



Universidad
de La Laguna

MEMORIA DEL TRABAJO FIN DE GRADO

*Materiales nanoestructurados para
aplicaciones en dispositivos ópticos*

Cristian Pérez González
GRADO EN FÍSICA

TUTORES:

ÁNGEL CARLOS YANES HERNÁNDEZ
FRANCISCO JAVIER DEL CASTILLO VARGAS

ÍNDICE

1. Abstract	3
2. Antecedentes	5
3. Objetivos	7
4. Metodología	7
4.1 Obtención de los nGCs y los NCs	7
4.2 Propiedades de los iones de RE³⁺	9
4.3 Técnicas y equipos experimentales	11
5. Resultados Obtenidos	13
5.1 Obtención de nGCs Sol-Gel basados en SiO₂-Sr₂GdF₇ sin dopar y dopados con Eu³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Tb³⁺ y Ce³⁺	14
5.2 Obtención de NCs obtenidos por el método solvotermal dopados con Ce³⁺, Eu³⁺	15
5.2 Caracterización estructural	17
5.3. Estudio espectroscópico	20
5.3.1 Vitrocerámicos transparentes de SiO₂-Sr₂GdF₇ sin dopar y dopados con Eu³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺ y Tb³⁺	21
5.3.2 Vitrocerámicos transparentes de SiO₂-Sr₂GdF₇ dopados con Ce³⁺ y co-dopados con Ce³⁺-Eu³⁺, Ce³⁺-Sm³⁺, Ce³⁺-Dy³⁺ y Ce³⁺-Tb³⁺	26
5.3.3 Nanocristales de Sr₂GdF₇ dopados con Ce³⁺ y con Ce³⁺-Eu³⁺	30
6. CONCLUSIONES	33
7. REFERENCIAS	35

1. Abstract

In the present work entitled "Nanostructured materials for applications in optical devices" different optically active materials have been obtained. First, rare-earth (RE^{3+}) doped nano-glass-ceramics (nGCs) comprising Sr_2GdF_7 nanocrystals (NCs) into a silica matrix have been prepared by sol-gel method. Moreover, RE^{3+} -doped Sr_2GdF_7 NCs were also synthesized by solvothermal method for comparison purposes. All the obtained nanostructured materials were characterized, structural and spectroscopically for optical applications.

Thus, un-doped nGCs, single doped with Ce^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} or Tb^{3+} and co-doped with Ce^{3+} - Eu^{3+} , Ce^{3+} - Sm^{3+} , Ce^{3+} - Dy^{3+} and Ce^{3+} - Tb^{3+} nGCs were obtained by adequate thermal treatment of the precursor sol-gel glasses. Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} or Tb^{3+} ions were selected as RE^{3+} dopants due to their characteristic emissions in the visible range. Due to their low absorption coefficients, Gd^{3+} and/or Ce^{3+} ions are used as co-sensitizers, due to their higher absorption capacities and efficient energy transfers (ET) towards the activator ions to enhance the emissions of RE^{3+} ions.

The structural characterization was carried out by X-Ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy images (TEM) and energy dispersive X-Ray spectroscopic (EDS) measurements, allowing us to study the crystalline structure, size and distribution of the NCs in the nGCs and chemical composition. Thus, XRD confirmed the precipitation of tetragonal Sr_2GdF_7 NCs with an average size around 8.4 nm. TEM images shown the presence of spherical NCs with similar sizes to those obtained from XRD patterns. Finally, EDS measurements confirm the presence of Sr, Gd and F as main constituents of nanocrystalline environments with the expected stoichiometric amounts, i.e. (2:1:7) ascribed to Sr_2GdF_7 .

On the other hand, the spectroscopic study was performed by emission and excitation spectra along with lifetime measurements.

First, in the un-doped nGCs sharp and intense excitation and emission peaks corresponding to Gd^{3+} ions are observed, at around 273 and 311 nm, respectively. This emission overlapped with excitation peaks of Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} or Tb^{3+} ions, which suggest a possible energy transfer (ET) from Gd^{3+} to RE dopant ions. Thus, in the single-

doped nGCs, by exciting Gd^{3+} ions at 273 nm, besides to 311 nm emission peak of Gd^{3+} ions, corresponding emissions peaks of Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} or Tb^{3+} ions are observed, showing much more intense emissions than by direct excitation.

Accordingly, luminescence decay of Gd^{3+} ions in un-doped and single-doped nGCs evidenced a reduction when co-doping with Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} or Tb^{3+} ions, supporting the ET from Gd^{3+} to these ions.

In the Ce^{3+} single-doped nGC, excitation and emission bands were observed in the UV/UV-violet region, respectively. The emission band overlapped with excitation peaks of Gd^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} or Tb^{3+} ions, suggesting a possible ET to these ions.

For the co-doped nGCs, comprising Ce^{3+} - Eu^{3+} , Ce^{3+} - Sm^{3+} , Ce^{3+} - Dy^{3+} or Ce^{3+} - Tb^{3+} couples, visible emissions Ce^{3+} sensitized were observed in all cases. In particular, for Ce^{3+} - Dy^{3+} and Ce^{3+} - Tb^{3+} co-doped nGCs, direct ET from Ce^{3+} ions $Ce^{3+} \rightarrow (Dy^{3+}/Tb^{3+})$ and mediated through Gd^{3+} $Ce^{3+} \rightarrow (Gd^{3+})_n \rightarrow (Dy^{3+}/Tb^{3+})$, to these ions were observed. However, for Ce^{3+} - Eu^{3+} , Ce^{3+} - Sm^{3+} co-doped nGCs, the metal-metal charge transfer mechanism (MMCT) produces quenching of the Ce^{3+} and Eu^{3+}/Sm^{3+} emissions, inhibit direct ET from Ce^{3+} to these ions. In this case, ET from Ce^{3+} to activator ions only occurs through Gd^{3+} ions by using the chain scheme $Ce^{3+} \rightarrow (Gd^{3+})_n \rightarrow (Eu^{3+}/Sm^{3+})$.

Finally, Sr_2GdF_7 solvothermal NCs, using Ce^{3+} and Eu^{3+} as dopants, where obtained to compare their structure, luminescence and ET mechanisms previously studied. In particular, Ce^{3+} single-doped and Ce^{3+} - Eu^{3+} co-doped NCs, shown similar structural and luminescent properties to those previously observed in the corresponding nGCs.

Next, in order to verify the existence of the Gd^{3+} chain, Ce^{3+} single-doped Sr_2GdF_7 NCs were covered by a shell epitaxially grown of Eu^{3+} single-doped Sr_2GdF_7 , giving rise a $Sr_2GdF_7:Ce^{3+}@Sr_2GdF_7:Eu^{3+}$ core-shell system. By exciting Ce^{3+} ions from the core NC, red emissions coming from Eu^{3+} ions located in the shell were observed, pointed out the efficient mechanism of ET from the Ce^{3+} sensitizer to the Eu^{3+} activators, through Gd^{3+} ions chain. Difference observed in the asymmetry ratio of Eu^{3+} emissions were related with different environments for these ions and confirmed with a $Sr_2GdF_7:Ce^{3+}@Sr_2GdF_7:Eu^{3+}@Sr_2YF_7$ core-shell-shell system, prepared for comparison purposes.

2. Antecedentes

A B S T R A C T:

Nano-glass-ceramics consist of a glassy phase and at least a nano-sized crystalline phase, which gives it new properties in relation to glass. They are formed by a partial crystallization of these glasses after subjecting them to an adequate heat treatment. This crystallization begins by nucleation, the formation of small crystals within the glass, followed by a controlled growth of the solid, ordered and regular phase. In this work, we will obtain nGCs based on Sr_2GdF_7 embedded into a vitreous matrix of SiO_2 .

Los vidrios, también denominados cuerpos vítreos, son sustancias que poseen características de sólidos a temperatura ambiente, lo que les proporciona rigidez mecánica y transparencia y, sin embargo, no cuentan con una estructura cristalina que defina su estado sólido [1]. La definición más empleada de vidrio es “producto inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización”.

Estos cuerpos vítreos, basados en materiales inorgánicos se pueden clasificar en óxidos, calcogenuros, halogenuros, oxinitruros, oxcarburos y oxisales. En particular, en este Trabajo Fin de Grado (en adelante TFG), se estudiarán nano-vitroceraámicos (nGCs) basados en vidrios de SiO_2 , que son los que han concentrado mayor interés industrial debido a su resistencia a ataques químicos, su pequeño coeficiente de expansión térmica $0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y su transparencia en el rango VIS-NIR [2].

Los nGCs son materiales de un enorme interés tecnológico [3], preparados a partir de la cristalización controlada de vidrios, dando lugar al menos una fase cristalina de tamaño micro o nanométrico y una fase vítrea, lo que le proporciona nuevas propiedades en relación al vidrio precursor (aumentan su conductividad térmica, adquiere rigidez y dureza debido a la estructura cristalina y disminuye su coeficiente de expansión térmica [4]. Se debe destacar que para obtener nGCs transparentes es importante que los NCs precipitados en su interior presenten un tamaño mucho menor que la longitud de onda visible [5].

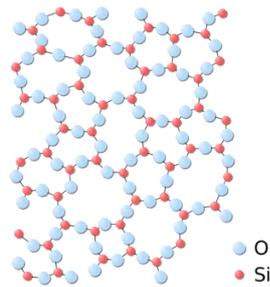


Fig.1: Diagrama molecular del vidrio (SiO_2) en sólido amorfo.

En los últimos años, el auge en el campo de la nanotecnología ha provocado un aumento en el interés de materiales dopados con elementos de transición o con iones de Tierras Raras (RE^{3+}), y en particular en los nGCs con aplicaciones desde generación de luz blanca para dispositivos de iluminación, amplificadores ópticos, láseres de estado sólido o células solares fotovoltaicas, water-splitting. [6-8].

Dentro de los iones de tierras raras, los iones trivalentes Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} y Tb^{3+} se han empleado como activadores luminiscentes en diferentes aplicaciones ópticas debido a sus características bandas de emisión visibles (roja, naranja, azul y verde, respectivamente) [9]. Cuando estos iones se encuentran en entornos de baja energía fonónica generan intensas emisiones luminiscentes [10]. Debido a que la excitación directa de estos iones no es muy eficiente [2], al presentar bajos coeficientes de absorción para sus transiciones intraconfiguracionales prohibidas 4f-4f, con frecuencia se emplean sensibilizadores con mayores coeficientes de absorción y alta eficiencia en la transferencia de energía hacia los iones activadores [11], como los iones Ce^{3+} [12] y Gd^{3+} [13] entre otros.

En el presente TFG se obtienen y caracterizan estructural y espectroscópicamente, nGCs basados en fluoruro de estroncio y gadolinio Sr_2GdF_7 embebidos en una matriz vítrea de SiO_2 , dopados con iones de tierras raras (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} y Ce^{3+}). Se analiza la luminiscencia en los nGCs obtenidos y se proponen los mecanismos de transferencia de energía entre iones dopantes. Finalmente se comparan los resultados de los nGCs estudiados con los de NCs de similares características preparados por el método solvotermal.

3. Objetivos

En la realización de este TFG se han planteado los siguientes objetivos:

- **Obtención de nanomateriales: nano-vitroceraámicos**, por el método de síntesis sol-gel y **nanocristales** por el método solvotermal.
- **Caracterización estructural.**
 - Difracción de Rayos X** en polvo (determinación de la fase cristalina y del tamaño de los nanocristales).
 - Microscopía Electrónica de Transmisión:** morfología y distribución de tamaños.
 - Espectroscopia Dispersiva de Rayos X:** composición química de los nGCs y los nanocristales.
- **Estudio espectroscópico.**
 - Espectroscopia de absorción y luminiscencia.** Caracterización de los entornos de los iones luminiscentes. Análisis del grado de incorporación de los iones dopantes a las nanocristales.
 - Dinámica de estados excitados**, medidas de tiempos de vida.
 - Mecanismos y eficiencia de transferencia de energía**
- **Evaluación y optimización de las propiedades estructurales y espectroscópicas.**

4. Metodología

A B S T R A C T:

At this point, details related with the obtention of the studied nanomaterials were mentioned. All nGCs were prepared by using the sol-gel method, while solvothermal NCs were also obtained for comparison purposes. A brief description of rare-earth ions properties and the characteristic of the glassy matrix is also included along with technical details of the equipment used in the spectroscopic study.

4.1 Obtención de los nGCs y los NCs

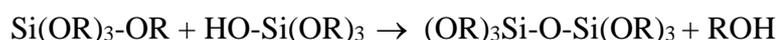
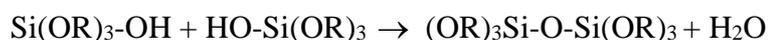
La preparación de los nGCs, estudiados en el presente TFG se realizó mediante tratamientos térmicos adecuados de vidrios obtenidos por la técnica Sol-Gel. Esta técnica

de preparación de vidrios presenta un conjunto de ventajas respecto a los métodos tradicionales, tal como el de fundido que requiere trabajar a temperaturas muy elevadas ($>1300\text{ }^{\circ}\text{C}$), lo que implica que algunos de los componentes químicos del vidrio precursor se evaporen en el proceso, lo que impide controlar de forma precisa la composición final del material. Frente a este requerimiento, la técnica Sol-Gel permite trabajar a temperatura ambiente, obteniendo vidrios indistinguibles a los que se obtendrían por fundido, con alta calidad óptica de los nGCs resultantes, precisión en el control de la composición final y el tamaño de los NCs precipitados, siendo además una técnica mucho más económica.

En la síntesis Sol-Gel, la obtención de los vidrios se realiza mediante reacciones de hidrólisis y policondensación a partir de un alcóxido precursor como puede ser el tetraetil-ortosilicato (TEOS). Inicialmente se hidroliza el alcóxido precursor añadiendo una molécula de agua como se muestra:



donde Si(OR)_4 es el alcóxido precursor y R representa un radical alquilo. Así, según esta reacción, el precursor está parcialmente hidrolizado, ya que no todos los grupos OR han sido sustituidos por grupos OH. Al aumentar la cantidad de agua se completa la hidrólisis [15]. A continuación, dos moléculas parcialmente hidrolizadas interactúan entre ellas mediante reacciones de condensación tanto de agua como de alcohol como las siguientes:



Después del tiempo de secado requerido por el gel húmedo, se obtiene el xerogel que, sometido a un adecuado tratamiento térmico, da lugar a los nGCs. El tamaño de los NCs precipitados en el material dependerá, tanto de los precursores como del tratamiento térmico empleado (temperatura y tiempo).

En el presente TFG se seleccionó el Sr_2GdF_7 como fase cristalina debido a su baja energía fonónica, imprescindible para reducir las pérdidas no radiativas e incrementar la eficiencia cuántica luminiscente de los iones RE^{3+} dopantes. Además, la solubilidad de los iones dopantes en esta matriz es incrementada debido a que estos iones podrían ocupar los sitios del Gd^{3+} al presentar radios iónicos similares, sin necesidad de compensación de carga [14].

Por otro lado, entre los diferentes métodos de obtención de nanocristales dopados con iones lantánidos, los métodos de co-precipitación, descomposición térmica y el solvotermal, son algunos de los más extendidos. En todos los casos, la elección de la

temperatura, el tiempo de reacción, la composición de la mezcla, así como la cantidad y el tipo de surfactante, determina la morfología, el tamaño y la fase de los NCs. En los métodos de co-precipitación y de descomposición térmica, aunque presentan homogeneidad en los tamaños de los NCs obtenidos, es necesario trabajar a temperaturas elevadas, alrededor de 300 °C, y utilizar vacío y gases inertes, lo que representa una dificultad técnica adicional, además de encarecer la preparación.

El método solvotermal, sin embargo, precisa altas presiones y temperaturas más bajas (<250 °C), normalmente por encima del punto crítico del disolvente. La reacción se mantiene sellada con el uso de un autoclave. Este método utiliza disolventes orgánicos como alcoholes en presencia de surfactantes como ácido oleico. Una de las principales ventajas de este método es que no genera subproductos tóxicos. La fase cristalina, tamaño y morfología de los NCs obtenidos se pueden controlar modificando los surfactantes, el disolvente y el tratamiento térmico.

4.2 Propiedades de los iones de RE³⁺

Los iones de RE³⁺ corresponden a los 14 elementos que van desde el Cerio (Z=58) hasta el Lutecio (Z=71) y que presentan propiedades químicas similares relacionadas con su configuración electrónica. Todos presentan una configuración electrónica de la forma 5s²5p⁶4fⁿ, siendo la única la diferencia entre ellos la cantidad de electrones desapareados en la capa 4f, característica que no influye en los enlaces químicos con otros átomos. En este grupo de elementos se produce una reducción en los radios atómicos a medida que aumenta el número atómico (contracción lantánida) donde las capas exteriores apantallamiento a la capa 4f, provocando que los electrones de dicha capa no interaccionen con sus entornos, lo que proporciona a los iones de tierras raras de propiedades paramagnéticas (por estar los electrones desapareados) y ópticas características al interaccionar con la radiación UV-VIS-IR.

Por otra parte, la Física Atómica estudia estos sistemas definiendo inicialmente un conjunto de niveles energéticos que caracterizan al ion y a continuación se estudian las interacciones que sufre el sistema y cómo afectan a los niveles de energía. Se utiliza un esquema conocido como acoplamiento LS o Russell-Saunders, en el que la energía de interacción coulombiana interelectrónica es mucho mayor que la interacción spin órbita. En este sistema los momentos angulares L y S se conservan por separado, donde L se obtiene mediante la suma vectorial de los momentos angulares orbitales de todos los

electrones y S es el spin total resultante del acoplamiento de todos los espines del sistema. Además, se puede definir el momento angular total del sistema J como la suma de los momentos angulares L y S , lo que permite caracterizar todos los niveles de energía con sólo los números cuánticos asociados a estos tres momentos angulares.

Los niveles de energía de la configuración electrónica de los electrones $4f$, se ven desdoblados por la acción de la interacción Coulombiana, en una serie de multipletes espín-órbita, representados por ^{2S+1}L donde existen $(2L+1) \cdot (2S+1)$ estados propios de cada multiplete. Además debido al acoplamiento espín-órbita se produce otro desdoblamiento de los niveles de energía debido al momento angular total J . Así, debido a este acoplamiento, los multipletes se caracterizan como $^{2S+1}L_J$, donde $(2S+1)$ representa la multiplicidad total de spin. Por tanto los estados quedan caracterizados como $|\alpha, L, S, J, M\rangle$ existiendo $2J+1$ estados con la misma energía, debido a los $2J+1$ valores posibles de M .

Cuando se dopa una matriz sólida con un ion de tierras raras, los multipletes del ion se desdoblan (efecto Stark) a causa del campo cristalino creado por los iones que forman la estructura cristalina. Sin embargo, debido al apantallamiento que producen los electrones de las capas más externas, este desdoblamiento supone un cambio en la energía normalmente mucho menor que la diferencia de energía entre los diferentes niveles. Como consecuencia los espectros de emisión y absorción de los iones de RE^{3+} están formados por un conjunto de líneas estrechas con separación entre ellas de pocos cm^{-1} debidas a transiciones ópticas entre los electrones de la capa $4f$. La posición e intensidad de estas líneas espectrales dependerán del campo eléctrico creado por la red cristalina, ya que los iones vecinos de la matriz interactúan con los electrones de la capa $4f$ del ion lantánido. Algunas de estas transiciones ópticas, las denominadas hipersensibles (como la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de los iones europio dependen en gran medida del entorno del ion, por lo que pequeños cambios en la simetría del entorno provocan un cambio significativo en la intensidad o la posición de la transición. Así, debido a esta particular estructura de niveles de energía, los iones de tierras raras son usados como activadores luminiscentes. Sin embargo, para evitar decaimientos no radiactivos, es preciso emplear iones con grandes gaps de energía en su diagrama de niveles. En particular los iones Eu^{3+} , Tb^{3+} o Gd^{3+} , con gaps de energía de 12.300 , 14.800 y 32.200 cm^{-1} respectivamente, son ampliamente empleados como activadores.

Una vez conocida la energía necesaria para provocar una transición determinada en un ion lantánido, se pueden promocionar iones activos hasta dicho estado excitado y

posteriormente estudiar los modos de desexcitación hasta el nivel fundamental. En particular hay dos posibles mecanismos: desexcitación radiactiva (emisión de fotones) y no radiactiva (no hay emisión de fotones ya que los iones interactúan con la red o con otros iones mediante transferencia de energía). La desexcitación radiactiva da lugar a un tipo de luminiscencia conocida como fluorescencia, característica del ion lantánido y del entorno donde se ha incorporado el dopante. El estudio espectroscópico de los materiales luminiscentes de este TFG, en términos de los espectros de emisión y excitación y las curvas de decaimiento temporal, persigue conocer cómo son estos procesos radiativos. Por otro lado, en la desexcitación no radiativa el ion dopante interactúa con la red e intercambia fonones. Para minimizar este tipo de decaimiento se emplean matrices con baja energía fonónica que disminuyan la posibilidad de interacción entre el ion dopante y la red, como los fluoruros empleados en este trabajo.

4.3 Técnicas y equipos experimentales

Los materiales estudiados en el presente TFG se caracterizaron estructuralmente mediante patrones de difracción de Rayos X (XRD) realizados en el Servicio De Difracción de Rayos X de los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna. Para ello se empleó un difractómetro Philips Panalytical X'Pert Pro, formado por un monocromador primario, una fuente de radiación $K_{\alpha 1,2}$ y un detector X'Celerator que detecta entre 10 y 90° en el rango angular 2θ con un paso de $0,02^\circ$.

El estudio espectroscópico se realizó en el Laboratorio de Nanomateriales de la Sección de Física, Facultad de Ciencias de la Universidad de La Laguna. Se obtuvieron espectros de excitación y emisión, así como las curvas de decaimiento temporal de las muestras mediante el equipo mostrado en la Fig.3. Dicho sistema está formado por los siguientes componentes:

- **Fuentes de excitación:** para las medidas continuas se empleó una lámpara de arco de Xe (75 W Photon Technology Instruments) y para las medidas resultas en tiempo una lámpara pulsada de Xe (75 W Photon Technology Instruments).
- **Selectores de longitud:** el sistema contiene dos monocromadores de 0.20 m de focal, empleados tanto en los espectros de excitación como en los de emisión.

- **Sistemas de detección:** tanto para las medidas continuas como las pulsadas se emplearon tubos multiplicadores R-928 con un rango de aplicabilidad de 200 a 850 nm.
- **Filtros pasa alta:** para evitar la contribución de armónicos y de la luz difusa se emplearon diferentes filtros.
- **Software:** para la adquisición, tratamiento de los datos y control del equipo se empleó el programa Felix32.

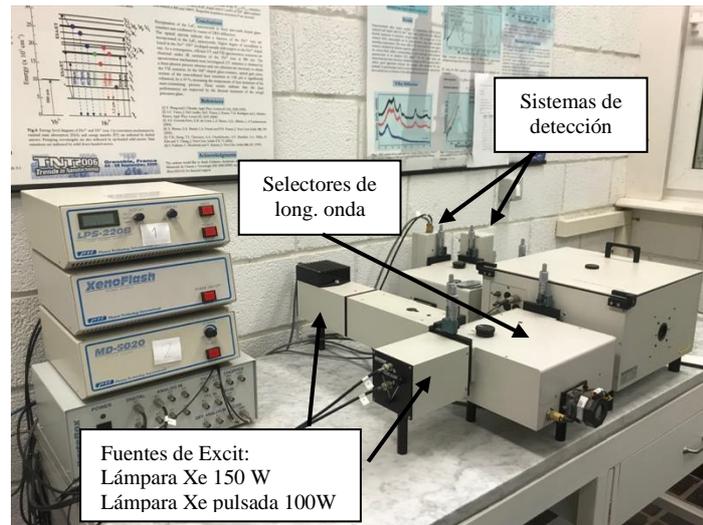


Fig.3. Equipo experimental empleado en el estudio espectroscópico.

Todos los espectros y las curvas de decaimiento están corregidas considerando la respuesta experimental de los equipos. Además, todas las medidas fueron tomadas a temperatura ambiente.

5. Resultados Obtenidos

A B S T R A C T:

Obtained results are divided in three sections:

First, sol-gel and solvothermal methods were used to synthesized nGCs and NCs, respectively.

Next, NC sizes, morphology, distribution and the chemical composition of the studied nanomaterials were characterized by XRD, TEM and EDS measurements.

Finally, the third section involves the spectroscopic study carried out through emission and excitation spectra supplemented by lifetime measurements. Energy transfer mechanisms, related with UV sensitized visible emissions, were studied attending to different nanocrystalline architectures.

Los resultados que se presentan a continuación se organizan en tres secciones. En la primera se detalla el proceso de obtención de los nGCs sin dopar y dopados con los iones Ce^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} y Tb^{3+} . También se presentan resultados de los NCs preparados por el método solvotermal. En la segunda parte, el análisis estructural mediante XRD confirma la precipitación de los NCs de Sr_2GdF_7 en el interior de la matriz vítrea de SiO_2 en el caso de los nGCs, así como la formación de NCs de esta composición sintetizados por el caso solvotermal. Por último se lleva a cabo un estudio espectroscópico mediante espectros de excitación y emisión y medidas del tiempo de vida para confirmar la incorporación de los iones dopantes en la matriz cristalina. Además se estudian los diferentes mecanismos de transferencia de energía entre los iones dopantes que dan lugar a las emisiones observadas.

5.1 Obtención de nGCs Sol-Gel basados en SiO₂-Sr₂GdF₇ sin dopar y dopados con Eu³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Tb³⁺ y Ce³⁺

En primer lugar se obtuvieron los vidrios precursores empleando la técnica Sol-Gel a través de la hidrólisis ácida del tetraetil-ortosilicato (TEOS). En particular se obtuvieron vidrios con las composiciones químicas que se indican en la Tabla 1.

SiO ₂	Sr ₂ GdF ₇	Ce ³⁺	Eu ³⁺	Sm ³⁺	Dy ³⁺	Tb ³⁺
95	5	0	0	0	0	0
95	5	0.06	0	0	0	0
95	5	0	0.02	0	0	0
95	5	0	0	0.02	0	0
95	5	0	0	0	0.02	0
95	5	0	0	0	0	0.02
95	5	0.06	0.02	0	0	0
95	5	0.06	0	0.02	0	0
95	5	0.06	0	0	0.02	0
95	5	0.06	0	0	0	0.02

Tabla 1. Composición química de los vidrios precursores obtenidos por el método Sol-Gel y de las nanopartículas preparadas por el método solvotermal, en mol%.

Como reactivos precursores para obtener los vidrios se emplearon: TEOS, acetato de estroncio [Sr(CH₃COO)₂·nH₂O], acetato de gadolinio Gd(CH₃COO)₃·nH₂O y acetatos de las tierras raras empleadas como dopantes [RE(CH₃COO)₃·nH₂O] con RE= Ce³⁺, Eu³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺ y Tb³⁺.

La fluoración se realizó mediante un proceso similar al descrito por Fujihara et al. [16]. Una disolución de TEOS en igual volumen de etanol (CH₃CH₂OH) se hidrolizó a temperatura ambiente durante 1 hora añadiendo H₂O y empleando ácido acético (CH₃COOH) como catalizador. Se utilizó la relación molar final 1:4:10:0.5 de TEOS:CH₃CH₂OH:H₂O:CH₃COOH. A continuación, las correspondientes cantidades de dopante necesarias fueron disueltas en una mezcla de H₂O y ácido trifluoroacético (CF₃COOH) con la relación molar de Sr²⁺, RE³⁺ y CF₃COOH de 2:1:7. Posteriormente esta disolución se añadió lentamente sobre la solución inicial bajo agitación.

La solución resultante se agitó durante una temperatura ambiente y posteriormente fue filtrada y depositada en un contenedor sellado donde se mantuvo a 35 °C durante 1-2 semanas para obtener el gel húmedo. Posteriormente se realizó una evaporación controlada del mismo, también a 35 °C, durante varias semanas para obtener los xerogeles.

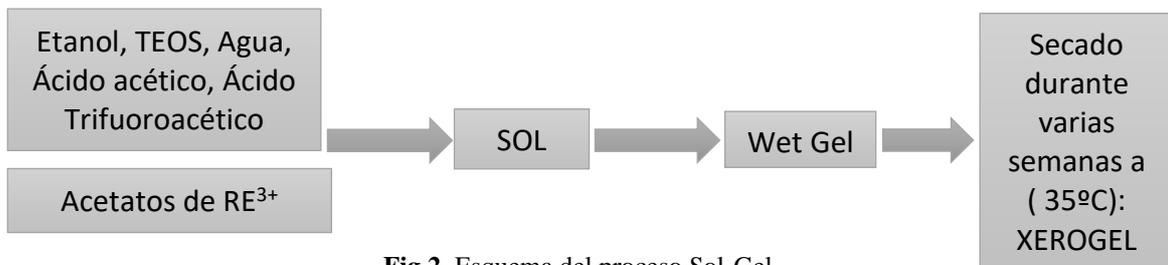


Fig.2. Esquema del proceso Sol-Gel

Finalmente los xerogeles fueron sometidos a un tratamiento térmico empleando el horno tubular Carbolite 3216 de 30 cm de longitud y 3.8 cm de diámetro mostrado en la Fig.4. En este horno se programó una rampa de calentamiento constante de 60 °C/h desde temperatura ambiente hasta la temperatura final de 700 °C. Como resultado se obtuvieron los nGCs transparentes que serán analizados en los siguientes apartados.



Fig.4. Horno empleado para el tratamiento térmico.

5.2 Obtención de NCs obtenidos por el método solvotermal dopados con Ce³⁺, Eu³⁺

Se prepararon NCs de Sr₂GdF₇ dopados con 0.06Ce³⁺ y co-dopados con 0.06Ce³⁺-0.02Eu³⁺ por el procedimiento solvotermal, usando ácido oléico para controlar el crecimiento y evitar la agregación de los NCs, como se describe en [17-18]. En particular

se mezclaron 2 ml de solución acuosa que contenía 0.6 g de NaOH, 10 ml de etanol y 20 ml de ácido oleico bajo agitación vigorosa para formar una solución homogénea transparente. A continuación, se añadieron a esta solución anterior 1.0 mmol de $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y 0.5 mmol de $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ y $\text{RE}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, disueltos en 3 ml de agua desionizada. Finalmente, se agregaron 3 ml de una solución acuosa que contenía 3.5 mmol de NH_4F y, después de agitar durante aproximadamente 30 min, la solución coloidal homogénea obtenida se transfirió a un autoclave de teflón de 50 ml revestido de acero inoxidable, se selló y se mantuvo a 180 °C durante 4h. El autoclave se enfrió naturalmente a temperatura ambiente. El precipitado depositado en el fondo del recipiente de teflón se recogió mediante centrifugación. Luego, se lavó dos veces mediante redispersión en 4 ml de ciclohexano, seguido de precipitación con 8 ml de etanol y con 8 ml de etanol/metanol (1:1). Finalmente, se recuperó mediante centrifugación y se secó al aire a 60 °C durante 12 h.

$\text{Sr}_2\text{GdF}_7:0.06\text{Ce}^{3+}$ (CORE)
$\text{Sr}_2\text{GdF}_7:0.06\text{Ce}^{3+}-0.02\text{Eu}^{3+}$ (CORE)
$\text{Sr}_2\text{GdF}_7:0.06\text{Ce}^{3+}@\text{Sr}_2\text{GdF}_7:0.1\text{Eu}^{3+}$ (CORE-SHELL)
$\text{Sr}_2\text{GdF}_7:0.06\text{Ce}^{3+}@\text{Sr}_2\text{GdF}_7:0.1\text{Eu}^{3+}@\text{Sr}_2\text{YF}_7$ (CORE-SHELL-SHELL)

Tabla 2. Composición química de los NCs preparados por el método solvotermal, en mol%.

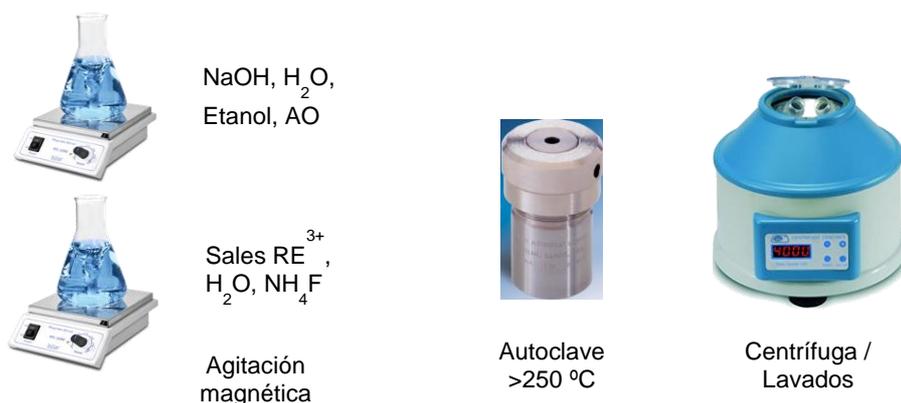


Fig.3 Esquema de método solvotermal

5.2 Caracterización estructural

La caracterización estructural de los materiales de estudio en el presente TFG se realizó mediante XRD en polvo, imágenes TEM y análisis químico mediante espectroscopia EDS.

Se obtuvieron patrones de XRD de los vidrios precursores y de los nGCs tratados térmicamente a 700 °C sin dopar (máxima temperatura sin pérdida de transparencia). Los correspondientes patrones se presentan en la Fig.6 junto con los picos de difracción standard del Sr_2GdF_7 tetragonal para comparación (JCPDS 53-0775).

En el patrón correspondiente al nGC sin dopar se observa una banda ancha característica del SiO_2 en estado amorfo alrededor de 20° (ver patrón de difracción del vidrio precursor, Fig.6). Superpuestos, aparecen un conjunto de picos de difracción, intensos y estrechos, que corresponden a la precipitación de NCs de Sr_2GdF_7 en fase tetragonal [19].

A partir de los patrones de difracción, utilizando la ecuación de Scherrer (1), seleccionando el pico más intenso, alrededor de 26.7° , se determina un tamaño medio de 8.4 nm para los NCs precipitados.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

D es el tamaño medio de los NCs

λ es la longitud de onda de los Rayos X ($\lambda = 1.5406 \cdot 10^{-10}$ m)

K es una constante de forma determinada por el instrumento, en este caso $K = 0.9$

β es la anchura a mitad de altura

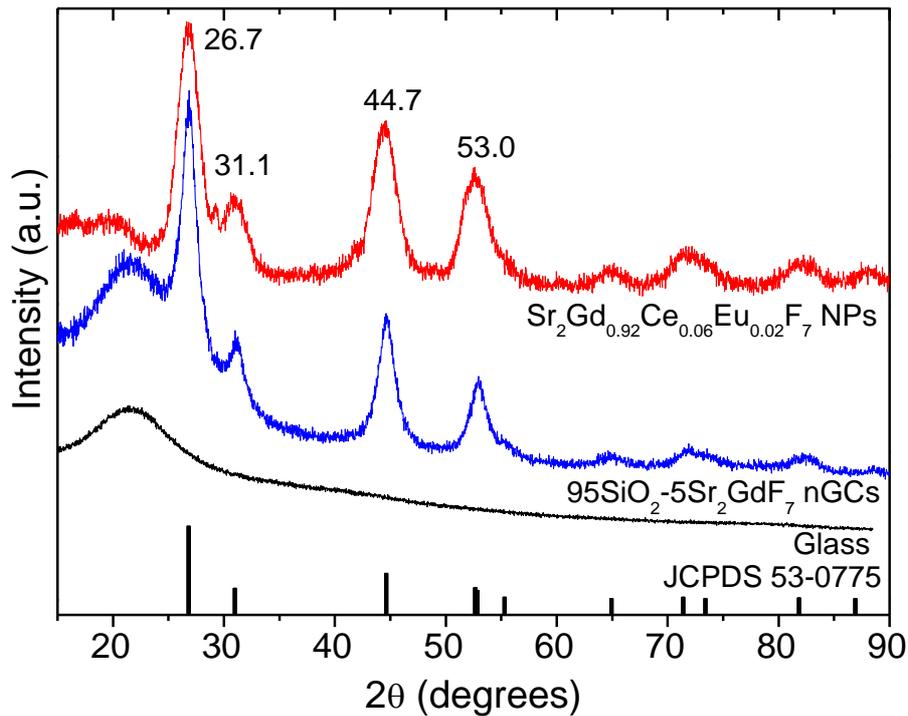
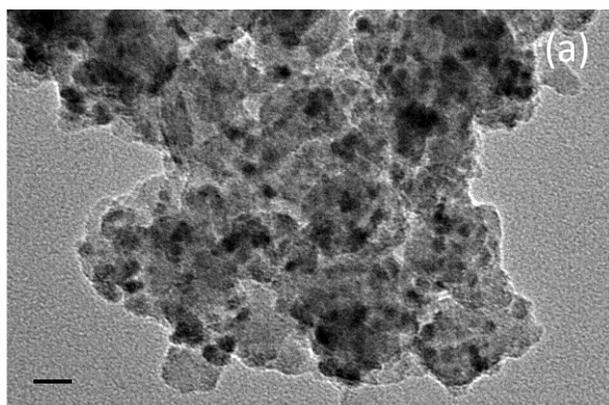


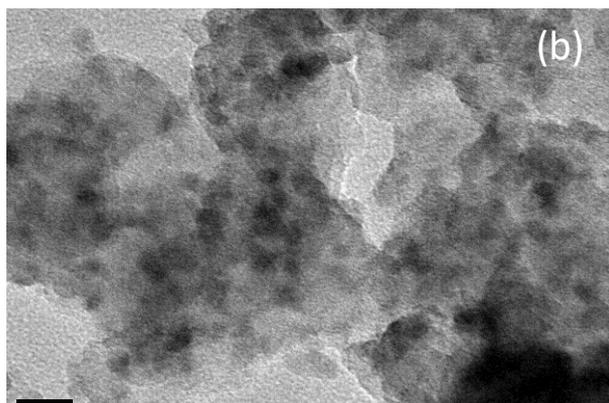
Fig.6. Patrones de difracción de rayos X del nGC de composición 95SiO₂-5Sr₂GdF₇ tratado térmicamente a 700 °C, junto con el de su correspondiente vidrio precursor. Se incluyen para comparación los picos de difracción estándar del Sr₂GdF₇ en fase tetragonal (JCPDS 53-0775) y el patrón de difracción de NCs de Sr₂Gd_{0.92}Ce_{0.06}Eu_{0.02}F₇.

Adicionalmente se obtiene el patrón de difracción correspondiente a NCs de Sr₂GdF₇:6%Ce³⁺-2%Eu³⁺ obtenidas por el método solvotermal. Se observa de nuevo que la posición de los picos de difracción coincide con los picos estándar de la fase tetragonal del Sr₂GdF₇, presentando un tamaño medio de 4.3 nm, sensiblemente inferior a los NCs embebidos en la matriz de SiO₂ obtenidos en los nGCs Sol-Gel.

Para determinar la morfología y confirmar la estructura de los nGCs y NCs sintetizados, se obtuvieron imágenes TEM y se realizó un análisis químico de su composición mediante EDS. En las imágenes TEM, ver Fig.7(a) y (b), se observan una serie de NCs esféricos dispersos sobre un fondo gris, asociados a la fase cristalina de Sr₂GdF₇ tanto para el nGC, como para los NCs solvotermales.



Elemento	Atomic%
O	54.60
F	6.74
Si	34.79
Sr	2.63
Gd	1.24



Elemento	Atomic%
F	72.17
Sr	19.22
Gd	8.61

Fig.7 Imágenes TEM del nGC de composición $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{Sr}_2\text{GdF}_7$ (a) y de NCs solvotermales de Sr_2GdF_7 dopados con $6\%\text{Ce}^{3+}$ - $2\%\text{Eu}^{3+}$ (b). Sus correspondientes análisis EDS se muestran en el margen derecho indicando el porcentaje atómico de sus principales constituyentes.

La composición química de ambos nanomateriales se confirmó mediante medidas de EDS. El espectro correspondiente al nGC (no se muestra) presenta un conjunto de señales correspondientes al Si y O de la matriz vítrea, junto con las correspondientes a los componentes de los NCs, en este caso, los átomos de Sr, Gd y F. De manera equivalente se obtuvo la confirmación para los NCs solvotermales, con relación estequiométrica (2:1:7) confirmando la composición química esperada, ver tablas de % atómicos en el margen derecho de la Fig.7.

5.3.1 Vitrocerámicos transparentes de $\text{SiO}_2\text{-Sr}_2\text{GdF}_7$ sin dopar y dopados con Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} y Tb^{3+}

Para estudiar la posibilidad de obtener emisiones visibles de los iones dopantes, sensibilizadas por los iones Gd^{3+} desde la región UV, inicialmente se realiza un estudio espectroscópico en el nGC sin dopar, ver Fig.9(a). El espectro de excitación consiste en un conjunto de picos estrechos y estructurados característicos de los iones Gd^{3+} en la región UV, asignados a transiciones desde el nivel fundamental $^8\text{S}_{7/2}$ hasta los niveles excitados $^6\text{D}_{9/2}$ y $^6\text{I}_{7/2}$ a 253 y 273 nm, respectivamente. El correspondiente espectro de emisión, excitando en el pico más intenso a 273 nm, muestra un pico de emisión localizado a 311 nm que corresponde a la transición desde el nivel excitado $^6\text{P}_J$ hasta el nivel fundamental $^8\text{S}_{7/2}$.

Así, dado que los principales picos de absorción de los iones dopantes (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} y Tb^{3+}) solapan con la emisión a 311 nm de los iones Gd^{3+} , se espera una mejora en la luminiscencia de los iones dopantes, al excitar en 273 nm, donde se localiza el pico de excitación más intenso de los iones Gd^{3+} .

En este sentido, se realiza inicialmente un estudio de la luminiscencia en el nGC dopado con Eu^{3+} , utilizando además este ion como sonda espectroscópica atendiendo a su diagrama de niveles de energía. La Fig.9(b) presenta el espectro de excitación, detectando a los iones Eu^{3+} en 593 nm (correspondiente a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ de los iones Eu^{3+}) para el nGC dopado con 2% Eu^{3+} . En el espectro observan picos de excitación directa de los iones Eu^{3+} por encima de los 350 nm, asignados a transiciones desde el nivel fundamental $^7\text{F}_0$ a los niveles excitados $^5\text{D}_4$, $^5\text{G}_J$, $^5\text{L}_7$ y $^5\text{L}_6$. Además, muestra un conjunto de picos estrechos, mucho más intensos, centrados 253, 273 y 311 nm, correspondientes a las transiciones desde el nivel fundamental $^8\text{S}_{7/2}$ hasta los niveles excitados $^6\text{D}_{9/2}$, $^6\text{I}_J$ y $^6\text{P}_J$ de los iones Gd^{3+} , respectivamente. Esto sugiere la existencia de transferencia de energía desde los iones Gd^{3+} hacia los iones Eu^{3+} .

Los correspondientes espectros de emisión se incluyen en la Fig.9(b), donde los iones Eu^{3+} son excitados directamente a 393 y 464 nm, y a través de los iones Gd^{3+} , a 273 nm. El espectro obtenido excitando a 393 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$), donde todos los iones Eu^{3+} del nGC son excitados, presenta emisiones procedentes de los niveles $^5\text{D}_1$ y $^5\text{D}_0$, con componentes Stark características de los iones Eu^{3+} en una matriz cristalina. Estas emisiones son mucho más intensas, más estrechas y resueltas que las obtenidas cuando

se excita a 464 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$), transición prohibida para iones Eu^{3+} en un entorno con simetría de inversión.

Así, es posible estudiar el sitio que ocupan los iones dopantes en el nGC estudiado a partir del “ratio de asimetría” ($R = \frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}$), definido como el cociente entre la transición dipolar eléctrica ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (sensible al entorno de los iones Eu^{3+}) y la transición dipolar magnética ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (insensible al entorno de los iones Eu^{3+}). En este caso, se obtienen valores de R de 0.73 y 1.11 al excitar a 393 y 464 nm, respectivamente. Todo lo anterior sugiere que una importante fracción de los iones Eu^{3+} se incorpora en un entorno centrosimétrico, mientras que el resto se distribuye en la superficie o quedan remanentes en el vidrio.

Por otro lado, el espectro de emisión bajo excitación indirecta a 273 nm (correspondiente a los iones Gd^{3+}) presenta, junto con la emisión ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ de los iones Gd^{3+} a 311 nm, emisiones correspondientes a los iones Eu^{3+} con características similares a las obtenidas excitando en 393 nm, aunque más intensas (x3.5). Este hecho indica que los iones Eu^{3+} involucrados en estas emisiones deben estar incorporados en los NCs de Sr_2GdF_7 sustituyendo a los iones Gd^{3+} , confirmando que la sensibilización a través de los iones Gd^{3+} es mucho más eficiente que la excitación directa de los iones Eu^{3+} .

A continuación se estudian las propiedades luminiscentes en el nGC dopado con 2% Sm^{3+} , lo que permite complementar la caracterización estructural de los nGCs ya que este ion, como el Eu^{3+} , se ha utilizado frecuentemente para investigar la simetría local de los iones dopantes.

El espectro de excitación, detectando a 596 nm (correspondiente a la transición ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ de los iones Sm^{3+}) se presenta en la Fig.9(c). Se observan picos de excitación correspondientes a las transiciones desde el nivel fundamental ${}^6H_{5/2}$ de los iones Sm^{3+} a los niveles excitados ${}^4H_{9/2}$, ${}^4D_{3/2}$, ${}^6P_{7/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^4G_{11/2}$, ${}^6P_{5/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$ y ${}^4I_{9/2}$ etiquetados en la Fig.9(c). Además se observan picos de excitación mucho más intensos correspondientes a transiciones desde el nivel fundamental ${}^8S_{7/2}$ a los estados excitados 6D_J , 6I_J y 6P_J de los iones Gd^{3+} , por debajo de 325 nm, confirmando la existencia de procesos de transferencia de energía desde los iones Gd^{3+} a los iones Sm^{3+} .

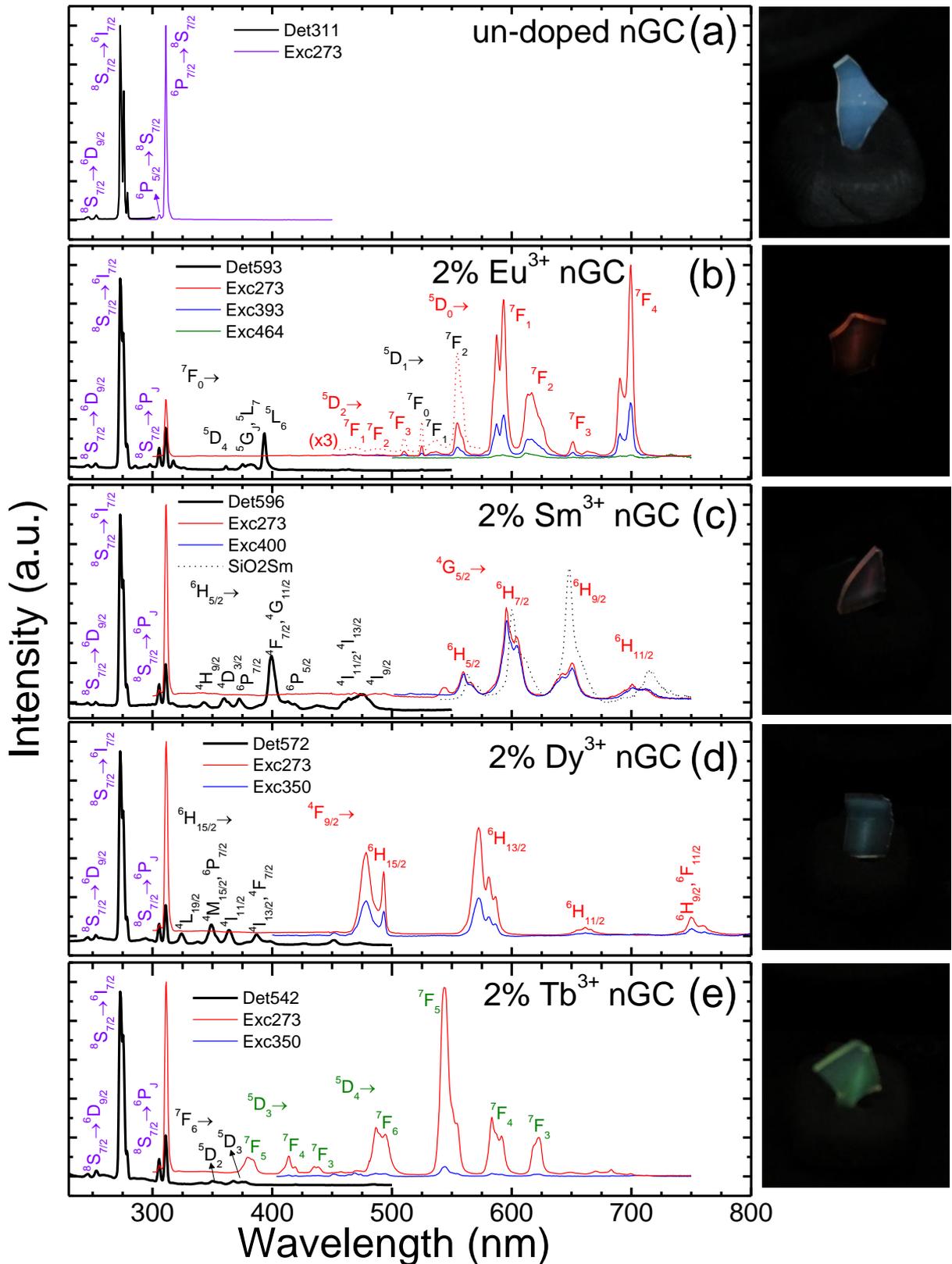


Fig.9. Espectros de excitación y emisión de nGCs con composiciones (a) $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{Sr}_2\text{GdF}_7$, (b) $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{Sr}_2\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{F}_7$, (c) $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{Sr}_2\text{Gd}_{0.98}\text{Sm}_{0.02}\text{F}_7$, (d) $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{Sr}_2\text{Gd}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}\text{F}_7$ y (e) $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{Sr}_2\text{Gd}_{0.98}\text{Tb}_{0.02}\text{F}_7$ (mol%) detectando y excitando en las longitudes de onda indicadas. Espectro de Sm^{3+} en un entorno vítreo de SiO_2 se incluye en (c) para comparación. Fotografías en el margen derecho de cada figura, excitando en 273 nm.

Los correspondientes espectros de emisión obtenidos mediante excitación directa a los iones Sm^{3+} , a 400 nm, y bajo excitación indirecta a través de los iones Gd^{3+} a 273 nm, se muestran también en la Fig.9(c). Además se presenta el espectro de emisión de los iones Sm^{3+} en un entorno vítreo de SiO_2 : excitando en 398 nm incluido para comparación. Los espectros del nGC excitando en 273 y 400 nm son similares, presentando cuatro picos de emisión en el rango naranja-rojo, a 559, 595, 651 y 701 nm, procedentes del nivel $^4\text{G}_{5/2}$. Debido a que la transición $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$, a 651 nm, presenta carácter dipolar eléctrico (ED) y que la transición $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, a 559 nm, tiene carácter dipolar magnético (MD), el cociente de ambas, R, permite utilizar a los iones Sm^{3+} como sonda espectroscópica de su entorno local. Así, el espectro de emisión de los iones Sm^{3+} en un entorno vítreo de SiO_2 (trazo discontinuo) muestra que la transición $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ es dominante, con un valor de $R=6.2$, indicando que los iones ocupan un sitio sin simetría de inversión, asociada a un entorno vítreo. Por el contrario, los espectros de emisión del nGC excitando en 273 y 400 nm se encuentran desplazados respecto al vidrio, debido al efecto del campo cristalino, presentando un valor menor de R de 1.8, que sugiere un entorno con simetría de inversión para los iones Sm^{3+} en los NCs de Sr_2GdF_7 .

Así, una vez confirmada la incorporación de los iones dopantes en los nGCs, se estudian a continuación las propiedades luminiscentes de los nGCs dopados con Dy^{3+} o Tb^{3+} debido a sus interesantes emisiones en el rango visible. En este sentido, las Fig.9(d) y (e) muestran los espectros de excitación de los nGCs dopados con 2% Dy^{3+} o 2% Tb^{3+} detectando a 572 o 542 nm, que corresponden a las transiciones $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ y $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ de los iones Dy^{3+} y Tb^{3+} , respectivamente. En ambos casos, además de los picos de excitación directa, etiquetados de acuerdo a sus diagramas de niveles de energía, se observan picos de excitación estrechos e intensos por debajo de 325 nm, que corresponden a transiciones desde el nivel fundamental $^8\text{S}_{7/2}$ a los estados excitados $^6\text{D}_{9/2}$, $^6\text{I}_{7/2}$ y $^6\text{P}_J$ de los iones Gd^{3+} , demostrando también la existencia de transferencia de energía desde los iones Gd^{3+} a los iones Dy^{3+} y Tb^{3+} .

La Fig.9(d) y (e) muestran además los correspondientes espectros de emisión, excitando a través de los iones Gd^{3+} en 273 nm, observándose en ambos casos emisiones intensas en el rango visible. En el nGC dopado con 2% Dy^{3+} se observan emisiones a 478, 572, 661 y 750nm, procedentes del nivel $^4\text{F}_{9/2}$ a los niveles $^6\text{H}_{J/2}$ ($J=15,13,11,9$) y $^6\text{F}_{11/2}$, respectivamente. En el caso del nGC dopado con 2% Tb^{3+} , se observan emisiones intensas desde 480 hasta 650 nm, correspondientes a transiciones de los iones Tb^{3+} desde el nivel $^5\text{D}_4$ a los niveles $^7\text{F}_J$ ($J=6,5,4,3$), siendo la emisión centrada en 543 nm la dominante,

dando lugar a una emisión intensa, visible a simple vista (ver fotografía en el margen derecho de la figura). Además, se desea destacar que se observan emisiones procedentes del nivel 5D_3 a los niveles 7F_J ($J=5,4,3$), por debajo de 475 nm, que pueden adscribirse a la baja relajación cruzada entre los iones Tb^{3+} con el nivel de dopante empleado y a la baja energía fonónica de la matriz nanocristalina de Sr_2GdF_7 .

En ambos casos se observa como la sensibilización de las emisiones a través de los iones Gd^{3+} es más eficiente (x2 para el Dy^{3+} y x20 para el Tb^{3+}) que la excitación directa de estos iones.

Finalmente, se llevaron a cabo medidas de decaimiento de la luminiscencia en los nGCs sin dopar y dopados con Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} y Tb^{3+} , ver Fig.10. En todos los casos se estudió la emisión $^6P_{3/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ de los iones Gd^{3+} , a 311 nm, excitando en 273 nm. Los resultados se cuantifican a través del tiempo de vida efectivo $\langle \tau \rangle$, que se calcula integrando el área bajo las curvas de decaimiento, lo que da idea del tiempo medio de decaimiento de la luminiscencia asociada a esta transición. Así, se obtuvo un valor de 2.3 ms para la muestra sin dopar, mientras que para las muestras dopadas con Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} y Tb^{3+} , se obtuvieron tiempos de vida con valores de 1.2, 0.8, 1.1 y 1.2 ms, respectivamente. El acortamiento observado para el tiempo de decaimiento de la luminiscencia en los nGCs dopados, confirma la existencia del mecanismo de transferencia de energía desde los iones Gd^{3+} a los iones RE^{3+} utilizados como dopantes.

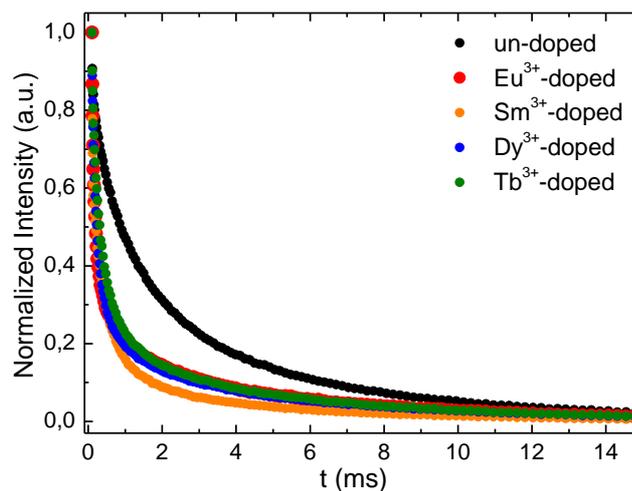


Fig.10. Medidas de decaimiento de la luminiscencia de nGCs de composición $95SiO_2-5Sr_2GdF_7$ sin dopar y dopados con los iones indicados en la figura.

5.3.2 Vitrocerámicos transparentes de $\text{SiO}_2\text{-Sr}_2\text{GdF}_7$ dopados con Ce^{3+} y co-dopados con $\text{Ce}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}\text{-Dy}^{3+}$ y $\text{Ce}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$

Una vez confirmada la transferencia de energía eficiente desde los iones Gd^{3+} hacia los iones dopantes, se analiza la posibilidad de utilizar los iones Ce^{3+} como sensibilizadores adicionales, ampliando el rango de absorción en el UV para las emisiones de los iones dopantes. Así, primero se analiza la luminiscencia del nGC dopado con $6\%\text{Ce}^{3+}$ y posteriormente las correspondientes en nGCs co-dopados con las parejas $6\%\text{Ce}^{3+}\text{-}2\%\text{Eu}^{3+}$, $6\%\text{Ce}^{3+}\text{-}2\%\text{Sm}^{3+}$, $6\%\text{Ce}^{3+}\text{-}2\%\text{Dy}^{3+}$ y $6\%\text{Ce}^{3+}\text{-}2\%\text{Tb}^{3+}$.

La Fig.11(a) muestra los espectros de excitación y emisión del nGC dopado con $6\%\text{Ce}^{3+}$ excitando y detectando a las longitudes de onda indicadas. Cuando se detecta en 344 nm se observa una banda intensa en el UV centrada en 296 nm que corresponde a la transición interconfiguracional $4f \rightarrow 5d$ de los iones Ce^{3+} . Adicionalmente se observan picos de excitación estrechos en 253 y 273 nm que corresponden a las transiciones del $^8\text{S}_{7/2}$ a los niveles $^6\text{D}_{9/2}$ y $^6\text{I}_{7/2}$ de los iones Gd^{3+} , respectivamente, lo cual indica la existencia de un mecanismo de transferencia de energía desde los iones Gd^{3+} a los iones Ce^{3+} . Un espectro similar se obtiene cuando se detecta a los iones Gd^{3+} en 311 nm, pero con el máximo de la banda ancha de excitación ligeramente desplazado hacia longitudes de onda más corta.

El correspondiente espectro de emisión excitando en el máximo de banda de excitación, a 296 nm, presenta una banda ancha en el UV-violeta con un máximo alrededor de 344 nm, asignado a la transición $5d \rightarrow 4f$ de los iones Ce^{3+} . Además superpuesto a esta banda, se observa el pico en 311 nm correspondiente a la emisión $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ de los iones Gd^{3+} lo que también sugiere una transferencia de energía desde los iones Ce^{3+} a los iones Gd^{3+} .

Una vez que se ha establecido el mecanismo de transferencia de energía entre los iones Gd^{3+} y Ce^{3+} , y dado que la banda ancha UV-violeta de emisión de los iones Ce^{3+} entre 300-400 nm solapa con los picos de excitación de los iones Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} y Tb^{3+} , según se ha estudiado previamente, se analizan a continuación los procesos de transferencia de energía en los nGCs co-dopados con $6\%\text{Ce}^{3+}\text{-}2\%\text{Eu}^{3+}$, $6\%\text{Ce}^{3+}\text{-}2\%\text{Sm}^{3+}$, $6\%\text{Ce}^{3+}\text{-}2\%\text{Dy}^{3+}$ y $6\%\text{Ce}^{3+}\text{-}2\%\text{Tb}^{3+}$.

Se inicia el estudio en el nGC co-dopado con $6\%\text{Ce}^{3+}\text{-}2\%\text{Eu}^{3+}$. En la Fig.11(b) se presenta el espectro de excitación detectando en 593 nm a los iones Eu^{3+} , encontrándose picos de excitación correspondientes a los iones Eu^{3+} y a los iones Gd^{3+} junto con una

banda de excitación mucho más intensa de los iones Ce^{3+} en el UV, lo que indica una importante transferencia de energía desde los iones Ce^{3+} a los iones Eu^{3+} . También se observa un desplazamiento de la banda ancha UV de los iones Ce^{3+} hacia longitudes de onda más larga cuando se detecta en la banda de emisión de los iones Ce^{3+} , en 338 nm, en comparación con la observada detectando a los iones Eu^{3+} .

El correspondiente espectro de emisión, excitando a 288 nm, también se incluye en la Fig.9(b). Junto con la banda ancha UV-violeta, similar a la observada en el nGC dopado con Ce^{3+} , se observan picos de emisión, estrechos y resueltos, asociados a los iones Eu^{3+} en el interior de los NCs de Sr_2GdF_7 , similares a los obtenidos en el nGC dopado con 2% Eu^{3+} , ver Fig.9(b). Para analizar los mecanismos de transferencia de energía responsables de las emisiones observadas, se ha sintetizado y se han estudiado las propiedades espectroscópicas de un nGC de composición 95 SiO_2 -5 Sr_2YF_7 :6% Ce^{3+} -2% Eu^{3+} .

Cuando se detecta en 593 nm, se observa la presencia de picos de excitación directa de los iones Eu^{3+} mientras que la banda de excitación UV de los iones Ce^{3+} es prácticamente inexistente, ver Fig.11(b), lo que indica una ineficiente transferencia de energía desde los iones Ce^{3+} a los iones Eu^{3+} . Además, cuando se excita a los iones Ce^{3+} en 290 nm, sólo se observa la emisión UV-violeta de los iones Ce^{3+} , mientras que cuando se detecta en el máximo de esta banda (alrededor de 338 nm), se obtiene la banda UV similar a la correspondiente a los nGCs simplemente dopados con Ce^{3+} . Resultados similares también han sido observados en otros materiales co-dopados con iones Ce^{3+} - Eu^{3+} [20], lo cual ha sido adscrito al mecanismo de transferencia de carga metal-metal (MMCT) ($\text{Ce}^{3+} + \text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{Eu}^{2+}$), que provoca la inhibición de la emisión de ambos iones.

Todos estos resultados evidencian la participación del sub-retículo cristalino de los iones Gd^{3+} en los procesos de transferencia de energía desde los iones Ce^{3+} a los iones Eu^{3+} . Además se debe destacar que la emisión de los iones Eu^{3+} sensibilizada a través de los iones Ce^{3+} es más eficiente que la excitación directa de los mismos, a 393 (x3) o 464 nm (x70), ver Fig.10(b).

A continuación, en el caso del nGC co-dopado con Ce^{3+} - Sm^{3+} , se analiza la transferencia de energía de los iones Ce^{3+} a los iones Sm^{3+} , mediada por los iones Gd^{3+} , de manera similar a lo analizado en el nGC co-dopado con Ce^{3+} - Eu^{3+} .

El espectro de excitación, detectando a 596 nm, ver Fig.11(d), presenta picos de excitación directa de los iones Sm^{3+} , junto con la banda de excitación UV de los iones

Ce^{3+} mucho más intensa, confirmando la existencia de transferencia de energía desde los iones Ce^{3+} a los iones Sm^{3+} . Se observa de nuevo el desplazamiento de la banda ancha UV de los iones Ce^{3+} hacia longitudes de onda más larga cuando se detecta en la banda de emisión de los iones Ce^{3+} , en 340 nm.

Los correspondientes espectros de emisión obtenidos mediante excitación directa a los iones Sm^{3+} a 400 nm y bajo excitación indirecta, a través de la excitación de los iones Ce^{3+} a 294 nm, se muestran también en la Fig.11(d). Al excitar a través de los iones Ce^{3+} a 294 nm, además la banda de emisión UV de los iones Ce^{3+} , centrada en 340 nm, se observan cuatro emisiones a 559, 595, 651 y 701 nm procedentes del nivel $^4G_{5/2}$ de los iones Sm^{3+} , también observadas bajo excitación directa, excitando a 400 nm. Se debe señalar que, al igual que en el nGC co-dopado con Ce^{3+} - Eu^{3+} , los picos de emisión de los iones Sm^{3+} son más débiles al excitarlos directamente (x2.2), que bajo excitación a través de los iones Ce^{3+} , lo que indica que la sensibilización a través de estos iones es más eficiente que la excitación directa de los iones Sm^{3+} . Además, de forma similar al caso del nGC co-dopado con Ce^{3+} - Eu^{3+} , el mecanismo de transferencia metal-metal entre los iones Ce^{3+} y los Sm^{3+} inhibe las emisiones de ambos iones, por lo que la única posibilidad de transferencia eficiente entre estos iones es a través de la mediación de los iones Gd^{3+} del sub-retículo cristalino.

Finalmente, se analiza la posible transferencia de energía, sensibilizada desde el UV haciendo uso de la absorción de energía de los iones Ce^{3+} , a los iones Dy^{3+} y Tb^{3+} . En las Fig.11(e) y (f) se presentan los espectros de excitación de los nGCs co-dopados con 6% Ce^{3+} -2% Dy^{3+} o 6% Ce^{3+} -2% Tb^{3+} detectando a 572 o 544 nm, que corresponden a las transiciones $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ de los iones Dy^{3+} y Tb^{3+} , respectivamente. En ambos casos se observan los picos de excitación directa de ambos iones, junto con la banda ancha de excitación UV de los iones Ce^{3+} mucho más intensa, sobre la que se superponen picos estrechos correspondientes a los iones Gd^{3+} presentes en la matriz cristalina, indicando la existencia de un eficiente mecanismo de transferencia de energía desde los iones Ce^{3+} hacia los iones Dy^{3+} y Tb^{3+} .

Las Fig.11(e) y (f) muestran los correspondientes espectros de emisión, excitando a los iones Dy^{3+} y Tb^{3+} , a través de los iones Ce^{3+} en 294 y 292 nm, respectivamente. En ambos casos se observan emisiones de estos iones, visibles a simple vista (ver fotografías en el margen derecho de las figuras) etiquetadas según los correspondientes diagramas de niveles de energía, ver Fig.8, junto con una intensa banda de emisión UV-violeta adscrita a los iones Ce^{3+} . En ambos casos, las emisiones de los iones Dy^{3+} o Tb^{3+}

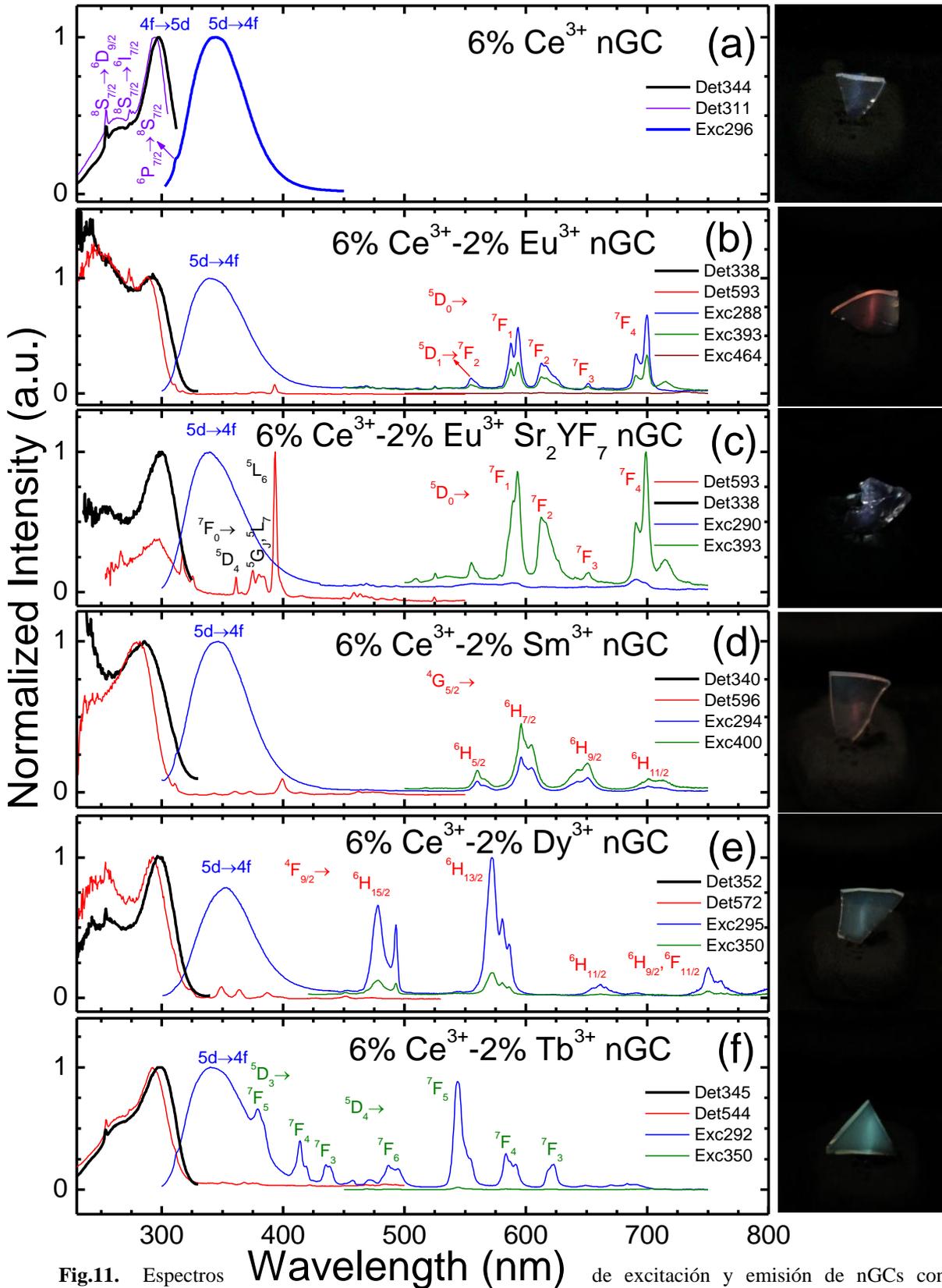


Fig.11. Espectros de excitación y emisión de nGCs con composiciones (a) 95SiO₂-5Sr₂Gd_{0.92}Ce_{0.06}Eu_{0.02}F₇, (b) 95SiO₂-5Sr₂Gd_{0.94}Ce_{0.06}F₇, (c) 95SiO₂-5Sr₂Y_{0.92}Ce_{0.06}Eu_{0.02}F₇, (d) 95SiO₂-5Sr₂Gd_{0.92}Ce_{0.06}Sm_{0.02}F₇, (e) 95SiO₂-5Sr₂Gd_{0.92}Ce_{0.06}Dy_{0.02}F₇ y (f) 95SiO₂-5Sr₂Gd_{0.92}Ce_{0.06}Tb_{0.02}F₇ (mol%) detectando y excitando en las longitudes de onda indicadas. Fotografías en el margen derecho de cada figura, excitando a 290-295 nm.

son mucho más intensas bajo excitación de los iones Ce^{3+} que cuando se los excita directamente (x5 para Dy^{3+} y x40 para Tb^{3+}). Estos resultados podrían relacionarse con un mecanismo de transferencia de energía adicional desde los iones Ce^{3+} a los iones Dy^{3+} o Tb^{3+} .

Además en el caso del nGC co-dopado con Ce^{3+} - Tb^{3+} , se desea destacar la presencia de emisiones procedentes del nivel $^5\text{D}_3$ a los niveles $^7\text{F}_J$ ($J=5,4,3$), superpuestas a la banda ancha de emisión de los iones Ce^{3+} que puede adscribirse a la baja relajación cruzada entre los iones Tb^{3+} con el nivel de dopante empleado y a la baja energía fonónica de la matriz nanocristalina de Sr_2GdF_7 .

Además en todos los nGCs co-dopados con Ce^{3+} , se observa un desplazamiento de la banda ancha UV de los iones Ce^{3+} hacia longitudes de onda más larga cuando se detecta en la banda de emisión de los iones Ce^{3+} , en comparación a cuando se detecta a los iones dopantes. Este desplazamiento se relaciona con los diferentes entornos para los iones Ce^{3+} dentro de los nGCs, los que se incorporan en los NCs sustituyendo a los iones Gd^{3+} y los que se encuentran en la superficie y remanentes en el vidrio.

5.3.3 Nanocristales de Sr_2GdF_7 dopados con Ce^{3+} y con Ce^{3+} - Eu^{3+}

Una vez analizadas las características luminiscentes de los nGCs, se estudiarán en este último apartado los NCs preparados por el método solvotermal dopados con 6% Ce^{3+} o co-dopados con 6% Ce^{3+} -2% Eu^{3+} . En la Fig.12 se presentan los espectros de excitación y emisión de los NCs dopados con 6% Ce^{3+} , detectando y excitando en las longitudes de onda indicadas. Las bandas de excitación y emisión en el rango UV son similares a las observadas en el nGC simplemente dopado con Ce^{3+} . Se debe destacar que, tanto detectando en el máximo de la banda de emisión de los iones Ce^{3+} , a 327 nm, como a los iones Gd^{3+} en 312 nm, se observa una banda de excitación UV centrada en 300 nm, que a diferencia del correspondiente nGC, se adscribe a un único sitio para los iones Ce^{3+} en el interior de los NCs.

A continuación se estudian NCs co-dopados con 6% Ce^{3+} -2% Eu^{3+} , observándose un comportamiento similar al descrito en el nGC co-dopado con estos iones. En este caso tampoco se observa desplazamiento de la banda de excitación, detectando a los iones Ce^{3+} o a los iones Eu^{3+} (no se muestra). Además se observa que al excitar a través de los iones Ce^{3+} a 290 nm, se obtiene la banda de emisión UV-violeta de los iones Ce^{3+} junto con

picos característicos de emisión visible de los iones Eu^{3+} en el interior de los NCs, evidenciando el mecanismo de transferencia de energía mediado por los iones Gd^{3+} .

Para confirmar la migración de energía desde los iones Ce^{3+} a los dopantes a través de los iones Gd^{3+} del sub-retículo nanocristalino, se obtuvo un NC “core-shell” constituido por un núcleo de Sr_2GdF_7 dopado con 6% Ce^{3+} y un delgado recubrimiento de Sr_2GdF_7 dopado con 10% Eu^{3+} (aprox. dos monocapas) crecido de forma epitaxial sobre el núcleo ($\text{Sr}_2\text{GdF}_7:6\%\text{Ce}^{3+}@ \text{Sr}_2\text{GdF}_7:10\%\text{Eu}^{3+}$). Al excitar a través de los iones Ce^{3+} en el UV se observa la banda de emisión UV de los iones Ce^{3+} junto con los picos de emisión característicos de los iones Eu^{3+} . En este caso las emisiones de los iones Eu^{3+} solo pueden adscribirse a la migración de energía desde los iones Ce^{3+} , a través de los iones Gd^{3+} , hasta los iones Eu^{3+} . Sin embargo se debe destacar que el ratio de asimetría de las emisiones de Eu^{3+} corresponden a iones en entornos con menor centrosimetría; en este caso, iones Eu^{3+} en la corteza exterior.

Por último, a este NC “core-shell” se le añade una delgada corteza inerte de Sr_2YF_7 (aprox. dos monocapas) también crecida de forma epitaxial: $\text{Sr}_2\text{GdF}_7:6\%\text{Ce}^{3+}@ \text{Sr}_2\text{GdF}_7:10\%\text{Eu}^{3+}@ \text{Sr}_2\text{YF}_7$. En este caso, debido a que el Sr_2GdF_7 y el Sr_2YF_7 son isoestructurales, al recubrir con una capa nanocristalina de Sr_2YF_7 , se observa de nuevo un entorno con centrosimetría para los iones Eu^{3+} similar al observado para estos iones en los NCs codopados Ce^{3+} - Eu^{3+} y a los correspondientes nGCs co-dopados.

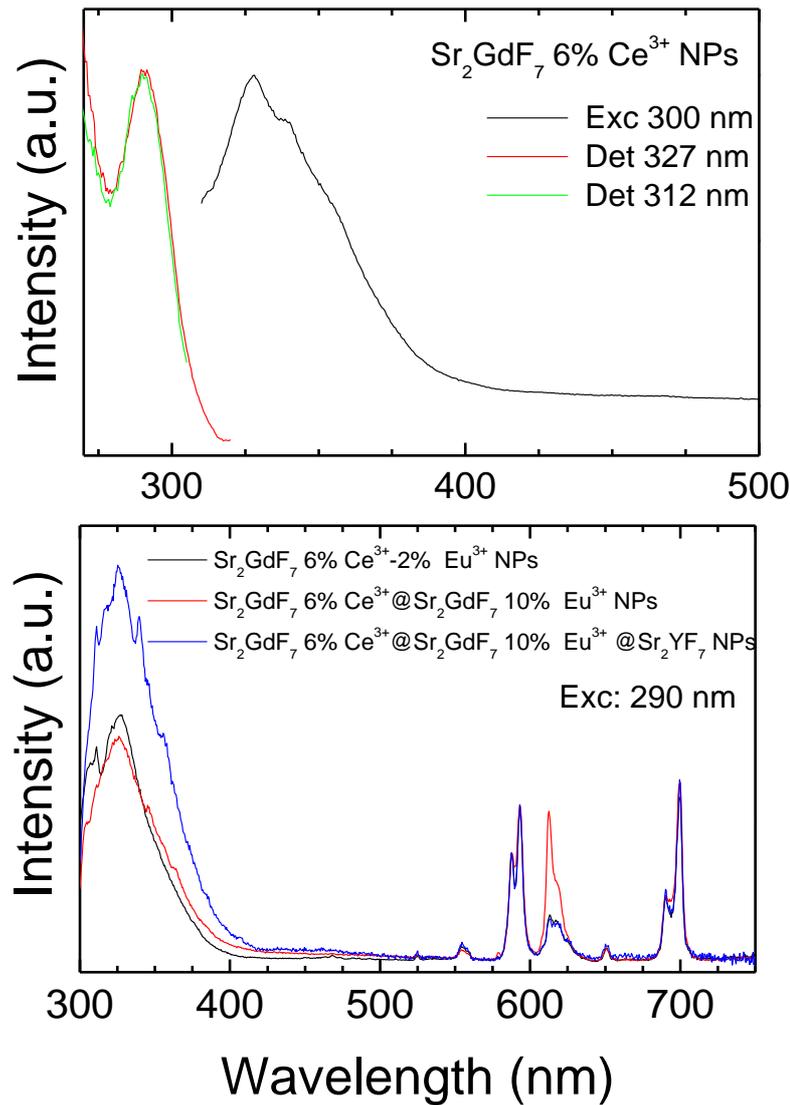


Fig.12. (a) Espectros de excitación y emisión de NPs de $\text{Sr}_2\text{Gd}_{0.94}\text{Ce}_{0.06}\text{F}_7$ excitando y detectando a las longitudes de onda indicadas. (b) Espectros de emisión, excitando a 290 nm en NPs de $\text{Sr}_2\text{Gd}_{0.92}\text{Ce}_{0.06}\text{Eu}_{0.02}\text{F}_7$, $\text{Sr}_2\text{Y}_{0.94}\text{Ce}_{0.06}\text{F}_7$ @ $\text{Sr}_2\text{Gd}_{0.92}\text{Eu}_{0.10}\text{F}_7$ y $\text{Sr}_2\text{Y}_{0.94}\text{Ce}_{0.06}\text{F}_7$ @ $\text{Sr}_2\text{Gd}_{0.92}\text{Eu}_{0.10}\text{F}_7$ @ Sr_2YF_7 .

Finalmente, una vez analizada la luminiscencia de todos los materiales nanoestructurados, se concluyen los siguientes mecanismos de transferencia de energía, ver Fig.7: Los iones Ce^{3+} son excitados directamente en el UV desde su nivel fundamental hasta los niveles 5d. Desde ahí pueden: (i) decaer radiativamente al nivel fundamental $^2\text{F}_{5/2}$, dando lugar a una emisión de banda ancha en el UV-violeta, (ii) inhibir su emisión por la presencia de iones $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ (mecanismos MMCT) o (iii) transferir energía a los niveles excitados $^6\text{P}_{1/2}$ de los iones Gd^{3+} (del sub-retículo nanocristalino) o a niveles de alta energía de los iones $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$. A continuación, los iones Gd^{3+} pueden decaer a su nivel fundamental $^8\text{S}_{7/2}$, generando la emisión a 311 nm o transferir parte de su energía a los iones Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} o Tb^{3+} . Por otro lado los iones $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ excitados, ya sea por

transferencia directa de energía desde los iones Ce^{3+} o a través de los iones Gd^{3+} , pueden decaer a sus niveles fundamentales dando lugar a sus emisiones azules y verdes características. Finalmente, en el caso de los iones Eu^{3+}/Sm^{3+} excitados mediante transferencia de energía desde los iones Ce^{3+} , mediada por los iones Gd^{3+} , decaen al nivel fundamental obteniéndose sus correspondientes emisiones naranjas y rojas, respectivamente.

6. CONCLUSIONES

En este TFG se han obtenido nGCs basados en NCs de Sr_2GdF_7 embebidos en una matriz vítrea de SiO_2 mediante la aplicación de un tratamiento térmico a los vidrios precursores obtenidos por la técnica Sol-Gel. Dichos nGCs fueron caracterizados estructural y espectroscópicamente con el fin de estudiar sus propiedades luminiscentes. NCs de Sr_2GdF_7 dopados con Ce^{3+} y Eu^{3+} , obtenidos por el método solvotermal, se obtuvieron y estudiaron para comparación. Los resultados obtenidos se resumen en los siguientes puntos:

- Mediante la técnica Sol-Gel se sintetizaron vidrios precursores, que sometidos a un tratamiento térmico adecuado, dieron lugar a los correspondientes nGCs transparentes dopados y sin dopar. Se obtuvieron además NCs dopados por el método solvotermal.
- Se realizó una caracterización estructural mediante XRD y TEM, confirmando la presencia de NCs tetragonales de Sr_2GdF_7 , distribuidos homogéneamente en la matriz vítrea de SiO_2 , en el caso de los nGCs. Adicionalmente se confirmó la obtención de NCs de Sr_2GdF_7 sintetizados por el método solvotermal.
- La composición química de los materiales estudiados se confirmó mediante medidas de EDS. Para los nGCs se obtuvo un conjunto de señales correspondientes al Si y O de la matriz vítrea, junto con las correspondientes a los componentes de los NCs, en este caso, los átomos de Sr, Gd y F. Para los NCs solvotermales los % atómicos obtenidos, confirmaron una relación estequiométrica (2:1:7) para el Sr:Gd:F.
- El estudio espectroscópico se inició con el nGC sin dopar. Su espectro de excitación consiste en un conjunto de picos estrechos y estructurados característicos del Gd^{3+} en la región UV, asignados a transiciones desde el nivel fundamental $^8S_{7/2}$ hasta los niveles excitados $^6D_{9/2}$ y $^6I_{7/2}$ a 253 y 273 nm, respectivamente. El correspondiente

espectro de emisión, excitando en el pico más intenso a 273 nm, muestra un pico de emisión localizado a 311 nm que corresponde a la transición desde el nivel excitado 6P_J hasta el nivel fundamental. Así, dado que los principales picos de absorción de los iones dopantes (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} y Tb^{3+}) solapan con la emisión a 311 nm de los iones Gd^{3+} , se obtiene una mejora en la luminiscencia de estos iones mediante el uso de los iones Gd^{3+} como iones sensibilizadores de las emisiones al excitar en 273 nm, donde se localiza el pico de excitación más intenso de los iones Gd^{3+} . En todos los casos se observó una eficiente transferencia de energía desde los iones Gd^{3+} a los iones activadores (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} y Tb^{3+}) dando lugar a intensas emisiones visibles. Adicionalmente estos mecanismos de transferencia de energía fueron confirmados mediante medidas de tiempos de vida de los iones Gd^{3+} .

- Se planteó ampliar la sensibilización de las emisiones visibles de los iones activadores (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} y Tb^{3+}) usando iones Ce^{3+} como co-dopantes en los nGCs obtenidos. Se obtuvo una eficiente sensibilización desde los iones Ce^{3+} hacia los iones Tb^{3+} y Dy^{3+} , obteniéndose intensas emisiones verdes y azules. Sin embargo, en el caso de los iones Eu^{3+} y Sm^{3+} se observó que la transferencia de energía estaba limitada por el mecanismo MMCT. En particular se comprobó esta limitación para un nGC co-dopado con Ce^{3+} - Eu^{3+} basado en Sr_2YF_7 . Así, haciendo uso de la cadena $\text{Ce}^{3+} \rightarrow (\text{Gd}^{3+})_n \rightarrow (\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+})$ fue posible sensibilizar las emisiones correspondientes a ambos iones a través de los iones Ce^{3+} .
- Finalmente, se estudió la transferencia de energía a través de la cadena $\text{Ce}^{3+} \rightarrow (\text{Gd}^{3+})_n \rightarrow (\text{Eu}^{3+})$ en los NCs solvotermales de Sr_2GdF_7 obtenidos. Se observó que la luminiscencia de los NCs co-dopados con 6% Ce^{3+} -2% Eu^{3+} era similar a la obtenida en el nGC co-dopado con 6% Ce^{3+} -2% Eu^{3+} al excitar a través de los iones Ce^{3+} . A continuación, para confirmar la participación de los iones Gd^{3+} del sub-retículo nanocrystalino en la migración de energía desde los iones Ce^{3+} a los iones dopantes, se analizó la luminiscencia, excitando a los iones Ce^{3+} , en un NC “core-shell” $\text{Sr}_2\text{GdF}_7:6\%\text{Ce}^{3+}@\text{Sr}_2\text{GdF}_7:10\%\text{Eu}^{3+}$, observándose de nuevo, la banda de emisión UV de los iones Ce^{3+} junto con picos de emisión característicos de los iones Eu^{3+} en entornos superficiales. En este caso las emisiones de los iones Eu^{3+} se adscriben únicamente a migración de energía desde los iones Ce^{3+} , a través de los iones Gd^{3+} , hasta los iones Eu^{3+} . Por último, sobre este NC “core-shell” se añadió un segundo recubrimiento inerte Sr_2YF_7 , quedando un sistema $\text{Sr}_2\text{GdF}_7:6\%\text{Ce}^{3+}@$

$\text{Sr}_2\text{GdF}_7:10\%\text{Eu}^{3+}@ \text{Sr}_2\text{YF}_7$, obteniéndose un entorno cristalino centrosimétrico para los iones Eu^{3+} similar al observado para estos iones en los NCs codopados $\text{Ce}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ y a los correspondientes nGCs co-dopados.

7. REFERENCIAS

- [1] Fernández-Navarro, J. M. “El Vidrio” C.S.I.C. Fundación Centro Nacional del Vidrio, Madrid. (1991).
- [2] J. Rodríguez, L. Castro, J.C Del Real Romero. (2014). Procesos industriales para materiales metálicos. España: Vision Libros.
- [3]. McMillan, P.W. “Glass-Ceramics” Academic-Press, London-New York. (1979).
- [4] Marghussian, V. (2015). Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications. Iran: School of Metallurgy and Materials Engineering Iran University of Science and Technology.
- [5] G.H. Beall, D.A. Duke (1969). Transparent glass-ceramics. *J. Mater. Sci.* Volume 4, 340-352.
- [6] H. Rahimian, H. Mokhtari, S. Pezhman (2017). *J. Lumin.* Volume 187, 535-539.
- [7] V.D. Rodríguez, V.K. Tikhomirov, J. Méndez-Ramos, A.C. Yanes, V.V. Moshchalkov. (2010). *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 94, Issue 10, 1612-1617.
- [8] A.S. Gouveia-Neto, A.F. da Silva, L.A. Bueno, E.B. da Costa. (2012) *J. Lumin.* Volume 132, Issue 2, 299-304.
- [9] Báez-Castro, A., Peinado-Guevara, H., Guerrero-Alvarez, J., Cruz-Enríquez, A., Parra-Hake, M., & Campos-Gaxiola, J. J. (2014). *Rev. Iberoamericana Cien*, 1, 89-95.
- [10] C. Zhang, Z. Shilong, D. Deng, L. Huang, Y. Tian, S. Xu. (2014). *Ceramics International*. 40. 2737–2740.
- [11] Z. Xia, R. Liu. (2012). *The Journal of Physical Chemistry*, Volume 116, 15604-15609.
- [12] L. Yi, J. Zhang, Z. Qiu, W. Zhou, L. Yuab, S. Lian. (2015). *RSC Adv.*, Volume 5, 67125-67133.
- [13] R. Reisfeld, E. Greenberg, R. Velapoldi. (1972). *The Journal of Chemical Physics*, 56(4), 1698-1705.
- [14] Shanon R.D. *Acta Cryst.* A32, 751 (1976)
- [15] Brinker C.J. *Sol-Gel Science*. Academic Press (2013)

- [16] Fujihara, S., Mochizuki, C., & Kimura, T. (1999). Formation of LaF₃ microcrystals in sol–gel silica. *Journal of non-crystalline solids*, 244(2-3), 267-274.
- [17] J. de Wild, A. Meijerink, J.K. Rath, W.G.J.H.M. van Sark, R.E.I. Schropp, *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 4835.
- [18] J. del-Castillo, A.C. Yanes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, 20, 20910
- [19] W Chen, J K Cao, F F Hu, R F Wei, L Chen, H Guo. *J. Alloys and Compds.* 735 2544-2550 (2018)
- [20] A.C. Yanes, J. Del-Castillo, E. Ortiz. *J. Alloys and Compds.* 773, 1099-1107 (2019)