

## PROPUESTA LABORATORIO AVANZADO 2021

### Termometría óptica en la microescala mediante nanosondas luminiscentes del tipo upconversion

Investigador Responsable: Eduardo D. Martínez (EDM)

Lugar de trabajo: Sala limpia INN (CAB-CNEA), Gerencia de Física, GAIANN, CAB-CNEA

#### RESUMEN

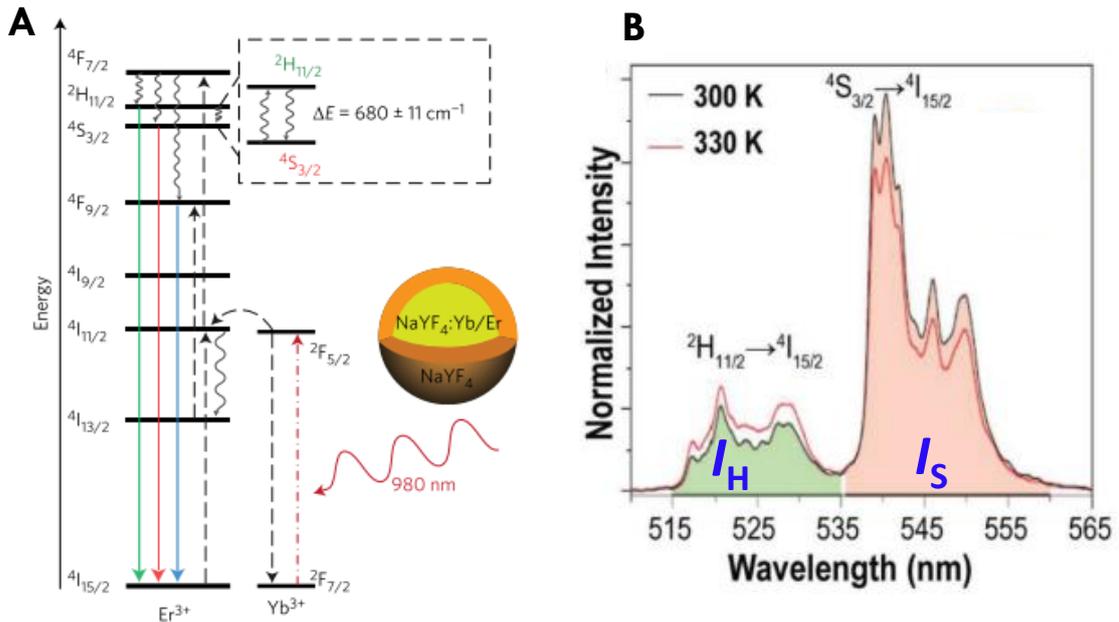
En este proyecto se propone el armado de una plataforma óptica para la realización de estudios térmicos en la microescala combinando la aplicación, excitación y sensado de nanotermómetros basados en nanopartículas luminiscentes del tipo conversión ascendente de energía o *upconversion* (UCNPs). Se aplicará esta técnica de termometría óptica para el estudio de calorimetría en materiales micro y nanoestructurados como ser superficies plasmónicas para el estudio de efectos fototérmicos, redes percolativas basadas en nanohilos de plata y componentes microelectrónicos CMOS para el estudio de la disipación de calor localizado durante su operación.

El principio termométrico detrás de este proyecto radica en las propiedades ópticas de las UCNPs dopadas con iones lantánidos. Al ser excitadas con luz NIR (980 nm) las UCNPs emiten en el espectro visible. Para ciertos elementos emisores, como por ejemplo  $\text{Er}^{3+}$ , los niveles excitados  $^2\text{H}_{11/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2}$  están muy próximos en energía, por lo que su ocupación relativa está determinada por la temperatura a través la ley de Boltzmann. Debido a esto, las emisiones correspondientes hacia el nivel fundamental  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (transición  $I_H$ ) y  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (transición  $I_S$ ), guardan la siguiente relación:<sup>1</sup>

$$\frac{I_H}{I_S} = \Delta = B \cdot \exp\left(\frac{-\delta E}{k_B T}\right) \quad \text{Ecuación (1)}$$

donde  $\Delta$  es el parámetro termométrico,  $B$  es una constante,  $\delta E$  es la diferencia de energía entre los niveles  $^2\text{H}_{11/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura del emisor. Conociendo el espectro de emisión a una única temperatura conocida,  $T_0$ , y el correspondiente parámetro termométrico,  $\Delta_0$ , es posible arribar a la ecuación (2) a partir de la cual se logra extraer el valor de la temperatura local.

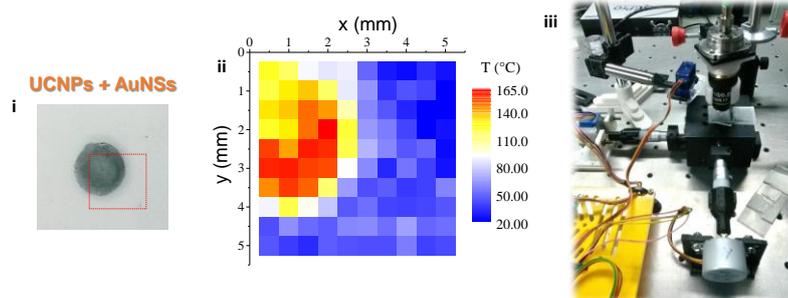
$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{k_B}{\delta E} \ln\left(\frac{\Delta}{\Delta_0}\right). \quad \text{Ecuación (2)}$$



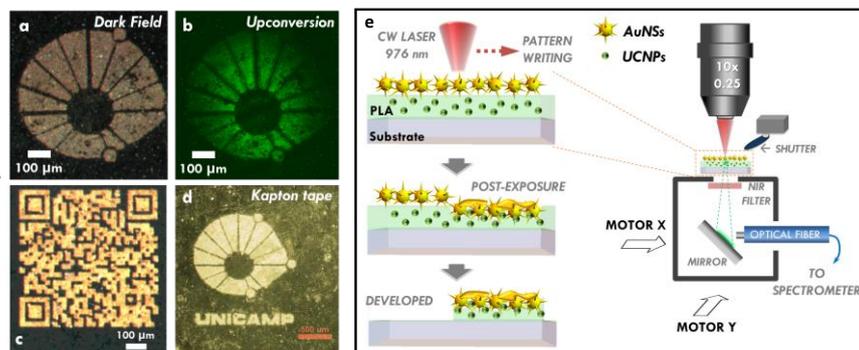
**Figura 1** Termometría óptica basada en emisión ascendente de energía (upconversion). (A) UCNPs dopadas con  $\text{Er}^{3+}$  pueden actuar como nanotermómetros ópticos debido a que los niveles excitados  $^2\text{H}_{11/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2}$  están acoplados térmicamente. (B) A partir del registro de los espectros de emisión de las UCNPs dopadas con  $\text{Er}^{3+}$  es posible calcular las áreas integradas de las bandas  $I_H$  e  $I_S$  y a partir de su cociente, definir el parámetro termométrico  $\Delta$ .<sup>2</sup>

El trabajo consistirá en la construcción de un arreglo experimental basado en una platina de posicionamiento micrométrico con control de movimiento en x-y-z robotizado mediante sistemas Arduino y rutinas GRBL y permitirá escanear un área de interés, o bien posicionarse sobre un punto particular, mientras que el control en z servirá para optimizar las condiciones de enfoque de la luz de excitación. Se abordarán distintas estrategias para depositar las UCNPs (disponibles en nuestro laboratorio) sobre las muestras de interés, ya sea mediante cobertura homogénea de una superficie o mediante el depósito localizado utilizando equipos de micromanipulación disponibles en la sala limpia INN-CAB-CNEA. Se utilizará un algoritmo de procesamiento de los datos espectrocópicos (Wolfram Mathematica) para la determinación final de la temperatura y la construcción de una imagen térmica.

Mapa térmico de UCNPs sobre un depósito de AuNSs



Litografía termoplasmónica usando AuNSs



**Figura 2** Estudios propios realizados utilizando UCNPs como nanotermómetros ópticos y elementos luminiscentes. Se desarrollaron y emplearon sistemas automáticos para el escaneo y el registro espectral de las superficies. (i-iii) Lectura termográfica obtenida sobre un depósito fototérmico formado por nanoestrellas de oro (AuNSs) con resonancia plasmónica en 980 nm.<sup>3</sup> (a-e) Nanocompuesto termoplástico conteniendo UCNPs aplicado al desarrollo de una técnica de litografía basada en el efecto termoplasmónico en AuNSs.<sup>4</sup>

Los resultados esperados para este proyecto son, en primer lugar, la obtención de una batería de técnicas para el depósito controlado de nanosondas termométricas de alta sensibilidad y eficiencia así como la constitución de sistemas ópticos integrados para la adquisición de lecturas térmicas en escala micrométrica. Finalmente, la aplicación de las técnicas y materiales en los casos específicos mencionados anteriormente propende a la generación de conocimiento con potencial impacto en diferentes comunidades científicas.

1. Brites, C. D. S., Millán, A. & Carlos, L. D. Lanthanides in Luminescent Thermometry. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* **49**, 339–427 (2016).
2. Brites, C. D. S. *et al.* Instantaneous ballistic velocity of suspended Brownian nanocrystals measured by upconversion nanothermometry. *Nat. Nanotechnol.* **11**, 851–856 (2016).
3. Martínez, E. D., Urbano, R. R. & Rettori, C. Thermoplasmonic enhancement of upconversion in small-size doped NaGd(Y)F<sub>4</sub> nanoparticles coupled to gold nanostars. *Nanoscale* **10**, 14687–14696 (2018).
4. Martínez, E. D. E. D., Urbano, R. R. R. & Rettori, C. Thermoplasmonic Maskless Lithography on Upconverting Nanocomposites Assisted by Gold Nanostars. *ACS Appl. Nano Mater.* **2**, 6889–6897 (2019).