación con las imágenes (C) y (D) pertenecen a la reacción R5 de la relación $\frac{\text{Nitrato de aluminio}}{\text{Amonio sulfato de aluminio}} = 1$ , se obtuvo una morfología esférica	47

	que es uno de los objetivos particulares, a partir de las imágenes se optó por seguir la síntesis de concentración R5 con respecto a los dos precursores de aluminio. _____	
16	Imágenes vistas a través de TEM de los nanomateriales de YAG:RE <sup>3+</sup> sintetizadas por microondas. _____	48
17	Espectro de FTIR para detectar los grupos de las nanopartículas sintetizadas antes y después un tratamiento térmico de 1100°C. _____	49
18	Coincidencia de la estructura cristalina de la red anfitriona YAG para los nanomateriales con diferentes dopajes. _____	50
19	Espectros de fotoluminiscencia de emisión y excitación para YAG:Ce <sup>3+</sup> . _____	51
20	Espectros de fotoluminiscencia de emisión y excitación para YAG:Pr <sup>3+</sup> . _____	52
21	Espectro de fotoluminiscencia de emisión y excitación para YAG:Nd <sup>3+</sup> . _____	53
22	Espectros de fotoluminiscencia de emisión y excitación para YAG:Eu <sup>3+</sup> . _____	54
23	Espectros de fotoluminiscencia de emisión y excitación para YAG:Tb <sup>3+</sup> . _____	55
24	Espectro de fotoluminiscencia de emisión y excitación para YAG:Er <sup>3+</sup> Yb <sup>3+</sup> . _____	56
25	Espectros de fotoluminiscencia de emisión y excitación para YAG:Tm <sup>3+</sup> . _____	57
26	Espectros de fotoluminiscencia de emisión y excitación para YAG:Yb <sup>3+</sup> Tm <sup>3+</sup> . _____	58
27	Curva de decaimiento de luminiscencia para YAG:Eu <sup>3+</sup> y YAG:Tb <sup>3+</sup> . _____	59
28	Diagrama de cromaticidad de las nanoesferas de YAG:RE <sup>3+</sup> . _	60

## LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Descripción de los precursores utilizados, su peso molecular y la cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Ce <sup>3+</sup> . _____	29
2	Descripción de los precursores utilizados, el cálculo efectuado y el resultado para la formación de los compuestos de YAG:Ce <sup>3+</sup> . _____	29
3	Cantidad en gramos requerida para cada reacción. _____	30
4	Descripción de los precursores utilizados para R4, su peso moléculas y cantidad requerida para la formación del compuesto de YAG:Ce <sup>3+</sup> . _____	33
5	Descripción de los cálculos de cada precursor para R4 para la formación de YAG:Ce <sup>3+</sup> . _____	33
6	Descripción de los precursores utilizados para R5, su peso molecular y cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Ce <sup>3+</sup> . _____	34
7	Descripción de los cálculos de cada precursor para R5 para la formación de YAG:Ce <sup>3+</sup> . _____	35
8	Nanomateriales obtenidos y su posterior porcentaje de cantidad de dopaje de tierras raras. _____	36
9	Cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Pr <sup>3+</sup> .	37
10	Cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Nd <sup>3+</sup> .	37
11	Cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Eu <sup>3+</sup> .	38
12	Cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Tb <sup>3+</sup> .	38
13	Cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Er <sup>3+</sup> Yb <sup>3+</sup> 1%, 10%. _____	39
14	Cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Er <sup>3+</sup> Yb <sup>3+</sup> 1%, 20%. _____	39
15	Cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Er <sup>3+</sup> Yb <sup>3+</sup> 1%, 30%. _____	40
16	Cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Tm <sup>3+</sup> .	40
17	Cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Yb <sup>3+</sup> Tm <sup>3+</sup> .	41

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

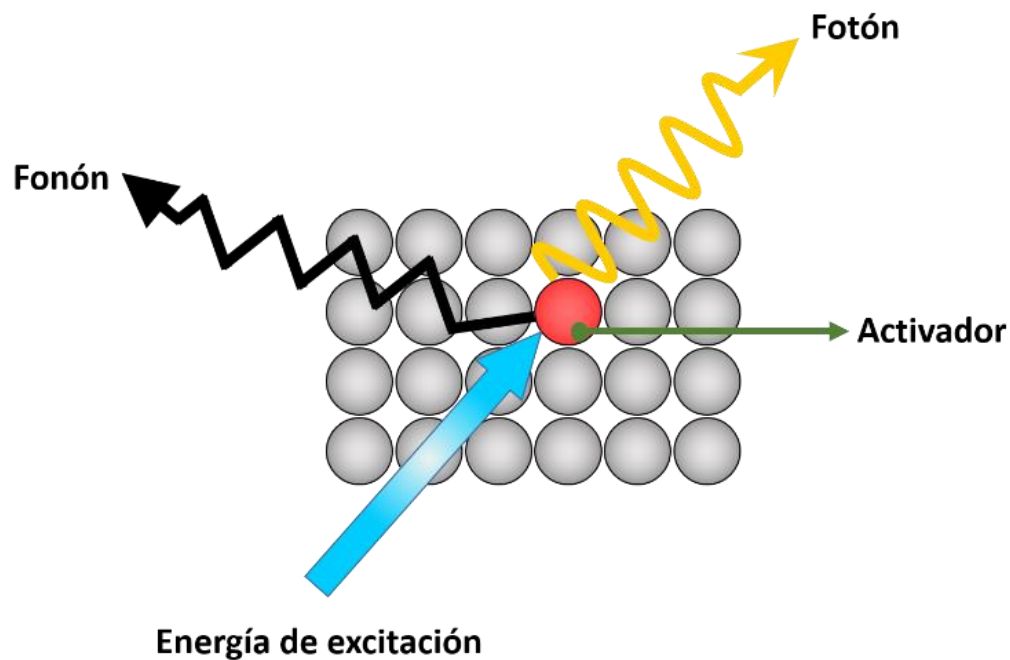
---

El granate de itrio–aluminio ( $Y_3Al_5O_{12}$  abreviado YAG por sus siglas en inglés Yttrium Aluminum Garnet) cristalino es uno de los materiales ópticos más ampliamente producido debido a su amplia gama de aplicaciones en fotónica tales como: láser, lentes ópticos, centelladores y como revestimientos de barreras térmicas. La red cristalina anfitriona YAG es un compuesto estable, mecánicamente robusto, físicamente duro, ópticamente isotrópico, transparente reduciendo su escala a partir de 4 micras y tiene una alta conductividad térmica ( $0.14W/cm\cdot K$ ). Los cristales individuales de YAG son capaces de aceptar iones trivalentes activadores como el grupo de tierras raras y el grupo de metales de transición (Hassanzadeh-Tabrizi, Taheri-Nassaj, & Sarpoolaky, 2008)(Xu et al., 2006).

Por otra parte, los polvos de YAG dopados con tierras raras se han utilizado ampliamente en el campo de luminiscencia debido a su estabilidad bajo condiciones de alta irradiación tales como un haz de electrones (I. Matsubaraa, M. Paranthamana, S.W. Allisonb, M.R. Catesb, Beshearsb, D.L.A, 2000)(Xia, Zhou, Zhang, Wang, & Xu, 2006).

La luminiscencia es un tema que hoy en día sigue desempeñando un importante papel tecnológico para la sociedad en general, debido a sus diferentes aplicaciones (Kitai, 2008). Un material luminiscente es un sólido que convierte ciertos tipos de energía en radiación electromagnética.

El material luminiscente deberá estar formado por una red anfitriona, que generalmente está compuesta por un óxido, un nitrato o un sulfato y por lo menos un ion activador de algún elemento que pertenece a las tierras raras. Cuando el activador absorbe la radiación, ocasiona un estado de excitación del electrón. Es decir, es impulsado de su estado base al siguiente nivel de energía y al regresar el electrón a su estado base emite luz. También existe una liberación de fonones pero en menor cantidad que se presenta como vibraciones de la red cristalina (**Figura 1**) (“Yen, W. M; William M; Shionoya, S. & Yamamoto, H.,” 2007).



**Figura 1.** Representación de la emisión de luz en un material luminiscente.

En el presente trabajo se utilizó como red anfitriona el material de granate de itrio-aluminio con diferentes dopajes de tierras raras (RE por sus siglas en inglés *Rare Earth*) como: Cerio (Ce), Praseodimio (Pr), Neodimio (Nd), Europio (Eu), Terbio (Tb), Erblio (Er), Iterbio (Yb) y Tulio (Tm) utilizando el método de síntesis asistida por microondas, (MWAS, en inglés *Microwave Assisted Syntesis*).

La literatura al respecto, reporta las potenciales aplicaciones en nanomedicina y nanoelectrónica: (1) Bioetiquetadores que son nanopartículas luminiscentes con la capacidad de ser dirigidas a una célula mediante ligandos específicos para unirse a ella (Cho, Wang, Nie, Chen, & Shin, 2008); (2) Nanocentelladores como detectores de radiaciones ionizantes para sistemas de imagen para diagnóstico médico (Krämer, Dorenbos, Güdel, & van Eijk, 2006); (3) Diodos emisores de luz (LED, por sus siglas en inglés *Light Emitting Diode*) para lámparas de iluminación blanca artificial de estado sólido con aumento de vida útil, mayor eficiencia, bajo costo, etc. (Narendran, Maliyagod, Bierman, Pysar, & Overington, 2000).

## 1.1 ANTECEDENTES

### 1.1.1 Luminiscencia

Luminiscencia en estado sólido es el fenómeno en el cual los estados electrónicos de los sólidos son excitados por alguna energía de una fuente externa y la energía de excitación se libera como luz visible. La emisión luminiscente ocurre como resultado de una transición electrónica radiativa, en la cual, un electrón pasa de un nivel de energía mayor a uno más bajo, el electrón es excitado a un nivel de energía mayor por algún método de excitación, por ejemplo; radiación electromagnética ultravioleta (**Figura 2**). La luz emitida por el material es de una longitud de onda mayor al incidente. La onda de la luz emitida es característica de cada material (Vij, 1998).

El rendimiento cuántico o energético es una de las principales características de la radiación de no equilibrio, es la relación entre la energía de luminiscencia y energía de excitación absorbida. La fotoexcitación es la relación entre el número de cuantos de luminiscencia y el número de cuantos absorbidos eficientemente por el material. Se distinguen dos tipos de rendimientos cuánticos, interno y externo. El rendimiento interno es igual a la relación entre el número de cuantos de radiación emitidos y el número de recombinaciones de electrónicos y agujeros, mientras que, el rendimiento externo tiene en cuenta sólo aquellos cuantos de radiación que son emitidos por el diodo emisor de luz y que puedan ser registrados por un detector (Vij, 1998).

Existen diferentes tipos fenómenos de luminiscencia, los cuales reciben nombres dependiendo del tipo de excitación de la que se absorbe la energía:

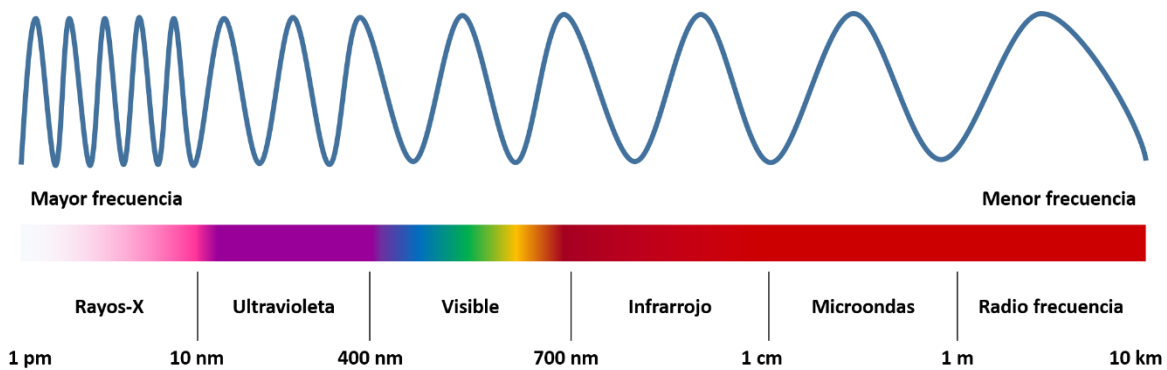
- Bioluminiscencia es excitada por medio de reacciones bioquímicas.
- Catodoluminiscencia excitado por electrones o rayos catódicos.
- Electroluminiscencia excitada por un campo eléctrico.
- Fotoluminiscencia excitada por medio de radiación electromagnética en el rango UV-Infrarroja.
- Quimioluminiscencia excitada por reacciones químicas.

- Piezoluminiscencia excitado por presión mecánica.
- Radioluminiscencia excitado por radiación ionizante.
- Termoluminiscencia excitada por la liberación térmica de energía almacenada en un sólido previamente excitado con radiación ionizante.
- Triboluminiscencia es por energía mecánica (e.g. fricción).

De acuerdo al tiempo característico que transcurre entre la excitación y la luminiscencia, esta se clasifica en fluorescencia o fosforescencia. La fluorescencia es el fenómeno luminiscente en el cual la emisión de luz se da en períodos de tiempo menores a  $10^{-8}$  s después de la excitación previa y se detiene inmediatamente cuando esta cesa. El tiempo de decaimiento de la fluorescencia está determinado por la probabilidad de la transición electrónica de un nivel excitado a su estado base (Blasse & Grabmaier, 1994).

Por otra parte la fosforescencia se caracteriza por un retraso entre la absorción de la energía y la luminiscencia, toma lugar en tiempos mayores a  $10^{-8}$  s además que esta continúa después de que la fuente de excitación ha sido removida. El tiempo de decaimiento es dependiente de la temperatura.

En luminiscencia existen dos tipos de conversiones se refiere a la relación entre la energía de excitación y emisión, por ejemplo, en la conversión ascendente la energía de excitación es menor a comparación con la energía de emisión y conversión descendente es lo contrario, una energía de excitación mayor y una energía de emisión menor.



**Figura 2.** Representación de radiación electromagnética.

### 1.1.2 Aplicaciones para YAG:RE<sup>3+</sup>

El granate de itrio-aluminio es un tipo de material muy importante con aplicaciones potenciales en optoelectrónica, microelectrónica, nanoelectrónica y nanomedicina de sistemas compuestos con iones de tierras raras, se encuentran en áreas tan diversas como detectores de radiación, iluminación, pantallas, diodos emisores de luz, sensores, biomarcadores y láseres de estado sólido (Xia et al., 2006)(Wisniewska et al., 2001). Los comportamientos ópticos de YAG:RE<sup>3+</sup> se determinan principalmente por la transición electrónica 4f→5d de los iones RE<sup>3+</sup>, está influenciada por la interacción de spin-órbita y efecto del campo cristalino. Por lo tanto, las propiedades luminiscentes de YAG:RE<sup>3+</sup> son fuertemente afectados por el entorno de coordinación de los iones de tierras raras para el caso de Cerio valencia 3+ y europio valencia 2+ (Guo, Huang, Chen, Yang, & Zhao, 2012).

El granate de itrio-aluminio dopado con cerio es un material altamente luminiscente, la aplicación más notable es la iluminación blanca artificial por LED, pero se ha demostrado que funciona como detector de rayos-X y rayos gamma, ya que es tolerante a diferentes tipos de radiación ionizante, lo que hace que este material sea una opción atractiva para construir diferentes tipos de detectores para operar en un ambiente de irradiación severa, particularmente en experimentos de colisiones de partículas de alta energía (Kuznetsova, Dosovitskiy, & Dosovitskiy, 2017)(Jung et al., 2014). Otro funcionamiento es la iluminación de estado sólido

basado en el diodo emisor de luz (LED) que actualmente ya reemplaza las lámparas incandescentes y fluorescentes. La mayoría de las lámparas blancas disponibles comercialmente utilizan un LED azul de nitruro de galio-indio (InGaN) con un pico de emisión a 460 nm en combinación con un material luminiscente amarillo YAG:Ce<sup>3+</sup> que absorbe en el azul y emite en el amarillo (a 530 nm).

Por otra parte, los grandes tamaños de partículas también inducen pérdidas debido a la absorción de luz retrodispersada en la unión p-n, disminuyendo así el rendimiento cuántico externo del dispositivo. Al reducir el tamaño del cristal YAG:Ce<sup>3+</sup> a escala nanométrica para reducir dichas pérdidas de retrodifusión, pero, manteniendo las mismas propiedades ópticas. Los nanomateriales luminiscentes se depositan como capas gruesas para obtener una absorción suficiente de luz azul (en el sentido de no dispersión) (Revaux, Dantelle, George, & Seshadri, 2015) (Abd et al., 2017).

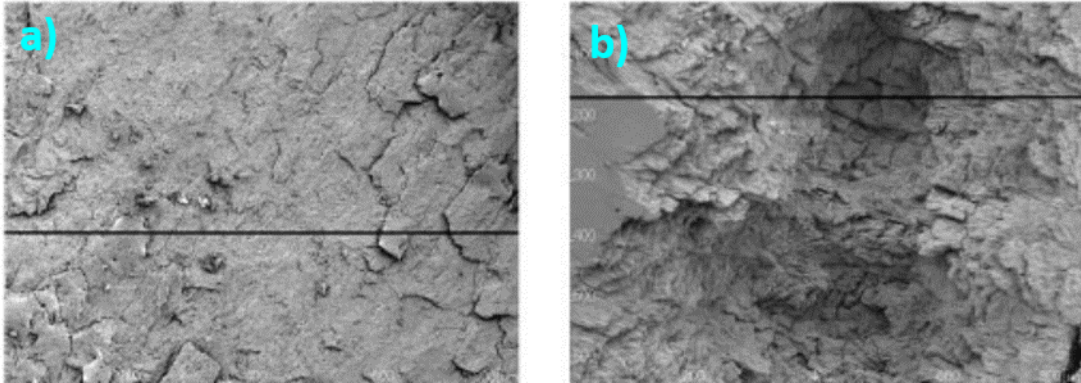
El granate de itrio-aluminio dopado con neodimio tiene una buena conductividad térmica, resistencia a golpes y altas temperaturas, además, excelentes propiedades ópticas. Desde principios de los años 1960's los cristales de YAG:Nd<sup>3+</sup> han sido ampliamente utilizados en diferentes áreas como medicina, campo militar, investigación científica y a nivel industrial (Ma, 2009). Los láseres de ondas continuas con emisión de 2 μm como YAG:Nd<sup>3+</sup> y YAG:Tm<sup>3+</sup> se utilizan principalmente en cirugías oftálmicas y terapia con láser (Ao et al., 2016).

Para el granate de itrio-aluminio dopado con erbio e iterbio dentro de sus aplicaciones se ha utilizado ampliamente como láser debido a su amplia banda de absorción transversal. El co-dopaje de estos dos iones aumenta su energía, debido que la energía absorbida por los iones de Yb<sup>3+</sup> son transferidos a los iones de Er<sup>3+</sup> del nivel <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>. El láser se puede lograr una emisión a 1.6 μm por las transiciones de los iones Er<sup>3+</sup> entre los niveles <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> – <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (Zhu, Tang, Duan, Luo, & Zhang, 2013).

Se ha introducido una nueva tendencia con el logro de láseres de conversión ascendente mediante el efecto de avalancha de fotones que implica una absorción inducida por el estado excitado. Hasta ahora los ejemplos más interesantes son

YAG:Nd<sup>3+</sup>, YAG:Tm<sup>3+</sup> y YAG:Yb<sup>3+</sup>Tm<sup>3+</sup> que abarca un gran espectro electromagnético como UV, visible e infrarrojo. Para el tulio se demostró una emisión de láser azul impulsada por conversión ascendente en la banda  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  a temperatura criogénica (Guy, Joubert, & Jacquier, 1994).

El láser de rubí fue desarrollado por Maiman en 1960, posteriormente dentro de las múltiples aplicaciones se describió la aplicación para la posibilidad de su uso para eliminar caries dental. Actualmente, se ha investigado la posibilidad de sustituir el tratamiento convencional de la utilización de raspado mediante fresadora para raspar el diente y rellenar de resina dental con ayuda de un ácido grabador. La ablación de tejido duro dental es posible usando láser de rubí pero se necesita una mayor densidad energética causando daño a la pulpa dental, se ha estudiado la potencial aplicación de otros láseres como YAG:Nd<sup>3+</sup> y YAG:Er<sup>3+</sup>Yb<sup>3+</sup>. La irradiación con láser en los tejidos dentales duros implica la transformación de energía luminosa en energía térmica para la resección tisular, la irradiación con estos dos láseres diferentes del tipo de granate de itrio-aluminio induce cambios en el esmalte dental, se ha irradiado tejidos dentales duros con el láser de YAG:Nd<sup>3+</sup> y YAG:Er<sup>3+</sup>Yb<sup>3+</sup> obteniendo como resultados observados mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electronic Microscope*) para Nd<sup>3+</sup> se notaron grietas en el diente, por otra parte, para Er<sup>3+</sup>Yb<sup>3+</sup> hubo una apertura de los túbulos dentarios y también microirregularidades sin rastro de caries (ver **Figura 3**). Por lo tanto, es un método factible para grabar el diente, también se ha demostrado que la irradiación con láser produce una rugosidad superficial similar al del ácido grabador por lo que se sugiere el uso de un láser como YAG:Nd<sup>3+</sup> o YAG:Er<sup>3+</sup>Yb<sup>3+</sup> como sustituto del ácido grabador antes de aplicar resina dental (Yamada, Uo, Ohkawa, Akasaka, & Watari, 2004) (Esteves-Oliveira, De Guglielmi, Ramalho, Arana-Chavez, & De Eduardo, 2010) (Simsek, Gurbuz, Buyuk, & Ozdemir, 2017) (Cheng et al., 2012).



**Figura 3.** Imágenes visualizadas por SEM de tejido duro dental con irradiación de láser (a) YAG:Nd<sup>3+</sup> y (b) YAG:Er<sup>3+</sup>Yb<sup>3+</sup>.

La hiperpigmentación de la piel tiene varias etiologías incluyendo la hiperpigmentación post-inflamación, melasma (hipermelanosis que se manifiesta en zonas expuestas al sol), *nevus de Ota* (células melancitos en y alrededor de ojos) (ver **Figura 4**). La síntesis de melanina se inicia por la hidroxilación de L-fenilalanina a L-tirosina regulada por la tirosina que produce y facilita la maduración de tirosina a la dopaquinona. En consecuencia, la eumelanina y feomelanina son subproductos de la melanogénesis que se genera a partir del proceso de oxidación a partir de la dopaquinona. En la melanogénesis, MITF es un regulador de melanocitos y funciona mediante la modulación de tres enzimas esenciales: tirosinasa, TRP-1 y TRP-2. Existe toda una vía de señalización regulatorio para el desarrollo de nuevo inhibidores melanogénicos. Debido a este problema se propone el uso de láser de granate de itrio-aluminio dopado con neodimio y *Q-switched* con una emisión de 1064 nm, que se utiliza para la tonificación de Blaser, que es una técnica de superficie no ablativa que mejora la despigmentación con un tiempo de inactividad. Se hicieron análisis en la piel de pez cebra, como resultado, los melanosomas se destruyeron selectivamente sin necrosis celular cuando se irradiaron con un láser de YAG:Nd<sup>3+</sup>. Se presentó un cambio ultraestructural de los melanosomas observados en tejidos humanos visto a través de microscopía electrónica. En el examen histopatológico la cantidad de

proteínas de melanogénicas disminuyó después de la irradiación con láser (Nam, Min, Kim, Yim, & Kim, 2017).



**Figura 4.** Ejemplos de hiperpigmentación (a) en zonas cutaneas, (b) hiperpigmentación postinflamación, (c) Melasma y (d) Nevus de ota.

Desde la década de 1960 los materiales de conversión ascendente han atraído significativamente la atención en su función como marcadores de fluorescencia biológica para el material  $\text{YAG:Er}^{3+}\text{Yb}^{3+}$ . La conversión ascendente es la generación de luz visible o ultravioleta a partir de una radiación de menor energía como el infrarrojo. La eficiencia de conversión ascendente de iones erbio puede incrementarse mediante un co-dopaje con iones de iterbio, así mismo, es posible obtener luz visible con diferentes colores mediante la optimización de concentraciones de ambos elementos (Liu, Wang, Zhang, An, & Chen, 2007).

El granate itrio-aluminio dopado con europio se utiliza por sus buenas propiedades ópticas en tubos de rayos catódicos, pantallas, centelladores y electroluminiscencia. En algunos trabajos, se ha propuesto utilizar  $\text{YAG:Eu}^{3+}$  como un posible biomarcador de células (Branch, 2011).

Un nanotermómetro luminiscente se refiere a aquel cuya luminiscencia, muestra una fuerte dependencia térmica, de tal manera que, un análisis espectral de su luminiscencia podría ser usado para determinar la temperatura real de las nanopartículas. Los nanotermómetros como  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  se comportan como

sondas térmicas remotas (sin contacto) capaces de proporcionar lecturas térmicas en tiempo real sin necesidad de tacto entre el observador y el sistema estudiado, es decir, manteniendo perturbaciones inducidas en el sistema al mínimo durante el procedimiento de detección térmica. La resolución espacial potencial alcanzable es limitada por la escala nanométrica, aunque, en la mayoría de los casos, esta resolución se determina por el tamaño del haz del láser utilizado para la excitación óptica. En la actualidad, también es de gran interés en áreas como micro y nanoelectrónica y en aplicaciones biológicas. Una de las aplicaciones en biología es como herramienta de diagnóstico precoz de enfermedades como el cáncer y los procesos inflamatorios, conducen a la aparición de una fuerte dependencia térmica, de tal manera que se puede detectar en sus etapas iniciales (Benayas et al., 2015).

Los centelladores se usan comúnmente en los detectores de radiación actuales para diagnósticos médicos, inspección industrial, dosimetría, medicina nuclear y física de altas energías. El centellador es el sensor de radiación primario que emite luz o “centellea” cuando es “golpeado” por fotones de alta energía. El centellador es esencialmente un material luminiscente que absorbe los fotones de alta energía y, posteriormente, emite luz visible. Los centelladores sólidos se recubren reflexivamente para dirigir la luz emitida sobre fotodiodos o tubos fotomultiplicadores para la conversión fotoeléctrica. La transparencia del material de centelleo es crítica porque debe transportar eficientemente el fotón al fotodetector (Greskovich & Duclos, 1997).

Los materiales centelladores se utilizan en una amplia variedad de dispositivos de imágenes médicas como imagen de rayos-X, tomografía computarizada de rayos-X, tomografía computarizada por emisión de un único fotón y tomografía por emisión de positrones. En la actualidad, prácticamente todas las modalidades de imágenes médicas requieren de detección de fotones energéticos como son los rayos-X y los rayos gamma, usando centelladores para su detección (Moses, 1999).

El nanomaterial luminiscente de granate de itrio-aluminio dopado con terbio tiene propiedades luminiscentes con insensibilidad a la variación de temperatura y muestra poca tendencia a la saturación a altas excitaciones de corriente. Dicho material es un material luminiscente característico con una banda estrecha, debido a esto, una aplicación potencial es para tubo de rayos catódicos, centellador, así como también, en el mejoramiento del brillo y la resolución de pantallas. Debido a su estabilidad química a altas temperaturas, se espera que los materiales luminiscentes basados en YAG reemplacen los materiales a base de sulfuros, que actualmente se utilizan como componentes principales de tubos de rayos catódicos (Zhang, Ning, Liu, Pan, & Huang, 2003) (Y. Zhou, Lin, Yu, Wang, & Zhang, 2002) (J. Zhou et al., 2006).

Los detectores de centelleo se también se utilizan para la inspección de la seguridad de los aeropuertos. El material de YAG:Pr<sup>3+</sup> muestra un rendimiento de luz alto por lo que se propone como un material de centelleo potencial (Mihóková et al., 2007). El granate de itrio-aluminio dopado con praseodimio se considera como centellador eficiente para radiaciones ionizantes como beta, gamma y los rayos-X. Este material también posee excelentes propiedades de almacenamiento de radiación con gran estabilidad térmica (Sengar et al., 2017).

El cáncer es una enfermedad caracterizada por el crecimiento descontrolado de células anormales. Sin tratamiento, el cáncer puede afectar negativamente la calidad de vida del paciente y puede tener consecuencia como la muerte. El Instituto Nacional de Cáncer informa que existen más de 18 millones de casos que han sido diagnosticados desde 1990. La radioterapia actualmente es uno de los tratamientos más comunes y eficaz para muchos tipos de cáncer, este tratamiento se utiliza para causar un daño letal a células cancerosas, pero como consecuencia, los electrones secundarios de la radioterapia pueden crear radicales químicos altamente reactivos en células normales. Se han propuesto materiales luminiscentes con características de centelleo como YAG:Pr<sup>3+</sup> y YAG:Ce<sup>3+</sup> para recubrir con medicamento, en el trabajo de Chen & Zhang, 2006 se reportan porfirinas, las cuales, al excitar al material mediante radiación

ionizante tal como con rayos-X se activa el material fotosensible y libera el fármaco. Con esto se puede lograr resultados terapéuticos similares usando una dosis de radiación menor, con sistema simple y de menor costo (Chen & Zhang, 2006).

Por otra parte, las nanopartículas de YAG:Ce<sup>3+</sup> son evaluadas por su posible utilidad y uso como sensores para aplicaciones biológicas. En los últimos años, las nanopartículas de óxidos dopados con el grupo de lantánidos han sido estudiadas por su gran respuesta a la luminiscencia. Se han propuesto como una nueva clase de sondas fluorescentes que son prometedoras para el seguimiento de moléculas específicas. En esta clase, el YAG:Ce<sup>3+</sup> presenta la gran ventaja que se excita en el rango azul con una sección transversal de alta absorción, que es menos dañina para el tejido biológico en comparación con las nanopartículas de óxidos dopados con europio y terbio que se excitan en el rango ultravioleta (Revaux et al., 2015).

### **1.1.3 Sistema de reacción por microondas**

La radiación de microondas es una radiación electromagnética con un rango de frecuencia de 0.3 a 300 GHz, que corresponde a la longitud de onda de 1 cm a 1 m (**Figura 2**). La región del espectro electromagnético de microondas está entre el infrarrojo (IR) y las radiofrecuencias. El uso principal de microondas es para la transmisión de información o para la transmisión de energía. Entre la longitud de onda de 1 cm a 25 cm se utiliza como radar de transmisión y el rango de longitud restante se utiliza para telecomunicaciones. Todos los hornos de microondas domésticos y los reactores de microondas comerciales para síntesis química operan a una frecuencia de 2.45 GHz ( $\lambda = 12.25$  cm) para evitar la interferencia con telecomunicaciones, redes inalámbricas y frecuencias de celulares telefónicos (Nüchter, Ondruschka, Bonrath, & Gum, 2004).

En las últimas dos décadas, se ha puesto gran interés el uso de energía de microondas para calentar reacciones químicas debido a su exitosa síntesis

orgánica: péptidos, polímeros, materiales y procesos bioquímicos. En muchos casos, se ha demostrado que el uso de calentamiento por microondas como fuente de energía no clásica reduce drásticamente el tiempo de síntesis, aumenta el rendimiento del producto e incrementa la pureza del producto o material en comparación con síntesis convencionales (Baghbanzadeh, Carbone, Cozzoli, & Kappe, 2011). De hecho, el número de trabajos dedicados a la síntesis asistida por microondas de nanomateriales inorgánicos está creciendo rápidamente y casi todas las clases han sido probadas incluyendo metales, óxidos, sulfuros, fosfatos y haluros. El calentamiento por microondas no solo reduce el tiempo de reacción, sino que suprime las reacciones secundarias, mejorando el rendimiento y su reproducibilidad (Bilecka & Niederberger, 2010).

## 1.2 Hipótesis

La síntesis por radiación con microondas genera nanopartículas esféricas luminiscentes dopados con iones de tierras raras, YAG:RE<sup>3+</sup>.

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivos Generales

Síntesis rápida de nanomateriales luminiscentes por medio de un horno de microondas de uso industrial.

Caracterizar nanomateriales luminiscentes compuestos de una matriz basada en granate de itrio-aluminio dopado con diferentes elementos del grupo de las tierras raras.

### 1.3.2 Objetivos Específicos

- Explorar los parámetros de síntesis como temperatura y tiempo que favorezcan la obtención de nanomateriales luminiscentes deseados.
- Estandarizar la concentración de los precursores contra el agente reductor.
- Estandarizar la concentración de los precursores para la obtención de nanoesferas.
- Caracterizar la morfología de las muestras obtenidas mediante el microscopio electrónico de transmisión (TEM) y la estructura cristalina mediante difracción de rayos-X (XRD), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).
- Estudio de luminiscencia a través del espectrofluorómetro (PL).

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

---

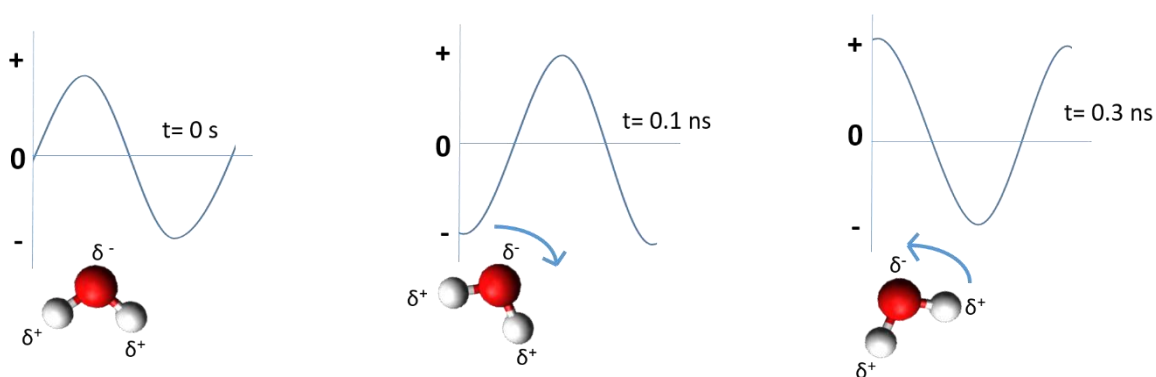
### 2.1 Sistema de reacción de microondas

El equipo que se utilizó para la síntesis de nanomateriales luminiscentes es el Sistema de reacción de microondas *AntonPaar Synthos 3000* (**Figura 5**). Es un sistema de doble magnetrón con una potencia de salida de microondas no pulsada de 1400 W, cuenta con una pantalla externa donde se visualiza el monitoreo simultaneo de infrarrojo (IR) y de temperatura interna, alcanza hasta una temperatura de 300°C y una presión de 80 bar, cuenta con altos estándares de seguridad para el usuario ya que el equipo está blindado internamente con una superficie metálica mejor conocida como *jaula de Faraday* para evitar cualquier fuga de radiación electromagnética, así mismo, cuenta con una unidad de refrigeración integrada (Anton Paar, n.d.).



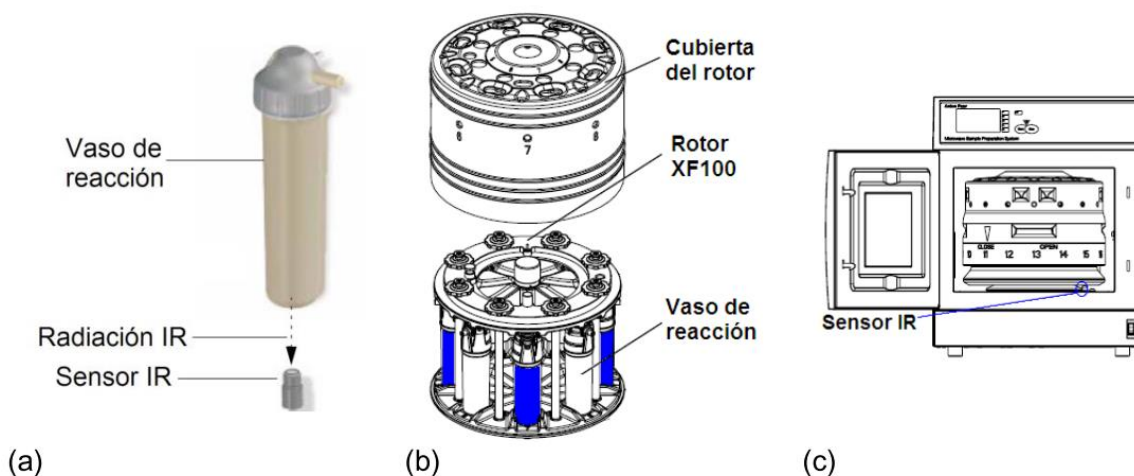
**Figura 5.** Sistema de reacción de microondas, *Anton Paar Synthos 3000*.

Se utiliza el microondas para la activación de reacciones químicas, la propiedad importante de dicho sistema, es la movilidad de los dipolos y la capacidad para orientarlos según la dirección del campo eléctrico. La orientación de los dipolos cambia con la magnitud y la dirección del campo eléctrico. Las moléculas que tienen un momento dipolar permanente pueden alinearse completamente o por lo menos parcialmente con la dirección del campo. Para numerosas sustancias polares, se observan pérdidas dieléctricas en el intervalo de microondas que se convierte en energía cinética o térmica. Una ilustración simplificada del mecanismo de calentamiento de disolventes por radiación de microondas se muestra en la **Figura 6** para el ejemplo de una molécula de agua. El campo eléctrico cambia rápidamente por la radiación de microondas que conduce a una rotación de las moléculas de agua. Debido a este proceso de fricción, es lo que conduce a un calentamiento uniforme de la mezcla de la reacción. El por qué el cambio en la polaridad del campo eléctrico es más rápido que la rotación de las moléculas de agua alrededor de su centro dipolar, se produce un cambio de fase y energía absorbida desde el campo eléctrico. El factor de disipación define la capacidad de un medio a una frecuencia y una temperatura para convertir la energía electromagnética en calor (Tierney & Lidstrom, 2005).



**Figura 6.** Esquematación del mecanismo de moléculas con momento dipolar.

El equipo cuenta con diferentes rotores. El que se utilizó para este trabajo de investigación fue el rotor XF100 que contiene 8 vasos de reacción y cada vaso de reacción contiene un sensor infrarrojo (IR) 5969 *Anton Paar* (Ver **Figura 7**). Este sensor IR hace la medición de la temperatura en la pared del vaso de reacción.



**Figura 7.** (a) Ubicación del sensor infrarrojo con respecto al vaso de reacción. El vaso de reacción se coloca en el (b) rotor XF100 que se ubica en el (c) sistema de reacción de microondas *AntonPaar Synthos 3000*.

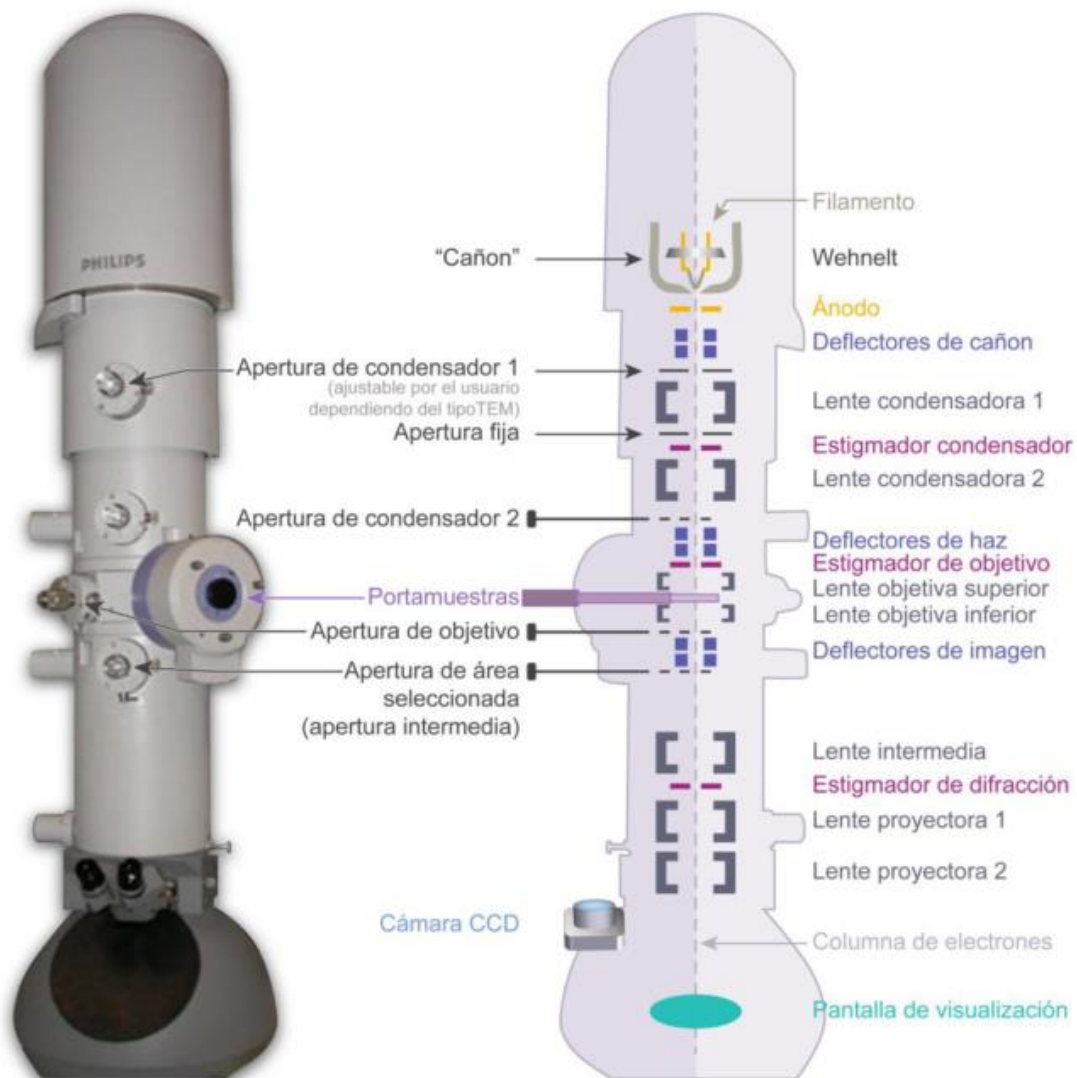
## 2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés *Transmission Electron Microscope*) se utiliza principalmente para caracterizar, con alta amplificación y alta resolución, la microestructura de los materiales permite obtener información sobre su morfología (Williams, D.B; Carter, 1996).

El funcionamiento del TEM se basa en electrones que son transmitidos a través del material (adelgazado previamente) que se está analizando y posteriormente son colectados bajo la muestra en una pantalla fosforescente o a través de una cámara. Los principales componentes es un cañón de electrones, columna de electrones, sistema de lentes electromagnéticas, detectores, cámara de la

muestra, captura de la imagen, panel de control principal y controles de operación (Williams, D.B; Carter, 1996).

Es un instrumento óptico que utiliza un haz de electrones acelerados, generados por un filamento de tungsteno incandescente. Los electrones acelerados son dirigidos hacia la superficie de la muestra mediante lentes electromagnéticas y condiciones de alto vacío (**Figura 8**) (Williams, D.B; Carter, 1996).



**Figura 8.** Diagrama generalizado de la estructura interna del microscopio electrónico de transmisión.

### 2.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales. Se basa en interferencia de radiación entre dos haces para producir un interferograma. La señal es producida por una función de cambio de trayectoria entre los dos haces, los dominios de distancia y frecuencia son ajustables por el método matemático de transformación de Fourier (Schrader, 1994).

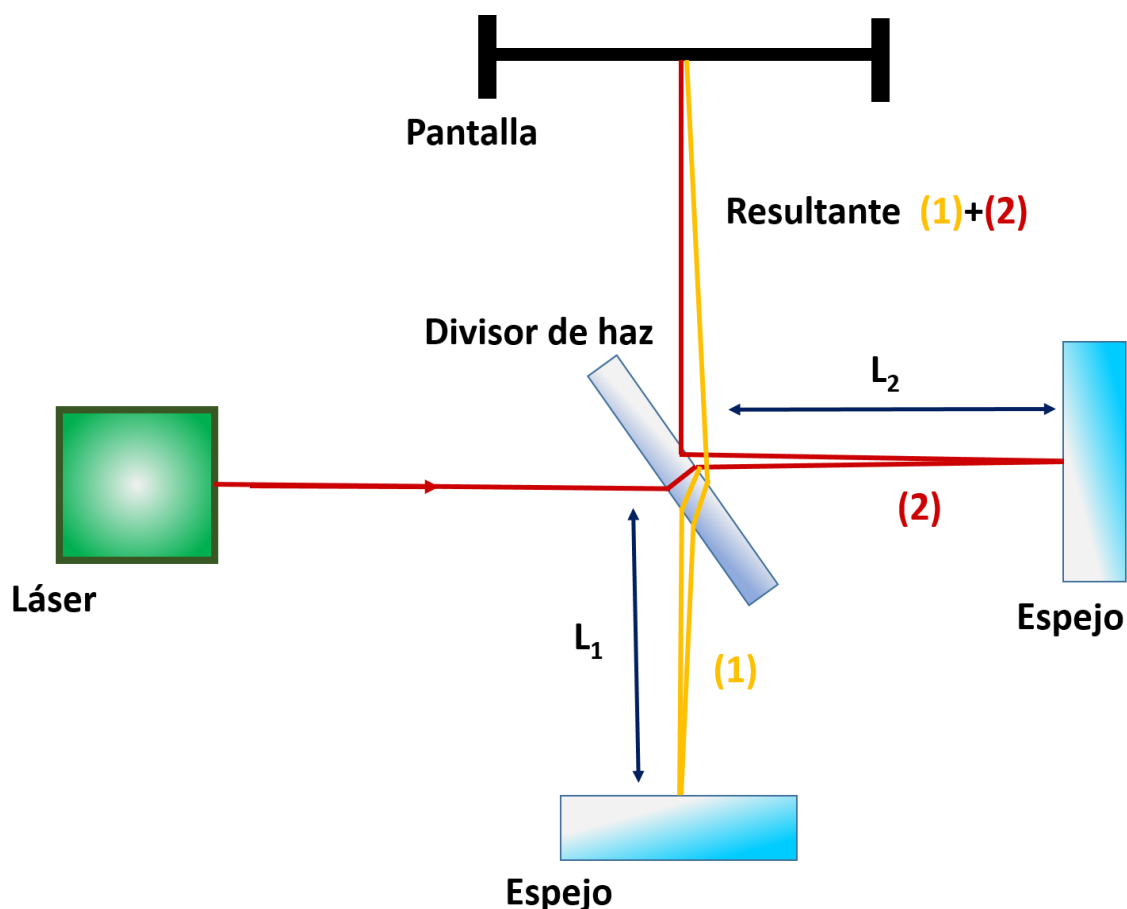


Figura 9. Esquematización de componentes básicos del FTIR.

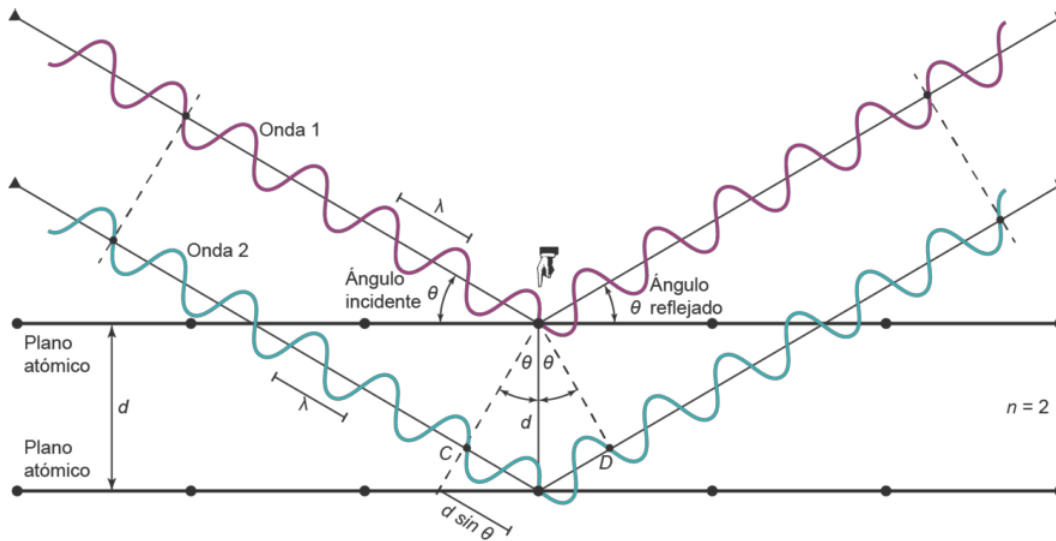
La radiación que emerge de la fuente (ver **Figura 9**) se pasa a través de un interferómetro a la muestra antes de alcanzar un detector. Tras la amplificación de la señal de las contribuciones de alta frecuencia, han sido eliminadas por un filtro y los datos se convierten a forma digital mediante un convertidor analógico, de tal manera, que se transfieren al ordenador para el posterior tratamiento matemático mediante la transformación de Fourier (Lampman, Vyvyan, Pavia, & Kriz, 1973).

## 2.4 Difracción de Rayos-X (XRD)

La difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés X-Ray Diffraction) es una técnica de versátil y no destructiva que permite la obtención de parámetros cristalográficos de una muestra cristalina. Mediante el patrón de difracción de rayos X se puede conocer la estructura cristalina, su fase cristalográfica y el espaciado atómico de los materiales (Bragg, 1895). La técnica consiste en hacer incidir un haz monocromático de rayos X sobre la muestra que se desea analizar. El fenómeno de la difracción se puede describir con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$$

Donde  $d_{hkl}$ , se refiere a la distancia interplanar de los índices de Miller ( $hkl$ ),  $\theta$  es el ángulo entre los planos de la orientación de la red cristalina y de los rayos X incidentes,  $n$  es el orden de difracción y  $\lambda$  representa la longitud de onda de la radiación incidente (**Figura 10**). De manera que si dos o más haces son refractados debido a la existencia de planos cristalinos paralelos y generan interferencia constructiva, se satisface que la diferencia de camino óptico recorrido ( $2d_{hkl} \sin(\theta)$ ) por dichos haces es múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente (**Figura 10**) (Bragg, 1895).



**Figura 10.** Representación esquemática de la Ley de Bragg.

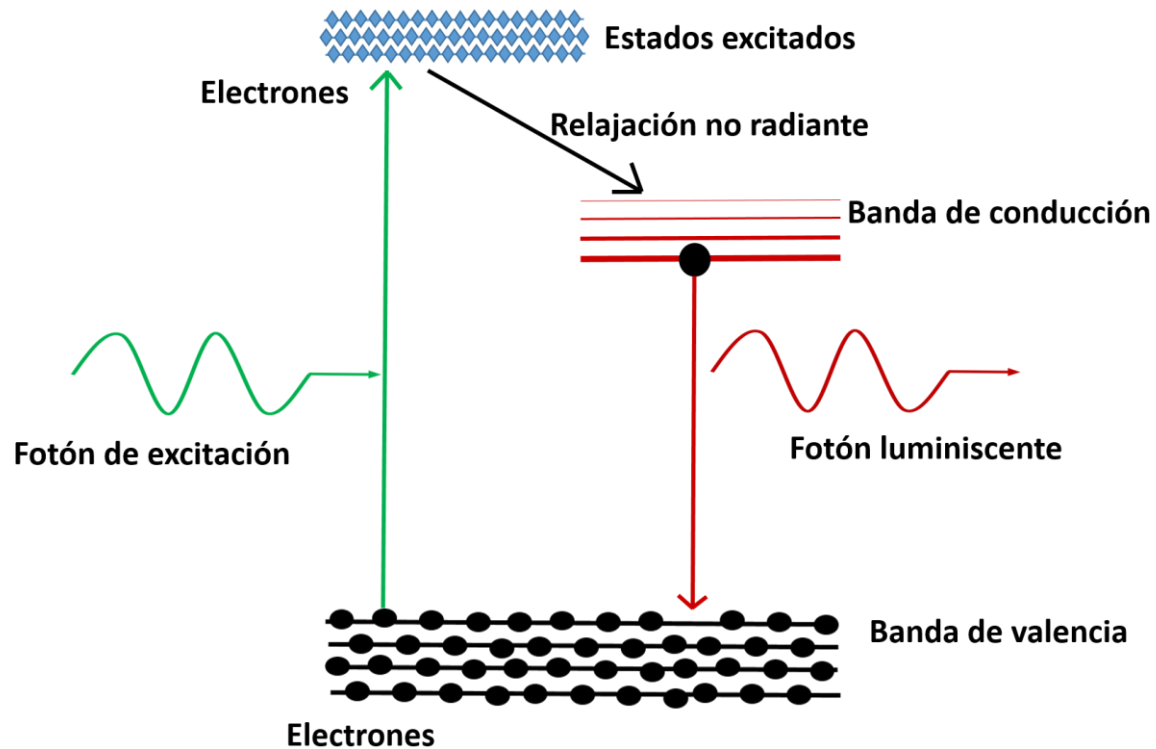
La difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red, los rayos dispersados por ello tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales, que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva, pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados, que son los utilizados para el estudio cristalográfico (Skoog, Douglas A; Holler, F.James; Crouch, 2008).

## 2.5 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)

La espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) ha surgido como una herramienta importante para estudiar las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales de estado sólido adecuados para aplicaciones optoelectrónicas. Los experimentos de fotoluminiscencia proporcionan información relativamente directa sobre la recombinación de electrones y procesos de relajación. En general, estos

experimentos son útiles para la investigación de las propiedades electrónicas del estado excitado y ofrecen varias ventajas sobre otras técnicas ópticas.

Los metales, semiconductores y aislantes tienen un intervalo de energía para la conducción de electrones. Se considera que algunos de los electrones en un sólido no están firmemente unidos a los átomos, ya que son para átomos individuales, pero pueden saltar de un átomo a otro. Estos electrones están unidos en el sólido y por lo tanto tienen una energía diferente. Los electrones que tienen energías por encima de un cierto valor se denominan electrones de conducción, mientras que los electrones que tienen energías por cierto valor se denominan electrones de valencia. Esto se representa en el diagrama (**Figura 11**), donde se les denomina bandas de conducción y de valencia. Además, existe una brecha de energía entre los estados de conducción y de electrones de valencia. La brecha de bandas es la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y de valencia. La brecha de banda es la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y el punto más alto de la banda de valencia (Skoog, Douglas A; Holler, F.James; Crouch, 2008). Si una partícula de luz (fotón) tiene energía mayor que la energía de banda, entonces puede ser absorbida y, por lo tanto, elevar un electrón de la banda de valencia hasta la banda de conducción a través de la brecha de energía prohibida, como se muestra en la **Figura 11** (Blasse & Grabmaier, 1994).



**Figura 11.** Diagrama *Jablonski* sobre proceso de fotoluminiscencia en un material semiconductor.

En este proceso de foto-excitación, el electrón tiene generalmente un exceso de energía que pierde antes de descansar a la energía más baja de la banda de conducción. En este punto, el electrón finalmente cae de nuevo a la banda de valencia. A medida que cae, la energía que pierde se convierte de nuevo en un fotón luminiscente que se emite desde el material. Por lo tanto, la energía del fotón emitido es una medida directamente de la energía de la banda, por ejemplo, el proceso de excitación de fotones seguido por la emisión de fotones se llama fotoluminiscencia (Blasse & Grabmaier, 1994).

### 2.5.1 Eficiencia cuántica

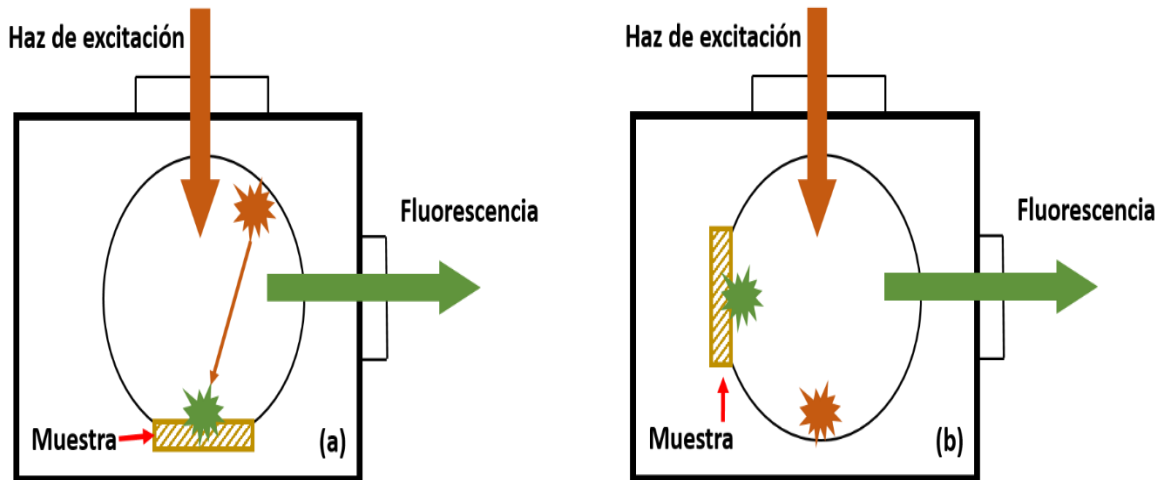
Se conoce como rendimiento energético o eficiencia cuántica de luminiscencia al valor arrojado de la razón entre energía de luminiscencia y energía de excitación

absorbida. Al utilizar fotones como energía de excitación, se utiliza el término eficiencia cuántica y se define como la razón entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos. Se denomina eficiencia cuántica externa cuando sólo se consideran los fotones emitidos por el material luminiscente, y ésta puede ser fácilmente medida con un fotodetector.

Los datos en el presente trabajo, reportan la eficiencia cuántica externa detectada mediante el espectrofluorómetro, y una esfera integradora. Siguen la ecuación:

$$QE = IQE_d - (1 - Abs_d)(IQE_i)$$

donde  $IQE_d$  y  $IQE_i$  son las razones entre las intensidades de la fluorescencia y absorción bajo excitación directa (d) e indirecta (i), mientras que  $Abs_d$  es la absorbancia bajo excitación directa. Por lo cual, la eficiencia cuántica se puede considerar como la razón entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos por el material luminiscente. El término  $-(1 - Abs_d)(QE_i)$  corresponde a la fluorescencia por re-excitación debido a la reflexión de la radiación UV de excitación dentro de la esfera integradora, es por ello que la ecuación anterior hace corrección y ese término de re-excitación indirecta es eliminado. Como se menciona, se requiere de excitación directa e indirecta, es por ello que se utiliza la esfera de integración como se muestra en la **Figura 12** (Montes Frausto, 2017).



**Figura 12.** Se observa las modalidades de obtención de eficiencia cuántica para excitación directa (a) e indirecta (b) dentro de la esfera integradora.

### 2.5.2 Tiempo de decaimiento

Es la velocidad de decadencia de la luminiscencia después de la excitación por un haz de alta energía a un estado base donde el mecanismo de relajación se lleva a cabo mediante transiciones radiativas y no-radiativas, es un parámetro importante en la interpretación de fenómenos de centelleo. En otras palabras, se mide el cambio en la población un estado excitado. Para realizar estas mediciones se requiere exponer el material luminiscente a un pulso corto e intenso de radiación excitante (UV, IR) que logre que la población de electrones sean excitados. Se mide la intensidad de la emisión como función del tiempo, esta señal generada va disminuyendo debido a que los electrones del estado excitado se van relajando. La intensidad luminiscente es proporcional a la población de electrones en estado excitado y la señal decrecerá exponencialmente con el tiempo de acuerdo a:

$$I_{(t)} = I_{(0)} e^{-\frac{t}{\tau_R}}$$

donde  $\tau_R$  es el tiempo de decaimiento de la fluorescencia, los valores  $I_{(t)}$ , e  $I_{(0)}$  son generados por el detector de intensidad. El valor de  $\tau_R$  puede variar entre  $10^{-8}$  s hasta tiempos mayores a 1 s, lo cual depende de la naturaleza de la transición electrónica. Las transiciones permitidas presentarán tiempos de decaimientos muy

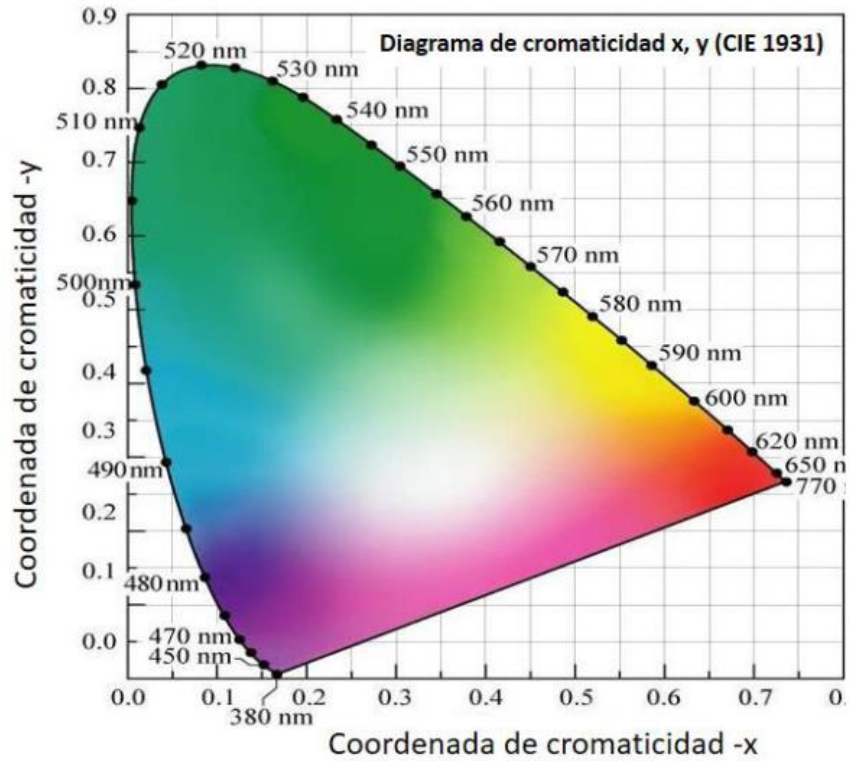
cortos, mientras que aquellas prohibidas generan tiempos mucho mayores (Vij, 1998). También es necesario conocer el punto de saturación del material, es decir, a partir de cuánto tiempo de excitación permanente el material ya no es capaz de incrementar la intensidad de su emisión.

## 2.6 Diagrama de cromaticidad

Entre las propiedades físicas que el ojo humano distingue son: el matiz, la saturación y el brillo. Es costumbre distinguir los colores espectrales de acuerdo a la longitud de onda, sin embargo, la percepción de luz con múltiples longitudes de onda es un proceso más complicado. Es ahí donde se involucra el diagrama de cromaticidad (Wladyslaw, S; Koschan, 1994). En la coordenada (0.4, 0.4) o centro del diagrama se encuentra el punto acromático o blanco (Ver **Figura 13**), cualquier color que se produzca a partir de los colores primarios pueden ser identificados dentro del diagrama de cromaticidad mediante una proyección en el plano:

$$C=RR+GG+BB$$

donde se utilizan las magnitudes o intensidades relativas de cada componente en rojo, verde o azul (Red, Green, Blue) y valores unitarios (representados en negritas) de los colores primarios.



**Figura 13.** Diagrama de cromaticidad que muestra los colores espectrales que se encuentran involucrados en la emisión de un color.

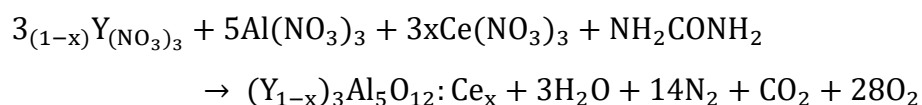
La posición dentro del diagrama de cromaticidad surge con el programa que pondera cada uno de los componente constituyentes, así mismo el brillo del material, dando un valor único en las coordenadas de cromaticidad (Montes Frausto, 2017).

## **CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

---

El método de síntesis asistida por microondas fue el utilizado para la obtención de todas las muestras de YAG:Ce<sup>3+</sup>

La estequiometría básica de la reacción es la siguiente:



Se prepararon primeramente 3 soluciones de YAG:Ce<sup>3+</sup> a diferentes concentraciones con respecto a la urea; que es el agente reductor, en la reacción nos ayuda en la precipitación para la formación de nanopartículas y a su vez para encontrar la concentración óptima para obtener una geometría esférica.

Posteriormente, planteamos el cálculo para obtener el peso de cada precursor. La concentración molar de los precursores contra el agente reductor, son: para R1 es 1:30, R2 es 1:50 y R3 1:60.

Al granate de itrio-aluminio se dopó con cerio al 1.5% del reactivo total, como lo describimos a continuación.

$$x = 0.015 \quad (Y_{0.985})_3Al_5O_{12}:Ce_{0.015}$$

$$[(88.905)(0.985)][3] + (26.9815)(5) + (15.9994)(12) + (140.12)(0.015) \\ = 262.7142 + 134.9075 + 191.9928 + 2.1018 = 591.7163$$

**Tabla 1.** Descripción de los precursores utilizados, su peso molecular y la cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Ce<sup>3+</sup>.

Precursor	Peso molecular (gramos/mol)	Estequiometria
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	383.0117	3
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	375.1342	5
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	434.2267	0.015
NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	60.0558	1

**Tabla 2.** Descripción de los precursores utilizados, el cálculo efectuado y el resultado para la formación de los compuestos YAG:Ce<sup>3+</sup>.

Precursor	Cálculo	Resultado	1:30	1:50	1:60
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	$\frac{(3)(383.0117)}{591.71637}$	1.9419 g	0.194 g	0.194 g	0.194 g
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	$\frac{(5)(375.1342)}{591.71637}$	3.1699 g	0.317 g	0.317 g	0.317 g
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	$\frac{(0.015)(434.2267)}{591.71637}$	0.0110 g	1.1 mg	1.1 mg	1.1 mg
NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	$\frac{(1)(60.0558)}{591.71637}$	0.1014 g	0.304 g	0.507 g	0.608 g
H <sub>2</sub> O	-	-	60 ml	60 ml	60 ml

Para cada reacción se multiplicó por 4 para obtener una cantidad de muestra más significativa. Obteniendo los gramos requeridos para cada reacción como vemos en la siguiente tabla.

**Tabla 3.** Cantidad en gramos requerida para cada reacción.

<b>Precursor</b>	<b>1:30</b>	<b>1:50</b>	<b>1:60</b>
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0.776 g	0.776 g	0.776 g
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	1.268 g	1.268 g	1.268 g
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	4.4 mg	4.4 mg	4.4 mg
$NH_2CONH_2$	1.216 g	2.028 g	2.432 g
dH <sub>2</sub> O	240 ml	240 ml	240 ml

### 1. Peso y disolución de precursores

Para lograr obtener estos compuestos, se pesaron los precursores de cada reacción. Primeramente, se vertieron en un vaso precipitado tipo Griffin de 400 ml, se agregó un agitador magnético y posteriormente se colocó en un termoplato (Thermo Scientific) el cual cuenta con agitación magnética, y se hizo funcionar a 6.8 rev/min durante 45 min.

### 2. Síntesis en el sistema de reacción de microondas

Una vez transcurrido el tiempo de agitación, la solución se distribuyó en 4 recipientes especiales con los que cuenta el equipo. Se introdujeron al rotor XF100 de tal manera en que estaban equilibrados; tanto el rotor como los recipientes. Después se le puso la cubierta del rotor y se introdujo al equipo de microondas. Se verificó que estuvieran activos tanto el rotor XF100, el sensor IR y los accesorios magnéticos. Después de consultar en la literatura, aplicamos una rampa de trabajo variando la potencia para el inicio, para lograr incrementar la temperatura hasta aproximadamente 80°C, luego, la disminuimos, incrementado el tiempo de duración para buscar lograr en nuestras nanopartículas una mejor geometría esférica.

Se programó el equipo de la siguiente manera: 500 W por 5 minutos y después a 220 W por 14 min. Una vez iniciada la reacción, el rotor giró a 3 rpm mientras que en la pantalla observamos la potencia, presión, temperatura de cada vaso de reacción y tiempo. Acabada la reacción con ayuda de un propipeta y pipeta graduada de 10 ml se recolectó la solución en tubos tipo *Falcón* de 50 ml.

Cabe destacar que al introducir la solución al sistema de reacción de microondas, la solución es transparente y al finalizar el tiempo programado la solución es blancuzca tipo lechoso.

### **3. Lavado de nanopartículas**

Posteriormente se procedió al lavado de nanopartículas por el siguiente método: se centrifugó la muestra a 4000 rpm durante 10 minutos, se tiró el sobrenadante y se le agregó agua, repitiendo el proceso tres veces. Se volvió a centrifugar, se le tiró el sobrenadante y se le agregó etanol también durante tres veces. Al final queda en el vaso solamente el precipitado y a este se le agregó etanol para posteriormente hacer un secado.

### **4. Secado y tratamiento térmico**

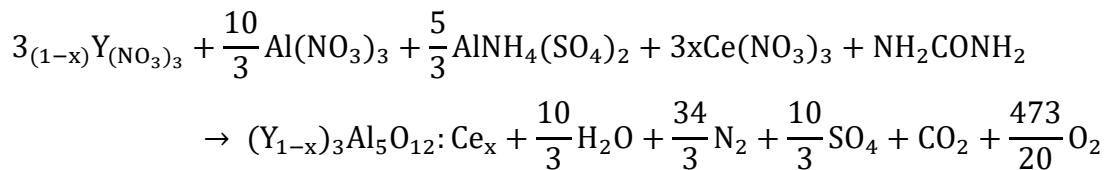
La solución con etanol y nanopartículas se pasó a un vaso precipitado, se metió a un horno para efectuar un secado a 90°C por 16 horas. Pasado este tiempo, se sacó del horno la muestra, se traspasó a un mortero de ágata para ser molido, después de esto, nuevamente se traspasó a un crisol de porcelana y se metió al horno para un posterior tratamiento térmico a 1100°C por 3 horas, pasadas las tres horas, de nuevo se vertió la muestra en polvo del crisol al mortero de ágata para su molienda y finalmente se envasó para tenerlo de forma adecuada para las diferentes caracterizaciones a realizar.

Debido a los resultados observados por las imágenes del microscopio electrónico de transmisión, no eran los esperados, se optó por elegir la reacción 2 (R2) de 1:50, por lo que, en los futuros cálculos para el peso de los precursores, tendrán esta relación y así mismo, al no encontrar la morfología esférica deseada, se buscó en la literatura trabajos relacionados con la síntesis de YAG, por lo que experimentamos y agregamos un nuevo precursor de aluminio que es amonio sulfato de aluminio.

Con el nuevo precursor de aluminio, se hicieron dos reacciones de la siguiente manera:

A la reacción 4 (R4) tendrá entonces la forma  $\frac{\text{Nitrato de aluminio}}{\text{Amonio sulfato de aluminio}} = 2$  y la reacción 5 (R5) será  $\frac{\text{Nitrato de aluminio}}{\text{Amonio sulfato de aluminio}} = 1$ .

Para R4, la estequiometria de la reacción es la siguiente:



Al granate de itrio-aluminio, se dopó de cerio al 1.5% del reactivo total.

$$x = 0.015 \quad (\text{Y}_{0.985})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.015}$$

$$[(88.905)(0.985)][3] + (26.9815)(5) + (15.9994)(12) + (140.12)(0.015)$$

$$= 262.7142 + 134.9075 + 191.9928 + 2.1018 = 591.7163$$

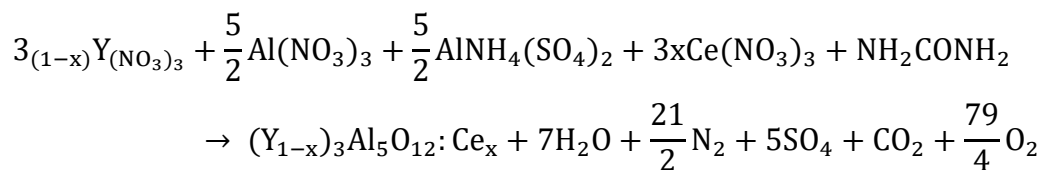
**Tabla 4.** Descripción de los precursores utilizados para R4, su peso molecular y la cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Ce<sup>3+</sup>.

Precursor	Peso molecular (gramos/mol)	Estequiometria
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	383.0117	3
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	375.1342	$\frac{10}{3}$
AlNH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	453.3273	$\frac{5}{3}$
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	434.207	0.015
NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	60.05	1

**Tabla 5.** Descripción de los cálculos de cada precursor para R4 para la formación de YAG:Ce<sup>3+</sup>.

Precursor	Cálculo	Resultado	1:50
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	$\frac{(3)(383.0117)}{591.7163}$	1.9419 g	0.1941 g
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	$\frac{\left(\frac{10}{3}\right)(375.1342)}{591.7163}$	2.1132 g	0.2113 g
AlNH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	$\frac{\left(\frac{5}{3}\right)(453.3273)}{591.7163}$	1.2768 g	0.1276 g
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	$\frac{(0.015)(434.2267)}{591.7163}$	0.0110 g	1.1 mg
NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	$\frac{(1)(60.0558)}{591.7163}$	0.1015 g	0.5075 g
H <sub>2</sub> O	-	-	60 ml

Para R5, la estequiometría de la reacción es la siguiente:



Al granate de itrio-aluminio se dopó de cerio al 1.5% del reactivo total.

$$x = 0.015 \quad (Y_{0.985})_3Al_5O_{12}:Ce_{0.015}$$

$$[(88.905)(0.985)][3] + (26.9815)(5) + (15.9994)(12) + (140.12)(0.015)$$

$$= 262.7142 + 134.9075 + 191.9928 + 2.1018 = 591.7163$$

**Tabla 6.** Descripción de los precursores utilizados para R5, su peso molecular y cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Ce<sup>3+</sup>.

Precursor	Peso molecular (gramos/mol)	Estequiometría
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	383.0117	3
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375.1342	$\frac{5}{2}$
$AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	453.3273	$\frac{5}{2}$
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	434.207	0.015
$NH_2CONH_2$	60.05	1

**Tabla 7.** Descripción de los cálculos de cada precursor para R5 para la formación de YAG:Ce<sup>3+</sup>.

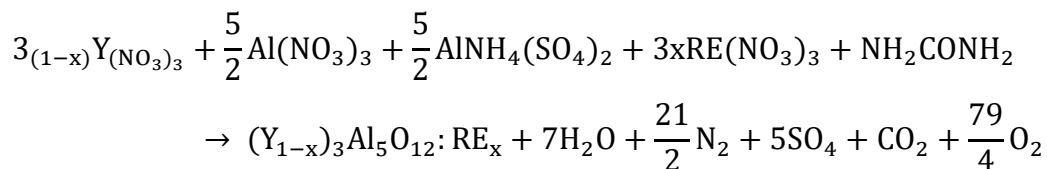
Precursor	Cálculo	Resultado	1:50
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	$\frac{(3)(383.0117)}{591.7163}$	1.9419 g	0.7764 g
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	$\frac{\left(\frac{5}{2}\right)(375.1342)}{591.7163}$	1.5849 g	0.6336 g
AlNH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	$\frac{\left(\frac{5}{2}\right)(453.3273)}{591.7163}$	1.9153 g	0.766 g
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	$\frac{(0.015)(434.2267)}{591.7163}$	0.0110 g	4.4 mg
NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	$\frac{(1)(60.0558)}{591.7163}$	0.1015 g	2.03 g
H <sub>2</sub> O	-	-	240 ml

Una vez que obtuvimos los pesos para YAG:Ce<sup>3+</sup> de los precursores para R4 y R5 se siguieron los siguientes pasos antes ya descritos:

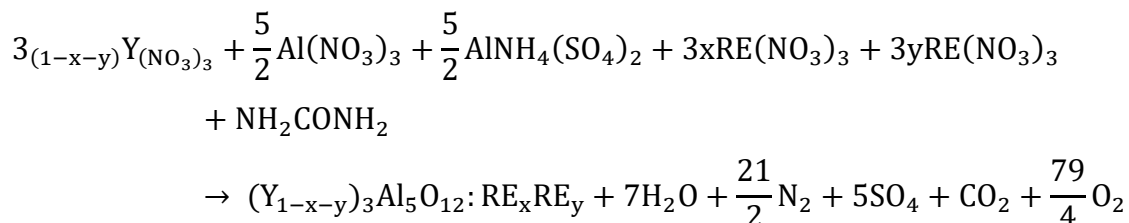
1. Peso y disolución de precursores.
2. Síntesis en el sistema de reacción de microondas.
3. Lavado de nanopartículas.
4. Secado y tratamiento térmico.

El resultado de ambas síntesis se observó la morfología a través del microscopio electrónico de transmisión y se decidió por trabajar con R5 ya que se encontró las concentraciones ideales para la obtención de nanoesferas.

La estequiometría general para un solo dopaje es la siguiente:



Y para doble dopaje es:



**Tabla 8.** Nanomateriales obtenidos y su posterior porcentaje de cantidad de dopaje de tierras raras.

Nanomaterial	Porcentaje de dopaje
$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$	1.5%
$Y_3Al_5O_{12}:Pr^{3+}$	1%
$Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$	1%
$Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$	8%
$Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$	2%
$Y_3Al_5O_{12}:Er^{3+}Yb^{3+}$	1%, 10%
$Y_3Al_5O_{12}:Er^{3+}Yb^{3+}$	1%, 20%
$Y_3Al_5O_{12}:Er^{3+}Yb^{3+}$	1%, 30%
$Y_3Al_5O_{12}:Tm^{3+}$	5%
$Y_3Al_5O_{12}:Yb^{3+}Tm^{3+}$	1%, 0.75%

**Tabla 9.** Cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Pr<sup>3+</sup>.

<b>Precursor</b>	<b>Cantidad Requerida</b>
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0.7756 g
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0.6332 g
$AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	0.7652 g
$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	2.936 mg
$NH_2CONH_2$	2.028 g
$H_2O$	240 ml

**Tabla 10.** Cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Nd<sup>3+</sup>.

<b>Precursor</b>	<b>Cantidad Requerida</b>
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0.7756 g
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0.6332 g
$AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	0.7652 g
$Nd(NO_3)_3$	2.288 mg
$NH_2CONH_2$	2.028 g
$H_2O$	240 ml

**Tabla 11.** Cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Eu<sup>3+</sup>.

<b>Precursor</b>	<b>Cantidad Requerida</b>
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0.7864 g
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0.64 g
$AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	0.7756 g
$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	24.44 mg
$NH_2CONH_2$	2.056 g
$H_2O$	240 ml

**Tabla 12.** Cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Tb<sup>3+</sup>.

<b>Precursor</b>	<b>Cantidad Requerida</b>
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0.7768 g
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0.634 g
$AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	0.7664 g
$Tb(NO_3)_3$	4.76 mg
$NH_2CONH_2$	2.03 g
$H_2O$	240 ml

**Tabla 13.** Cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Er<sup>3+</sup>Yb<sup>3+</sup> 1%, 10%.

<b>Precursor</b>	<b>Cantidad Requerida</b>
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.788 g
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	0.6428 g
AlNH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	0.7772 g
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	3.04 mg
Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	25.32 mg
NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	2.0592 g
H <sub>2</sub> O	240 ml

**Tabla 14.** Cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Er<sup>3+</sup>Yb<sup>3+</sup> 1%, 20%.

<b>Precursor</b>	<b>Cantidad Requerida</b>
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.8008 g
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	0.6536 g
AlNH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	0.7896 g
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	3.008 mg
Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	51.2 mg
NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	2.0928 g
H <sub>2</sub> O	240 ml

**Tabla 15.** Cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Er<sup>3+</sup>Yb<sup>3+</sup> 1%, 30%.

<b>Precursor</b>	<b>Cantidad Requerida</b>
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.8096 g
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	0.6608 g
AlNH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	0.7984 g
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	3.124 mg
Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	77.6 mg
NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	2.1164 g
H <sub>2</sub> O	240 ml

**Tabla 16.** Cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Tm<sup>3+</sup>.

<b>Precursor</b>	<b>Cantidad Requerida</b>
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.7764 g
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	0.6336 g
AlNH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	0.766 g
Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	12.28 mg
NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	2.0296 g
H <sub>2</sub> O	240 ml

**Tabla 17.** Cantidad requerida para la formación del compuesto YAG:Yb<sup>3+</sup> Tm<sup>3+</sup>.

Precursor	Cantidad Requerida
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.7764 g
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	0.6336 g
AlNH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	0.7656 g
Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.48 mg
Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.84 mg
NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	2.0288 g
H <sub>2</sub> O	240 ml

Una vez que obtuvimos los pesos para YAG:RE<sup>3+</sup> de los precursores se siguieron los siguientes pasos antes ya descritos:

1. Peso y disolución de precursores.
2. Síntesis en el sistema de reacción de microondas.
3. Lavado de nanopartículas.
4. Secado y tratamiento térmico.

Con esto se terminó todas las síntesis de nanomateriales luminiscentes.

### Microscopio electrónico de transmisión

Para el análisis de la estructura cristalina y su morfología utilizamos el microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL 2010. Primeramente, se procedió a tomar una pequeña cantidad del polvo sintetizado, de cada nanomaterial, posteriormente se introdujo este a un *ependorf* de 1.5 ml que incluía etanol. Se dejó en

sonicación, para romper los cúmulos de nanopartículas, para así eliminar los conglomerados de partículas durante 5 minutos. Con ayuda de un gotero se tomaron unas gotas, mismas que después se insertaron en una rejilla del portamuestras de cobre, el cual es especial para TEM, se dejó secar la rejilla para la observación en el equipo y se obtuvieron imágenes a diferentes escalas.

### **Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**

Para la caracterización mediante FTIR, primeramente, procedimos a tomar una pequeña porción de la muestra del nanomaterial sin haberle efectuado tratamiento térmico, se colocó a un mortero de ágata, para su molienda, es importante mencionar que por cada porción de muestra se le agregó aproximadamente; 3 veces más de bromuro de potasio. Se mezcló homogéneamente y se procedió a su trituración hasta obtener un polvo muy fino. El polvo obtenido, se colocó en el portamuestras especial con que cuenta el equipo *Nicolet 6700* de *Thermo Scientific*. Para efectuar el análisis, primero se tomó lectura de un blanco para después tomar lectura de cada una de las muestras en cuestión, se limpió el equipo. Finalmente se efectuó el mismo procedimiento para el nanomaterial con tratamiento térmico.

Los resultados obtenidos se graficaron mediante el programa *OriginPro*.

### **Difracción de rayos-X (XRD)**

El análisis se efectuó de la siguiente manera: primeramente se homogenizan los polvos mediante una pequeña molienda, posteriormente se colocaron los polvos en un portamuestras, mismo que se posiciona dentro del difractómetro *Philips X'pert MPD*, para realizar un barrido de entre 20 y 80 grados, con un paso de 2 grados por minuto. Posteriormente se hizo la comparación del difractograma obtenido y medido con los patrones de difracción que se encuentra en la base de datos del equipo. Este proceso generalmente lo efectúa el software del equipo. A este proceso automatizado se le denomina análisis de búsqueda e identificación de fases. No se requirió ningún esfuerzo especial para controlar la orientación preferente de los polvos al observa que las intensidades correspondían al orden de las medidas. Todos los difractogramas medidos, fueron comparados con el archivo de Difracción de Polvos de la base de datos ICDD.

Los resultados obtenidos se graficaron mediante el programa *OriginPro*.

## Espectroscopía de fotoluminiscencia

Mediante el espectrofluorómetro *Hitachi F-7000*, cada muestra se analizó a diferentes longitudes de onda de excitación y emisión específicas para cada nanomaterial en el rango UV-Visible. Para los materiales que emiten en el infrarrojo se utilizó un láser de 801 nm y 908 nm.

Los resultados obtenidos se graficaron mediante el programa OriginPro.

## Eficiencia cuántica

Para los nanomateriales analizados se inserta en una celda de cuarzo especial para la esfera integradora para el espectrofluorómetro (espectrofotómetro de fluorescencia) *Hitachi F-7000*. Como se muestra en la **Figura** primero se analizó de forma directa el haz hacia la muestra, se puso un blanco de alúmina posteriormente se analizó la muestra. Se prosiguió al análisis de forma indirecta el haz hacia la muestra, se puso el blanco de alúmina y posteriormente se analizó la muestra. Mediante el programa del equipo se obtienen los datos siguientes tanto para la forma directa e indirecta: eficiencia cuántica interna, eficiencia cuántica externa y absorbancia.

$$QE = IQE_d - (1 - Abs_d)(IQE_i)$$

$QE$  = Eficiencia cuántica

$IQE_d$  = Eficiencia cuántica interna directa

$Abs_d$  = Absorbancia directa

$IQE_i$  = Eficiencia cuántica interna indirecta

### **Tiempo de decaimiento**

Para la medición del tiempo de decaimiento se utilizó el espectrofluorómetro *Hitachi F-7000*. Para cada muestra se programa la longitud de onda de excitación y por medio del programa del equipo hace una curva la cual indica el tiempo en el que el nanomaterial luminiscente dejara de emitir luz medida en milisegundos.

Los resultados obtenidos se graficaron mediante el programa OriginPro.

### **Diagrama de cromaticidad**

Para obtener el diagrama de cromaticidad específica de cada nanomaterial se utilizó los datos de emisión del espectrofluorómetro anteriormente analizadas, dichos datos se introdujeron al programa ColorCalculator (Osram, n.d.), de tal manera que se consiguieron coordenadas automáticas específicas de color del espectro visible para cada nanomaterial, con esto tenemos la visualización rápida en el diagrama.

## **CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

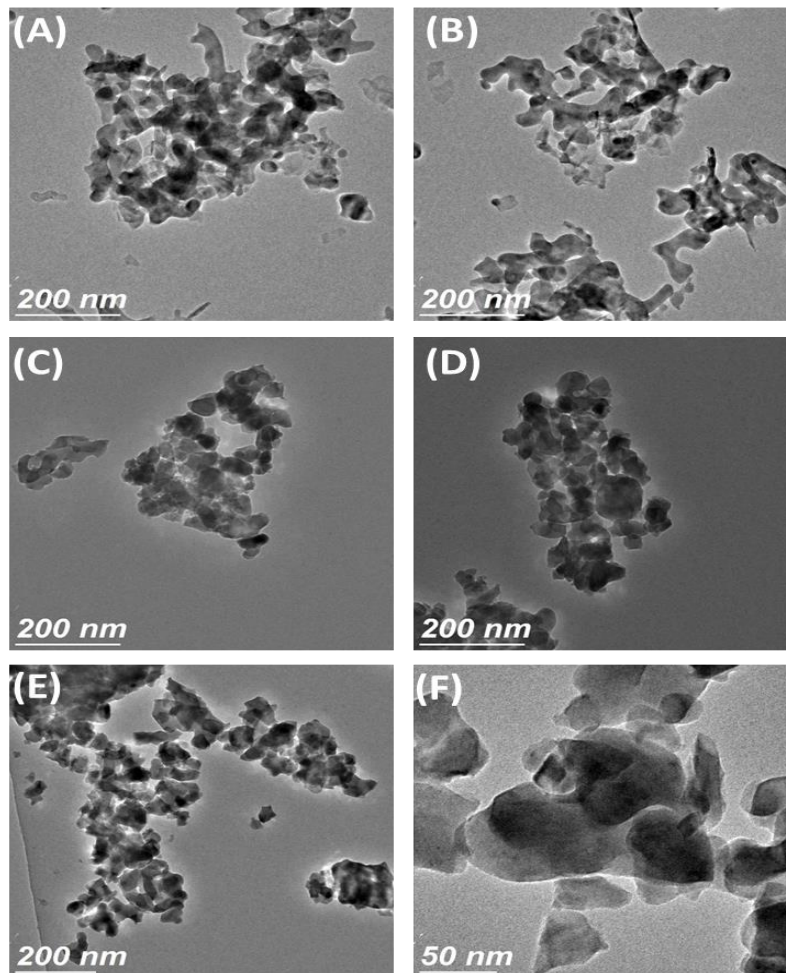
---

Se presentan los resultados en imágenes del microscopio electrónico de transmisión, de los nanomateriales de YAG:RE<sup>3+</sup> sintetizadas por microondas. La morfología resultante es esférica ya que se estandarizaron las concentraciones de síntesis de 1:30 con respecto a la urea y en base a los precursores de aluminio es 1:1. También los resultados de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) para detectar los grupos de las nanopartículas sintetizadas antes y después un tratamiento térmico de 1100°C. El estudio de Difracción de rayos-X, en donde se muestra los espectros de difracción de rayos-X para los diferentes nanomateriales luminiscentes sintetizados con tratamiento térmico. De Espectroscopía de fotoluminiscencia; espectros de emisión y excitación, en donde las gráficas de fotoluminiscencia nos indica la presencia del dopaje de los nanomateriales que se han sintetizado. Eficiencia cuántica, en donde se observó que a partir de la fórmula descrita anteriormente en el capítulo 2.5.1 para la obtención del rendimiento cuántico se obtuvo que para YAG:Ce<sup>3+</sup> es 20% y para YAG:Eu<sup>3+</sup> es 16%. Finalmente, el tiempo de decaimiento a partir de la curva del comportamiento de la luminiscencia. Se calculó el tiempo de emisión a partir de la excitación del material con resultado para YAG:Eu<sup>3+</sup> de 6.849 ms y para YAG:Tb<sup>3+</sup> de 4.505 ms. Finalmente, el diagrama de cromaticidad para cada nanomaterial sintetizado y la eficiencia de síntesis.

## 4.1 Microscopía electrónica de transmisión

### 4.1.1 Imágenes para las reacciones R1, R2 y R3

A continuación, se ilustran las micrografías de TEM representativas de todas las muestras de este trabajo.

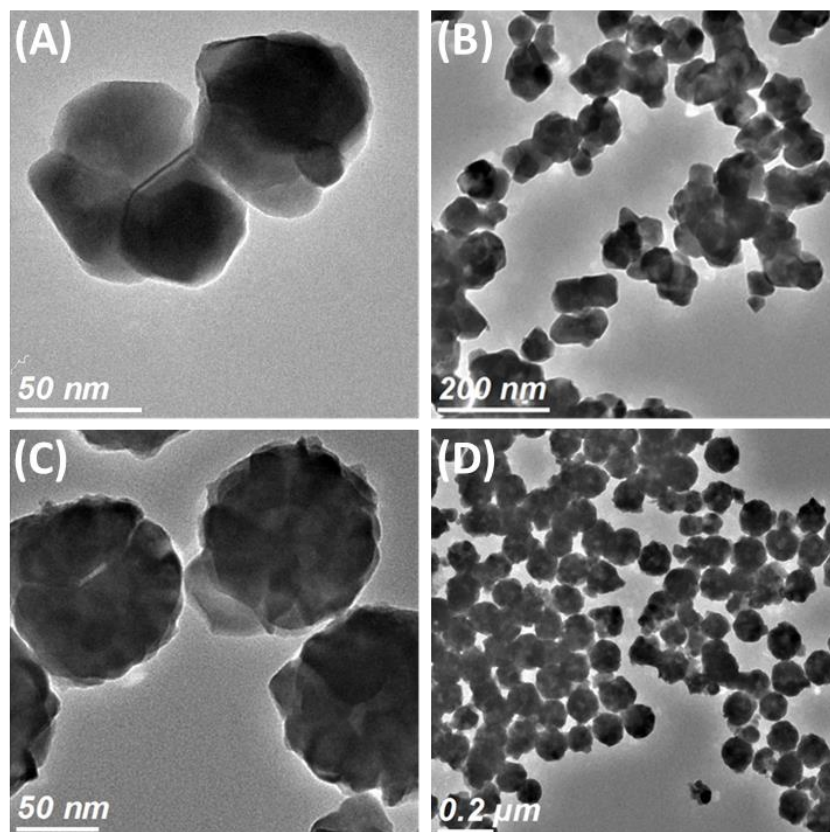


**Figura 14.** Micrografías TEM de nanomateriales de YAG:Ce<sup>3+</sup>. (A) y (B) representa reacción 1 (R1) con una concentración de 1:30, con morfología amorfa. (C) y (D) pertenece a la reacción 2 (R2) a una concentración de 1:50, se observan partículas aglomeradas con una semi-forma ovalada. (E) y (F) representa a reacción 3 (R3) a una concentración de 1:60 se observan partículas agregadas sin forma.

Para las imágenes (C) y (D) se observa una morfología homogénea a comparación del resto de imágenes, así también, se adecua a los objetivos particulares sobre nanomateriales esféricos.

De acuerdo a los resultados de las imágenes de TEM, se optó por usar la reacción (R2) con una concentración 1:50 con respecto a la urea, y esta relación se mantuvo para los experimentos posteriores, mostrados a continuación.

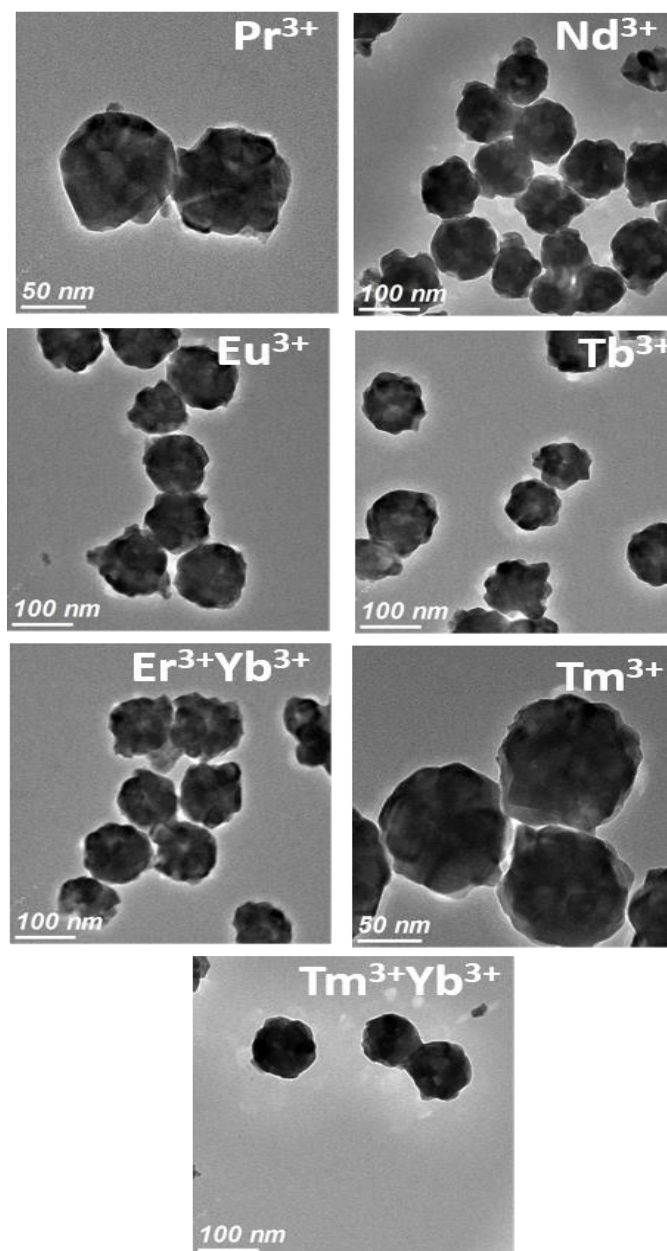
#### 4.1.2 Imágenes para las reacciones R4 y R5



**Figura 15.** Micrografías TEM de nanomateriales de YAG:Ce<sup>3+</sup>. (A) y (B) pertenecen a R4 de la relación  $\frac{\text{Nitrato de aluminio}}{\text{Amonio sulfato de aluminio}} = 2$ , se observa una morfología mejor pero en comparación con las imágenes (C) y (D) pertenecen a la reacción R5 de la relación  $\frac{\text{Nitrato de aluminio}}{\text{Amonio sulfato de aluminio}} = 1$ , se obtuvo una morfología esférica que es uno de los objetivos particulares, a partir de las imágenes se optó por seguir la síntesis de concentración R5 con respecto a los dos precursores de aluminio.

Al agregar un nuevo precursor de aluminio se obtuvieron nanoesferas homogéneas, en general del mismo tamaño, de diámetro de 110nm.

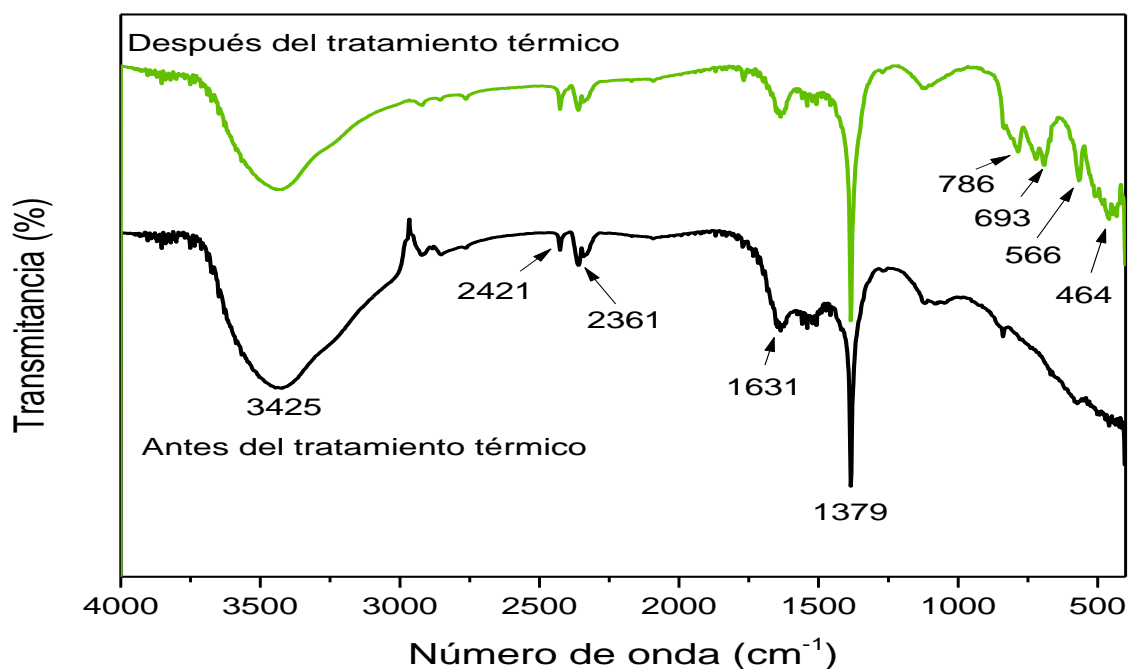
#### 4.1.3 Imágenes de nanomateriales de YAG:RE<sup>3+</sup>



**Figura 16.** Imágenes vistas a través de TEM de los nanomateriales de YAG:RE<sup>3+</sup> sintetizadas por microondas.

En las imágenes mostradas se puede observar una morfología esférica ya que se estandarizaron las concentraciones de síntesis de 1:30 con respecto a la urea y en base a los precursores de aluminio es 1:1.

## 4.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

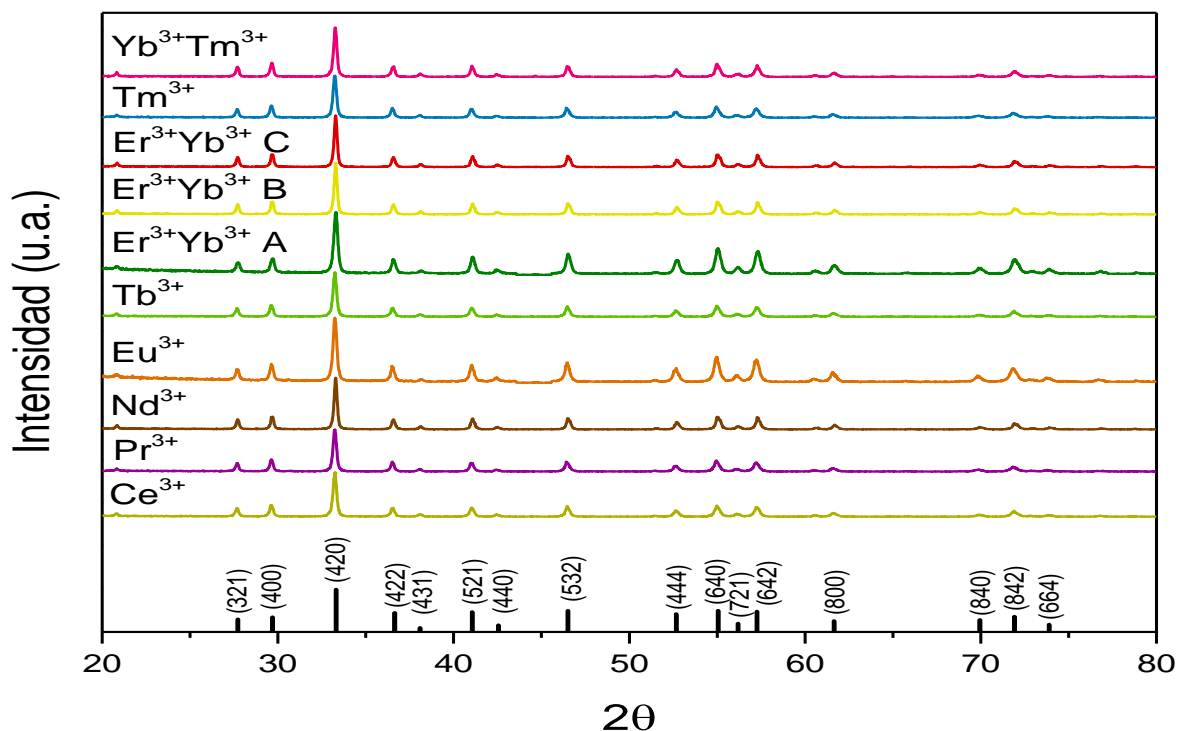


**Figura 17.** Espectro de FTIR para detectar los grupos de las nanopartículas sintetizadas antes y después un tratamiento térmico de 1100°C.

De la gráfica podemos obtener información sobre las vibraciones moleculares ya que cada tipo de enlace químico, vibra a una frecuencia específica. Para los picos 464  $\text{cm}^{-1}$ , 566  $\text{cm}^{-1}$ , 693  $\text{cm}^{-1}$  y 786  $\text{cm}^{-1}$  se encontró que es el enlace óxido de metal por lo que se refiere al enlace de itrio – oxígeno y aluminio – oxígeno. Para el pico 1379  $\text{cm}^{-1}$  es del grupo carbonilo, esto se debe a la descomposición de la urea. Para el pico 1631  $\text{cm}^{-1}$  es agua, para 2361  $\text{cm}^{-1}$  y 2421  $\text{cm}^{-1}$  es dióxido de

carbono que se encuentra en la atmosfera al igual que el agua. En  $3425\text{ cm}^{-1}$  es presencia del grupo hidroxilo.

### 4.3 Difracción de Rayos-X (XRD)



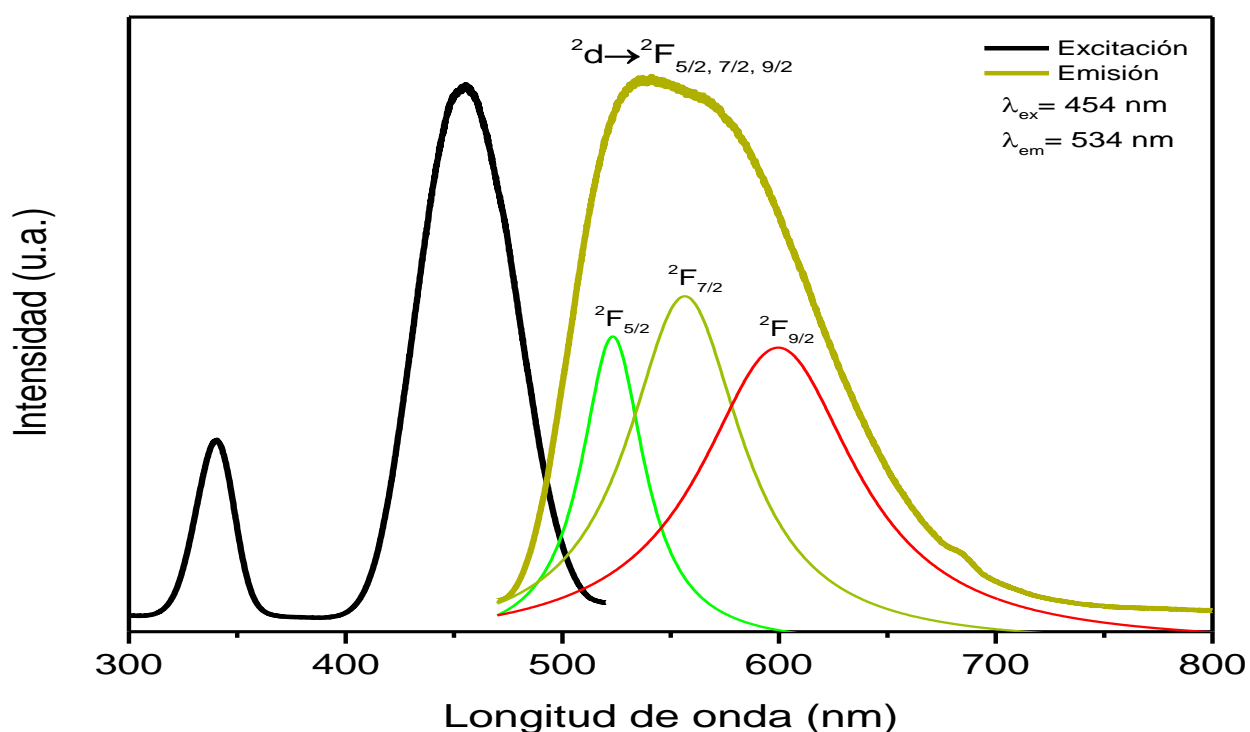
**Figura 18.** Coincidencia de la estructura cristalina de la red anfitriona YAG para los nanomateriales con diferentes dopajes.

Se muestra los espectros de difracción de rayos-X para los diferentes nanomateriales luminiscentes sintetizados con tratamiento térmico, así mismo, se visualiza la carta cristalográfica de referencia JCPDS-33-0040 para el granate de itrio-aluminio, esto nos indica que efectivamente en todos los nanomateriales sintetizados existe la presencia del granate de itrio-aluminio con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC).

## 4.4 Espectroscopía de fotoluminiscencia.

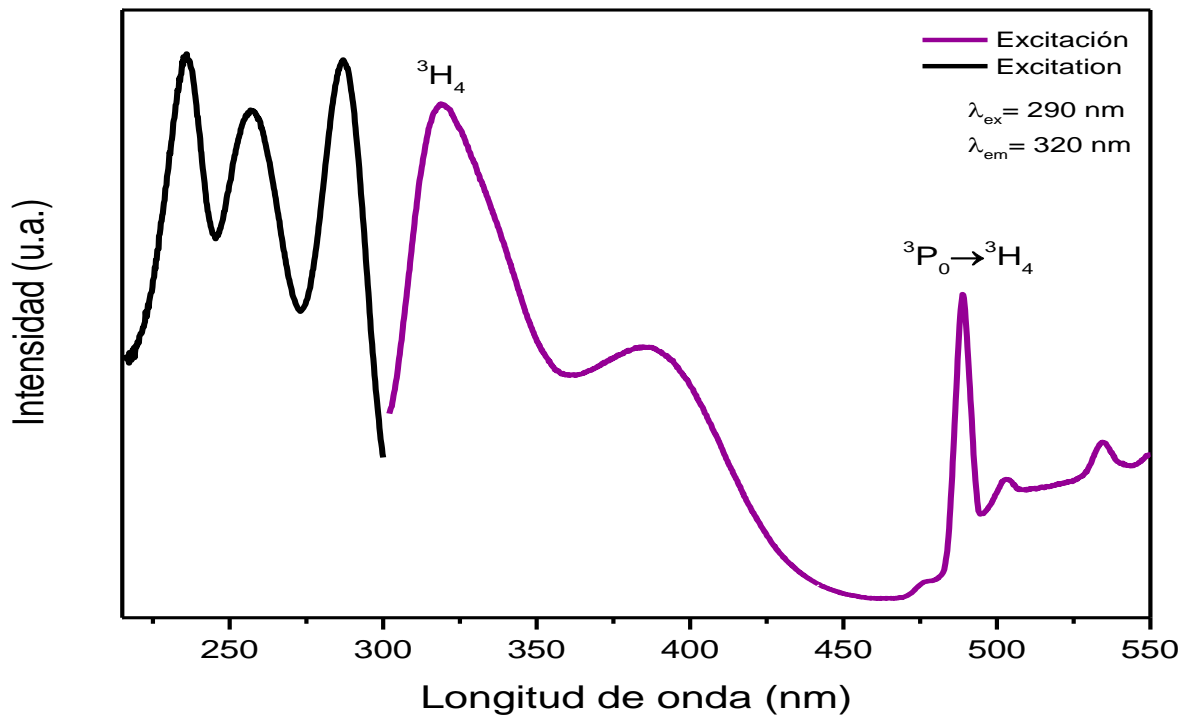
### 4.4.1 Espectros de emisión y excitación.

Cada nanomaterial se excitó a una longitud de onda específica dependiendo del dopaje de tierra rara. Las gráficas de fotoluminiscencia nos indican la presencia del dopaje de los nanomateriales que se sintetizaron.



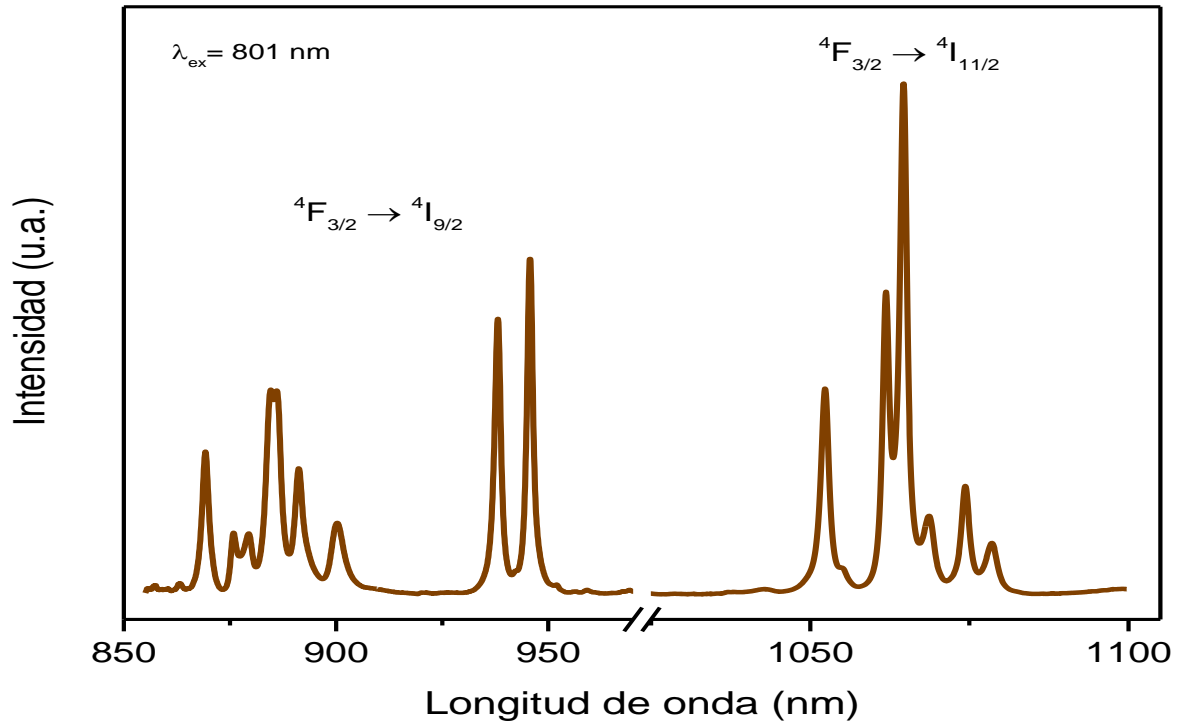
**Figura 19.** Espectros de fotoluminiscencia de emisión y excitación para YAG:Ce<sup>3+</sup>.

La curva de emisión es amplia a tal grado que tiene un ancho aproximado de 200 nm, por lo que se han insertado tres curvas que están presentes en la curva principal dando una emisión en un color amarillo verdoso. Este nanomaterial se excita con longitud de onda en el espectro visible (450nm) y a su vez emite igualmente en la región visible (banda ancha en 500-700 nm), por lo tanto es conversión descendente.



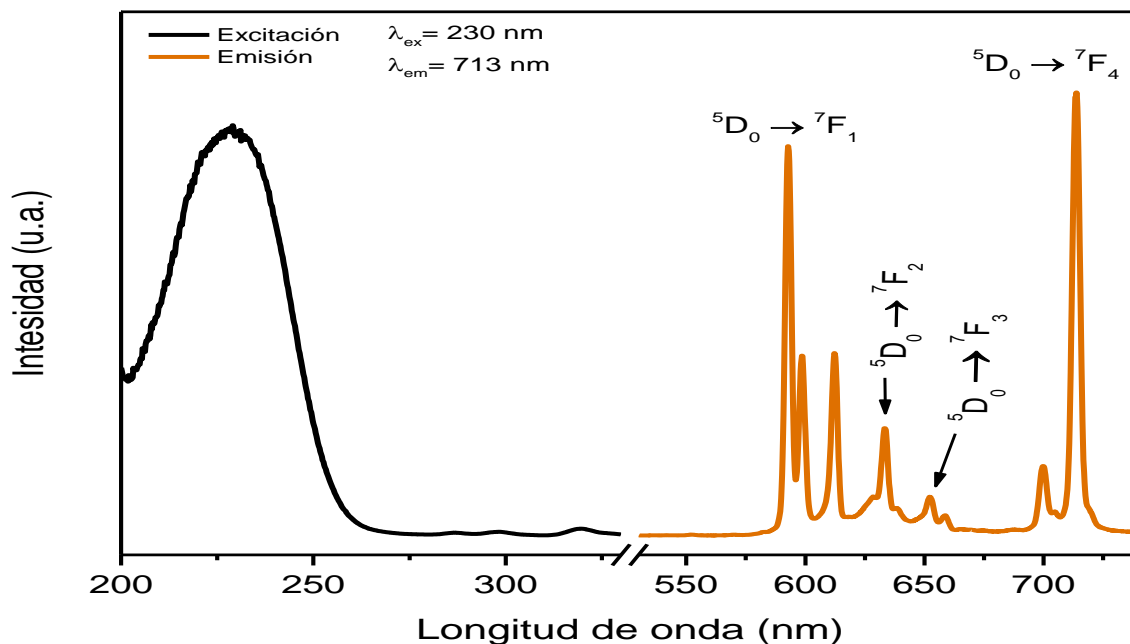
**Figura 20.** Espectros de fotoluminiscencia de emisión y excitación para YAG:Pr<sup>3+</sup>.

Los picos característicos para este nanomaterial se proyectan con mayor intensidad, uno en la región ultravioleta y otro en la región visible. El nanomaterial se excitó en el rango ultravioleta y su emisión abarca dos rangos en el ultravioleta y visible, pertenece al comportamiento de conversión descendente.



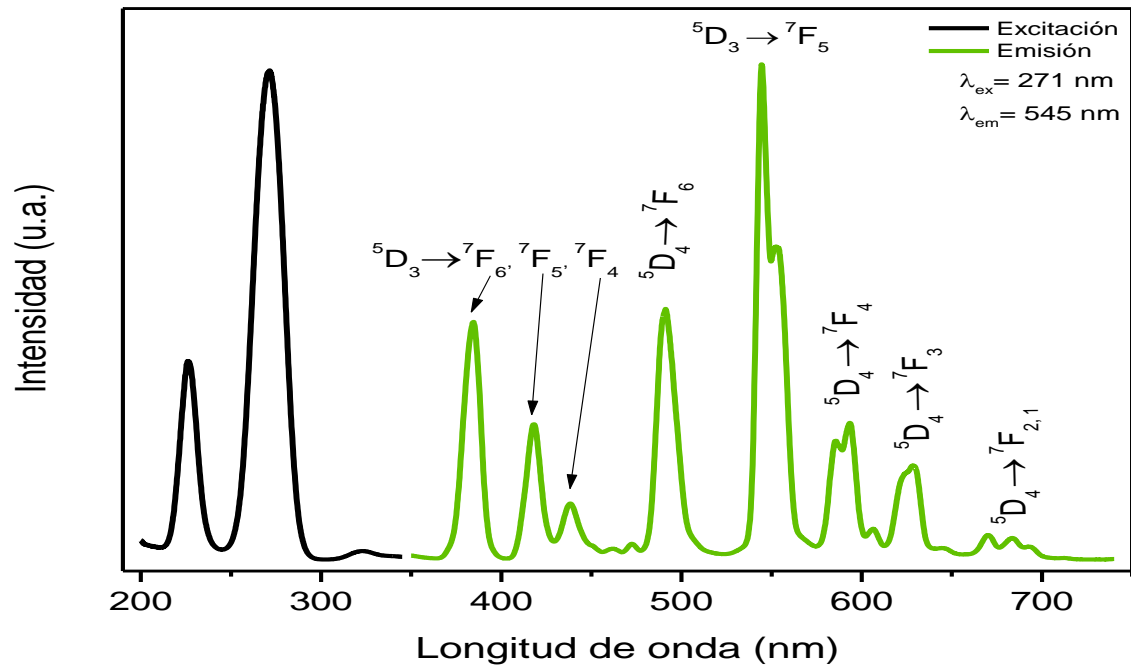
**Figura 21.** Espectro de fotoluminiscencia de emisión para YAG:Nd<sup>3+</sup>.

Para el granate de itrio-aluminio dopado con neodimio, solo se representa el espectro de emisión, el cual abarca la región de infrarrojo cercano y a su vez fue excitado en la región del infrarrojo (801 nm), en la gráfica de la **Figura 21**, se muestran las transiciones electrónicas correspondiente para cada pico.



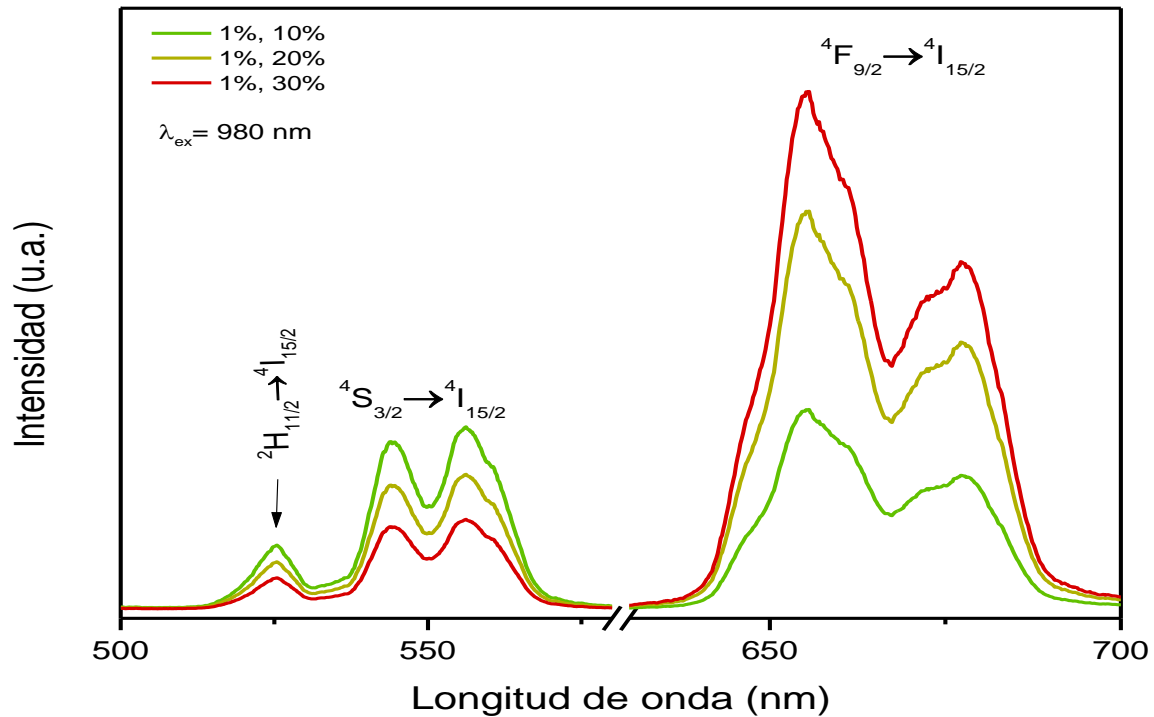
**Figura 22.** Espectro de fotoluminiscencia de emisión y excitación para YAG:Eu<sup>3+</sup>.

Para el nanomaterial presente se ha excitado a una longitud de onda en el rango ultravioleta dando una emisión en el rango visible por lo que se habla de un comportamiento de conversión descendente. Para los picos con mayor intensidad se han etiquetado con sus respectivas transiciones electrónicas.



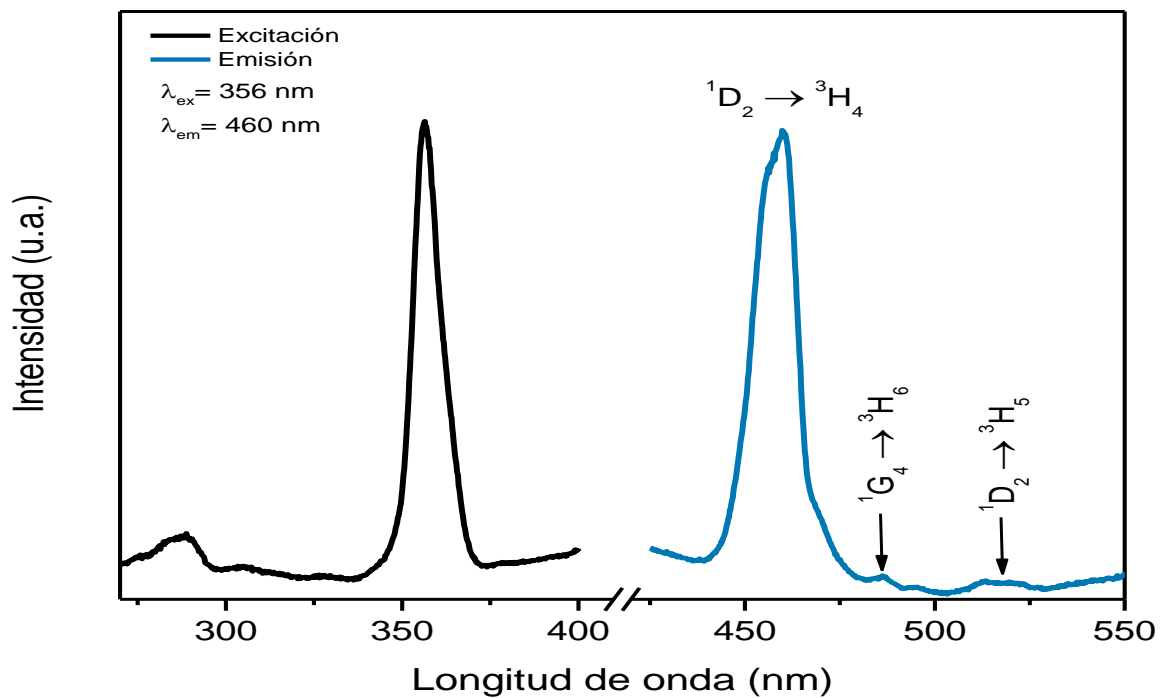
**Figura 23.** Espectros de fotoluminiscencia de emisión y excitación para YAG:Tb<sup>3+</sup>.

En el espectro de emisión se observan picos específicos para terbio y en cada uno se representa su transición electrónica. La muestra se excitó con radiación ultravioleta, dando como resultado una emisión en el visible en color verde, este efecto corresponde a conversión descendente.



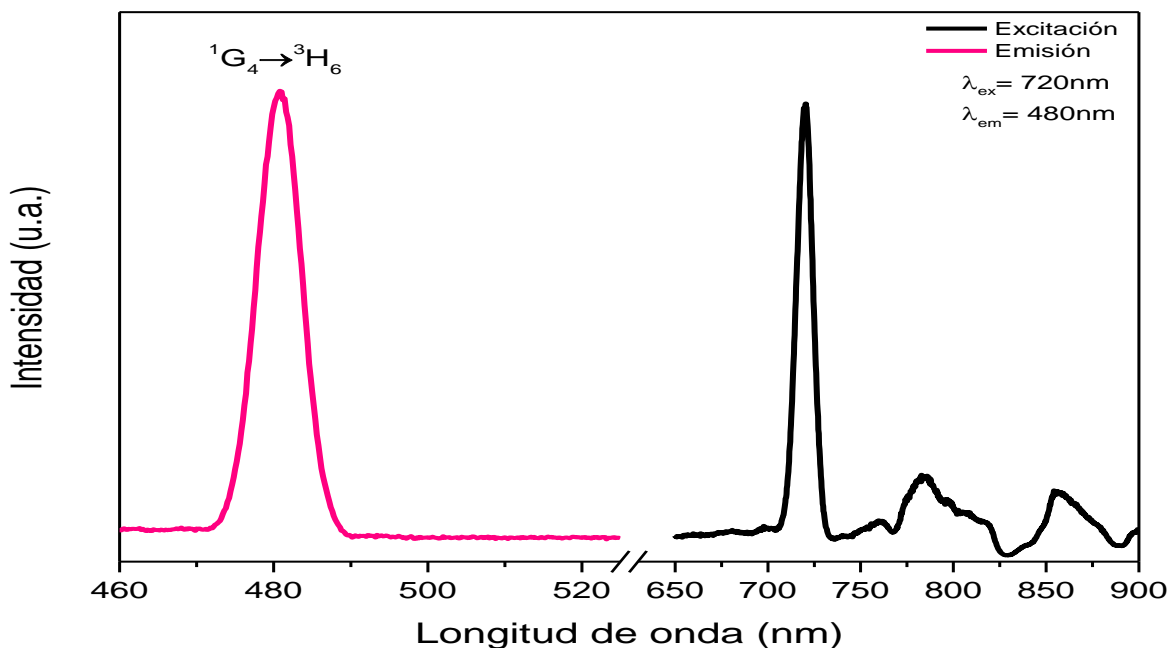
**Figura 24.** Espectros de fotoluminiscencia de emisión para YAG:Er<sup>3+</sup>Yb<sup>3+</sup>.

En la gráfica de la **Figura 24**, se observan tres espectros de emisión correspondiente a granate de itrio-aluminio dopado con erbio e iterbio a diferentes porcentajes. Se han excitado con infrarrojo cercano y su emisión está en el rango visible, debido a los cambios de energía es conversión ascendente. El porcentaje de dopaje para erbio es constante del 1% muestra que en el caso del iterbio cambia a 10%, 20% y 30%. En base a los diferentes porcentajes de dopaje se observa un cambio en el color de emisión, para 10% se observó un color verde, 20% se observó un color amarillo y para 30% se observó un color rojo.



**Figura 25.** Espectro de fotoluminiscencia de emisión y excitación para YAG:Tm<sup>3+</sup>.

El nanomaterial de granate de itrio-aluminio se excitó con radiación ultravioleta observándose un espectro de emisión en el rango del visible, perteneciente a conversión descendente.



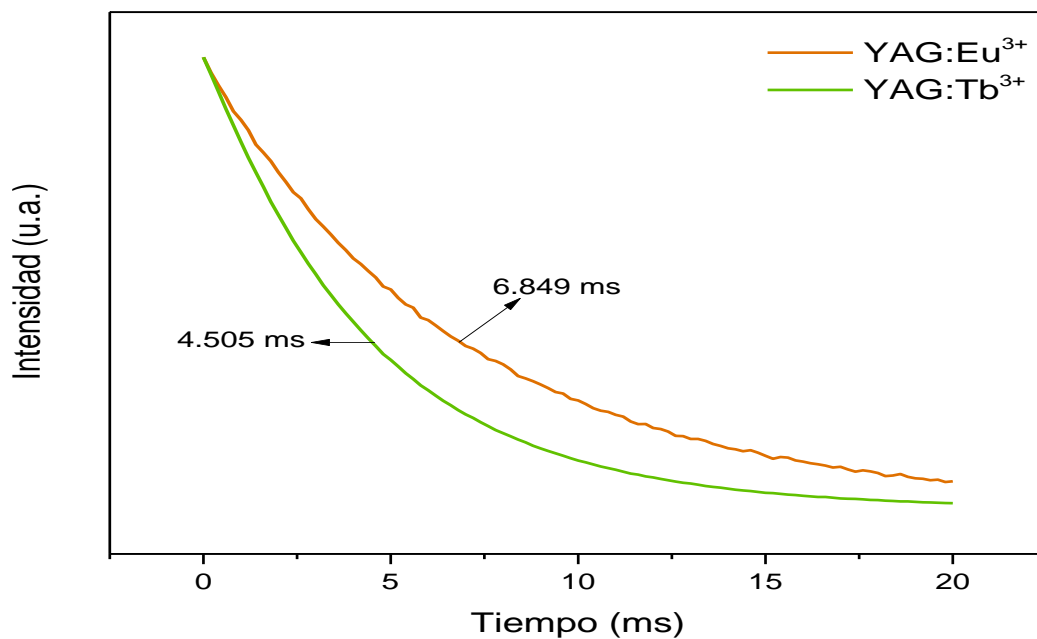
**Figura 26.** Espectro de fotoluminiscencia de emisión y excitación para YAG:Yb<sup>3+</sup>Tm<sup>3+</sup>.

Este nanomaterial fue excitado con una energía de infrarrojo cercano observando su emisión en la región visible, caso perteneciente a conversión ascendente.

#### 4.4.2 Eficiencia cuántica

A partir de la fórmula descrita en el capítulo 2.5.1, para la obtención del rendimiento cuántico se obtuvo que para YAG:Ce<sup>3+</sup> es 20% y para YAG:Eu<sup>3+</sup> es 16%.

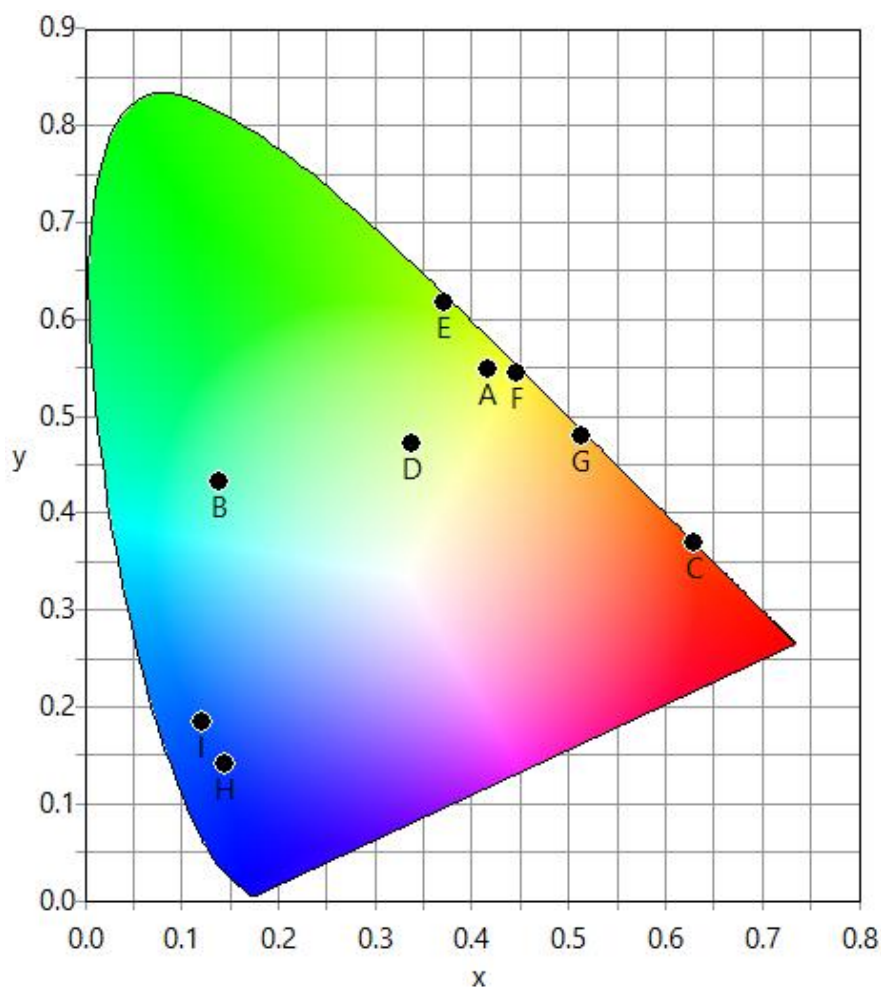
#### 4.4.3 Tiempo de decaimiento



**Figura 27.** Curva de decaimiento de luminiscencia para YAG:Eu<sup>3+</sup> y YAG:Tb<sup>3+</sup>.

A partir de la curva se obtiene el tiempo de decaída automático del programa del espectrofluorómetro para ambos nanomateriales. Se calcula el tiempo de emisión a partir de la excitación del material con resultado para YAG:Eu<sup>3+</sup> de 6.849 ms y para YAG:Tb<sup>3+</sup> de 4.505 ms.

## 4.5 Diagrama de cromaticidad



**Figura 28.** Diagrama de cromaticidad de las nanoesferas de YAG:RE<sup>3+</sup>.

Se obtuvieron las coordenadas de cromaticidad mediante el uso de los espectros de emisión obtenidos por el análisis de espectroscopía de luminiscencia, estos espectros fueron evaluados mediante un programa desarrollado llamado *ColorCalculator*, con esto se obtuvo un valor único de coordenadas dentro del diagrama para cada nanomaterial sintetizado. Con este diagrama se facilita la visualización de colores para los diferentes nanomateriales luminiscentes.

En el diagrama solo se graficaron los nanomateriales que emiten en el espectro visible.

- (A)  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  con un dopaje del 1.5%, emite entre las regiones de verde y amarillo.
- (B)  $Y_3Al_5O_{12}:Pr^{3+}$  con un dopaje del 1%, emite entre las regiones de verde y azul, un tipo de color aqua.
- (C)  $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$  con un dopaje del 8%, emite en el color rojo.
- (D)  $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$  con un dopaje del 2%, emite entre las regiones de verde y amarillo.
- (E)  $Y_3Al_5O_{12}:Er^{3+}Yb^{3+}$  con un dopaje del 1% y 10%, emite en el color verde.
- (F)  $Y_3Al_5O_{12}:Er^{3+}Yb^{3+}$  con un dopaje del 1% y 20%, emite en el color amarillo.
- (G)  $Y_3Al_5O_{12}:Er^{3+}Yb^{3+}$  con un dopaje del 1% y 30%, emite en el color anaranjado.
- (H)  $Y_3Al_5O_{12}:Tm^{3+}$  con un dopaje del 5%, emite en el color azul.
- (I)  $Y_3Al_5O_{12}:Yb^{3+}Tm^{3+}$  con un dopaje de 1% y 0.75% respectivamente, emite en el color azul.

## **CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES**

---

En el presente trabajo de investigación se concluye de manera general que la síntesis asistida por microondas es una excelente ruta en la obtención de nanomateriales luminiscentes del tipo granate de itrio-aluminio debido a que estos se obtienen con excelentes propiedades estructurales, fisicoquímicas y ópticas muy similares a las obtenidos por métodos convencionales pero con la gran ventaja que la síntesis ocurre a un tiempo muy corto y eficiencia que se traduce en un ahorro considerable de energía.

- Mediante el presente trabajo de investigación se logró sintetizar nanomateriales luminiscentes del tipo de granate de itrio-aluminio mediante el reactor de microondas (*Synthos 3000 de Anton Paar*), en presencia de urea.
- Los nanomateriales sintetizados presentan la propiedad de luminiscencia al ser excitados con radiación UV, luz visible e infrarrojo cercano.
- La morfología de los nanomateriales luminiscentes es generalmente esférica con un diámetro promedio de 110 nm con potenciales aplicaciones biomédicas como: biomarcadores de células, nanotermómetros, nanocentelladores, sensores y sondas fluorescentes.

## REFERENCIAS

---

- Abd, H. R., Hassan, Z., Ahmed, N. M., Omar, A. F., Alsultany, F. H., & Yusof, Y. (2017). Laser-induced solution combustion of nano-Y<sub>2</sub>96Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:0.04Ce phosphors and their fluorescent properties for white light conversion. *Journal of Alloys and Compounds*, 711, 42–50.  
<http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.359>
- Anton Paar. (n.d.). *Manual of the Microwave reaction system*.
- Ao, B. A. Y., Iaolei, X. L. I., Ai, T. O. D., Ui, Z. H. C., Ai, S. H. B., Ang, H. O. Y., ... An, Y. U. P. (2016). Diode-pumped tape casting planar waveguide YAG / Tm : YAG / YAG ceramic laser at 2013 . 76 nm, 41(2), 2014–2016.
- Baghbanzadeh, M., Carbone, L., Cozzoli, P. D., & Kappe, C. O. (2011). Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(48), 11312–11359.  
<http://doi.org/10.1002/anie.201101274>
- Benayas, A., Del Rosal, B., Pérez-Delgado, A., Santacruz-Gómez, K., Jaque, D., Hirata, G. A., & Vetrone, F. (2015). Nd:YAG Near-Infrared Luminescent Nanothermometers. *Advanced Optical Materials*, 3(5), 687–694.  
<http://doi.org/10.1002/adom.201400484>
- Bilecka, I., & Niederberger, M. (2010). Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale*, 2(8), 1358.  
<http://doi.org/10.1039/b9nr00377k>
- Blasse, G., & Grabmaier, B. C. (1994). *Luminescent Materials*.  
<http://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>
- Bragg, L. E. Y. D. E. (1895). Difracción de rayos x. *Elements*, 52–54.
- Branch, N. (2011). Low temperature synthesis and luminescence properties of YAG : Eu nanopowders prepared by modified sol-gel method. *Transactions of*

*Nonferrous Metals Society of China*, 21(11), 2443–2447.

[http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61034-0](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61034-0)

Chen, W., & Zhang, J. (2006). Using Nanoparticles to Enable Simultaneous Radiation and Photodynamic Therapies for Cancer Treatment. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(4), 1159–1166.

<http://doi.org/10.1166/jnn.2006.327>

Cheng, X., Guan, S., Lu, H., Zhao, C., Chen, X., Li, N., ... Yu, Q. (2012).

Evaluation of the bactericidal effect of Nd:YAG, Er:YAG, Er,Cr:YSGG laser radiation, and antimicrobial photodynamic therapy (aPDT) in experimentally infected root canals. *Lasers in Surgery and Medicine*, 44(10), 824–831.

<http://doi.org/10.1002/lsm.22092>

Cho, K., Wang, X., Nie, S., Chen, Z., & Shin, D. M. (2008). Therapeutic nanoparticles for drug delivery in cancer. *Clinical Cancer Research*, 14(5), 1310–1316. <http://doi.org/10.1158/1078-0432.CCR-07-1441>

Esteves-Oliveira, M., De Guglielmi, C. A. B., Ramalho, K. M., Arana-Chavez, V. E., & De Eduardo, C. P. (2010). Comparison of dentin root canal permeability and morphology after irradiation with Nd:YAG, Er:YAG, and diode lasers. *Lasers in Medical Science*, 25(5), 755–760. <http://doi.org/10.1007/s10103-010-0775-z>

Furman, J. D., Gundiah, G., Page, K., Pizarro, N., & Cheetham, A. K. (2008). Local structure and time-resolved photoluminescence of emulsion prepared YAG nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 465(1–3), 67–72.

<http://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.09.045>

Greskovich, C., & Duclos, S. (1997). CERAMIC SCINTILLATORS, 69–88.

Guo, K., Huang, M. L., Chen, H. H., Yang, X. X., & Zhao, J. T. (2012). Comparative study on photoluminescence of amorphous and nano-crystalline YAG:Tb phosphors prepared by a combustion method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(1), 88–92. <http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.08.032>

Guy, S., Joubert, M. F., & Jacquier, B. (1994). Blue upconverted fluorescence via

photon-avalanche pumping in YAG:Tm. *Physica Status Solidi (B)*, 183(1), K33–K36. <http://doi.org/10.1002/pssb.2221830137>

Hassanzadeh-Tabrizi, S. A., Taheri-Nassaj, E., & Sarpoolaky, H. (2008). Synthesis of an alumina-YAG nanopowder via sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 456(1–2), 282–285. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.044>

I. Matsubara<sup>a</sup>, M. Paranthamana, S.W. Allison<sup>b</sup>, M.R. Cates<sup>b</sup>, Beshears<sup>b</sup>, D.L.A, D. E. H. (2000). Preparation of Cr-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> phosphors by heterogeneous precipitation methods and their luminescent properties. *Journal Materials Research Bulletin*, 35(2), 217–224. [http://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00202-6](http://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00202-6)

Jung, J. Y., Hirata, G. A., Gundiah, G., Derenzo, S., Wrasidlo, W., Kesari, S., ... McKittrick, J. (2014). Identification and development of nanoscintillators for biotechnology applications. *Journal of Luminescence*, 154, 569–577. <http://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.05.040>

Kitai, A. (2008). *Luminescent Materials and Applications*, 286.

Krämer, K. W., Dorenbos, P., Güdel, H. U., & van Eijk, C. W. E. (2006). Development and characterization of highly efficient new cerium doped rare earth halide scintillator materials. *J. Mater. Chem.*, 16(27), 2773–2780. <http://doi.org/10.1039/B602762H>

Kuznetsova, D. E., Dosovitskiy, G. A., & Dosovitskiy, A. E. (2017). Transparency and microstructure of YAG:Ce phosphor particles. *Optical Materials*, 66, 547–551. <http://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.02.042>

Lampman, P., Vyvyan, K., Pavia, D. L., & Kriz, G. S. (1973). *Introduction to spectroscopy*.

Liu, M., Wang, S. W., Zhang, J., An, L. Q., & Chen, L. D. (2007). Dominant red emission (4F<sub>9/2</sub> → 4I<sub>15/2</sub>) via upconversion in YAG (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>):Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> nanopowders. *Optical Materials*, 29(11), 1352–1357. <http://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.03.028>

- Lupei, A., Tiseanu, C., & Lupei, V. (1993). Correlation between spectra and structural data of YAG:Tm<sup>3+</sup> and YAG:Cr<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>. *Physical Review B*, 47(21), 14084–14092. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.14084>
- Ma, J. (2009). Agglomeration Control of Nd : YAG Nanoparticles Via Freeze Drying for, 817(25128), 812–817. <http://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.02987.x>
- Mihóková, E., Nikl, M., Mareš, J. A., Beitlerová, A., Vedda, A., Nejezchleb, K., ... D'Ambrosio, C. (2007). Luminescence and scintillation properties of YAG:Ce single crystal and optical ceramics. *Journal of Luminescence*, 126(1), 77–80. <http://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.05.004>
- Montes Frausto, J. B. (2017). Nanomateriales con luminiscencia persistente usados como bioetiquetadores en células de cáncer.
- Moses, W. W. (1999). Scintillator requirements for medical imaging. *Lawrence Berkeley National Laboratory*. Retrieved from <http://escholarship.org/uc/item/5pc245ds>
- Nam, J.-H., Min, J. H., Kim, W.-K., Yim, S., & Kim, W.-S. (2017). Melanogenesis inhibition in mice using a low-fluence 1064-nm Q-switched neodymium-doped yttrium aluminum garnet laser: a pilot study. *Lasers in Medical Science*, 32(5), 1063–1069. <http://doi.org/10.1007/s10103-017-2208-8>
- Narendran, N., Maliyagod, N., Bierman, A., Pysar, R., & Overington, M. (2000). Characterizing white LEDs for general illumination applications. *Light-Emitting Diodes : Research Manufacturing and Applications IV : Proceedings of SPIE*, 3938, 0. <http://doi.org/10.1117/12.382836>
- Nüchter, M., Ondruschka, B., Bonrath, W., & Gum, A. (2004). Microwave assisted synthesis – a critical technology overview. *Green Chem.*, 6(3), 128–141. <http://doi.org/10.1039/B310502D>
- Osram, S. (n.d.). ColorCalculator User Guide by.
- Revaux, A., Dantelle, G., George, N., & Seshadri, R. (2015). Nanoscale PAPER A protected annealing strategy to enhanced light emission and photostability of

YAG : Ce nanoparticle-based films †, 2015–2022.

<http://doi.org/10.1039/c0nr01000f>

Schrader, B. (1994). *Infrared and Raman Spectroscopy-Methods and Applications*.

*Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications*.

[http://doi.org/10.1016/0924-2031\(00\)00065-5](http://doi.org/10.1016/0924-2031(00)00065-5)

Sengar, P., Borbón-Nuñez, H. A., Salas-Juárez, C. J., Aguilar, E. M., Cruz-

Vázquez, C., Bernal, R., & Hirata, G. . (2017).  $\beta$ -Irradiated

thermoluminescence response of nanocrystalline YAGG:Pr 3+ for radiation dosimetry. *Materials Research Bulletin*.

<http://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.03.001>

Simsek, H., Gurbuz, T., Buyuk, S. K., & Ozdemir, Y. (2017). Evaluation of Mineral

Content and Photon Interaction Parameters of Dental Enamel After

Phosphoric Acid and Er:YAG Laser Treatment. *Photomedicine and Laser*

*Surgery*, 35(5), 270–277. <http://doi.org/10.1089/pho.2016.4190>

Skoog, Douglas A; Holler, F. James; Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis*

*instrumental* (Sexta edic). CENGAGE Learning.

Tierney, J. P., & Lidstrom, P. (2005). Microwave assisted organic synthesis,

57(589).

Vij. (1998). *Luminescence of Solids* (Springer).

Williams, D.B; Carter, C. B. (1996). Transmission electron microscopy.

Wisniewska, M., Wisniewski, D., Wojtowicz, A. J., Tavernier, S., Lukasiewicz, T.,

Frukacz, Z., ... Malinowski, M. (2001). Luminescence and scintillation

properties of YAG:Pr. *IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging*

*Conference*, 1(3), 926–930. <http://doi.org/10.1109/TNS.2002.1039591>

Wladyslaw, S; Koschan, A. (1994). Colour Image Segmentation A Survey.

Xia, G., Zhou, S., Zhang, J., Wang, S., & Xu, J. (2006). Solution combustion

synthesis, structure and luminescence of Y3Al5O12:Tb3+ phosphors. *Journal*

*of Alloys and Compounds*, 421(1–2), 294–297.

<http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.11.032>

Xu, G., Zhang, X., He, W., Liu, H., Li, H., & Boughton, R. I. (2006). Preparation of highly dispersed YAG nano-sized powder by co-precipitation method.

*Materials Letters*, 60(7), 962–965. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.052>

Yamada, M. K., Uo, M., Ohkawa, S., Akasaka, T., & Watari, F. (2004). Three-dimensional topographic scanning electron microscope and Raman spectroscopic analyses of the irradiation effect on teeth by Nd:YAG, Er:YAG, and CO<sub>2</sub> lasers. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 71(1), 7–15. <http://doi.org/10.1002/jbm.b.30063>

Yen, W. M; William M; Shionoya, S. & Yamamoto, H. (2007). *Phosphor Handbook*. CRC Press/Taylor and Francis, 2007.

Zhang, J. J., Ning, J. W., Liu, X. J., Pan, Y. B., & Huang, L. P. (2003). A novel synthesis of phase-pure ultrafine YAG:Tb phosphor with different Tb concentration. *Materials Letters*, 57(20), 3077–3081.

[http://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01439-8](http://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01439-8)

Zhou, J., Zhao, F., Wang, X., Li, Z., Zhang, Y., & Yang, L. (2006). Template synthesis and luminescent properties of nano-sized YAG:Tb phosphors. *Journal of Luminescence*, 119–120(SPEC. ISS.), 237–241.

<http://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.12.036>

Zhou, Y., Lin, J., Yu, M., Wang, S., & Zhang, H. (2002). Synthesis-dependent luminescence properties of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Re<sup>3+</sup> (Re=Ce, Sm, Tb) phosphors.

*Materials Letters*, 56(5), 628–636. [http://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00567-0](http://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00567-0)

Zhu, H., Tang, D., Duan, Y., Luo, D., & Zhang, J. (2013). Laser operation of diode-pumped Er, Yb co-doped YAG ceramics at 1.6 μm, 21(22), 513–519.

<http://doi.org/10.1364/OE.21.026955>