



MEMORIA DEL TRABAJO DE FIN DE GRADO

GRADO EN FÍSICA ULL

Nanopartículas luminiscentes para
aplicaciones en dispositivos ópticos.
Obtención, caracterización estructural
y estudio espectroscópico.

Francisco Miguel Medina Alayón

Curso académico 2020 -2021

11 de septiembre de 2021

Tutores académicos:

Ángel Carlos Yanes Hernández

Francisco Javier del Castillo Vargas

*A mi abuela Anaida, a mi familia, amigos y tutores.
Gracias por su apoyo incondicional, paciencia y
confianza a lo largo de estos años de carrera, sin los
cuales no sería la persona que soy ni hubiera
alcanzado esta meta en mi trayectoria académica.*

Índice

1	Abstract	2
2	Antecedentes	4
3	Objetivos	7
4	Metodología	8
4.1	Obtención de los materiales nanoestructurados	8
4.2	Propiedades de los iones de RE^{3+}	11
4.3	Técnicas y equipos experimentales	13
4.3.1	Caracterización estructural	13
4.3.2	Estudio espectroscópico	14
4.3.3	Experimento de fotocatalisis	15
5	Resultados obtenidos	17
5.1	Obtención de materiales nanoestructurados basados en $NaYbF_4$.	18
5.1.1	Obtención de NCs mediante síntesis solvotermal	18
5.1.2	Obtención de nGCs mediante método sol-gel	19
5.2	Caracterización estructural	21
5.2.1	Difracción de Rayos X (XRD) en polvo	21
5.2.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	23
5.2.3	Espectroscopía Dispersiva de Rayos X (EDS)	24
5.3	Estudio espectroscópico	25
5.3.1	NCs y nGCs de $NaYbF_4$ dopados con iones Eu^{3+}	25
5.3.2	NCs y nGCs de $NaYbF_4$ dopados con iones Tm^{3+}	27
5.3.3	Experimento de fotocatalisis	31
6	Conclusiones	33
7	Referencias	35

1. Abstract

Despite the apparent relationship of nanoparticles with modern science, it is known that the first records of their use date back to the Middle Ages, where they were made using primitive methods for the purpose of embellishing artistic representations. However, it is not until today that the potential applications of nanostructured materials are being used, covering scientific fields ranging from medicine, with the development of luminescent biocapsules for the treatment of some serious diseases, to the energy and lighting sectors, with the substantial improvement of the efficiency in photovoltaic panels and the quality of illumination. In particular, if these materials are doped with rare earth ions, important luminescent properties and photonic effects emerge from them, as is the case of the up-conversion phenomenon, which can be especially interesting in photocatalytic applications, as for example, the hydrogen production through water-splitting or the treatment of wastewater.

In the present work, different nanostructured materials based on $NaYbF_4$ and doped with ions of Eu^{3+} (5% and 2%) or Tm^{3+} (1%) through different synthesis methods have been elaborated, so that its advantages over traditional methods have been reaffirmed: on the one hand, different nanocrystal samples (NCs) were synthesized using the solvothermal method, which involves organic solvents and surfactants and working with high pressures and relatively low temperatures through the use of an autoclave. On the other hand, several nano-glass-ceramics (nGCs) were produced using the sol-gel technique, which allows to obtain nanostructured materials with optical quality, controlling their composition precisely and working at lower temperatures than conventional melt-quenching techniques.

Additionally, the importance to dope these materials with rare earths lies in the electronic configuration of those ions, since the phenomenon called lanthanide contraction produces electronic mismatch effects that magnify their magnetic and optical properties when interacting with visible, ultraviolet and infrared radiation.

The synthesized nanostructured materials were then subjected to structural characterization using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM-HRTEM), and X-ray dispersive spectroscopy (EDS):

First, XRD measurements confirmed the formation of solvothermal cubic and hexagonal $NaYbF_4$ NCs, with average sizes of 17 nm and 80 nm, respectively (calculated using the Scherrer equation), showing the possibility to select the nanocrystalline phase in function of the selected heat treatment. Second, the images obtained through TEM-HRTEM also confirmed the formation of those NCs, with spherical morphology and similar sizes to the estimated from XRD measurements. Third, the EDS measurements confirmed the existence of the expected chemical elements within the different samples. Moreover, it was also confirmed the precipitation of $NaYbF_4$ cubic NCs into the SiO_2 matrix for all the nGCs, with average sizes around 7 nm.

Once the structural characterization was completed, a spectroscopic study was carried out for the different nanostructured materials through different excitation and emission spectra.

On the one hand, and with the purpose of complementing the structural characterization, an Eu^{3+} ion environment analysis was carried out, taking advantage of their properties as a spectroscopic probe to determine the site symmetry of dopant RE^{3+} ions.

Emission spectra of the solvothermal NCs exciting at 393 nm, corresponding to the transition ${}^7F_0 \Rightarrow {}^5L_6$ showed that the ratio of the emissions associated with ${}^5D_0 \Rightarrow {}^7F_1$ and ${}^5D_0 \Rightarrow {}^7F_2$, known as the asymmetry ratio, present a value of $R = 1.19$ for cubic NCs and $R = 1.91$ for hexagonal NCs, related with different symmetry sites occupied by RE^{3+} ions. On the other hand, a $R = 1.31$ for the $95SiO_2 - 5NaYbF_4 : 2\%Eu^{3+}$ nGC was obtained, suggesting an effective distribution of these ions into cubic $NaYbF_4$ NCs. Moreover, a $R = 1.87$ when exciting at 464 nm, suggest that some Eu^{3+} ions remain into the glassy matrix.

On the other hand, intense UV up-conversion emissions were observed when exciting at 980 nm in cubic and hexagonal Tm^{3+} doped solvothermal NCs. The overall UC emissions for the hexagonal NCs result more intense than the corresponding to the cubic NCs, which can be related with different symmetry sites for the RE^{3+} ions. Moreover, corresponding intense up-conversion emissions for the Tm^{3+} doped nGC were also observed.

Furthermore, the proportionality of the intensity of the up-conversion emissions with the laser pumping power was analyzed from logarithmic representations. Thus, the results obtained showed saturation effects, since these values were lower than the expected theoretical ones. This phenomenon can be related to the competition between linear decay and UC processes for the depletion of the intermediate excited levels, and in particular, in all the studied materials, is related with high amount of Yb^{3+} ions.

Finally, and taking advantage of the observed intense UV up-conversion emissions, a methylene blue photocatalysis experiment was carried out in order to evaluate potential industrial applications of these nanostructured materials. On one hand, degradation curves of the methylene blue obtained from Tm^{3+} solvothermal NCs showed an important degradation, more intense in hexagonal NCs than in the cubic ones. On the other hand, a degradation of 31% was obtained for the Tm^{3+} doped nGC. These results suggest the possible application of these nanostructural materials in promising applications in photocatalytic processes, such as the hydrogen generation through water-splitting or the treatment of wastewater.

2. Antecedentes

Since ancient times, nano-particles have been elaborated through rudimentary methods in order to beautify different artistic works, while nowadays, these have a large number of applications in the different scientific fields, such as medicine, electronics or the energy industry. Nonetheless, to develop the necessary nano-particles for the project, the solvothermal synthesis has been used due to its notable advantages compared to other elaboration methods, while for the manufacture of the nano-glass-ceramics, sol-gel method has been used employing a glassy matrix of SiO_2 and NaYbF_4 as a ceramic material. Finally, an introduction regarding the up-conversion phenomenon, as well as the different techniques to synthesize inorganic materials is presented.

La comunidad científica denomina nanopartícula a toda aquella partícula que posea un tamaño de entre 1 a 100 nanómetros para sus tres dimensiones espaciales. No obstante, a pesar de su aparente relación de exclusividad con la Ciencia Moderna debido a su reducido tamaño, se sabe que los primeros registros de su uso datan del siglo IX en la región de Mesopotamia por parte de algunos artesanos locales, con el fin de conseguir un efecto brillante en algunas ollas cerámicas.¹

Más adelante, durante la Edad Media, los artistas y orfebres musulmanes, al tener prohibido el uso de oro en sus representaciones artísticas, emplearon una mezcla de óxidos y sales de cobre y plata junto con arcilla, vinagre y mineral de ocre, con la que creaban un conglomerado en polvo de nanopartículas. De manera que, aplicándolo a las vasijas cerámicas y realizando un tratamiento térmico a 600 °C, se conseguía un efecto dorado brillante y duradero que se sigue observando en algunas piezas en buen estado de conservación.²

En la actualidad, las nanopartículas (en adelante NPs) presentan una extensa aplicación científica, que abarca desde el campo de la medicina, para el diagnóstico o tratamiento de algunas enfermedades mediante bionanotecnología empleando cápsulas con marcadores luminiscentes³, hasta la industria energética, en la mejora de la eficiencia en células fotovoltaicas y fotocatalisis, o el sector de la iluminación, para la elaboración de diferentes dispositivos como pantallas, bombillas LED, memorias ópticas...

Este Trabajo de Fin de Grado (TFG) se centrará en el estudio de materiales nanoestructurados (nanocristales (NCs) y nano-vitrocerámicos (nGCs)) dopados con iones de tierras raras (RE^{3+}) con emisiones intensas en el ultravioleta (UV) de cara a su aplicación en procesos fotocatalíticos para la generación de hidrógeno a partir de water-splitting y para el tratamiento de aguas residuales.

Existen numerosos métodos químicos para la obtención de NCs. A lo largo de la historia, se han empleado la pirólisis o la síntesis por deposición. No obstante, en este trabajo se optó por la obtención de NCs mediante la síntesis solvotermal, puesto que este método posee ventajas notables frente a otros métodos de síntesis como el de co-precipitación o la descomposición térmica, ya que por un lado permite el control preciso del tamaño y la forma de los NCs de calidad óptica producidos a través de la alteración de parámetros experimentales como la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico o las proporciones de sus precursores.

Asimismo, los nGCs estudiados se obtuvieron a partir de vidrios obtenidos por el método sol-gel. Este procedimiento de síntesis permite, tras un adecuado tratamiento térmico de los vidrios precursores, la obtención de nGCs de gran calidad óptica trabajando con temperaturas más bajas y un costo total menor que otros métodos de síntesis de nGCs convencionales. Estos nGCs están constituidos por una matriz vítrea amorfa, siendo empleado en este caso sílice (SiO_2), debido a su baja reactividad química, sus buenas propiedades térmicas y mecánicas y su alta transparencia en el rango visible e infrarrojo, de modo que se pueda realizar un estudio óptico en su interior.

Los NCs y los nGCs se dopan^I con iones de elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras, con el propósito de magnificar en varios órdenes de magnitud sus propiedades luminiscentes y añadir procesos fotónicos de interés para dispositivos ópticos, como por ejemplo *photon up-conversion*.

El material objeto de estudio será $NaYbF_4$, puesto que reporta hasta la fecha una de las mejores eficiencias *up-conversion* a partir de una fuente de emisión en el infrarrojo cercano y presenta metaestabilidad en sus diferentes fases de cristalización a temperatura ambiente, lo que lo hace idóneo para su estudio y elaboración en condiciones normales de laboratorio.⁴

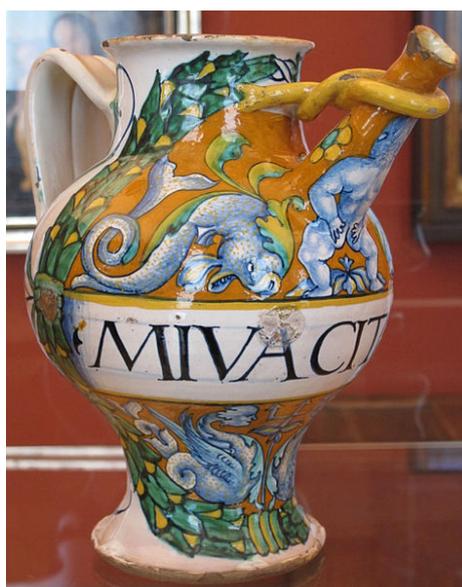


Figura 1: Jarrón cerámico del siglo XV de la ciudad italiana de Deruta, cuyo color ámbar deriva de las propiedades ópticas de nanopartículas de cobre impregnadas en su superficie. (Sailko, 2011)⁵

^IDopar: en química, introducir intencionalmente pequeñas proporciones de impurezas en un semiconductor con el fin de alterar sus propiedades

El fenómeno de *photon up-conversion*, también denominado como *fluorescencia anti-Stokes* consiste en la absorción por parte de un material de dos o más fotones de una longitud de onda concreta, para la posterior emisión de un fotón con una longitud de onda menor, y por tanto más energético⁶. Este efecto es, de hecho, justo el contrario a los de fosforescencia y fluorescencia, y comúnmente, puede tener lugar mediante tres procesos diferentes:

- **Up-conversion mediante absorción de estado excitado (ESA)**(2a)
- **Up-conversion mediante transferencia de energía (ET)**(2c)
- **Up-conversion mediante avalancha de fotones (PA)**⁷(2b)

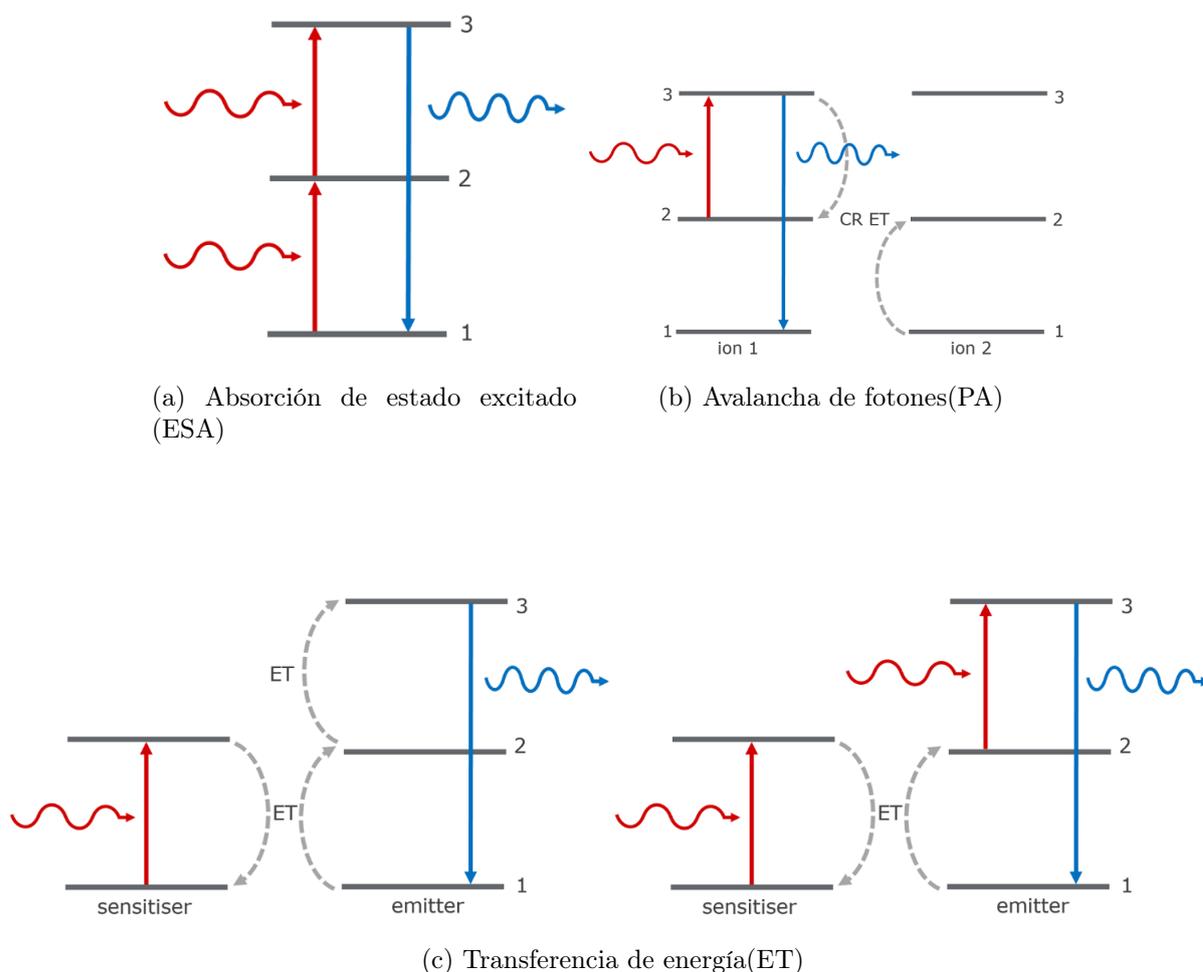


Figura 2: Diagramas simplificados a 3 niveles de energía con los distintos tipos de up-conversion, las flechas rectas de color rojo y azul simbolizan, respectivamente, excitaciones y desexcitaciones de los niveles de energía

3. Objetivos

Los objetivos planteados durante la realización del TFG son los siguientes:

- **Obtención de nuevos materiales nanoestructurados mediante diferentes métodos:** síntesis de NCs a través del método solvotermal y de nGCs mediante el método sol-gel.
- **Caracterización estructural de los materiales nanoestructurados obtenidos:**
 - **Difracción de Rayos X en polvo:** determinación de la fase cristalina y del tamaño medio de los NCs.
 - **Microscopía Electrónica de Transmisión:** estudio de la morfología, distribución de tamaños y estructura cristalina de los materiales nanoestructurados.
 - **Espectroscopia Dispersiva de Rayos X:** análisis de la composición química de los NCs y de los nGCs.
- **Estudio espectroscópico:**
 - **Espectroscopia de luminiscencia:** estudio de los entornos cristalinos de los iones luminiscentes, con el propósito de analizar el grado de incorporación de dichos iones dopantes a los NCs.
 - **Mecanismos de transferencia de energía:** Estudio de los procesos de transferencia de energía por "up-conversion".
- **Experimento de fotocátalisis:** Estudio de potenciales aplicaciones de los materiales nanoestructurados para la generación de hidrógeno a partir de water-splitting y para el tratamiento de aguas residuales.

4. Metodología

Details related with the obtention of nanomaterials were mentioned for further study. The obtained NCs were prepared by solvothermal technique, while the nGCs were synthesized by using the sol-gel method. In addition, a brief description of the general properties of rare earth ions and the characteristics of a glassy matrix is also included, along with technical details of the equipment used in structural characterization and spectroscopic study and the procedure carried out in the photocatalysis experiment.

4.1. Obtención de los materiales nanoestructurados

Los métodos más empleados para la obtención de NCs dopados con iones lantánidos son el método solvotermal y los métodos de co-precipitación y de descomposición térmica⁸. En todos ellos, es posible controlar el tamaño, la morfología y la fase de los NCs obtenidos a partir de la elección de la composición de la mezcla original, así como de su temperatura y su tiempo de reacción. No obstante, los métodos de co-precipitación y de descomposición térmica, aunque presentan bastante homogeneidad en los tamaños de los NCs obtenidos, requieren trabajar a temperaturas relativamente elevadas, de alrededor de 300^o C, además de utilizar vacío y gases inertes, de manera que encarecen la preparación y suponen una dificultad técnica adicional.

Por otro lado, el método solvotermal precisa presiones altas, pero trabaja con temperaturas más bajas (generalmente inferiores a los 250^oC), aunque normalmente por encima del punto crítico del disolvente empleado. Con el fin de mantener la presión elevada en este método, la reacción se realiza en un autoclave. Este procedimiento emplea disolventes orgánicos (como alcoholes) en presencia de surfactantes (como ácido oleico, AO)^{II}, siendo una de sus principales ventajas que no genera subproductos tóxicos durante el proceso⁹.



Figura 3: Esquema de los componentes empleados durante la síntesis de NCs mediante el método solvotermal.

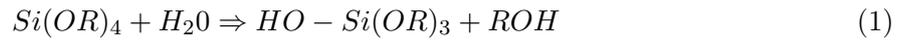
^{II}Surfactantes: sustancias que influyen en la superficie de contacto entre dos fases mediante la reducción de la tensión superficial.

Adicionalmente se sintetizaron nGCs empleando la técnica sol-gel. Dicha técnica de síntesis de vidrios presenta un conjunto de ventajas respecto a los métodos de síntesis más tradicionales, como el de fundido. Este método requiere trabajar con temperaturas elevadas (>1300 °C), lo que implica que algunos componentes químicos del vidrio precursor se evaporen irremediablemente en el proceso, impidiendo así controlar de forma exacta la composición final del material elaborado.¹⁰

Frente a este inconveniente, el método sol-gel permite trabajar a temperatura ambiente y obtener vidrios con alta calidad óptica e indistinguibles a los que se obtendrían mediante fundido empleando temperaturas de tratamiento relativamente más bajas. Además, dicho procedimiento permite controlar la composición final y el tamaño de los nanocristales precipitados con bastante precisión, así como economizar en gran medida el proceso.

El procedimiento de síntesis de vidrios sol-gel se realizó mediante reacciones de hidrólisis y policondensación a partir de un precursor, como el tetraetil-ortosilicato (*TEOS*), $Si(OC_2H_5)_4$ ¹¹. Las reacciones fundamentales que tienen lugar durante el proceso sol-gel son las siguientes:

HIDRÓLISIS

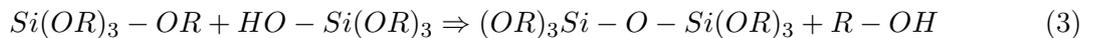


Donde $Si(OR)_4$ es el alcóxido precursor y R representa un protón u otro ligando. Dos moléculas son parcialmente hidrolizadas mediante reacciones de condensación, tanto del agua como del alcohol, de la siguiente manera:

CONDENSACIÓN DE AGUA



CONDENSACIÓN DE ALCOHOL



Finalmente, después del tiempo de secado requerido por el gel húmedo se obtiene un xerogel^{III}, que es sometido a un tratamiento térmico adecuado para dar lugar a los nGCs, de forma que el tamaño de los nanocristales precipitados en el material dependerá tanto de los precursores como de las temperaturas y el tiempo de crecimiento seleccionados en el tratamiento térmico empleado (ver *Figura 4*).

^{III}Xerogel: gel sólido que ha perdido o en el que ha sido extraído el disolvente en condiciones ambientales.

En el presente TFG se ha seleccionado el $NaYbF_4$ como la fase cristalina a estudiar debido, por una parte, a la alta concentración de iones Yb^{3+} que actúan como sensibilizadores para los procesos de up-conversion, y por otra parte, a que dicho material presenta baja energía fonónica¹², 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 activadores (Eu^{3+} y Tm^{3+}) se encuentra incrementada debido a que pueden sustituir a los iones Yb^{3+} de la matriz, al presentar radios iónicos similares¹³.

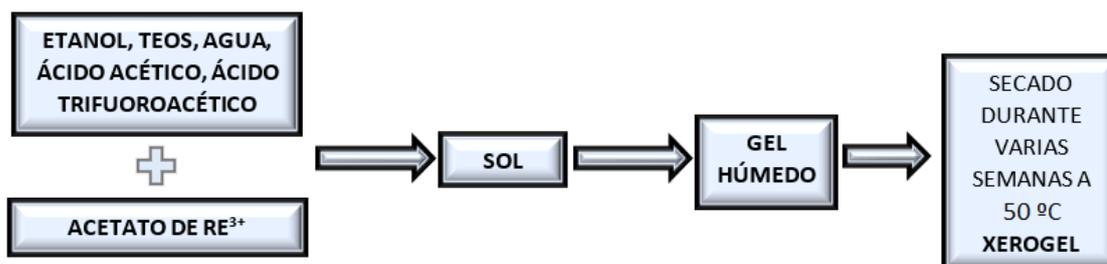


Figura 4: Esquema general del método sol-gel para la obtención de nGCs.

4.2. Propiedades de los iones de RE^{3+}

Los iones de RE^{3+} corresponden a los 14 elementos de la tabla periódica que abarcan desde el Cerio ($Z = 58$) hasta el Lutecio ($Z = 71$) y que muestran propiedades químicas semejantes debido a su configuración electrónica. Todos ellos presentan una configuración de la forma $5s^25p^64f^n$, siendo la única diferencia entre ellos el número de electrones desapareados en la capa $4f^{14}$.

En dicho grupo se produce la denominada contracción lantánida, en la que se observa una reducción en los radios atómicos a medida que aumenta el número atómico (*Figura 5*). Este fenómeno se produce principalmente por el aumento de la carga nuclear efectiva a causa del débil efecto de apantallamiento que proporciona un electrón a otro en el orbital $4f$, además de por una ligera contribución de efectos relativistas debido a la considerable masa de los átomos¹⁵.

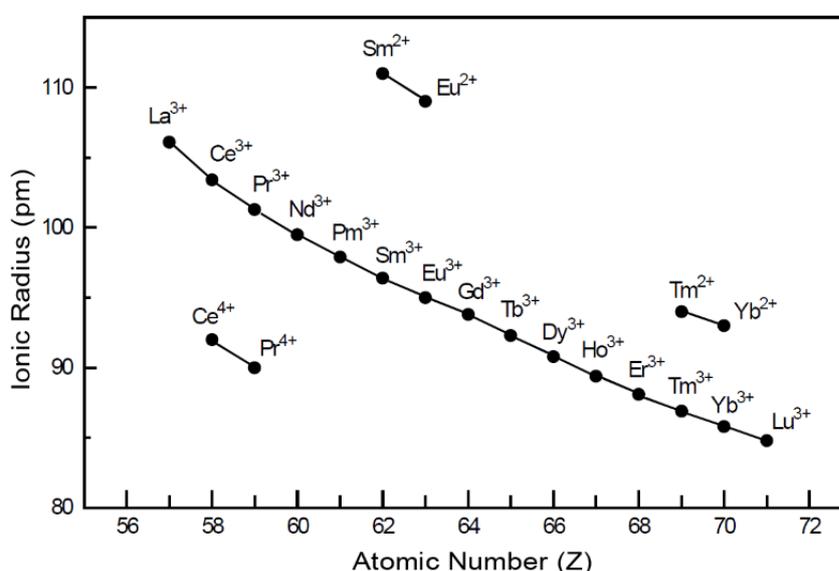


Figura 5: Representación del número atómico frente al radio iónico para cada uno de los iones lantánidos donde se observa el fenómeno de contracción lantánida.

15

Este fenómeno de desapareamiento electrónico confiere a los iones de tierras raras propiedades magnéticas y ópticas particulares al interactuar con la radiación ultravioleta, visible e infrarroja, de forma que es necesario caracterizar su configuración electrónica estableciendo un conjunto de niveles energéticos que permitan comprender en profundidad estas propiedades.

Los distintos niveles de energía de átomos hidrogenoides son usualmente descritos en términos de los números cuánticos n , l , m_l , s y m_s . No obstante, en el caso de elementos pesados, tales como los lantánidos, suelen tomarse como nuevos números cuánticos el momento angular orbital total L y el momento de spin total S , junto a sus respectivas proyecciones en el eje z , M_L y M_S ¹⁶.

Adicionalmente, para el caso de los elementos pesados, se observa un acoplamiento de los momentos angulares y de spin, de forma que se añade un número cuántico adicional, el número cuántico de acoplamiento spin-orbita o de Russell-Saunders J , junto a su correspondiente proyección en el eje z , M .

La sencillez de este formalismo permite la caracterización inequívoca de los diferentes niveles energéticos al conocer todos los números cuánticos descritos. Así, siguiendo el modelo planteado y tomando en cuenta los términos de acción coulombiana y de acoplamiento spin-orbita, se llega a que los niveles de energía para la capa $4f$, en el caso de iones libres, se encuentran caracterizados como $|\alpha, L, S, J, M\rangle$, existiendo una degeneración de $2J+1$ estados con la misma energía.¹⁶

Adicionalmente, en el caso de introducir dichos iones en una matriz sólida, los multipletes energéticos del ion se desdoblan ligeramente por efecto Stark¹⁷ a causa del campo cristalino creado por los iones que componen la estructura cristalina, lo que supone una variación energética regularmente muy inferior a la diferencia de energía entre los diferentes niveles.

Como consecuencia, tanto los espectros de emisión como de absorción de los iones de RE^{3+} en el interior de matrices sólidas están formados por un conjunto de líneas estrechas con una separación entre ellas de unos pocos cm^{-1} causadas por las transiciones ópticas entre los electrones de la capa $4f$. Así pues, a causa de esta particularidad estructural en los niveles energéticos, los iones de tierras raras son ampliamente utilizados como activadores luminiscentes.

Por tanto, una vez conocida la energía necesaria para generar una transición determinada en un ion lantánido, es posible promocionar iones activos hasta dicho estado excitado para posteriormente estudiar los modos de desexcitación hasta el nivel fundamental.

En particular, existen dos posibles mecanismos de desexcitación:

- *Desexcitación radiativa*, en la que se produce la emisión de uno o varios fotones. Dicho mecanismo da lugar a un tipo de luminiscencia conocida como fluorescencia, que es característica del ion lantánido, así como del entorno en el que se ha incorporado el dopante.
- *Desexcitación no radiativa*, en la que los iones interactúan con la red o con otros iones mediante transferencia de energía.

Finalmente, se tiene que los mecanismos de desexcitación radiativa pueden ser analizados mediante un estudio espectroscópico a partir de espectros de emisión y excitación. No obstante, para ello se deben minimizar las desexcitaciones multifonónicas de los iones dopantes, puesto que al no emitir radiación, no aportan información al estudio espectroscópico.

Así, para reducir considerablemente este tipo de decaimiento, se emplean matrices con baja energía fonónica que disminuyan la posibilidad de que el ion dopante interactúe con ellas, tales como los fluoruros empleados en este TFG.

4.3. Técnicas y equipos experimentales

4.3.1. Caracterización estructural

En primer lugar, la caracterización estructural de los diferentes materiales nanoestructurados obtenidos en el presente TFG se ha llevado a cabo mediante patrones de difracción de rayos X (XRD), imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM-HRTEM) y espectroscopía dispersiva de rayos X (EDS), obtenidos en los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna.

Por una parte, los patrones de difracción de rayos X se midieron empleando un difractómetro modelo *Philips Panalytical X'Pert Pro*, constituido por un monocromador primario, una fuente de radiación $K_{\alpha,1,2}$, y finalmente por un detector *X'Celerator*, cuya detección abarca entre los 10° y 100° en el rango angular 2θ con un paso de 0.02° ¹⁸.

Por otra parte, las imágenes por microscopía electrónica de transmisión (TEM-HRTEM) se obtuvieron a partir de la dispersiones de los NCs solvotermales y de los nGCs, previamente molidos, en etanol. Una vez realizado este paso, se depositaron las muestras preparadas en unas rejillas de cobre y carbono, y se empleó un microscopio electrónico de transmisión modelo *JEOL 2010F*¹⁹, operando con una diferencia de potencial de 200 kV para conseguir imágenes con una resolución punto a punto de 0.19 nm. Adicionalmente, empleando el mismo equipo, se llevo a cabo un análisis químico basado en la energía dispersiva de rayos X.



(a) Difractómetro de XRD modelo *Philips Panalytical X'Pert Pro*.



(b) Microscopio electrónico de transmisión modelo *JEOL 2010F*.

Figura 6: Instrumentos utilizados para la caracterización estructural.

4.3.2. Estudio espectroscópico

El estudio espectroscópico de los materiales nanoestructurados luminiscentes se realizó en el Laboratorio de Nanomateriales de la Sección de Física, situado en la Facultad de Ciencias de la Universidad de La Laguna. El equipo empleado para la realización de las medidas se muestra en la *Figura 7*, y está constituido por los siguientes componentes:

- **Fuentes de excitación**, se empleó una lámpara de arco de Xe (150 W Photon Technology Instruments) y un láser de diodo de 980 nm de potencia variable hasta 300 mW.)
- **Selectores de longitud de onda**, conteniendo el sistema dos monocromadores de 0.20 m de focal, empleados tanto en los espectros de excitación como en los de emisión.
- **Filtros pasa alta**, cuya finalidad es la de evitar la contribución de armónicos y de la luz difusa.
- **Sistemas de detección**, se empleó un tubo fotomultiplicador R928.
- **Software Felix32**, a través del cual se realizó la adquisición de medidas, el tratamiento de los datos y el control del equipo.

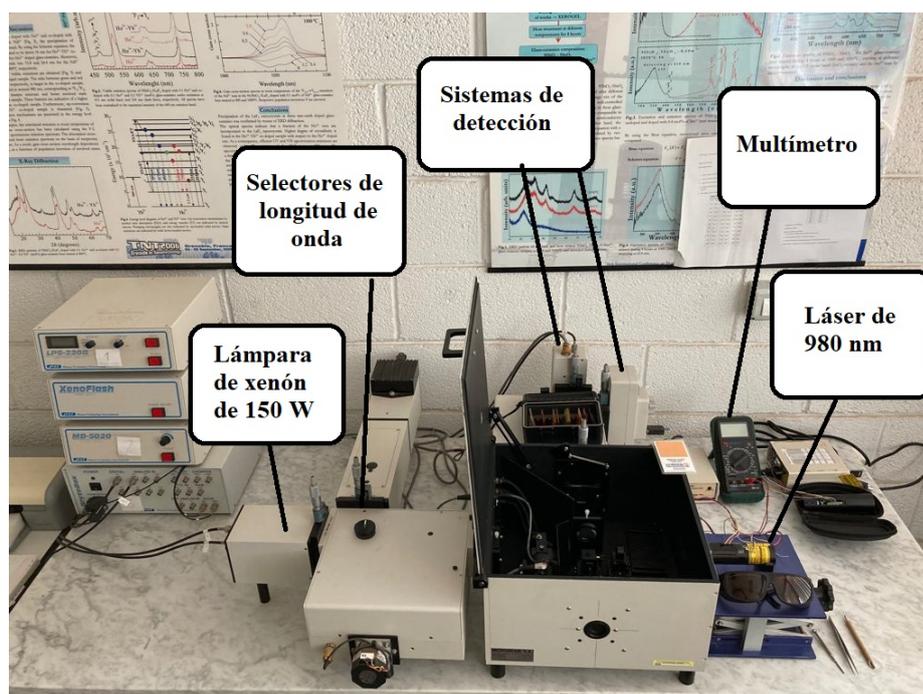


Figura 7: Equipo experimental empleado en el estudio espectroscópico.

Los NCs solvotermales de $NaYbF_4$ dopados se dispersaron en ciclohexano (2% en peso) y se colocaron en cubetas de cuarzo, mientras que las medidas de los nGCs se realizaron directamente sobre las muestras sólidas.

Finalmente, es importante mencionar que todos los espectros están corregidos considerando la respuesta experimental de los equipos, y que todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente.

4.3.3. Experimento de fotocatalisis

Para la realización de los experimentos de fotocatalisis, en primer lugar se preparó una solución acuosa de azul de metileno (MB) con una concentración de 10 ppm y se midió el espectro de absorción correspondiente mediante un espectrofotómetro modelo *DS5 Dual Beam UV-Vis*²⁰ (Figura 8), mostrando una densidad óptica (DO) máxima de aproximadamente 2.0 para una longitud de onda de alrededor de 664 nm.

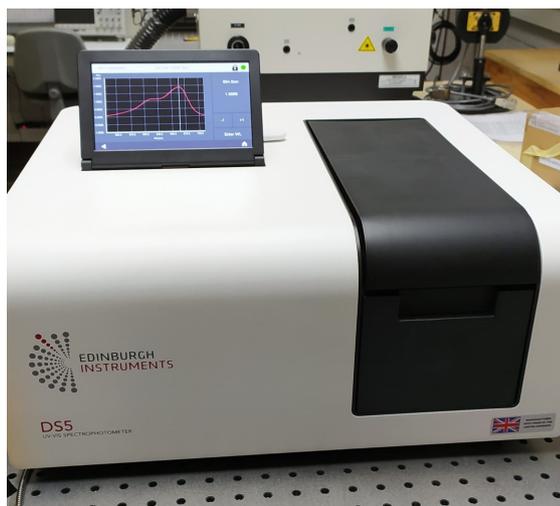


Figura 8: Espectrofotómetro modelo *DS5 Dual Beam UV-Vis* para medidas de DO.

A continuación, se preparó una solución que contenía 6 ml de MB y TiO_2 ($0.75 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ Degussa P25) agitando durante 30 minutos en condiciones de oscuridad. Posteriormente, una parte de la solución se centrifugó a 4000 rpm durante 10 minutos con el fin de separar las partículas del fotocatalizador de la solución y poder así evaluar el efecto de adsorción causado por el TiO_2 (MB – TiO_2).

En este punto, se introdujo la parte restante de la solución acuosa de MB y TiO_2 en dos cubetas de cuarzo idénticas, y en una de ellas se insertó un tubo de cuarzo con una solución de NCs de $NaYbF_4: Tm^{3+}$ en ciclohexano (5% en peso).

Posteriormente, se focalizaron los haces de dos diodos láser de 980 nm, configurados ortogonalmente con una potencia de salida de 300 mW, en la solución con NCs de $NaYbF_4: Tm^{3+}$ que contenía una de las cubetas de cuarzo, produciendo intensas emisiones de radiación ultravioleta y azul, que atravesaron la solución acuosa de MB – TiO_2 circundante durante el experimento (Figura 9). Mientras tanto, la otra cubeta con la misma solución acuosa pero sin NCs se agitó en condiciones de oscuridad durante el mismo periodo.

Una vez pasado el tiempo de exposición a la radiación IR procedente de los láseres, las soluciones contenidas en ambas cubetas fueron centrifugadas con el fin de eliminar de la solución las partículas de TiO_2 , y se midieron sus respectivos espectros de absorción en el espectrofotómetro: en primer lugar se realizó la medida de la solución de $MB - TiO_2$ expuesta a emisiones UV-azul procedentes de NCs de $NaYbF_4: Tm^{3+}$ bajo irradiación láser NIR durante 1 hora y 30 minutos ($MB - TiO_2 - NCs$), y a continuación se midió la solución de $MB - TiO_2$ mantenida en condiciones de oscuridad. Este procedimiento se realizó con los NCs de $NaYbF_4: Tm^{3+}$ obtenidos mediante el método solvotermal, tratados térmicamente 1h y 3h.

Finalmente, con la muestra de nGC de composición $95SiO_2 - 5NaYb_{0,99}Tm_{0,01}F_4$ se procedió de manera similar, introduciendo una porción del mismo en el tubo de cuarzo.

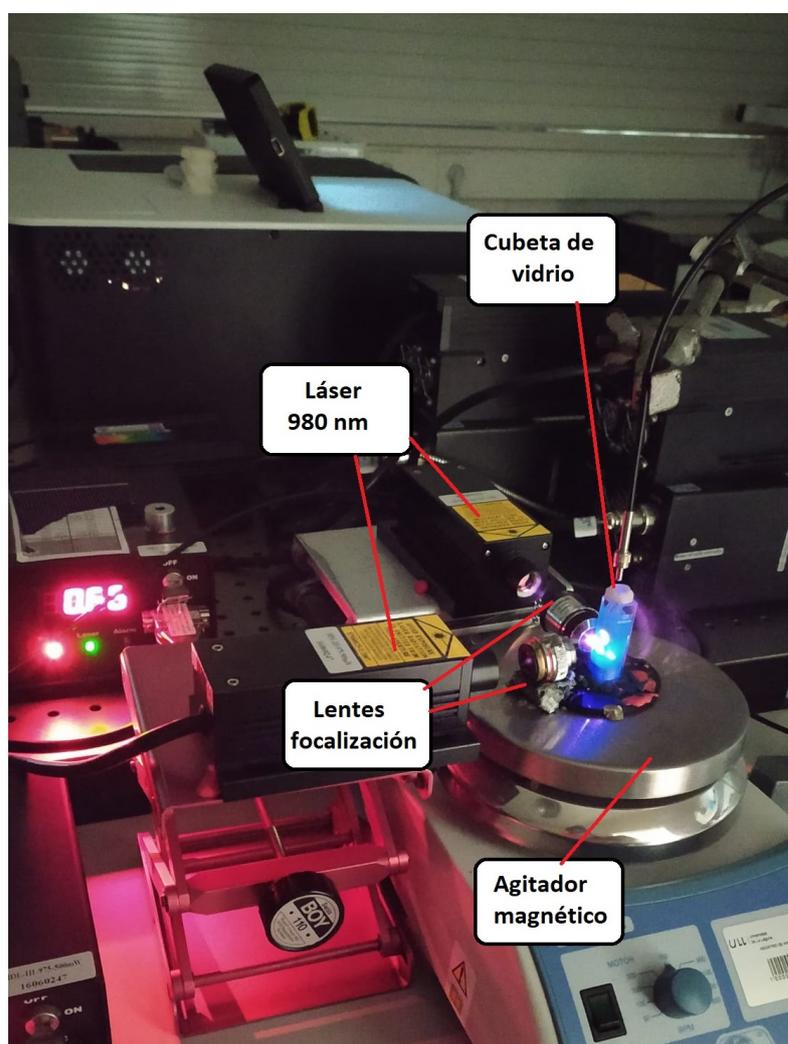


Figura 9: Montaje final de experimento de fotocatalisis para la degradación de azul de metileno.

5. Resultados obtenidos

In this section, obtained results are divided into four different section. In the first section, the elaboration of NCs and nGCs by solvothermal synthesis and sol-gel method respectively, is shown. In the second section, results of the structural characterization by XRD, TEM-HRTEM and EDS measurements were presented, giving details of nanocrystal sizes, their distribution and the chemical composition of the studied nanostructured materials. The third section involves the spectroscopic study, carried out through excitation and emission spectra. Eu^{3+} sensitive visible emissions were studied attending to different nanocrystalline sites along with UV-VIS up-conversion emissions and energy transfer mechanisms involving Yb^{3+} and Tm^{3+} ions. Finally, photocatalysis experiments were carried out, evidenced the possible use of these kind of luminescent nanostructured materials for promising applications in H_2 generation by water-splitting and wastewater treatment by using cost-effective NIR radiation.

Los resultados obtenidos durante esta memoria y presentados a continuación, se pueden dividir en cuatro apartados:

- En primer lugar, se detalla el proceso de obtención de los NCs a través de la síntesis solvotermal, y de los nGCs por medio del método sol-gel.
- A continuación, se realiza un análisis estructural mediante XRD e imágenes TEM-HRTEM y EDS, que confirma la obtención de NCs de $NaYbF_4$ para el caso de la síntesis solvotermal y de NCs en el interior de la matriz vítrea de SiO_2 en el caso de los nGCs obtenidos por el método sol-gel.
- En el tercer apartado, se efectúa un estudio espectroscópico de los materiales nanoestructurados luminescentes obtenidos, por medio de espectros de excitación y emisión para ambos tipos de materiales. Además, se estudian los mecanismos de transferencia de energía atendiendo a los diagramas de niveles de energía de los iones de RE^{3+} presentes.
- Finalmente, se exponen los resultados de los experimentos de fotocatalisis realizados, que evidencian el potencial de uso de este tipo de materiales nanoestructurados en aplicaciones en procesos fotocatalíticos para la generación de hidrógeno a partir de water-splitting y para el tratamiento de aguas residuales.

5.1. Obtención de materiales nanoestructurados basados en NaYbF_4

5.1.1. Obtención de NCs mediante síntesis solvotermal

Se prepararon diferentes NCs de NaYbF_4 , dopados con 5% Eu^{3+} o con 1% Tm^{3+} , según se muestra en la *Tabla 1*. Para ello, en primer lugar se mezclaron 2 ml de solución acuosa, que contenía 50 mg (1.25 mmol) de NaOH (>99,0% Merck), con 10 ml de etanol (>99% Merck) y 20 ml de ácido oleico (>90% Sigma-Aldrich) mediante un agitador magnético, manteniendo una agitación vigorosa, de forma que esta mezcla de lugar a una solución homogénea y transparente.

A continuación, se añadió a la solución anterior 0.5 mmol de $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (99,999%, Sigma-Aldrich) y $\text{Tm}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (99,9%, Sigma-Aldrich) o $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (99,9%, Sigma-Aldrich), con la relación 99:1 o 95:5 según cada caso, disueltos en 2 ml de agua desionizada.

Finalmente, se agregaron 2 ml de una solución acuosa que contenía 4 mmol de NH_4F (>98%, Sigma-Aldrich), y después de agitar durante aproximadamente media hora, la solución coloidal homogénea obtenida se transfirió a un autoclave de teflón de 50 ml revestido de acero inoxidable. Dicho autoclave se selló y se sometió a un tratamiento térmico a 180°C entre 1 y 3 horas.

Una vez transcurrido dicho tiempo, el autoclave se enfrió naturalmente hasta alcanzar la temperatura ambiente, y el precipitado depositado en el fondo del recipiente de teflón se recogió mediante centrifugación.

Después, se realizaron dos lavados del precipitado mediante redispersión en 4 ml de ciclohexano (>99,5%, Merck), seguida de precipitación con 8 ml de etanol (>99% Merck) y con 8 ml de etanol /metanol (>99,8%, Merck) (1:1), para en último lugar recuperarse el material final a través de una última centrifugación y su posterior secado al aire a 60 °C durante 12 horas.

Tabla 1: Tiempo de tratamiento térmico y composición química de las NCs obtenidos (%mol).

NCs obtenidos mediante el método solvotermal	
Tiempo a 180 ^o	Muestra
1 h	$\text{NaYb}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{F}_4$
3 h	$\text{NaYb}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{F}_4$
1 h	$\text{NaYb}_{0,99}\text{Tm}_{0,01}\text{F}_4$
3 h	$\text{NaYb}_{0,99}\text{Tm}_{0,01}\text{F}_4$

5.1.2. Obtención de nGCs mediante método sol-gel

Por otro lado, se sintetizaron diferentes nGCs empleando el método sol-gel, mostrados en la *Tabla 2*. La elaboración de dichos materiales comienza con la obtención de los vidrios precursores a través de la hidrólisis ácida del tetraetil-ortosilicato (TEOS).

Como reactivos precursores para la obtención de dichos vidrios, se emplearon: TEOS, acetato de sodio ($Na(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$), acetato de yterbio ($Yb(CH_3COO)_3 \cdot nH_2O$) y acetatos de las tierras raras empleadas como dopantes, en este caso europio y tulio ($Eu(CH_3COO)_3 \cdot nH_2O$ y $Tm(CH_3COO)_3 \cdot nH_2O$).

Adicionalmente, la fluoración se realizó mediante un proceso similar al descrito por *Fujihara et al.*²¹. Una disolución de *TEOS* en igual volumen de etanol (CH_3CH_2OH) se hidrolizó a temperatura ambiente durante una hora añadiendo H_2O y utilizando ácido acético (CH_3COOH) como catalizador, de manera que la relación molar final entre todos los componentes fue 1:4:10:0.5 de *TEOS* : CH_3CH_2OH : H_2O : CH_3COOH .

A continuación, las cantidades correspondientes de dopantes fueron disueltas en una mezcla de H_2O y ácido trifluoroacético (CF_3COOH) con una relación molar final 1:1:4 de Na : RE^{3+} : CF_3COOH , de modo que esta disolución se añadió lentamente sobre la solución inicial bajo agitación magnética.

La solución resultante se agitó aproximadamente durante una hora a temperatura ambiente para posteriormente ser filtrada, de manera que la solución transparente obtenida tras este proceso se depositó en un contenedor sellado y se mantuvo a 50°C durante una semana con el fin de conseguir el gel húmedo. Después, el gel fue secado por lenta evaporación del agua y los solventes residuales, dando lugar al correspondiente xerogel.

En último lugar, el xerogel fue sometido a un tratamiento térmico empleado un horno tubular *Carbolite 3216*²², de 30 cm de longitud y 3.8 cm de diámetro (*Figura 10*). En dicho horno se programó una rampa de calentamiento constante a un ritmo de 60 °C/h desde temperatura ambiente hasta una temperatura final de 650 °C, ya que esta última es la temperatura óptima de tratamiento para la obtención de nGCs sin pérdida de transparencia.

Tabla 2: Composición química de los nGCs obtenidos (%mol)

nGCs obtenidos mediante el método sol-gel
$95SiO_2 - 5NaYb_{0,98}Eu_{0,02}F_4$
$95SiO_2 - 5NaYb_{0,99}Tm_{0,01}F_4$



Figura 10: Horno *Carbolite 3216* empleado para el tratamiento térmico.

5.2. Caracterización estructural

La caracterización estructural de los materiales nanoestructurados de estudio en el presente TFG se realizó mediante difracción de rayos X (XRD) en polvo e imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM-HRTEM). Además, con el objetivo de realizar un análisis químico, se llevaron a cabo medidas de espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS).

5.2.1. Difracción de Rayos X (XRD) en polvo

Los patrones de difracción de rayos X se muestran en la *Figura 11*. En la *Figura 11a* se muestran los patrones de difracción correspondientes a los NCs de $NaYb_{0,95}Eu_{0,05}F_4$ y $NaYb_{0,99}Tm_{0,01}F_4$ obtenidos por el método solvotermal a 180 °C durante 1 y 3h. Se observa que la posición de los picos de difracción coincide con los picos estándar de la fase cúbica de $NaYbF_4$ ((JCPDS 77-2043) para los NCs tratados durante 1 hora y con la fase hexagonal de $NaYbF_4$ (JCPDS 27-1427) para los tratados durante 3 horas²³.

Por otro lado, en la *Figura 11(b)* se presentan los patrones de difracción de los nGCs de composición $95SiO_2 - 5NaYb_{0,98}Eu_{0,02}F_4$ y $95SiO_2 - 5NaYb_{0,99}Tm_{0,01}F_4$, junto con el patrón de difracción correspondiente a un vidrio sin tratamiento térmico. Se aprecia una banda ancha característica del SiO_2 en estado amorfo alrededor de 22° para las tres muestras²⁴, mientras que para ambos nGCs se muestran picos de difracción superpuestos e intensos, que coinciden con los picos estándar de la fase cúbica de $NaYbF_4$ mencionada anteriormente.

Así pues, los resultados obtenidos confirman la formación de NCs de $NaYbF_4$ para todas las muestras analizadas. Además, se observa un cambio de fase en los NCs solvotermales, de fase cúbica a hexagonal, cuando se aumenta el tiempo de tratamiento térmico. Este último resultado es de gran interés, puesto que muestra la posibilidad de obtener NCs con fase hexagonal, que poseen mejores propiedades ópticas, modificando únicamente el tiempo de tratamiento térmico.

Adicionalmente, se pueden calcular los tamaños medios para los NCs a partir del pico con mayor intensidad en todos los patrones de difracción utilizando la *ecuación de Scherrer*²⁴:

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

Dónde:

- D es el tamaño medio de los NCs.
- K es una constante de forma, que viene determinada por el instrumento utilizado, así como por la forma de los nanocristales a estudiar (En este caso, $K = 0.9$).
- λ corresponde a la longitud de onda de los rayos X empleados (En este caso, $\lambda = 1,540610^{-10}m$).
- β es la anchura a mitad de altura del pico de difracción de mayor intensidad.
- θ corresponde al ángulo de Bragg.

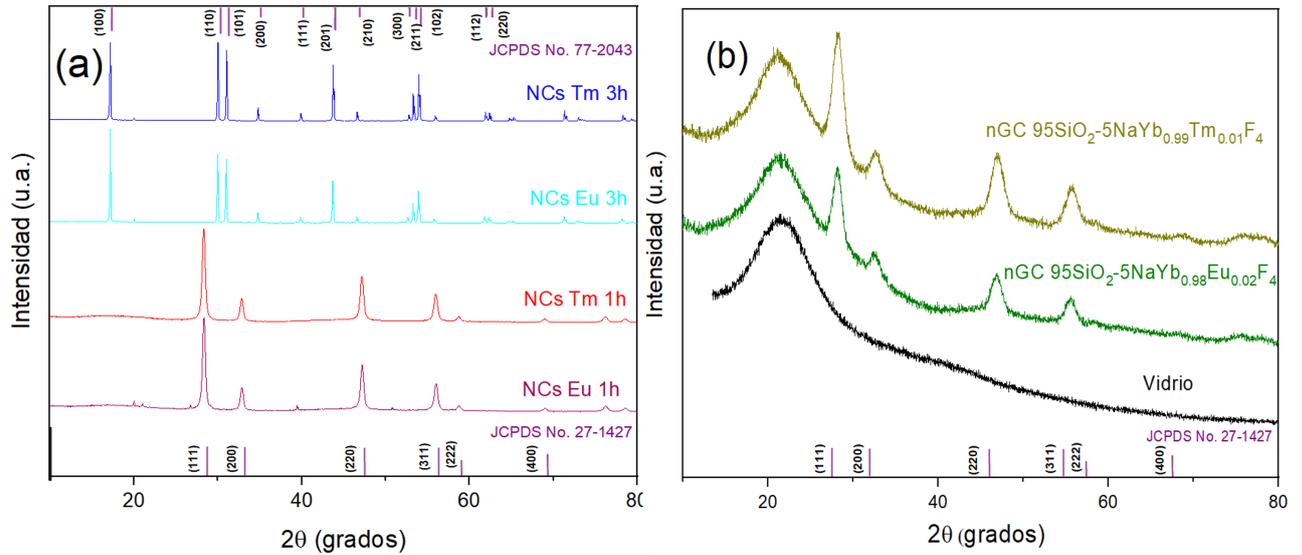


Figura 11: Patrones XRD para los NCs y los nGCs obtenidos. Además se muestran los patrones teóricos estándar para las fases cúbica y hexagonal del $NaYbF_4$.

Aplicando dicha expresión para las distintas muestras de estudio, se obtienen los resultados presentados en la *Tabla 3*. En ella, se muestra que el valor más pequeño corresponde al nGC de composición $95SiO_2 - 5NaYb_{0.98}Eu_{0.02}F_4$, mientras que el valor máximo se da en los NCs hexagonales de $NaYbF_4$ dopados con $5\%Eu^{3+}$. Asimismo, se observa que los NCs formados el interior de los nGCs son significativamente más pequeños que los correspondientes cristales cúbicos solvotermales, ya que poseen unas dimensiones de alrededor de $5.5 - 7\text{ nm}$.

Tabla 3: Tamaño medio de los NCs solvotermales y de los NCs en los nGCs empleando la ecuación de Scherrer.

Muestra	Tamaño (nm)
NCs $NaYbF_4$: $5\%Eu^{3+}$ (1h)	17.15
NCs $NaYbF_4$: $5\%Eu^{3+}$ (3h)	101.15
NCs $NaYbF_4$: $1\%Tm^{3+}$ (1h)	17.27
NCs $NaYbF_4$: $1\%Tm^{3+}$ (3h)	75.41
nGC $95SiO_2 - 5NaYb_{0.98}Eu_{0.02}F_4$	5.69
nGC $95SiO_2 - 5NaYb_{0.99}Tm_{0.01}F_4$	6.89

5.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Adicionalmente, se realizó una caracterización estructural mediante imágenes TEM-HRTEM de los NCs y de los nGCs dopados con iones Eu^{3+} con el propósito de confirmar su estructura y estudiar su morfología (Figura 12).

En las Figuras 12 (a) y (b), correspondientes a las imágenes TEM para los NCs cúbicos y hexagonales, respectivamente, se distinguen claramente una serie de nanopartículas aproximadamente esféricas (regiones oscuras) con un tamaño medio aproximado de 15 y 90 nm, respectivamente. Dichos valores son comparables a los estimados mediante la ecuación de Scherrer a partir de las medidas de XRD.

En las Figuras 12 (c) y (d), se muestran imágenes HR-TEM correspondientes a los NCs cúbicos y hexagonales, respectivamente. En ambas se observa una estructura reticular detallada, indicativa de un alto grado de cristalinidad.

Además, en el margen superior derecho de las Figuras 12 (c) y (d) se muestran los espectros de potencia correspondientes a las transformadas de Fourier (FFT) obtenidas a partir de las regiones recuadradas en rojo y amarillo, junto con sus correspondientes imágenes de alto contraste (anti-transformada de Fourier (IFFT)). En ambos casos se observan planos atómicos claramente distinguibles, con un espaciado de 3.17 Å (plano 111) y 2.97 Å (plano 110) correspondientes a las fases cúbica y hexagonal, respectivamente.

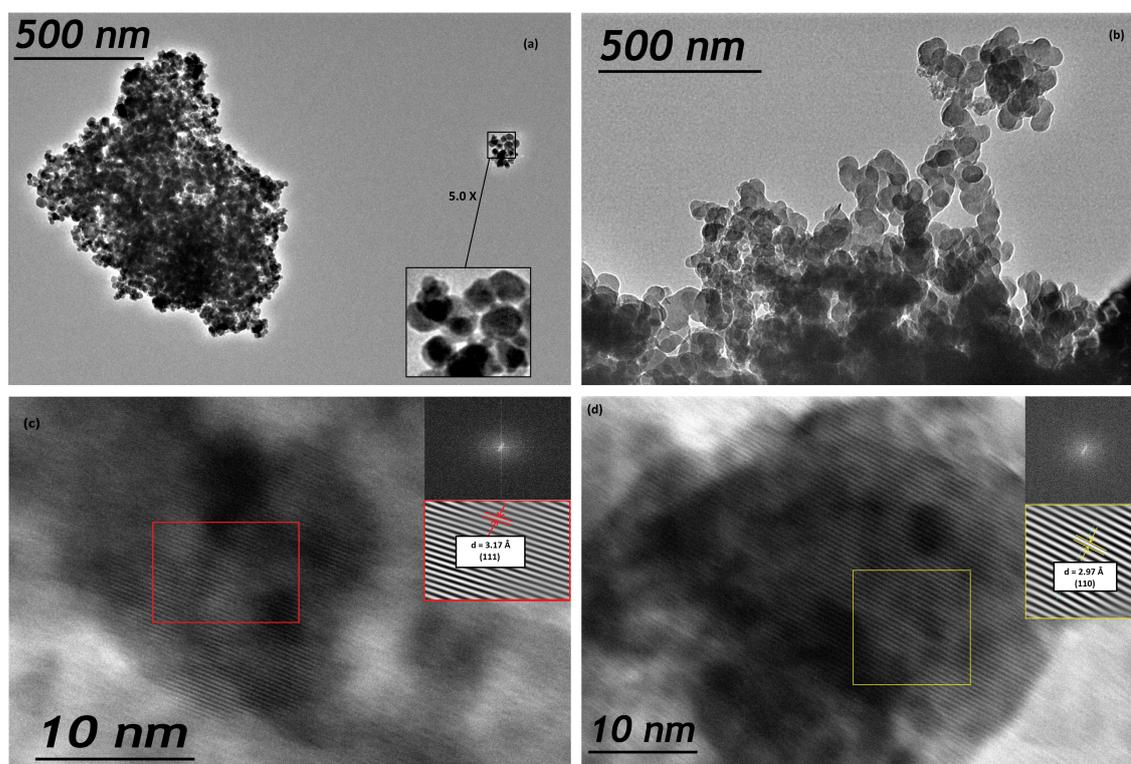


Figura 12: (a) y (b) Imágenes TEM y (c) y (d) HRTEM de los NCs de $NaYbF_4 : 5\%Eu^{3+}$ cúbicos y hexagonales, respectivamente. Los insets de las figuras (c) y (d) muestran los espectros de potencias (patrones FFT) y las imágenes filtradas de las correspondientes regiones recuadradas

5.2.3. Espectroscopía Dispersiva de Rayos X (EDS)

Adicionalmente, se realizó un análisis EDS para confirmar la composición de los NCs y los nGCs estudiados.

En la *Figura 13* se observa, además de las señales de *Cu* y *C* procedentes de la rejilla, señales correspondientes a *Na*, *Yb*, *F* y *Eu*, confirmando que estos iones son los principales constituyentes de los NCs obtenidos por el método solvotermal.

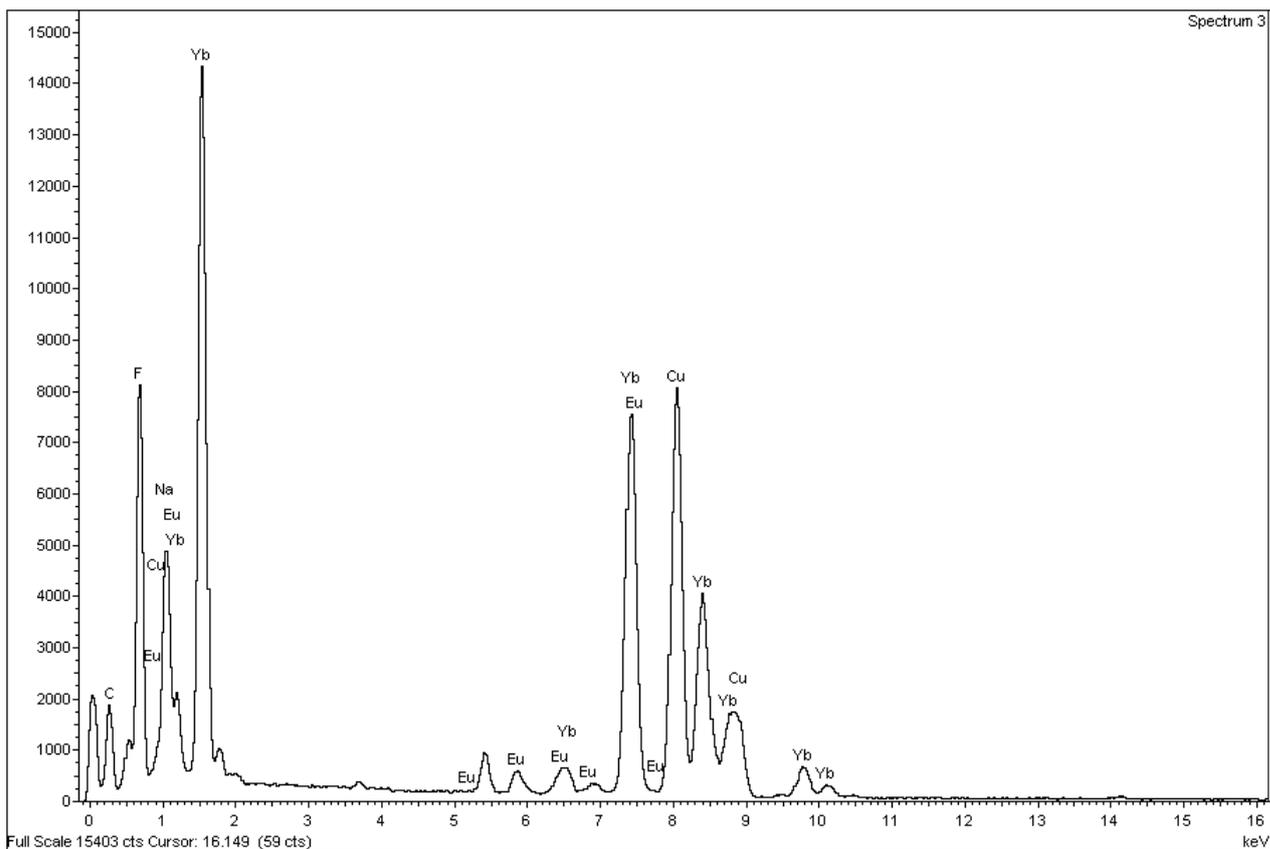


Figura 13: Espectro EDS NCs solvotermiales de $NaYb_{0,95}Eu_{0,05}F_4$

5.3. Estudio espectroscópico

A continuación, se realizó el estudio espectroscópico de los NCs y los nGCs de $NaYbF_4$ dopados con iones de Eu^{3+} y Tm^{3+} a través de sus correspondientes espectros de excitación y emisión.

El análisis de las características luminiscentes de los iones Eu^{3+} nos permiten completar la caracterización estructural utilizando sus propiedades espectroscópicas como ion sonda.

Por otro lado, el estudio de la luminiscencia por up-conversion de los iones Tm^{3+} , a través de la transferencia de energía desde los iones Yb^{3+} de la matriz nos permitirá evaluar la viabilidad de estos materiales de cara a su aplicación en procesos fotocatalíticos.

5.3.1. NCs y nGCs de $NaYbF_4$ dopados con iones Eu^{3+} .

La *Figura 14* presenta los espectros de excitación y emisión de los NCs cúbicos (a), hexagonales (b) y nGCs (c) dopados con Eu^{3+} , según se indica en la leyenda.

Los correspondientes espectros de excitación detectando en la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ de los iones Eu^{3+} a 591 nm muestran picos de excitación estrechos y resueltos característicos de los iones Eu^{3+} , siendo el pico de mayor intensidad el de 393 nm , correspondiente a la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. Asimismo, se observan picos en 350 , 375 y 464 nm , relativos a las transiciones etiquetadas en la figura.

Los correspondientes espectros de emisión de los NCs excitando en la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ de los iones Eu^{3+} a 393 nm se incluyen en las *Figuras 14 (a) y (b)*. En ambos casos se pueden observar los picos de emisión característicos de los iones Eu^{3+} a 580 , 593 , 613 y 700 nm .

Por otro lado, el cociente entre las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, conocido como ratio de asimetría R, se puede usar como una sonda espectroscópica del entorno local alrededor de los iones Eu^{3+} . La transición dipolar magnética (DM) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ no es sensible al entorno local de los iones Eu^{3+} . Sin embargo, la transición dipolar eléctrica ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ es hipersensible a la estructura en torno a los iones Eu^{3+} . Esta ratio se considera como una medida de cuán cerca está el entorno local para ser centrosimétrico. Así, se confirma que el entorno de los iones Eu^{3+} se aproxima a un centro de simetría en el caso de los NCs cúbicos de $NaYbF_4$, con un valor de $R = 1.19$, muy diferente al valor de $R = 1.91$ obtenido para los NCs de $NaYbF_4$ hexagonales.

En el espectro de emisión excitando en 393 nm correspondiente al nGC dopado con iones Eu^{3+} se obtienen picos de emisión similares a los observados en los NCs cúbicos. El ratio de asimetría cuando se excita a los iones Eu^{3+} en 393 nm presenta un valor de $R = 1.31$, comparable al obtenido en los NCs cúbicos. Además se analiza el espectro de emisión bajo excitación en la transición ${}^5F_0 \rightarrow {}^5D_2$ de los iones Eu^{3+} a 464 nm , siendo esta transición hipersensible al entorno local de estos iones y por tanto prohibida en los entornos con simetría de inversión. Junto con una reducción significativa de la emisión global, si se compara con el espectro de emisión excitando a 393 nm , se observa una mayor intensidad de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ respecto a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (con un valor de $R = 1.85$) lo que indica que estas emisiones se corresponden con los iones Eu^{3+} localizados en la superficie de los NCs y los remanentes en el vidrio. De todo ello se concluye que una fracción importante de los iones Eu^{3+} se encuentran distribuidos en los NCs de $NaYbF_4$ de los nGCs.

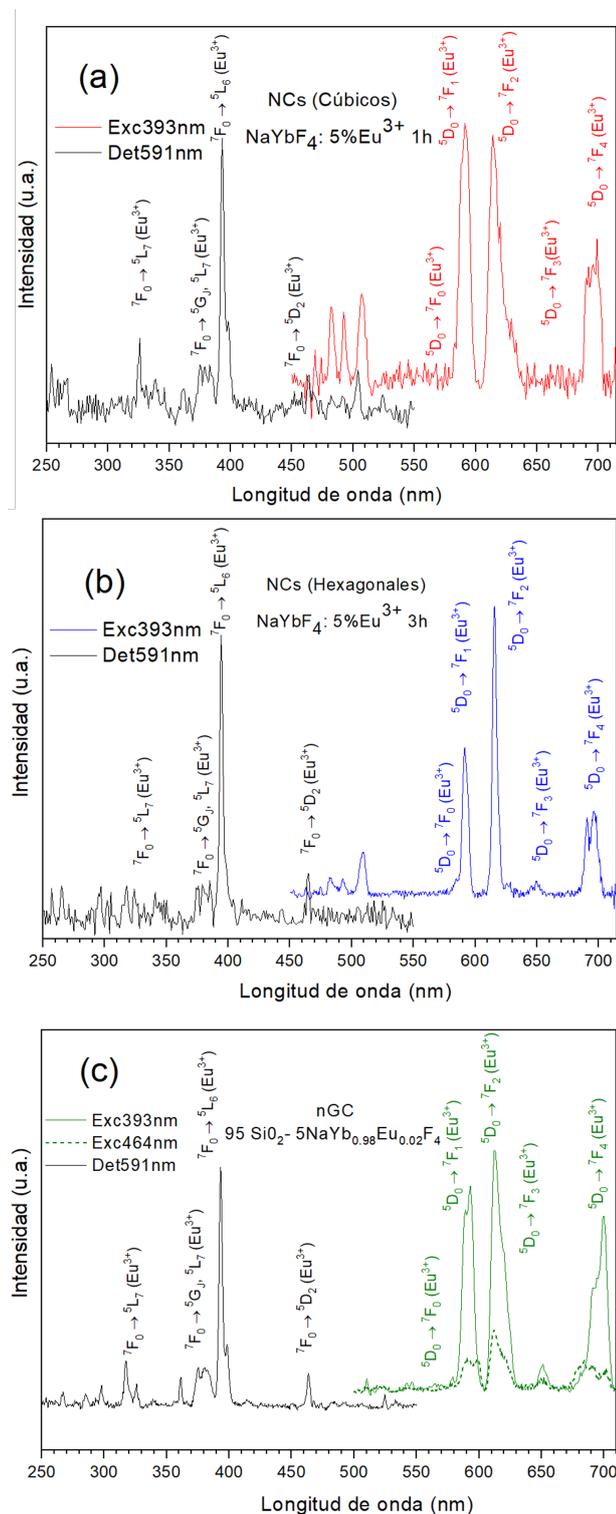


Figura 14: Espectros de excitación y emisión para los diferentes materiales nanoestructurados estudiados. Todos los espectros se encuentran normalizados al máximo de su intensidad.

5.3.2. NCs y nGCs de NaYbF_4 dopados con iones Tm^{3+} .

A continuación, se estudian las diferentes emisiones up-conversion de los NCs y nGCs dopados con iones Tm^{3+} , así como de los mecanismos de transferencia de energía que permiten poblar los niveles de energía de dichos iones.

En primer lugar, se realiza un espectro de up-conversion para cada una de las muestras, excitando mediante un láser NIR de 980 nm a una potencia de 300 mW (ver *Figura 15*).

En los tres espectros se observan emisiones en el infrarrojo (IR) a 800 nm , en el visible (VIS) a 650 , 510 , 480 y 450 nm y en el ultravioleta (UV) a 360 , 350 y 290 nm , correspondientes a las transiciones de los iones Tm^{3+} indicadas en la figura. Se observa que los NCs hexagonales de NaYbF_4 poseen emisiones globales más intensas en relación a los NCs cúbicos. Es de destacar la presencia de emisiones de alta energía procedentes de los niveles 1I_6 y 1D_2 de los iones Tm^{3+} , localizadas en el rango ultravioleta desde 280 hasta 375 nm , las cuales son incluso más intensas que las emisiones visibles entre 450 y 650 nm .

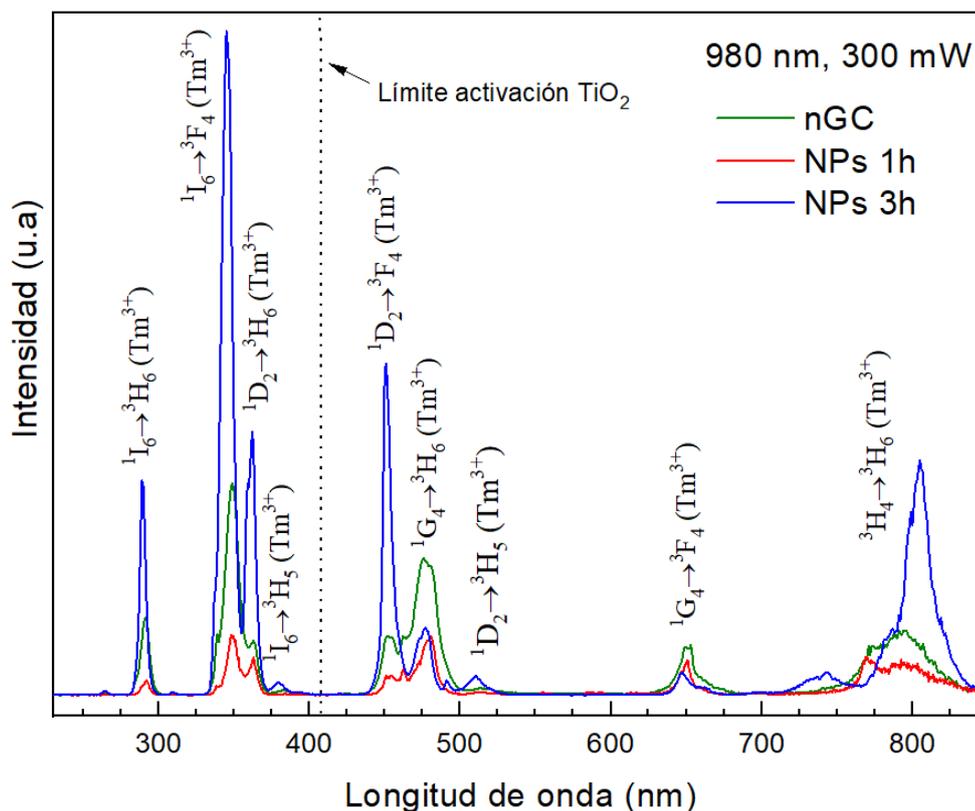


Figura 15: Espectros de emisión de up-conversion excitando a 980 nm y 300 mW en NCs de NaYbF_4 cúbicos y hexagonales dopados con iones Tm^{3+} y del nGC de composición $95\text{SiO}_2 - 5\text{NaYb}_{0,99}\text{Tm}_{0,01}\text{F}_4$. Se indican las transiciones asociadas a cada emisión y la línea discontinua delimita las emisiones capaces de activar el fotocatalizador de TiO_2 .

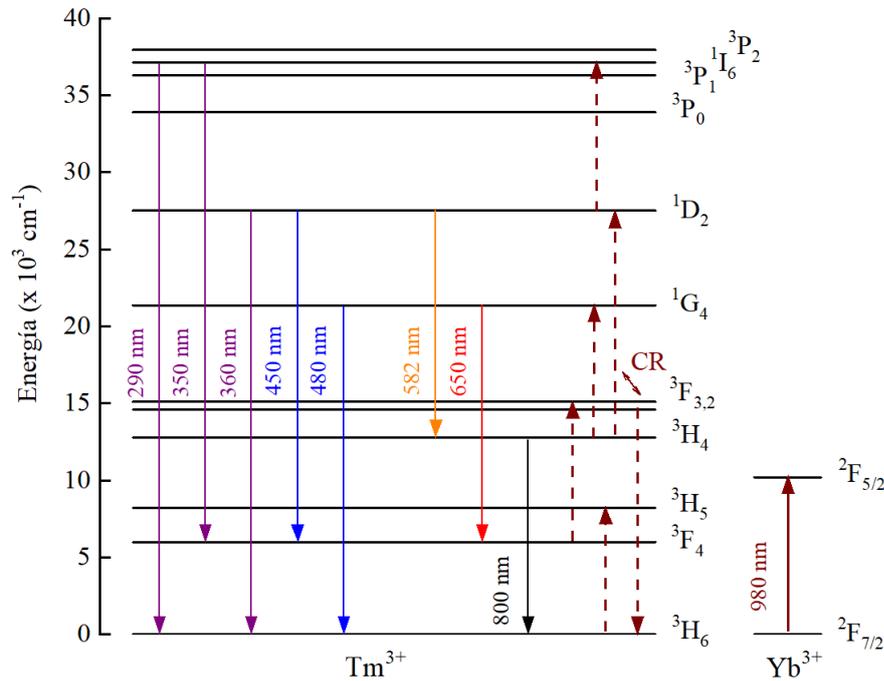


Figura 16: Diagrama de los niveles de energía y sus mecanismos de transferencia para los iones de Yb^{3+} y Tm^{3+} .

Los mecanismos de up-conversion, presentados en el diagrama de niveles de energía de los iones Yb^{3+} y Tm^{3+} en la *Figura 16*, responsables de las emisiones UV-VIS son los siguientes: La transición del Yb^{3+} : ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ es completamente resonante con la longitud de onda de bombeo de 980 nm , y debido a la elevada sección eficaz de absorción, los iones Yb^{3+} son más eficientemente excitados que otros iones, como por ejemplo, los iones Tm^{3+} . A continuación, los iones Yb^{3+} transfieren secuencialmente energía a los iones Tm^{3+} , poblando los niveles 3H_5 , ${}^3F_{3,2}$ y 1G_4 . Sin embargo, el nivel 1D_2 no se puede alcanzar mediante transferencia de energía, debido a una diferencia de energía, de alrededor de 3500 cm^{-1} , entre las transiciones ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ de los iones Yb^{3+} y ${}^1G_4 \rightarrow {}^1D_2$ de los iones Tm^{3+} . Así, un proceso de relajación cruzada ${}^3F_{3,2} + {}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6 + {}^1D_2$ debería jugar un importante rol en la población del nivel 1D_2 de los iones Tm^{3+} . A continuación, el nivel excitado superior ${}^3P_{1,6}$ puede ser poblado mediante transferencia de energía desde el Yb^{3+} mediante el canal $Yb^{3+} : {}^2F_{5/2} + Tm^{3+} : {}^1D_2 \rightarrow Yb^{3+} : {}^2F_{7/2} + Tm^{3+} : {}^1I_6$.

Para una mayor comprensión de los mecanismos de población que dan lugar a las bandas de emisión de up-conversion observadas, se analiza la proporcionalidad de la intensidad de emisiones up-conversion " I " con la potencia de bombeo del láser incidente " P " según la expresión $I \propto P^n$, donde " n " es el número de fotones de radiación infrarroja absorbidos por cada fotón de up-conversion emitido. Como ejemplo, en la *Figura 17* se representan los espectros de emisión up-conversion a 980 nm en función de la potencia de bombeo del láser para el nGC de composición $95SiO_2 - 5NaYb_{0,99}Tm_{0,01}F_4$. Se observa un incremento de la intensidad global a medida que aumenta la potencia de bombeo.

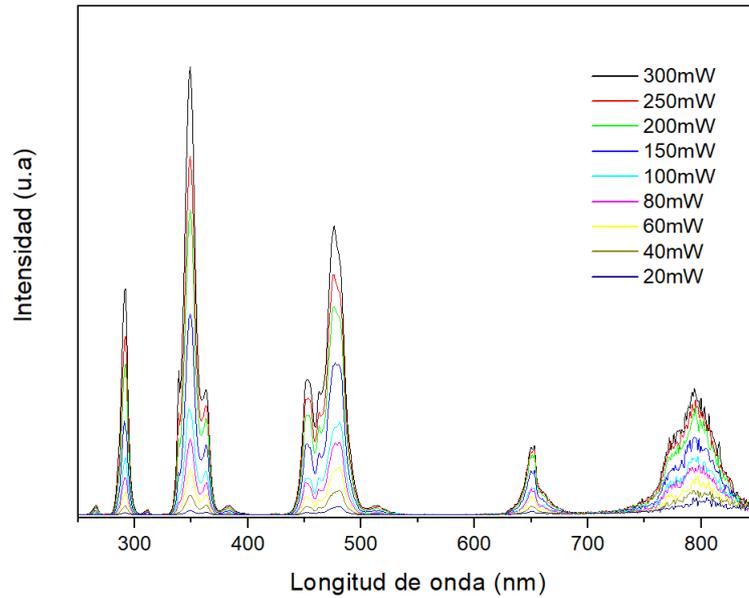


Figura 17: Espectros de emisión de up-conversion excitando a 980 nm para distintas potencias de bombeo para el nGC de composición $95\text{SiO}_2 - 5\text{NaYb}_{0,99}\text{Tm}_{0,01}\text{F}_4$.

Al realizar una representación logarítmica de la intensidad de las emisiones up-conversion frente a potencia de bombeo para las tres muestras, es posible extraer el valor de la pendiente (n) para cada una de sus emisiones up-conversion mediante su correspondiente ajuste lineal (Figura 18).

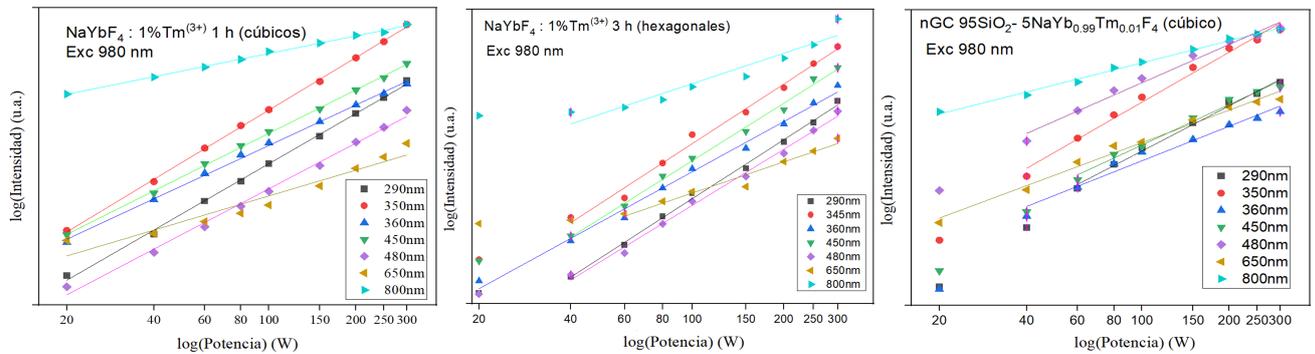


Figura 18: Representaciones logarítmicas de la intensidad de las emisiones up-conversion características de los iones Tm^{3+} al excitar a 980 nm frente a distintas potencias de bombeo del láser para los NCs cúbicos (a), NCs hexagonales (b) y nGC (c) dopados con Tm^{3+} . Adicionalmente, en cada figura se realiza un ajuste lineal para cada una de dichas emisiones.

En la Tabla 4 se muestran los valores de "n" obtenidos para cada una de las tres muestras dopadas con Tm^{3+} . Se observa que los valores de "n" obtenidos son significativamente menores a los esperados teóricamente según el diagrama de niveles de energía del Tm^{3+} .

Tabla 4: Valores de n obtenidos para cada uno de los niveles de energía en los diferentes materiales nanoestructurados, así como los valores teóricos de n esperados.

λ_{exc} (nm)	290	350	360	450	480	650	800
NCs cúbicos	1.627	1.701	1.310	1.410	1.480	0.838	0.570
NCs hexagonales	2.139	2.160	1.819	2.087	2.034	1.130	1.101
nGC	1.482	1.641	1.133	1.326	1.257	1.067	0.723
Valor esperado	5	5	4	4	3	3	2

Estos resultados pueden explicarse debido a la existencia de un mecanismo de competición entre el decaimiento lineal y los procesos up-conversion para la despoblación de los niveles excitados intermedios²⁵, de manera que cuando estos procesos up-conversion son dominantes, principalmente debido a la existencia de un régimen de alta excitación, se producen desviaciones en los valores de la pendiente (n) respecto a los valores teóricos esperados. Este efecto de saturación se relaciona con el relativamente elevado porcentaje de Yb^{3+} frente a los iones Tm^{3+} en los materiales estudiados.

Así, a la vista de los resultados obtenidos, se concluye que los tres materiales estudiados son capaces de realizar procesos de up-conversion de forma eficiente, especialmente para la obtención de una importante cantidad de fotones de radiación ultravioleta (UV) con energías suficientes para la activación de fotocatalizadores de TiO_2

5.3.3. Experimento de fotocatalisis

En último lugar y debido a la alta eficiencia observada en los procesos de up-conversion en los NCs y nGCs dopados con iones Tm^{3+} obtenidos, en particular en la región UV a partir de radiación NIR, resulta de gran interés estudiar sus potenciales aplicaciones en fotocatalisis. Para ello se plantea un experimento en el que se aprovecharán las emisiones de up-conversion UV de estos materiales para la degradación de una disolución de azul de metileno a partir de la activación del fotocatalizador TiO_2 .

Es sabido que el dióxido de titanio es un excelente material fotocatalizador para la purificación ambiental. No obstante, para que éste realice la oxidación fotocatalítica y acelere la degradación de contaminantes orgánicos, tales como el azul de metileno, necesita ser expuesto a radiación UV-A. Por tanto, en la *Figura 15*, la parte más energética del espectro de up-conversion, que separa la línea discontinua roja, indica la radiación que se puede emplear de manera efectiva para la activación del TiO_2 .²⁶

Adicionalmente, es necesario tener en cuenta los efectos de adsorción del TiO_2 , puesto que una parte de las moléculas del azul de metileno serán separadas de la disolución por este fenómeno.²⁶

Así pues, en la *Figura 19* se muestran las curvas de absorción de referencia del azul de metileno, las curvas de absorción del azul de metileno teniendo en cuenta el efecto de adsorción en el TiO_2 y las curvas de absorción del azul de metileno teniendo en cuenta la degradación por fotocatalisis para cada uno de los materiales propuestos.

En todos los casos se observa un máximo absoluto para una longitud de onda de 663 nm, además de observarse un importante efecto de adsorción y de degradación por fotocatalisis en los tres casos.

Particularmente, en la *Figura 19(a)*, correspondiente a los NCs cúbicos (NCs 1h), se observa que la curva de adsorción supone una disminución del 12 % respecto a la curva de referencia, mientras que la degradación por fotocatalisis es del 17 % frente a la curva de adsorción.

En la *Figura 19(b)*, que corresponde a los NCs hexagonales (NCs 3h), dichos valores son del 11 % y del 19 %, respectivamente, siendo estas mediciones ligeramente superiores a las NPs cúbicas.

Finalmente, al analizar la *Figura 19(c)*, se observa que mientras la disminución causada por adsorción es similar a lo anteriormente descrito con un valor del 10 %, en este caso se obtiene una medida de degradación por fotocatalisis del 31 % respecto a la curva de adsorción.

Los resultados obtenidos indican que los tres materiales empleados son capaces de realizar procesos fotocatalíticos en el azul de metileno. En todos los casos se observa una disminución de alrededor del 10 % respecto a la curva de referencia adscrita a la adsorción del TiO_2 . Se desea destacar la extrema dificultad de focalización de los haces infrarrojos mediante las lentes en los experimentos de fotocatalisis para los NCs, puesto que estos se encuentran suspendidos en ciclohexano y en constante movimiento durante el experimento, mientras que en el caso del nGC, al tratarse de una estructura sólida, una vez logrado el punto de máxima focalización, éste se mantiene durante toda la medida. Así, las emisiones UV de UC que de manera efectiva alcanzan al TiO_2 permiten obtener una degradación mayor. Este hecho explica por qué el va-

lor para la degradación del azul de metileno en el caso del nGC es mayor a las obtenidas para los NCs solvotermales, y en especial para el hexagonal, del que se esperaba un mejor rendimiento.

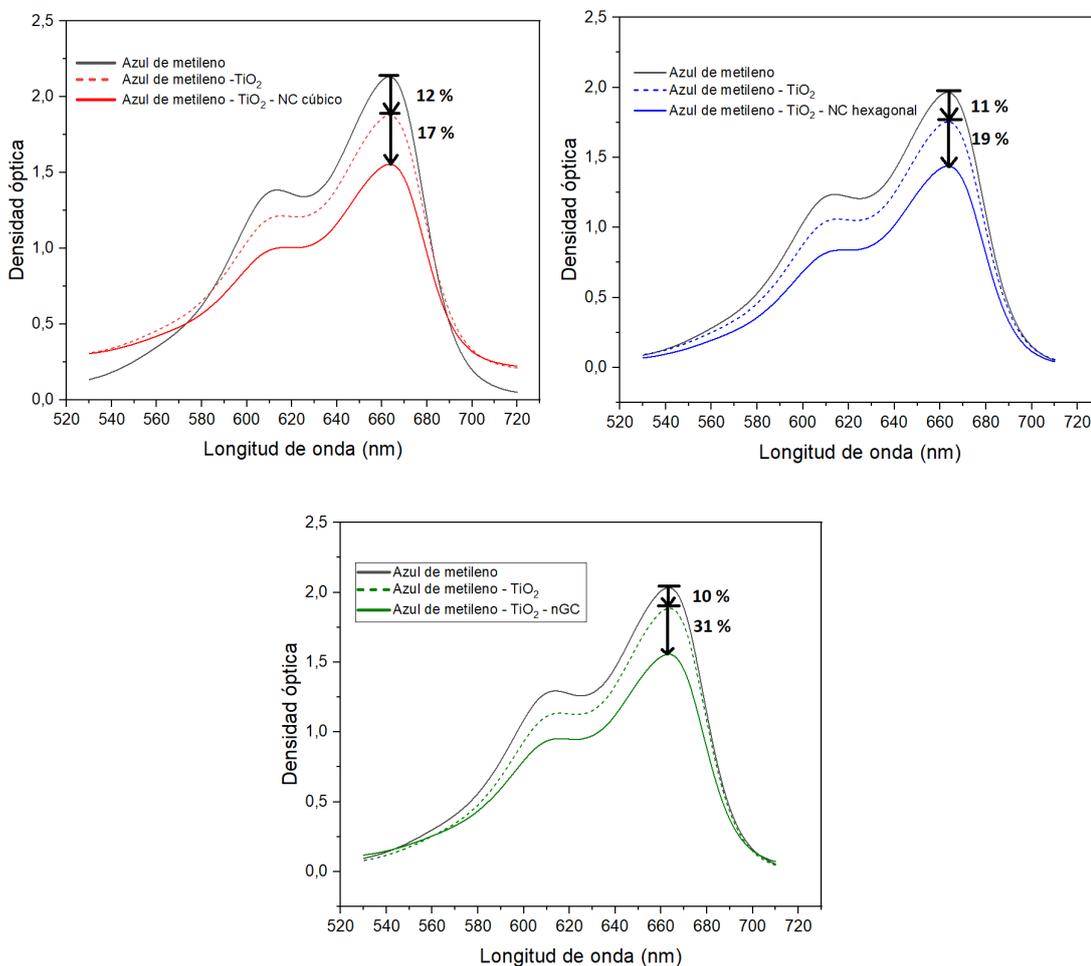


Figura 19: Espectros de absorción de soluciones de azul de metileno: solución inicial (azul de metileno), solución de azul de metileno con TiO_2 (azul de metileno - TiO_2) y solución de azul de metileno con TiO_2 en presencia de NCs o nGCs (azul de metileno - TiO_2 - NCs/nGCs).

6. Conclusiones

In conclusion, during this work, the advantages stated of the solvothermal and sol-gel methods have been reaffirmed by successfully synthesizing different nanostructured materials based on NaYbF_4 NCs doped with RE^{3+} . In addition, structural characterization, by XRD, TEM-HRTEM and EDS, has confirmed the obtention of solvothermal cubic and hexagonal NaYbF_4 NCs. Moreover, the precipitation of cubic NaYbF_4 NCs into silica matrix was also confirmed. The spectroscopic study has allowed, firstly, to determine the occupied sites by the Eu^{3+} dopant ions for the different studied materials. Next, intense UV up-conversion emissions were observed in the materials doped with Tm^{3+} involving saturation processes. Finally, taking advantage of these intense UV up-conversion emissions, a photocatalysis experiment was carried out by using methylene blue, to corroborate the application of these materials in photocatalytical applications, as for example, the hydrogen production through water-splitting or the treatment of wastewater.

- En el presente TFG se han obtenido NCs de NaYbF_4 y nGCs de $\text{SiO}_2 - \text{NaYbF}_4$, ambos dopados con iones de Eu^{3+} y Tm^{3+} , empleando el método solvotermal y el método sol-gel, respectivamente. Se ha realizado un estudio estructural y espectroscópico, así como un experimento de fotocatalisis, destacándose los siguientes resultados:
- Obtención de materiales nanoestructurados:
 - han obtenido NCs de NaYbF_4 en las fases cúbica y hexagonal mediante la técnica solvotermal, a una temperatura de 180 °C durante 1 y 3 horas, respectivamente. Se pone de manifiesto la importancia del tiempo de tratamiento térmico como variable para la obtención de las diferentes fases en los NCs resultantes. Se han obtenido mediante el método sol-gel nGCs transparentes basados en NCs cúbicos de NaYbF_4 embebidos en una matriz de SiO_2 , siendo 650 °C la temperatura óptima de precipitación sin pérdida de transparencia.
- Caracterización estructural:
 - Las medidas de XRD confirman la formación de NCs de NaYbF_4 en las fases cúbica y hexagonal, con tamaños medios de 17 y 80 nm, respectivamente, y por otro lado la precipitación de NCs cúbicos de alrededor de 7 nm en el interior de los nGCs. Además, en todos los casos las medidas XRD ponen de manifiesto la ausencia de fases cristalinas adicionales, indicando un alto grado de pureza.
 - Las imágenes obtenidas a través de TEM-HRTEM de los NCs solvotermales confirman la formación de NCs cúbicos y hexagonales de NaYbF_4 , con tamaños similares a los estimados por medio de XRD. Además, la composición química de estos NCs se confirmó mediante EDS.

■ Estudio espectroscópico:

- En los NCs solvotermales dopados con iones Eu^{3+} se confirma la incorporación efectiva de estos iones en entornos de simetría inversa de $NaYbF_4$ cúbico y en los entornos de simetría no inversa en los NCs de $NaYbF_4$ hexagonales. Por otro lado, en los nGCs de $SiO_2 - NaYbF_4$ dopados con Eu^{3+} también se confirma la incorporación efectiva de estos iones en los NCs cúbicos de $NaYbF_4$, así como la presencia de algunos de estos iones en la fase vítrea.
- En los NCs solvotermales dopados con iones Tm^{3+} se han obtenido intensas emisiones up-conversion azules y ultravioletas bajo una excitación infrarroja a 980 nm. Estas emisiones son mucho más intensas en los NCs hexagonales que en los NCs cúbicos, lo cual se relaciona con la simetría de los sitios ocupados por los iones de tierras raras en los correspondientes NCs. En el caso del nGC dopado con iones Tm^{3+} también se observan emisiones por up-conversion en la región azul y ultravioleta. Además se observó que en los NCs solvotermales hexagonales y en el nGC las emisiones ultravioletas eran mucho más intensas que las azules, representando unos valores de 47 % y 31 % frente a las emisiones up-conversion totales, respectivamente.
- La representación logarítmica de la intensidad de las emisiones up-conversion de todos los materiales dopados con iones Tm^{3+} estudiados frente a la potencia de bombeo utilizada, presenta en todos los casos valores inferiores para el número de fotones implicados en los procesos up-conversion respecto a los valores teóricos esperados y por tanto se muestran efectos de saturación. Este hecho se relaciona con la alta concentración de iones Yb^{3+} presente en todos los casos.

■ Experimento de fotocatalisis:

- Las intensas emisiones ultravioletas de up-conversion obtenidas bajo radiación infrarroja en todos los materiales dopados con iones Tm^{3+} estudiados, poseen la energía suficiente para superar el gap del fotocatalizador de TiO_2 , alcanzando la energía de activación del mismo. Así, las distintas curvas de degradación del azul de metileno obtenidas a partir del experimento de fotocatalisis para los NCs solvotermales dopados con iones Tm^{3+} muestran una importante degradación, más intensa en los NCs hexagonales que en los NCs cúbicos. En el caso del nGC dopado con iones Tm^{3+} , la degradación del metileno alcanza un valor del 31 %. Estos resultados sugieren que estos materiales pueden ser empleados en aplicaciones prometedoras en procesos fotocatalíticos, tales como la generación de hidrógeno a partir de water-splitting o el tratamiento de aguas residuales.

7. Referencias

- [1] Firdos Alam Khan. *Biotechnology Fundamentals*. CRC Press, 2012. ISBN: 9781439820094.
- [2] Klaus D. Sattler. *Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots*. CRC Press, 2010. ISBN: 9781420075458.
- [3] Shashi K Murthy. “Nanoparticles in modern medicine: State of the art and future challenges”. En: *Int J Nanomedicine* 2 (2007), págs. 129-141.
- [4] Pin M.W. Park E.J. Choi S. et al. “Atomistic evolution during the phase transition on a metastable single NaYF₄:Yb Er upconversion nanoparticle”. En: *Sci Rep* 2199 (2018).
- [5] sailko. “Deruta, orciolo da farmacia con grottesche, probabilmente 1507”. En: *Own work* (2011).
- [6] Edinburgh Instruments Ltd. *What is Upconversion*. 2020. URL: <https://www.edinst.com/blog/photon-upconversion/>.
- [7] Marie-France Joubert. “Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials”. En: *Optical Materials* 11 (1999), págs. 181-203.
- [8] Borja-Borja y col. “Nanomateriales: métodos de síntesis”. En: *Polo del Conocimiento* (2020), págs. 426-445.
- [9] Daniela Nunes et al. *Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures*. Elsevier, 2019. ISBN: 9780128115121.
- [10] G.W. Scherer C.J. Brinker. “Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”. En: *Academic Press* (1990).
- [11] Carballo S. y col. “Revista de Ingeniería e Investigación”. En: 48 (2001), págs. 57-58.
- [12] L.Y. Pan y col. “Theranostics”. En: 3(3) (2013), págs. 210-222.
- [13] G. Y. Chen y col. “Theranostics”. En: 3 (2011), pág. 2003.
- [14] Theodore Gray. *The Elements: A Visual Exploration of Every Known Atom in the Universe*. New York: Black Dog Leventhal Publishers, 2009, pág. 240. ISBN: 9781579128142.
- [15] Jeroen De Decker. “Functionalized Metal-Organic Frameworks as Selective Metal Adsorbents”. Tesis doct. Ene. de 2017.
- [16] Ana de Bettencourt-Dias. *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials*. John Wiley Sons, Incorporated, 2014, págs. 5-13. ISBN: 9781118682814.
- [17] E. U. Condon y G. H. Shortley. *The Theory of Atomic Spectra*. Cambridge University Press, 1935, págs. 5-13. ISBN: 0521092094.
- [18] Malvern Panalytical. *X’Pert MRD*. 2021. URL: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/xpert3-range/xpert3-mrd>.
- [19] Northeastern University. *Electron Microscopy Core Facilities JEOL 2010F*. 2021. URL: https://www.northeastern.edu/emcenter/?page_id=72.
- [20] Edinburgh Instruments. *DS5 Dual Beam UV-Vis Spectrophotometer*. 2021. URL: <https://www.edinst.com/products/ds5-dual-beam-uv-vis-spectrophotometer-2/>.
- [21] Fujihara S., Mochizuki C. y Kimura T. J. “Non-Crist Solids”. En: (1999), págs. 244-267.

- [22] Carbolite Gero. *3216 Standart Programmable Controller*. 2021. URL: <https://www.carbolite-gero.com/products/control-options/3216-programmable-controllers/function-features/>.
- [23] Jiangkun Chena y col. “Yttrium-dopants-induced phase-controllable and luminescence-tunable lanthanide-dope α / β NaYbF₄ nanocrystals in glass for laser-driven upconverted lighting”. En: *Elsevier* (2019), págs. 5364-5372.
- [24] A. Santana-Alonso y col. “White light up-conversion in transparent sol-gel derived glass-ceramics containing Yb³⁺-Er³⁺-Tm³⁺ triply-doped YF₃ nanocrystals”. En: *Elsevier* (1999), págs. 244-267.
- [25] J.del-Castillo y A.C.Yanes. “Intense UV and visible up-conversion emissions from RE-doped SiO₂-BaGdF₅ nano-glass-ceramics”. En: *Royal Society of Chemistry* (2018), págs. 20910-20918.
- [26] Yanna Tang y col. “Activity and Mechanism of NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂ CoreShell Nanoparticles”. En: *American Chemical Society* (2013), 405412.