



MEMORIA DEL TRABAJO DE FIN DE GRADO

“Nanomateriales para la generación de luz blanca:
obtención, estudio estructural y espectroscópico.”

Autor: Moisés Cantón Jara
mcantonj@hotmail.com

Tutores:
Francisco Javier del Castillo Vargas
Ángel Carlos Yanes Hernández

Contenido

1. Abstract	2
2. Antecedentes	4
3. Objetivos	5
4. Metodología	6
5. Resultados Obtenidos	11
5.1 Obtención de vidrios y vitrocerámicos Sol-Gel basados en $\text{SiO}_2\text{-NaTbF}_4$ sin dopar y dopados con iones de tierras raras RE^{3+}	12
5.2 Caracterización estructural	14
5.3 Vitrocerámicos transparentes de $\text{SiO}_2\text{-NaTbF}_4$	16
5.4 Vitrocerámicos transparentes de $\text{SiO}_2\text{-NaTbF}_4\text{:}0.1\text{Eu}^{3+}$	18
5.5 Vitrocerámicos transparentes de $\text{SiO}_2\text{-NaTbF}_4\text{:}x\text{Yb}$	21
5.6 Vitrocerámicos transparentes de $\text{SiO}_2\text{-NaTbF}_4\text{:}1.0\text{Yb}^{3+}\text{-}0.1\text{Eu}^{3+}$	25
6. Conclusiones	30
7. Bibliografía	33

1. Abstract

In the present work, sol-gel derived nano-glass-ceramics (nGCs) without doping, single doped with Eu^{3+} or Yb^{3+} and co-doped with Yb^{3+} - Eu^{3+} , containing cubic NaTbF_4 nanocrystals were synthesized by thermal treatment from precursor glasses. The structural characterization was carried out by X-Ray diffraction and transmission electron microscopy images, while luminescent study was performed by excitation and emission spectra.

The precipitation of NaTbF_4 nanocrystals, with a FCC structure, was confirmed by X-Ray diffraction and transmission electron microscopy images, with average size around 30 nm. Moreover, TEM and HRTEM images show the presence of well-dispersed nanocrystals in the silica matrix with sizes in good agreement with the calculated by XRD.

For the undoped nGCs, emissions coming from $^5\text{D}_4$ level of Tb^{3+} ions were observed. The strongest emission corresponds to the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ transition, responsible of the green colour, visible to the naked eye. The absence of transitions from $^5\text{D}_3$ level of Tb^{3+} ions points out the relevance of the cross-relaxation mechanism that operates between the Tb^{3+} ions.

For the Eu^{3+} doped nGCs, red emissions from $^5\text{D}_0$ level were observed, exciting directly. Moreover, taking advantage of their properties as probe ions it was found that an important fraction of the Eu^{3+} ions were incorporated to crystalline environments with inversion symmetry. On the other hand, when exciting to the Tb^{3+} ions, at 377 nm, intense red emissions correspond to Eu^{3+} ions are observed, along with weak green emissions. This fact confirms the existence of a very efficient energy transfer mechanism from Tb^{3+} to Eu^{3+} ions.

For the Yb^{3+} doped nGCs, the UV excitation (at 377 nm) give rise similar emissions, assigned to Tb^{3+} ions, to those observed in the undoped nGCs. However, under IR excitation (at 980 nm), increasing emissions coming from the $^5\text{D}_4$ and $^5\text{D}_3$ levels were observed, when the Yb^{3+} concentration is enhanced. Moreover, the relationship between up-conversion emission intensity and pump power, points out, on one hand,

the existence of a cooperative energy transfer mechanism between two Yb^{3+} ions that promote an electron into the $^5\text{D}_4$ level of Tb^{3+} ions, and on the other hand, the additional absorption of a photon that populates the $^5\text{D}_3$ level, involving 2 and 3 photons, respectively.

Finally, in nGC co-doped with Yb^{3+} and Eu^{3+} ions, when exciting at 377 nm (UV), typical intense emissions of Eu^{3+} ions in crystalline environments were obtained, similar to the corresponding ones in the Eu^{3+} single doped nGCs. When exciting at 980 nm (IR), up-conversion emissions corresponding to Eu^{3+} and Tb^{3+} ions are observed. Tb^{3+} emissions from $^5\text{D}_3$ and $^5\text{D}_4$ levels involve 3 and 2 IR-photons, respectively, while the emissions from the $^5\text{D}_0$ level of Eu^{3+} ions are associated to 2-photons. These results indicate the existence of cooperative energy transfer mechanism from two Yb^{3+} ions to a Tb^{3+} ions, and, additionally, a second energy transfer process from Tb^{3+} to Eu^{3+} ions.

2. Antecedentes

Los vidrios son sustancias inorgánicas transparentes o translúcidas, que presentan una estructura amorfa. Este hecho permite pasar de manera reversible del estado fundido al sólido a través de diferentes estados de viscosidad manteniendo propiedades propias de los sólidos como, por ejemplo, la rigidez mecánica [1].

Según su composición química, los vidrios se pueden clasificar en diferentes tipos: óxidos, calcogenuros, halogenuros, oxisales y oxinitruros. En particular, los vidrios basados en SiO_2 , como los que se utilizarán en este Trabajo Fin de Grado (en adelante TFG), son los que han tenido y tienen mayor interés industrial debido a su resistencia a ataques químicos, su pequeño coeficiente de expansión $0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y su transparencia en la región del infrarrojo cercano.

Por otra parte, los vitrocerámicos son materiales de un enorme interés tecnológico [2], preparados a partir de una cristalización controlada de los vidrios, dando lugar al menos una fase cristalina de tamaño micro o nanométrico y una fase vítrea. La cristalización de estos materiales se puede entender como el proceso mediante el que, desde una fase rígida desordenada estructuralmente, se forma una fase sólida ordenada y regular. Este resultado se consigue al someter a los vidrios a un adecuado tratamiento térmico que genera una nucleación y, posteriormente, el crecimiento de la fase cristalina en el vidrio, que confiere al material de una mejora notable de sus propiedades, como la disminución del coeficiente de dilatación térmica, un aumento de la conductividad, de la durabilidad química, ... [2]. La proporción entre la fase cristalina y la vítrea puede cambiar dependiendo del tratamiento térmico al que se someta al vitrocerámico.

En la actualidad con el auge de la nanotecnología, ha aumentado el interés en los materiales dopados con elementos de transición [3-5] o con iones de tierras raras (en adelante, RE^{3+}) [6], especialmente en el área de los materiales nanoestructurados, a la que pertenecen los nano-vitrocerámicos (en adelante nGCs) estudiados en este TFG. El rango de aplicaciones que ofrecen los nGCs dopados con iones de RE^{3+} en nanotecnología, abarca desde la generación de luz blanca para su uso a través de diodos emisores de luz (LED) en dispositivos de imágenes e iluminación en general,

pasando por amplificadores ópticos en telecomunicaciones, láseres de estado sólido, aumento de la eficiencia en células solares fotovoltaicas [7], hasta aplicaciones médicas terapéuticas [8].

En particular, en el campo de investigación del TFG, una de las cuestiones de mayor relevancia es conocer la distribución final de los iones de RE^{3+} tras el tratamiento térmico en los nGCs transparentes [9]. En este sentido se estudiarán nGCs basados en fluoruros dopados con iones de tierras raras, pues presentan las ventajas mecánicas, térmicas y químicas características de los vidrios de óxido, junto con la baja energía fonónica de los entornos de fluoruro que minimizan la desexcitación no-radiativa multifonónica de los iones dopantes.

3. Objetivos

En la presente memoria de investigación se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Obtención de nano-vitrocerámicos transparentes sin dopar y dopados con iones de tierras (Eu^{3+} , Yb^{3+}), basados en nanocristales (NCs) de $NaTbF_4$ embebidos en matrices vítreas de SiO_2 a partir de tratamientos térmicos de los correspondientes vidrios precursores Sol-Gel.
- Caracterización estructural de los vitrocerámicos:
 - a) Difracción de Rayos X en polvo (identificación de la fase cristalina y estimación del tamaño medio de los NCs).
 - b) Microscopía Electrónica de Transmisión (morfología, distribución de tamaños de los NCs, estructura cristalina, ...).
- Estudio espectroscópico:
 - a) Espectroscopia de luminiscencia. Espectroscopia resuelta en sitios, caracterización de los entornos de los iones luminiscentes, análisis del grado de incorporación de los iones dopantes a los NCs.
 - b) Estudio de los mecanismos de transferencia de energía (ET): procesos de “down-conversion” y “up-conversion”.

4. Metodología

En este apartado, se detallan las diferentes etapas realizadas para el desarrollo del TFG. Se describe en detalle la preparación de los nGCs, y se continúa con la caracterización estructural y el estudio espectroscópico de estos materiales.

a) Obtención de los nGCs.

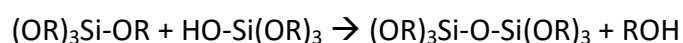
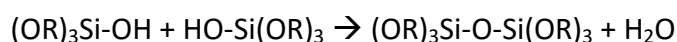
El método de obtención empleado en esta memoria es el método Sol-Gel, que presenta una serie de ventajas respecto a los métodos tradicionales como su bajo coste, simplicidad, precisión en el control de la composición final, homogeneidad química, etc. [10]. El método convencional más utilizado es el de fundido, que requiere alcanzar temperaturas elevadas (≈ 2000 °C) lo que implica la evaporación de los componentes químicos, impidiendo controlar la composición exacta del material [11]. Sin embargo, el método Sol-Gel requiere una temperatura de procesamiento menor para obtener cristales indistinguibles a los que se obtendrían por fundido [12].

Otra ventaja de la utilización de este método de síntesis de vidrios es que puede ser realizado a temperatura ambiente. En él se utilizan alcóxidos como precursores, y la gelificación tiene lugar mediante reacciones de hidrólisis y policondensación. [13]

En la hidrólisis tiene lugar la siguiente reacción:



donde R representa un radical libre. Posteriormente las reacciones de policondensación se efectúan entre dos moléculas parcialmente hidrolizadas de acuerdo con:



obteniendo la condensación del agua y del alcohol, respectivamente.

Finalmente, mediante un adecuado tratamiento térmico de los vidrios precursores preparados se obtienen los nGCs.

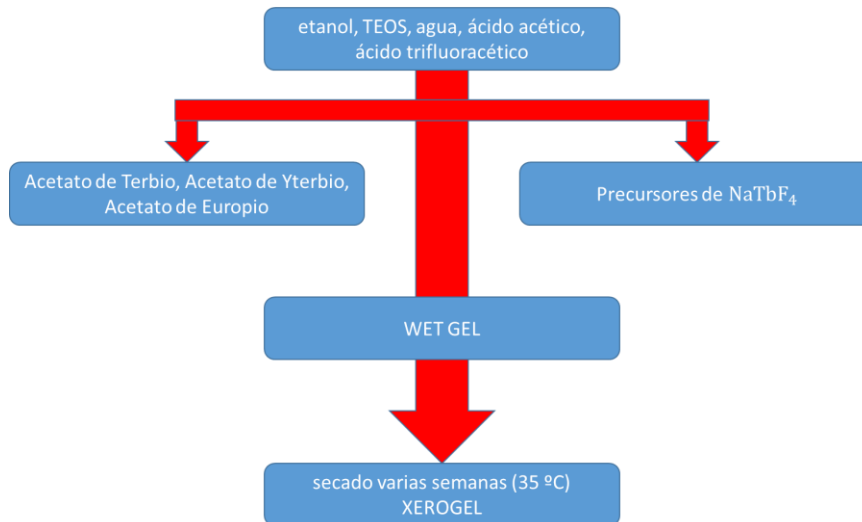


Figura 1. Esquema del proceso obtención de los nGCs mediante el método de preparación Sol-Gel.

Respecto a la fase cristalina, cabe destacar que los fluoruros, como el empleado en la realización de la presente memoria, NaTbF_4 , presentan en general baja energía fonónica, lo que minimiza las pérdidas no radiativas e incrementa la eficiencia cuántica. Además, poseen un campo cristalino que da lugar a desdoblamientos Stark, lo que a su vez implica unos espectros de excitación anchos que aumentan la absorción de los iones dopantes.

b) Propiedades de los iones luminiscentes de RE^{3+} :

Los iones de RE^{3+} , se corresponden con los lantánidos, elementos químicos desde el Cerio, $Z=58$, hasta el Lutecio, $Z=71$, asociados al llenado de la capa 4f, con propiedades químicas similares. Al ser la capa f una capa interna, sus electrones no tienen gran influencia en los enlaces con los átomos vecinos, estando además desapareados, lo que confiere a estos iones propiedades paramagnéticas, interaccionando con la radiación UV, VIS o IR. En el caso de los metales de transición, éstos no presentan estas propiedades, debido a que la capa 3d es una capa externa e intervienen en los enlaces químicos con su entorno. Así, la contracción de los lantánidos [14,15] que atrae a los electrones de las capas más externas y el apantallamiento a los que someten estas capas a los electrones 4f, reducen notablemente las interacciones con sus entornos. Esta característica se ve reflejada en muchas propiedades, algunas de ellas a través de la espectroscopia óptica.

Por otra parte, la física atómica estudia estos sistemas definiendo inicialmente un conjunto de niveles energéticos caracterizando de esta manera la configuración electrónica del ion en cuestión. Tras esto, se estudian las interacciones que sufre el sistema y cómo afectan a dichos niveles energéticos, empleando 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 estas condiciones, el momento angular orbital del sistema, L , se obtiene como suma vectorial de los momentos angulares orbitales de los electrones, mientras que el spin total, S , es el resultado del acoplamiento de todos los spines del sistema. Así, los momentos L y S se conservan por separado. Finalmente, estos momentos se acoplan para dar el momento angular J , pudiendo caracterizar los niveles de energía del sistema a través de los números cuánticos asociados a estos 3 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-orbita, representados por ^{2S+1}L donde existen $(2L+1) \cdot (2S+1)$ estados propios distintos para cada multiplete.

El acoplamiento spin-órbita, produce que los estados caracterizados por ^{2S+1}L , se desdoblen debido al momento angular J , quedando finalmente caracterizados los multipletes como $^{2S+1}L_J$. Como esta interacción no depende de M , existen por lo tanto $2J+1$ estados, $|\alpha, L, S, J, M\rangle$, con la misma energía.

Si imaginamos un ion de RE^{3+} en una matriz sólida cristalina a temperaturas bajas, los espectros de absorción y emisión asociados, consisten en un conjunto de líneas estrechas, con una separación entre ellas para un nivel $^{2S+1}L_J$ del orden de unos pocos cientos de cm^{-1} . Las características de esas transiciones ópticas del ion de RE^{3+} , como posición o intensidad, dependen de la naturaleza y simetría del entorno local, a través de la interacción de los electrones de los iones vecinos de la red, con los electrones $4f$ del ion lantánido [16]. Al introducir en una matriz sólida al ion, la simetría esférica se rompe total o parcialmente, y cada nivel $^{2S+1}L_J$, $2J+1$ veces degenerado, se desdobla por la influencia de los iones ligandos vecinos que forman el entorno del ion de RE^{3+} . La influencia se traduce en un campo eléctrico no homogéneo que interacciona con los electrones $4f$ del ion de RE^{3+} . Este campo tiene la misma simetría cristalográfica que el

grupo puntual del ion de RE^{3+} , que en general es más baja que la del ion libre. Se deduce que la interacción con el entorno es lo suficientemente débil como para considerarla una perturbación sobre los niveles del ion libre, produciendo un desdoblamiento de los niveles del ion lantánido libre, que en general será mucho menor que la separación entre ellos.

Por otro lado, algunas de las transiciones ópticas en los iones de RE^{3+} muestran alta dependencia con el entorno del ion. Así, pequeñas variaciones en la coordinación y la simetría del entorno local del ion lantánido provocan grandes cambios en las intensidades de las transiciones conocidas como hipersensibles.

c) Técnicas y equipos experimentales:

Los nGCs preparados se estudiaron atendiendo a la caracterización de su estructura mediante patrones de difracción en polvo de rayos X (XRD) e imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM-HRTEM).

Para los patrones de difracción, se empleó el difractómetro Philips Panalytical X'Pert Pro, equipado con un monocromador primario, una fuente de radiación $K_{\alpha 1,2}$ y un detector X'Celerator, que detecta entre 15 y 90° en el rango angular 2θ y un paso de 0.02°.

Para las imágenes de microscopía electrónica se utilizó el microscopio electrónico JEOL 2010F operando a 200 kV, que permite una resolución punto a punto de 0.19 nm. Las muestras fueron preparadas dispersando polvo, tras una adecuada molienda en acetona y colocándolas en unas rejillas de cobre recubiertas de carbono. Una vez obtenidas las imágenes HRTEM, se filtraron las áreas mediante la transformada rápida de Fourier (FFT), obteniendo los espectros de potencia que corresponden a las frecuencias propias de los NCs observados. Además, seleccionando las frecuencias adecuadas es posible filtrar el ruido en las zonas ampliadas de las imágenes HRTEM, obteniendo un mayor contraste en los planos atómicos de los NCs observados.

Ambos equipos, tanto el difractómetro de polvo como el microscopio de transmisión electrónica pertenecen al Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de La Laguna (SEGAI).

Además, se realizó un estudio espectroscópico para determinar el entorno cristalino de los iones dopantes, evaluándolos desde un punto de vista de las aplicaciones en dispositivos ópticos. Este estudio consiste, primero en promocionar un gran número de iones de RE^{3+} ópticamente activos a un nivel excitado, y después, estudiar los mecanismos de desexcitación de estos iones hasta el nivel fundamental. Estos mecanismos pueden ser de dos tipos: radiativos, que implican la emisión de fotones, y no radiativos, que involucran la emisión de fonones y/o procesos de transferencia de energía entre iones ópticamente activos.

Los mecanismos de desexcitación radiativa dan lugar a la fluorescencia, un tipo de luminiscencia que se caracteriza por la emisión de radiación electromagnética bajo la exposición del mismo tipo de radiación con igual o menor energía, “down-shifting”. Además, es posible obtener fluorescencia de mayor energía de la empleada como radiación incidente, proceso que se conoce como “up-conversion”.

El estudio de los procesos de “down-shifting” y “up-conversion” se realiza mediante espectros de excitación, emisión y las curvas de decaimiento temporal de la luminiscencia.

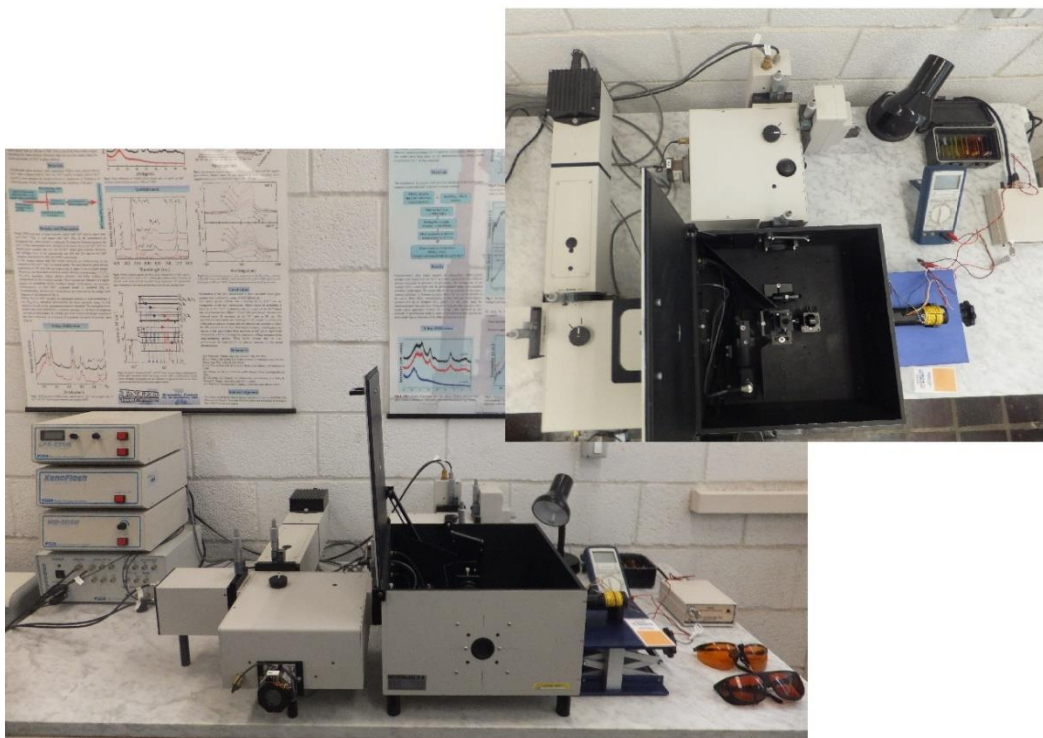


Figura 2. Sistema utilizado para las medidas de excitación y emisión con las lámparas de Xe o con el láser de diodo de 980 nm.

Como fuentes de excitación se emplearon:

- una lámpara de arco de Xe (75 W Photon Technology Instruments) para las medidas de excitación y emisión continuas.
- un láser de diodo con óptica integrada de colimación de 980 nm con potencia variable, desde 10 hasta 300 mW para el caso de los espectros de emisión de “up-conversion”.

Como selectores de la longitud de onda se emplearon dos monocromadores de 0.20 m de focal, que se utilizaron tanto en los espectros de excitación como en los de emisión.

Como sistemas de detección se emplearon tubos fotomultiplicadores R-928 con un rango de aplicabilidad de 200 a 850 nm para el rango UV-visible.

Finalmente, la señal obtenida se almacenó en un ordenador que disponía de un programa de control de los equipos, de adquisición y de tratamiento de datos (FELIX 32).

Para ello, en la excitación y en la detección, se utilizaron diferentes filtros pasa alta que eliminaron tanto la radiación difusa como los armónicos procedentes de las emisiones observadas. Todos los espectros presentados en esta memoria se realizaron a temperatura ambiente y están corregidos por la respuesta de los equipos experimentales.

5. Resultados Obtenidos

Los resultados que se presentan en esta memoria se pueden dividir en dos bloques atendiendo a los procesos de conversión de fotones que tienen lugar, “down-shifting” y “up-conversion”.

El primer bloque corresponde a nano-vitrocerámicos (nGCs) sin dopar y dopados con iones Eu^{3+} . En el caso de los nGCs sin dopar, se estudia la luminiscencia de los iones Tb^{3+} constituyentes de la matriz cristalina. En el caso de los nGCs dopados con iones Eu^{3+} , se analizan los procesos de transferencia de energía (ET) que tienen lugar a

través de excitación directa entre los iones Tb^{3+} y Eu^{3+} . Se utilizan además los iones Eu^{3+} como sondas espectroscópicas para el estudio de los entornos de los iones dopantes.

El segundo bloque corresponde a nGCs dopados con iones Yb^{3+} y co-dopados con los iones Yb^{3+} - Eu^{3+} . A partir de los espectros de “up-conversion” se analizan los procesos de ET entre los iones Yb^{3+} y los iones Tb^{3+} de la matriz cristalina, y entre éstos y los iones Eu^{3+} en los nGCs co-dopadas. En ambos nGCs, se estudian y comparan los espectros de excitación directa con los obtenidos por “up-conversion”.

5.1 Obtención de vidrios y vitrocerámicos Sol-Gel basados en SiO_2 - $NaTbF_4$ sin dopar y dopados con iones de tierras raras RE^{3+}

Los vidrios precursores se obtuvieron mediante la técnica Sol-Gel, a través de hidrólisis ácida de tetraetil-ortosilicato (TEOS).

Como reactivos precursores se utilizaron: TEOS, acetato de sodio (CH_3COONa) y acetatos de RE^{3+} empleadas como dopantes ($RE^{3+} (CH_3CO_2)_3 \cdot xH_2O$) donde $RE^{3+} = Tb^{3+}$, Eu^{3+} e Yb^{3+} .

La fluoración se realizó in situ utilizando ácido trifluoracético de forma similar a la descrita por Fujiraha et al. [17]. Primero, 2 ml de TEOS disueltos en 1.5 ml de etanol (CH_3CH_2OH), y se hidrolizaron a temperatura ambiente durante 1 hora con 1 ml H_2O , usando 0.26 ml de ácido acético (CH_3COOH) como catalizador. La relación molar final de TEOS: CH_3CH_2OH : H_2O : CH_3COOH fue 1:4:10:0.5.

Por otro lado, las cantidades requeridas de los acetatos de sodio y de RE^{3+} , se disolvieron en una mezcla de 0.6 ml H_2O , 1.4 ml etanol y 0.15 ml de ácido trifluoracético (CF_3COOH) y se añadieron lentamente sobre la solución inicial bajo agitación. La relación molar de Na^+ , iones de RE^{3+} y ácido trifluoracético (CF_3COOH) fue 1:1:4.

La solución homogénea resultante fue agitada vigorosamente durante 1 hora a temperatura ambiente, filtrada, colocada en un contenedor sellado y mantenida a 35 °C, entre 1 y 2 semanas dando lugar a un gel húmedo “wet-gel”. Se requirió finalmente

de una evaporación controlada a 35 °C durante varias semanas para obtener “xerogeles” monolíticos y transparentes.

Finalmente, los xerogeles fueron tratados a 650 °C empleado una rampa de calentamiento constante de 60 °C/h, desde temperatura ambiente, generándose los nGCs transparentes objeto de estudio con las siguientes composiciones: $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{NaTbF}_4$, dopadas $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{NaTbF}_4\text{:}0.1\text{Eu}^{3+}$, $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{NaTbF}_4\text{:}0.5\text{Yb}^{3+}$ y $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{NaTbF}_4\text{:}1.0\text{Yb}^{3+}$ y co-dopadas $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{NaTbF}_4\text{:}0.1\text{Eu}^{3+}\text{-}1.0\text{Yb}^{3+}$ (mol%).

Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en un horno tubular Carbolite 3216 de 30 cm de longitud y 3.8 cm de diámetro. Como contenedores de las muestras se emplearon cilindros de alúmina.

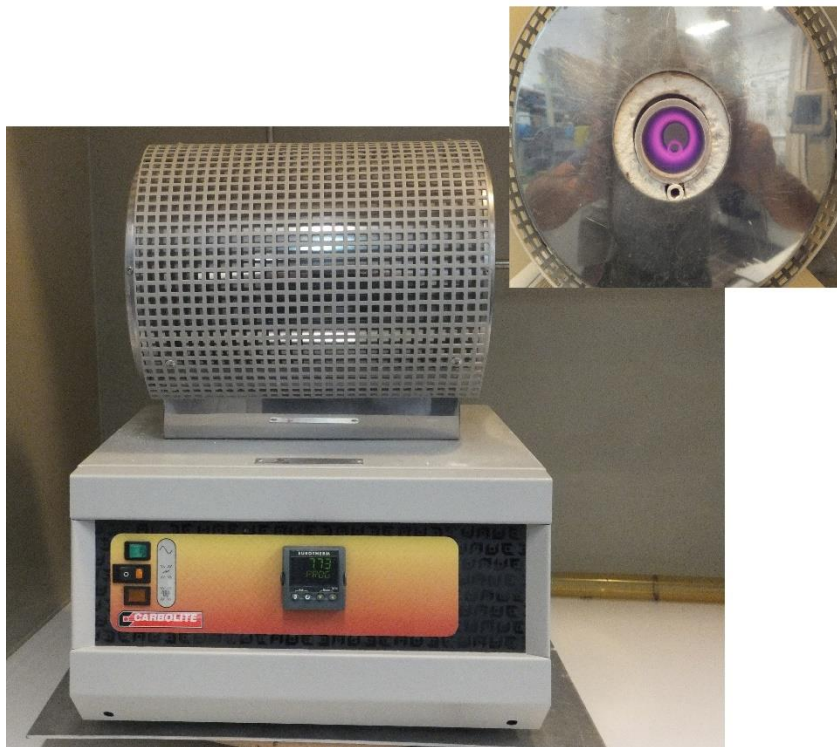


Figura 3. Horno tubular empleado para realizar los tratamientos térmicos de las muestras en estudio.

5.2 Caracterización estructural

La caracterización estructural de los nGCs obtenidos se llevó a cabo mediante XRD y TEM-HRTEM.

En la figura 4, se muestran los patrones de XRD del vidrio precursor y de los nGCs de composición $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{NaTbF}_4\text{:}0.1\text{Eu}^{3+}$ y $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{NaTbF}_4\text{:}0.1\text{Eu}^{3+}\text{-}1.0\text{Yb}^{3+}$, tratados térmicamente a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Además, se presenta el patrón de difracción standard del NaTbF_4 cúbica para comparación.

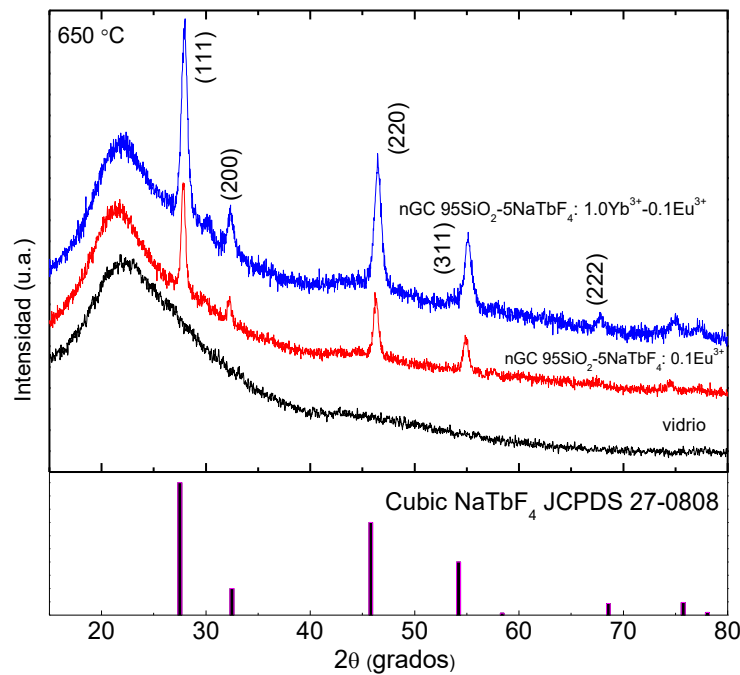


Figura 4. Patrones de XRD del vidrio precursor y de los nGCs de composición $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{NaTbF}_4\text{:}0.1\text{Eu}^{3+}$ y $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{NaTbF}_4\text{:}0.1\text{Eu}^{3+}\text{-}1.0\text{Yb}^{3+}$, tratados térmicamente a $650\text{ }^\circ\text{C}$. Además, en la parte inferior se muestra el patrón de difracción standard del NaTbF_4 en fase cúbica.

En los patrones de difracción se observa, por un lado, la banda ancha característica del SiO_2 en estado amorfo alrededor de 20° (ver patrón del vidrio precursor), junto con los picos de difracción superpuestos a 27.6 , 31.8 , 46.0 , 54.2 , 67.1 , 74.7 y 85.0° , que corresponden a la precipitación de NCs de NaTbF_4 en fase cúbica (estructura fluorita, grupo espacial $\text{Fm-}3\text{m}$) [18]. A partir de los patrones de difracción, mediante la ecuación de Scherrer, $D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$, donde 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 nuestro caso, $K = 0.9$ y β la anchura a mitad de altura, es posible determinar el tamaño de los NCs. Así, se obtienen unos tamaños de 31.9 y 27.6 nm para los nGCs dopados con 0.1Eu^{3+} y co-dopados con $0.1\text{Eu}^{3+}-1.0\text{Yb}^{3+}$, respectivamente.

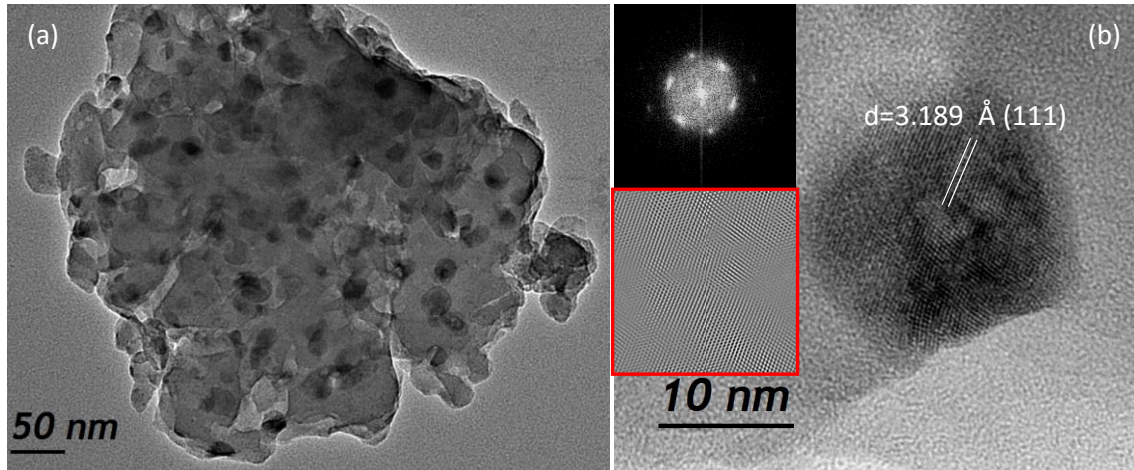


Figura 5. (a) Imágenes TEM y (b) HRTEM del nGC de composición $95\text{SiO}_2-5\text{NaTbF}_4:0.1\text{Eu}^{3+}-1.0\text{Yb}^{3+}$. El inset de la figura (b) muestra el espectro de potencias (patrón FFT) y la imagen filtrada del nanocrystal recuadrado.

Adicionalmente, el nGC de composición $95\text{SiO}_2-5\text{NaTbF}_4:0.1\text{Eu}^{3+}-1.0\text{Yb}^{3+}$ fue caracterizado mediante imágenes TEM y HRTEM. En la imagen TEM, ver figura 5(a), se observan una serie de NCs esféricos dispersos sobre un fondo gris, asociados a la fase cristalina sobre el fondo vítreo. La elevada densidad de NCs mostrada en la imagen TEM es realmente el resultado de la proyección de todos los cristales de NaTbF_4 en una región con un cierto grosor a lo largo de la dirección del haz de electrones. El tamaño medio obtenido de los nGCs, a partir del estudio de la imagen TEM, muestra un buen acuerdo con el obtenido previamente, a partir de la XRD, mediante la ecuación de Scherrer (alrededor de 25-30 nm). Además, la imagen HRTEM, figura 5(b), presenta la estructura reticular detallada de un NC precipitado de NaTbF_4 , lo cual es indicativo del alto grado de cristalinidad. El espectro de potencia obtenido de este NC, utilizando la transformada de Fourier (FFT) y su correspondiente imagen filtrada se presentan en el inset de la figura 5(b). Los planos atómicos se pueden distinguir claramente con un

espaciado de 3.189 Å, lo cual está en buen acuerdo con el valor esperado para el plano (111) de la fase cúbica del NaTbF_4 mediante el uso de la ecuación de Bragg.

5.3 Vitrocerámicos transparentes de $\text{SiO}_2\text{-NaTbF}_4$

El estudio espectroscópico de los nGCs del presente TFG, se inicia con el nGC sin dopar, de composición $95\text{SiO}_2\text{-5NaTbF}_4$, mediante los espectros de excitación y emisión.

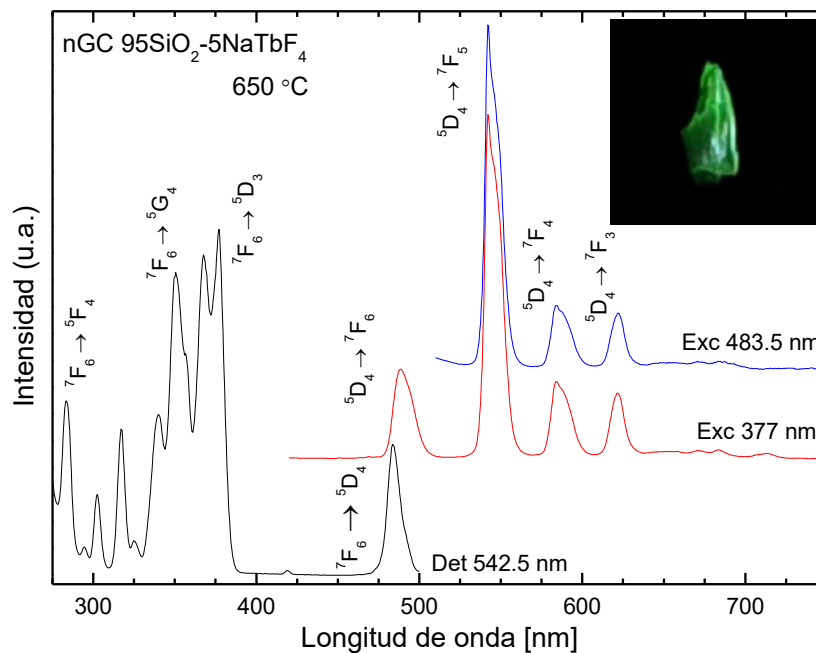


Figura 6. Espectros de excitación (detectando en 542.5 nm, correspondiente a la transición $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ de los iones Tb^{3+}) y de emisión (excitando en 377 nm y 483.5 nm, correspondientes a las transiciones $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_3$ y $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ de los iones Tb^{3+}) del nGC $95\text{SiO}_2\text{-5NaTbF}_4$.

En el espectro de excitación, detectando en 542.5 nm, ver figura 6, se observa un grupo de picos estrechos e intensos característicos de los iones Tb^{3+} en el rango entre 280 y 390 nm, que se asocian a las transiciones desde el nivel fundamental $^7\text{F}_6$ a los niveles indicados (ver diagrama de niveles en figura 7). Además, también se observa un pico de menor intensidad asociado a la transición $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$, en torno a 485 nm.

Los espectros de emisión excitando en 377 y 483.5 nm, presentan picos asociados a las transiciones de los iones Tb^{3+} desde el nivel $^5\text{D}_4$ a los niveles $^7\text{F}_{6,5,4,3}$, entre los que

se encuentra la transición a 542.5 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), que al ser la más intensa, genera el color verde observable a simple vista (ver inset figura 6). Esta emisión permite considerar a estos nGCs para diversas aplicaciones como lámparas fluorescentes, dispositivos ópticos integrados, pantallas de plasma, ... [19-23]. Es de destacar que no se observan emisiones procedentes del nivel 5D_3 de los iones Tb^{3+} lo cual se explica debido a los procesos de relajación cruzada entre los iones Tb^{3+} a través del mecanismo $^5D_3 + ^7F_6 \rightarrow ^5D_4 + ^7F_0$, ver figura 7 [24,25].

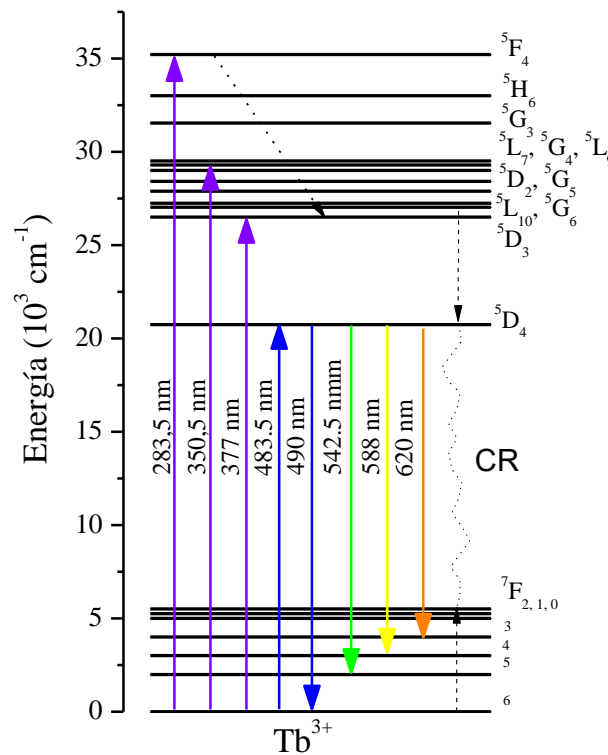


Figura 7. Diagrama de niveles de energía de los iones Tb^{3+} y sus principales transiciones.

5.4 Vitrocerámicos transparentes de $\text{SiO}_2\text{-NaTbF}_4\text{:0.1Eu}^{3+}$

Una vez analizado el nGC sin dopar, se realiza el estudio espectroscópico en nGC dopados con 0.1Eu^{3+} en función a los espectros de excitación y emisión, ver figuras 8 y 9, donde el análisis local del entorno de los iones dopantes se lleva a cabo utilizando las características luminiscentes del Eu^{3+} como ion sonda [26].

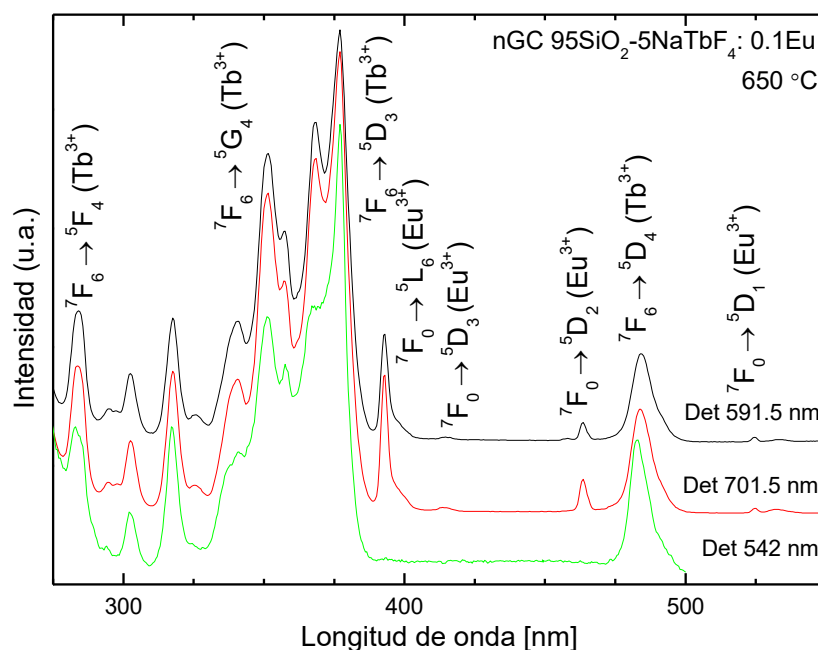


Figura 8. Espectros de excitación del nGC de composición $95\text{SiO}_2\text{-5NaTbF}_4\text{:0.1Eu}^{3+}$, detectando en 542, 591.5 y 701.5 nm, que corresponden a las transiciones $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ de los iones Tb^{3+} y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ de los iones Eu^{3+} . Los espectros detectando en 591.5 nm y 701.5 nm han sido normalizados a la transición $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$, mientras que el espectro detectando en 542 nm ha sido escalado utilizando la transición $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$.

Así, la figura 8 muestra los espectros de excitación del nGC de composición $95\text{SiO}_2\text{-5NaTbF}_4\text{:0.1Eu}^{3+}$ detectando en 542, 591.5 y 701.5 nm, correspondientes a las transiciones $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ de los iones Tb^{3+} y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ de los iones Eu^{3+} , respectivamente (ver diagrama de niveles de energía en figura 10). Se observa que el espectro de excitación detectando a los iones Tb^{3+} en 542 nm, consiste en una serie de picos estrechos, similares a los observados en el caso del nGC sin dopar (ver figura 6), mientras que al detectar a los iones Eu^{3+} en 591.5 y 701.5 nm, se observan además de los picos de excitación del Eu^{3+} , picos más intensos correspondientes a los iones Tb^{3+} ,

lo que indica la existencia de un eficiente mecanismo de ET de los iones Tb^{3+} al Eu^{3+} [27,28]. Además, se ha detectado a los iones Eu^{3+} en 701.5 nm para poder analizar el posible efecto de solape con las emisiones correspondientes a los iones Tb^{3+} en 591.5 nm.

A continuación, se estudian los correspondientes espectros de emisión excitando en diferentes longitudes de onda, analizando el entorno local de los iones Eu^{3+} teniendo en cuenta sus características luminiscentes como sonda espectroscópica.

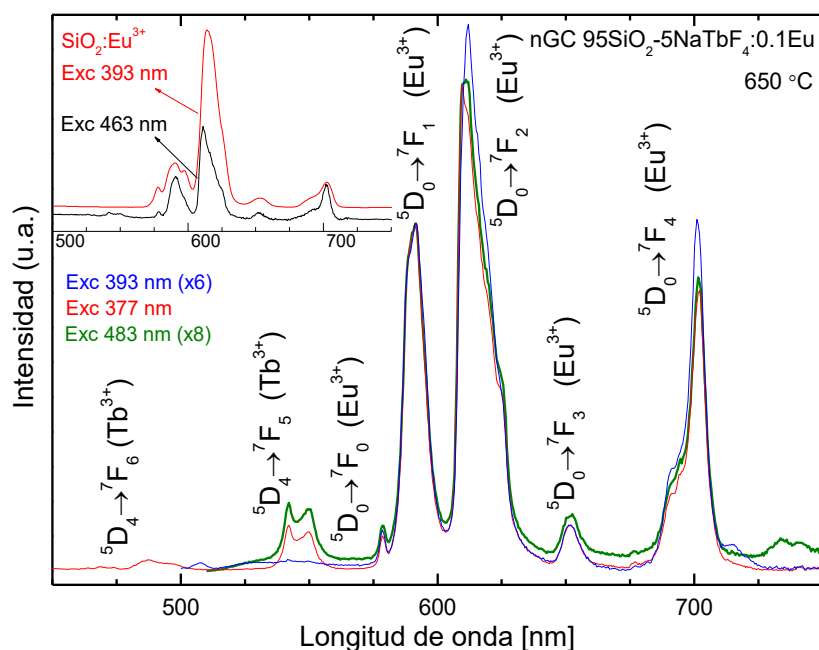


Figura 9. Espectros de emisión del nGC de composición $95SiO_2-5NaTbF_4:0.1Eu^{3+}$, excitando a 377, 483 y 393 nm, correspondientes a las transiciones ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ de los iones Tb^{3+} y Eu^{3+} , respectivamente. Los espectros han sido normalizados a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. En el inset, se muestran los espectros de emisión del nGC excitando a los iones Eu^{3+} en 463 nm y en un vidrio dopado con Eu^{3+} , excitando en 393 nm.

Cuando se excita en 393 nm, se observan las emisiones características de los iones Eu^{3+} , etiquetadas en la figura 9, de acuerdo con el diagrama de niveles de energía de la figura 10. El ratio de asimetría R definido como el cociente entre las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ [26], (muy sensible e insensible a la simetría del entorno local de los iones Eu^{3+} , respectivamente), presenta un valor de 1.98. Este valor sugiere, cuando se compara con el correspondiente valor para iones Eu^{3+} en un vidrio de SiO_2 (ver inset

figura 9) $R=3.66$ que una importante fracción de los iones Eu^{3+} han sido incorporados a un entorno con simetría de inversión. Además, también se observa que excitando a 463 nm (una transición hipersensible a la estructura local alrededor de los iones Eu^{3+} y por lo tanto prohibida en entornos con simetría de inversión), las emisiones son mucho menos intensas, siete veces, y el correspondiente ratio R presenta un valor de 2.53, sugiriendo la presencia de estos iones Eu^{3+} en la interfase de los NCs de NaTbF_4 .

Por otro lado, al excitar a los iones Tb^{3+} en 377 y 488 nm, las emisiones predominantes en ambos espectros corresponden a los iones Eu^{3+} , mientras que las correspondientes a los iones Tb^{3+} , prácticamente desaparecen, lo que confirma la eficiente ET desde los iones Tb^{3+} a los Eu^{3+} , tal y como se muestra en el diagrama de niveles de energía de la figura 10.

λ_{exc} (nm)	Ratio R
377	1.88
393	1.98
463	2.53
483	1.94
393 ($\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$)	3.66

Tabla. 1 Ratios de asimetría para las longitudes de onda de excitación indicadas.

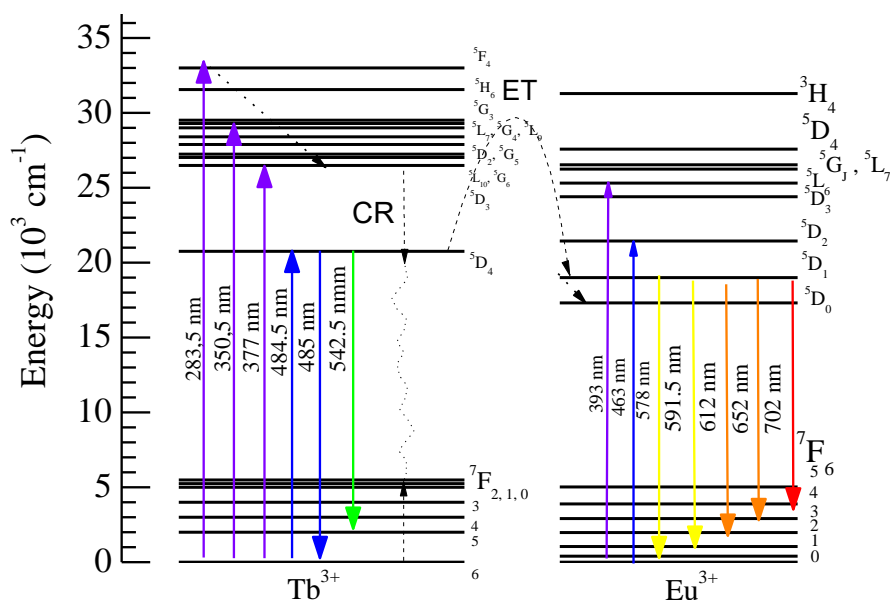


Figura 10. Diagrama de niveles energéticos de los iones Tb^{3+} y Eu^{3+} , junto con su mecanismo de transferencia.

5.5 Vitrocerámicos transparentes de $\text{SiO}_2\text{-NaTbF}_4\text{:x Yb}$

En este apartado, se estudian los espectros de emisión de los nGCs de composición $95\text{SiO}_2\text{-5NaTbF}_4\text{:xYb}^{3+}$ con $x = 0.5$ y 1.0 (mol%).

Los espectros de emisión de up-conversion para 0.5 y 1.0 mol% de Yb^{3+} bajo excitación con un láser de diodo a 980 nm con potencia de bombeo de 300 mW se muestran en la figura 11. También se muestra el espectro de emisión del nGC dopado con 1.0 mol% de Yb^{3+} bajo excitación directa a los iones Tb^{3+} a 377 nm (ver inset). En todos los espectros se observan picos asociados a las transiciones ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=6,5,4,3$), siendo más intensos, en el caso de las emisiones de up-conversion, las correspondientes a 1.0 mol% de Yb^{3+} ($\times 1.69$). En los espectros de up-conversion se observan además tres picos de baja intensidad asociados a las transiciones ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=6,5,4$), cuyas intensidades también aumentan al incrementar la concentración de Yb^{3+} de 0.5 a 1.0 mol% ($\times 2.98$). Este aumento de las intensidades, tanto para las emisiones provenientes del ${}^5\text{D}_4$ como para las provenientes del ${}^5\text{D}_3$, es, entre otros factores, producido por un aumento en la absorción de fotones en el rango infrarrojo.

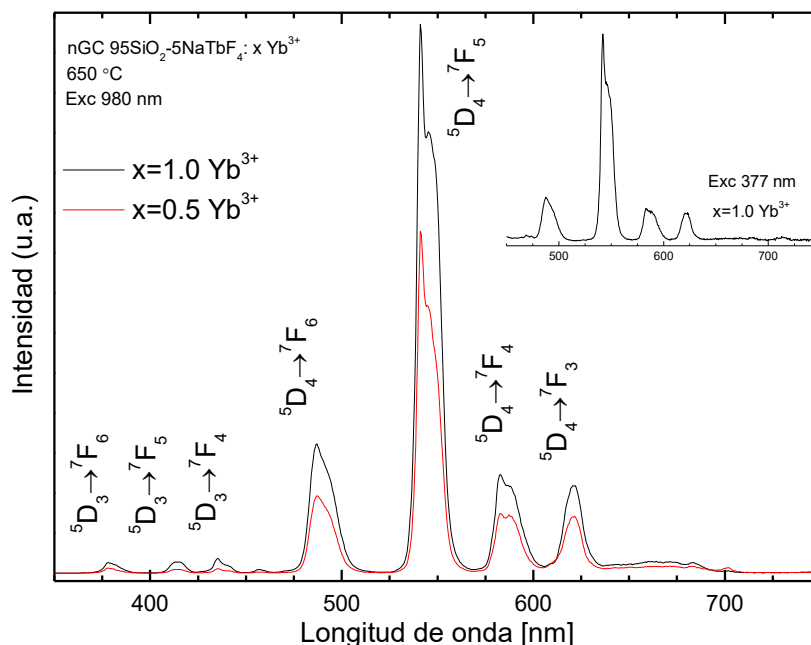


Figura 11. Espectros de emisión de up-conversion de los nGCs de composición $95\text{SiO}_2\text{-5NaTbF}_4\text{:x Yb}^{3+}$ con $x = 0.5$ y 1.0 (mol%) excitando en 980 nm a 300 mW. En el inset se muestra el espectro de emisión del nGC con 1.0 mol% de Yb^{3+} excitando en 377 nm correspondiente a la transición ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, para comparación.

Para analizar la naturaleza de los procesos de up-conversion, a continuación, se determina el número de fotones infrarrojos necesarios para poblar los distintos niveles excitados en los nGCs de composición $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{NaTbF}_4\text{:}x\text{Yb}^{3+}$ con $x = 0.5$ y 1.0 (mol%), en función de la potencia de bombeo, ver figura 12. Para ello, es sabido que la intensidad de las emisiones UC, I , es proporcional a la potencia n de la intensidad láser incidente, P , $I \propto P^n$, donde n es el número de fotones infrarrojos absorbidos por cada fotón UC emitido. Así, a partir de una representación gráfica de la emisión UC frente a la potencia incidente del láser, ambas en base logarítmica, se puede obtener el número de fotones infrarrojos incidentes como el valor de la pendiente, ver figura 13 (a) y (b).

La figura 12 muestra los espectros de emisión UC del nGC $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{NaTbF}_4\text{:}1.0\text{Yb}^{3+}$, bajo excitación láser a 980 nm a diferentes potencias de bombeo. Se puede observar como al aumentar la potencia de bombeo se obtiene una mayor eficiencia de todas las emisiones.

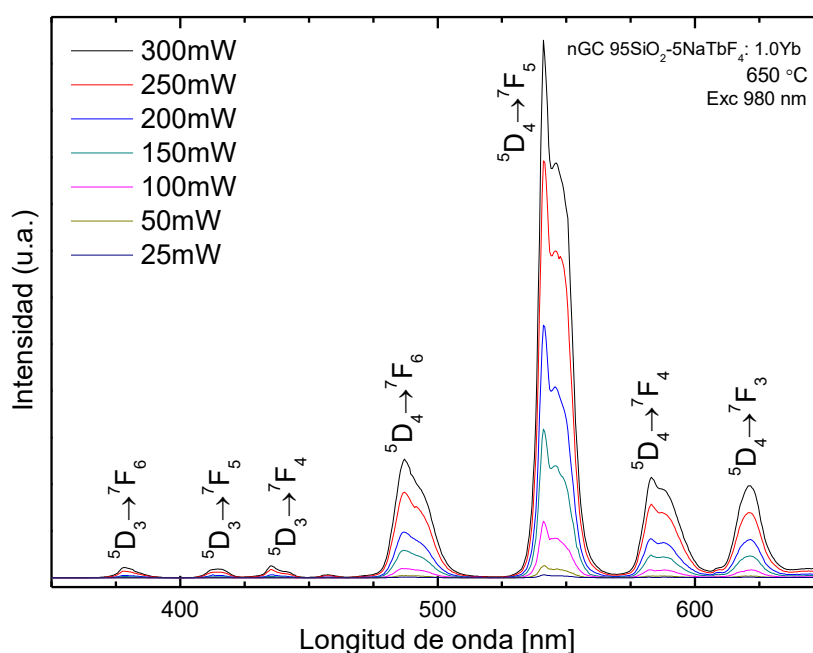


Figura 12. Espectros de emisión del nGC de composición $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{NaTbF}_4\text{:}1.0\text{Yb}^{3+}$, excitando a 980 nm con potencias de bombeo entre 25 y 300 mW.

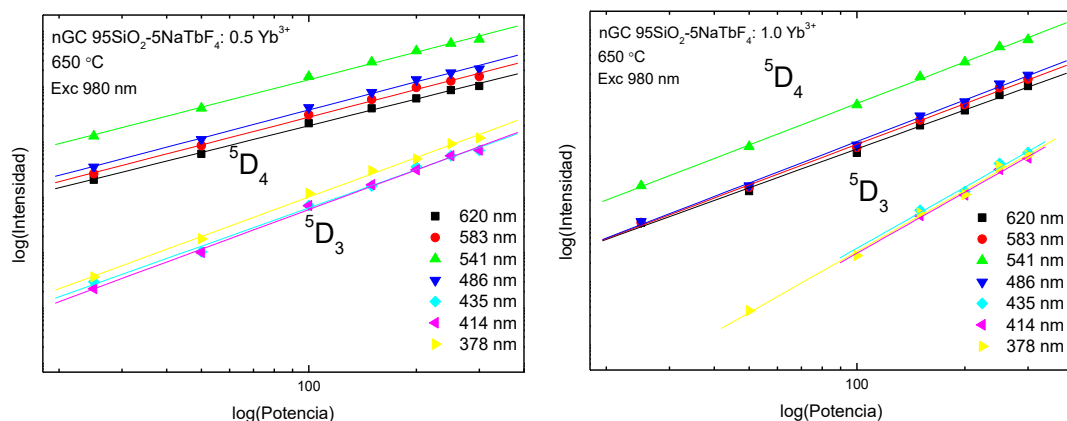


Figura 13. Dependencia de la intensidad de las emisiones de up-conversión con la potencia de bombeo, de los nGCs de composición $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{NaTbF}_4\text{: }x\text{ Yb}^{3+}$ con $x=0.5$ y 1.0 mol%, excitando a 980 nm.

Los resultados mostrados en la tabla 2, para la muestra de 0.5 mol% de Yb^{3+} , ponen de manifiesto la existencia de procesos que involucran 3 y 2 fotones, en las emisiones de los niveles ${}^5\text{D}_3$ y ${}^5\text{D}_4$, respectivamente. Sin embargo, en el caso del nGC dopado con 1.0 mol% de Yb^{3+} , si bien las emisiones procedentes del nivel ${}^5\text{D}_3$ presentan una dependencia de 3 fotones, para las emisiones del nivel ${}^5\text{D}_4$, parecen estar involucrados procesos de 3 fotones, indicando la relevancia de los procesos de relajación cruzada en los que intervienen los iones Tb^{3+} [29].

$\lambda_{\text{emisión}}$ (nm)	n para 0.5 Yb^{3+}	n para 1.0 Yb^{3+}
378 (${}^5\text{D}_3$)	2.39	2.97
414 (${}^5\text{D}_3$)	2.48	2.92
435 (${}^5\text{D}_3$)	2.44	2.76
486 (${}^5\text{D}_4$)	1.84	2.26
541 (${}^5\text{D}_4$)	1.81	2.21
583 (${}^5\text{D}_4$)	1.81	2.24
620 (${}^5\text{D}_4$)	1.76	2.19

Tabla 2. Valor obtenido de n para las muestras dopadas con 0.5 y 1.0 mol% de Yb^{3+} , a partir de los ajustes lineales en representación log-log de la intensidad de emisión UC, a las longitudes de onda indicadas, frente a la potencia de bombeo.

A la vista de estos resultados, el mecanismo propuesto para las emisiones de up-conversión es el que se indica en la figura 14. Bajo excitación a 980 nm, los iones Yb^{3+} son excitados desde el nivel fundamental ${}^2\text{F}_{7/2}$ al nivel excitado ${}^2\text{F}_{5/2}$. Por medio de transferencia de energía cooperativa (CET) donde dos iones Yb^{3+} transfieren simultáneamente a un ion Tb^{3+} ($\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} + \text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow \text{Tb}^{3+}: {}^5\text{D}_4$), se consigue poblar

el nivel 5D_4 del ion Tb^{3+} . A continuación, los electrones en el nivel 5D_4 pueden relajarse radiativamente a los niveles más bajos 7F_J ($J=6,5,4,3$) para producir las emisiones a 490, 542.5, 585, y 620 nm, respectivamente. Las otras emisiones resultan del siguiente mecanismo. Los electrones en el nivel 5D_4 pueden ser también excitados al nivel más alto 5D_1 por absorción de un fotón (ESA) o por ET (o ambos) de los iones Yb^{3+} . A continuación, los electrones pueden relajarse no radiativamente a los niveles emisores 5G_6 y 5D_3 y posteriormente relajarse radiativamente a los niveles más bajos 7F_J ($J=6,5,4$) generando las emisiones a 378, 414 y 435 nm, respectivamente.

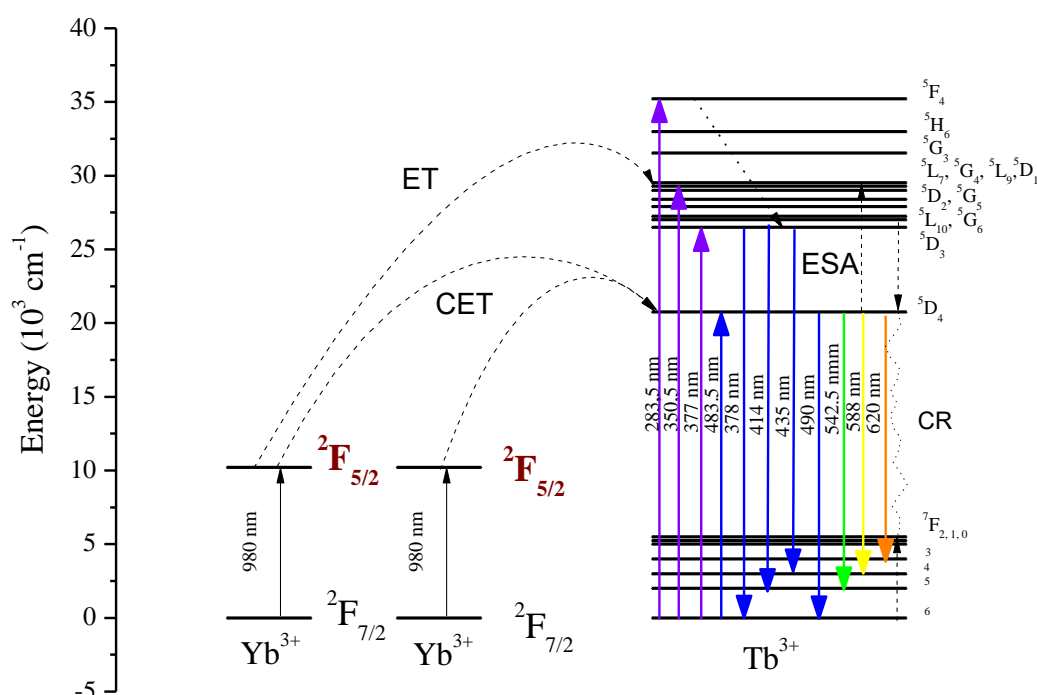


Figura 14. Diagrama de niveles de energía de los iones Yb^{3+} . Mecanismos de transferencia.

Comparado con las emisiones desde el nivel 5D_4 , la intensidad de las emisiones up-conversión procedentes del nivel 5D_3 son muy débiles. Esto es debido a la existencia de un mecanismo de relajación cruzada (CR) entre iones Tb^{3+} ($^5G_6, ^5D_3 + ^7F_6 \rightarrow ^5D_4 + ^7F_0$), lo cual se relaciona con el alto contenido de Tb^{3+} en estas muestras.

5.6 Vitrocerámicos transparentes de $\text{SiO}_2\text{-NaTbF}_4\text{:1.0Yb}^{3+}\text{-0.1Eu}^{3+}$

En este último apartado, se estudian las propiedades espectroscópicas de nGCs de composición $95\text{SiO}_2\text{-5NaTbF}_4$ dopados con 1.0Yb^{3+} y 0.1Eu^{3+} .

La figura 15 muestra los espectros de excitación del nGC de composición $95\text{SiO}_2\text{-5NaTbF}_4\text{:1.0Yb}^{3+}\text{-0.1Eu}^{3+}$ detectando en 542 y 591.5 nm, correspondientes a las transiciones $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ de los iones Tb^{3+} y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ de los iones Eu^{3+} , respectivamente. Se observa que al detectar a los iones Eu^{3+} en 591.5 nm, además de los picos de excitación del Eu^{3+} , aparecen picos más intensos correspondientes a los iones Tb^{3+} , lo que indica la existencia de un eficiente mecanismo de ET desde los iones Tb^{3+} a los Eu^{3+} [27,28].

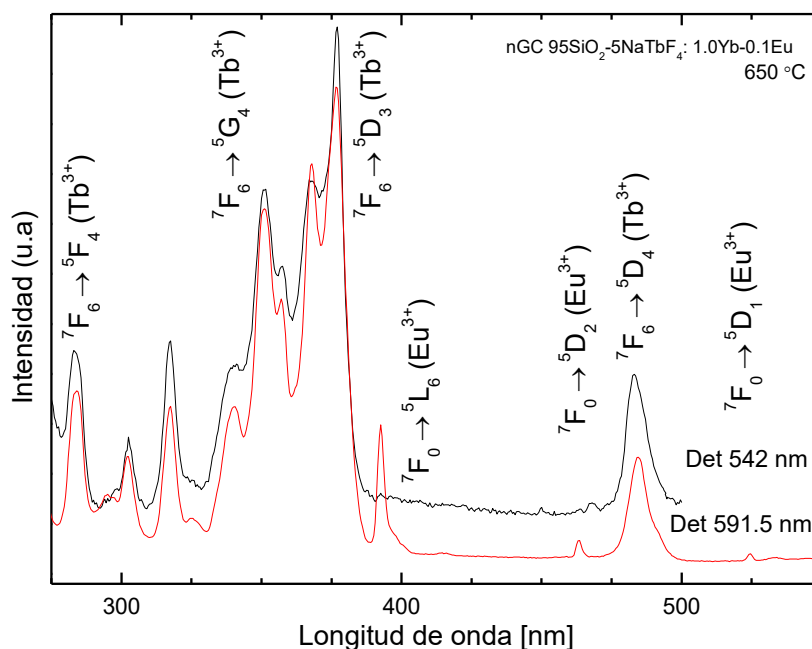


Figura 15. Espectros de excitación del nGC de composición $95\text{SiO}_2\text{-5NaTbF}_4$ dopados con 1.0Yb^{3+} y 0.1Eu^{3+} , detectando en 542 nm (iones Tb^{3+}) y 591.5 nm (iones Eu^{3+}).

A continuación, se analizan los espectros de emisión excitando a los iones Tb^{3+} en 377 nm, y a los iones Eu^{3+} en 393 y 463 nm. Los resultados obtenidos son similares los mostrados en el nGC dopado solo con Eu^{3+} .

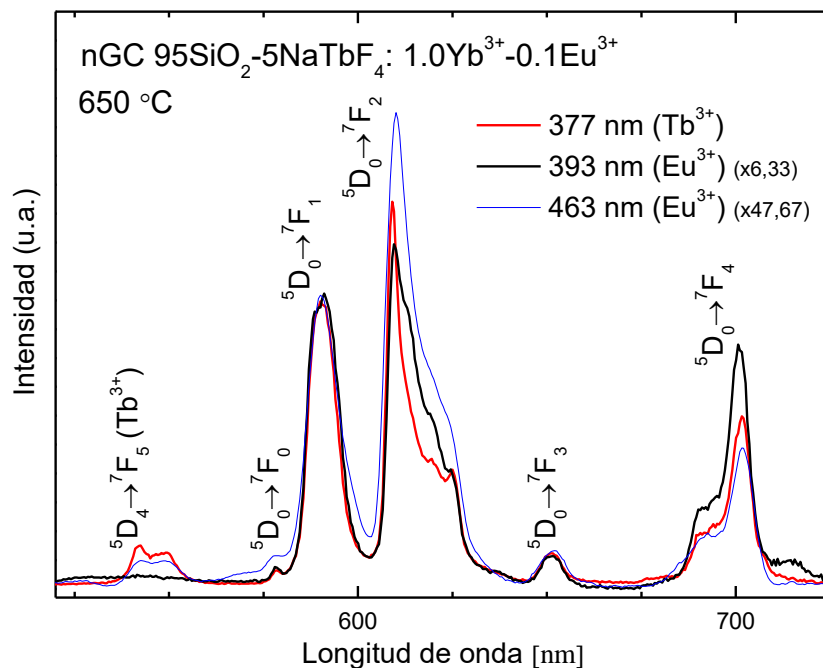


Figura 16. Espectros de emisión del nGC de composición $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{NaTbF}_4$ dopado con 1.0Yb^{3+} y 0.1Eu^{3+} , excitando directamente a los iones Tb^{3+} , a 377 nm y a los iones Eu^{3+} a 393 y 463 nm. Todos los espectros están normalizados en la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$.

Cuando se excitan directamente a los iones Eu^{3+} , a 393 o 464 nm, sólo se observan emisiones correspondientes a estos iones, mientras que al excitar a los iones Tb^{3+} , a 377 y 483 nm (no mostrado), se observan emisiones procedentes del nivel ${}^5\text{D}_4$ de los iones Tb^{3+} , poco intensas, etiquetadas en la figura 16, junto con emisiones de los iones Eu^{3+} . Esto estaría indicando la existencia de un eficiente mecanismo de ET desde los iones Tb^{3+} a los Eu^{3+} , el cual se ha observado anteriormente en la muestra dopada solo con Eu^{3+} . Los ratios de asimetría correspondientes se muestran en la tabla 3.

λ_{exc} (nm)	Ratio R
377	1.39
393	1.41
463	1.87
483	1.42

Tabla. 3 Ratios de asimetría para las longitudes de onda de excitación indicadas.

Estos valores, al igual que en el nGC dopado solo con Eu^{3+} , muestran que las emisiones excitando en 377, 483 y 393 nm, se relacionan con iones Eu^{3+} en entornos

crystalinos con simetría de inversión, mientras las debidas a la excitación en 463 nm, corresponden a iones en la interfase de los NCs de NaTbF_4 o remanentes en el vidrio.

Adicionalmente, mediante excitación a 980 nm, es posible obtener emisiones, tanto de los iones Tb^{3+} como del Eu^{3+} a través de procesos de up-conversion cooperativa [30]. Además, de las emisiones procedentes del nivel $^5\text{D}_0$ de los iones Eu^{3+} , se obtienen emisiones de los iones Tb^{3+} desde los niveles $^5\text{D}_4$ y el nivel de alta energía $^5\text{D}_3$, etiquetados en la figura 17.

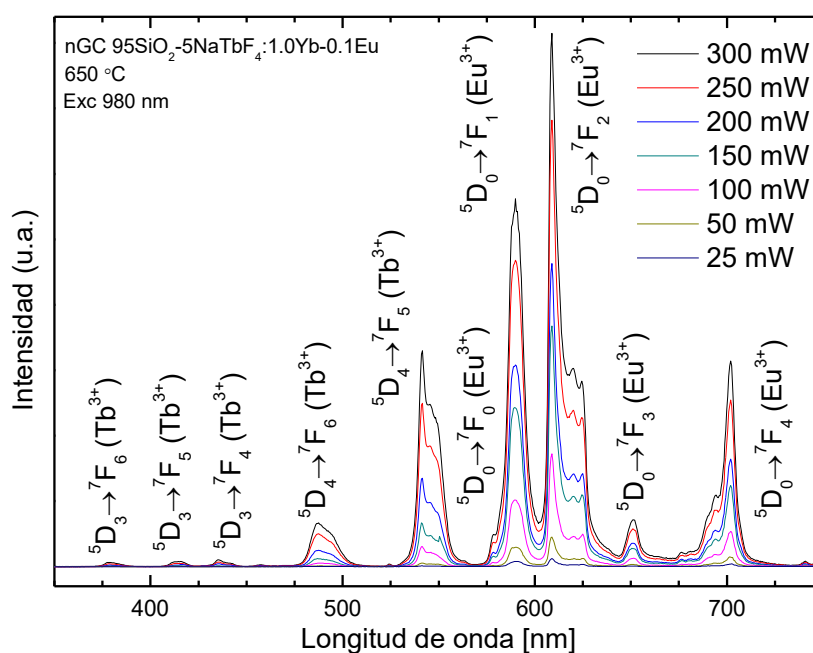


Figura 17. Espectro de emisión de $95\text{SiO}_2-5\text{NaTbF}_4:1.0\text{Yb}^{3+}-0.1\text{Eu}^{3+}$, excitando a 980 nm a distintas potencias de bombeo entre 25 y 300 mW.

Con objeto de analizar la naturaleza de los procesos de up-conversion, se calcula el número de fotones infrarrojos, n , necesarios para poblar los distintos niveles excitados, en función de la potencia de bombeo, utilizando una representación doble-logarítmica, ver figura 18.

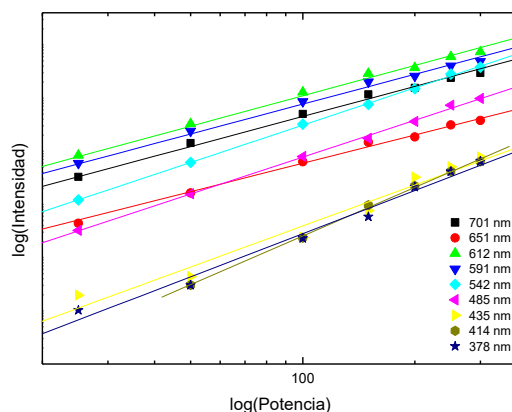


Figura 18. Dependencia de la intensidad de las emisiones de up-conversion, del nGC de composición $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{NaTbF}_4\text{:}1.0\text{Yb}^{3+}\text{-}0.1\text{Eu}^{3+}$ excitando a 980 nm.

$\lambda_{\text{emisión}}$	n
378 nm ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ (Tb^{3+})	2,69
414 nm ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (Tb^{3+})	3,03
435 nm ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (Tb^{3+})	2,75
485 nm ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ (Tb^{3+})	2,61
542 nm ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (Tb^{3+})	2,39
591 nm ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (Eu^{3+})	1,86
612 nm ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (Eu^{3+})	1,89
651 nm ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (Eu^{3+})	1,76
701 nm ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (Eu^{3+})	1,87

Tabla 4. Valor obtenido de n para la muestra de $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{NaTbF}_4\text{:}1.0\text{Yb}^{3+}\text{-}0.1\text{Eu}^{3+}$, a partir de los ajustes lineales en representación log-log de la intensidad de emisión UC, a las longitudes de onda indicadas, frente a la potencia de bombeo.

Los resultados mostrados en la tabla 4 son consistentes con lo obtenido para el nGC con 1.0 de Yb^{3+} . Las emisiones procedentes de los niveles ${}^5\text{D}_3$ y ${}^5\text{D}_4$ involucran 3 fotones, mientras que en el caso de las emisiones desde el nivel ${}^5\text{D}_0$ de los iones Eu^{3+} , están asociadas con procesos de 2 fotones, ver diagrama de niveles de energía de la figura 19.

En base a estos resultados, se propone para este nGC el mismo mecanismo que en el apartado anterior, para la transferencia de energía desde los iones Yb^{3+} a los iones

Tb^{3+} , incluyendo, además, la transferencia desde estos últimos a los iones Eu^{3+} . Tras el proceso cooperativo que involucra dos fotones, es posible transferir energía no radiativamente hacia el nivel 5D_1 de los iones Eu^{3+} , desde donde tras un proceso de decaimiento no radiativo hasta el nivel 5D_0 , se originan las emisiones en el rango rojo que dominan el espectro de emisión de up-conversion.

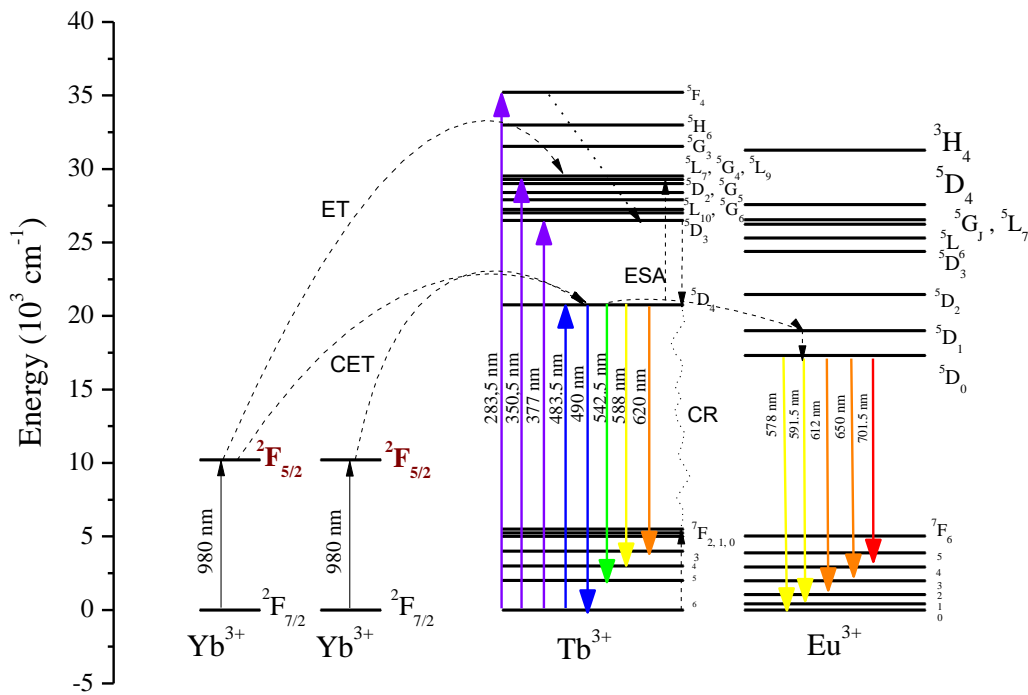


Figura 19. Diagrama de niveles de energía de los iones Yb^{3+} , Tb^{3+} y Eu^{3+} y mecanismos de transferencia propuestos.

6. Conclusiones

En el presente trabajo se han obtenido materiales nano-vitrocerámicos transparentes, sin dopar y dopados con Yb^{3+} y/o Eu^{3+} , basados en nanocristales de NaTbF_4 dispersados en SiO_2 , obtenidos por medio de tratamientos térmicos de vidrios precursores Sol-Gel. Además, se ha realizado un estudio estructural y espectroscópico con el objetivo de optimizar las propiedades luminiscentes de estos materiales de cara a su implementación en dispositivos fotónicos (generación de luz blanca). A continuación se indican los resultados más relevantes obtenidos.

- i. Se sintetizaron los vidrios precursores por el método Sol-Gel, sin dopar y dopados, para luego obtener por medio de tratamientos térmicos adecuados los correspondientes nano-vitrocerámicos transparentes.
- ii. La caracterización estructural se realizó mediante Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM y HRTEM. Mediante XRD se comprueba la precipitación de nanocristales de NaTbF_4 con unos tamaños medios de alrededor de 30 nm, con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras. Las imágenes TEM y HRTEM muestran la presencia de nanocristales esféricos uniformemente dispersados en la fase vítrea y confirman los resultados obtenidos por XRD, con buen acuerdo entre los tamaños de los nanocristales obtenidos por ambas técnicas.
- iii. En el nano-vitrocerámico sin dopar, se observaron emisiones procedentes del nivel $^5\text{D}_4$, siendo la más intensa la correspondiente a la transición $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, que es la responsable del color verde observable a simple vista. Asimismo, la ausencia de emisiones procedentes del nivel $^5\text{D}_3$ da cuenta de la relevancia de los procesos de relajación cruzada entre los iones Tb^{3+} .
- iv. En el nano-vitrocerámico dopado con Eu^{3+} , se observan las emisiones rojas características de este ion procedentes del nivel $^5\text{D}_0$ cuando se excitan estos

iones directamente. Además, usando sus propiedades como sonda espectroscópica, se encuentra que una importante fracción de los mismos se han incorporado a un entorno con simetría de inversión. Por otro lado, cuando se excita a los iones Tb^{3+} en 377 nm se observan emisiones rojas mucho más intensas de los iones Eu^{3+} procedentes de entornos cristalinos, junto a emisiones verdes muy débiles de los iones Tb^{3+} , lo que confirma la existencia de un mecanismo de transferencia de energía muy eficiente desde los iones Tb^{3+} a los iones Eu^{3+} .

- v. En los nano-vitrocerámicos dopados con iones Yb^{3+} , cuando se excita en el UV (377 nm) se observan emisiones procedentes de los iones Tb^{3+} , similares a las observadas en los nano-vitrocerámicos sin dopar. Sin embargo, cuando se excita en el IR (980 nm) se observan emisiones up-conversion desde los niveles 5D_3 y 5D_4 del Tb^{3+} que aumentan con la concentración de Yb^{3+} , siendo las procedentes del 5D_3 , las que lo hacen en mayor medida. Asimismo, el estudio de la dependencia de las intensidades emitidas con la potencia de excitación, indica la existencia de un mecanismo de transferencia de energía cooperativa desde dos iones Yb^{3+} a un ion Tb^{3+} con el que se consigue poblar el nivel 5D_4 del ion Tb^{3+} , y por absorción de un fotón o por transferencia de energía de los iones Yb^{3+} , poblándose el nivel 5D_3 .
- vi. Finalmente, en el nano-vitrocerámico co-dopado con Yb^{3+} y Eu^{3+} , cuando se excita a los iones Tb^{3+} en el UV (377 nm) se obtienen emisiones intensas características de los iones Eu^{3+} en entornos cristalinos, similares a las obtenidas en el nano-vitrocerámicos dopados solo con Eu^{3+} . Cuando se excita en el IR (980 nm), se observan emisiones up-conversion procedentes de los iones Tb^{3+} y Eu^{3+} . Las emisiones procedentes de los niveles 5D_3 y 5D_4 de los iones Tb^{3+} involucran 3 y 2 fotones respectivamente, tal como sucede con la muestra dopada solo con iones Yb^{3+} , mientras que las emisiones procedentes del nivel 5D_0 de los iones Eu^{3+} , están asociadas con procesos de 2 fotones. Estos resultados ponen de manifiesto la existencia de un

mecanismo de transferencia de energía cooperativa desde dos iones Yb^{3+} a un Tb^{3+} , y la existencia de un segundo proceso de transferencia de energía desde los iones Tb^{3+} a los iones Eu^{3+} .

7. Bibliografía

- [1]. Puértolas, J. A. "Tecnología de Materiales", Síntesis. (2009).
- [2]. McMillan, P.W. "Glass-Ceramics" Academic-Press, London-New York. (1979).
- [3]. Capobianco J. A., Belliveau T.F., Lord G., Simkin D. J., Tait J. Y Hayward P. J., Phys Rev B 34 4204 (1986).
- [4]. Greskovich C. y Chernoch J. P., J. Appl. Phys. 44 4599 (1973).
- [5]. Müller G., y Neuroth N., J. Appl. Phys 44 2315 (1973).
- [6]. Kenyon, A.J., Progress in Quantum Electronics Volume 26, Issues 4–5, Pages 225–284 (2002)
- [7]. J. J. Velázquez, V. D. Rodríguez, A. C. Yanes, J. del Castillo, J. Méndez-Ramos, Applied Physics B, Volume 108, Issue 3, pp 577-583 (2012).
- [8]. M. Jia, J. Zhang, S. Lu, J. Sun, Y. Luo, X. Ren, H. Song, X. Wang, Chem. Phys. Lett. 384, 193 (2004).
- [9]. Goutaland F., Jander P., Brooklesby W. S. y Guojoj D., Opt. Materials 22 383 (2003).
- [10]. Pierre, A. C., "Introduction to Sol-Gel Processing", Springer Science & Business Media (1998).
- [11]. C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing (Academic Press, San Diego, 1990).
- [12]. Guodong, Q., Minquan, W., Mang, W., Xianping, F. and Zhanglian, H. J. Lum. 75 p.63-69 (1997).
- [13]. Carballo S., L.M., Galindo V., H.M., Revista de Ingeniería e Investigación No.48 p57-58 (2001).
- [14]. Jorgensen, C. K., J. Inorg Nuclear Chem. 1 301 (1955).
- [15]. Topp N. E., "The Chemistry of Rare Earth Elements" Elsevier, Amsterdam (1965).
- [16]. Bethe, H. Ann. Phys. Lpz. 133 (1929).
- [17]. Fujihara S., Mochizuki C., Kimura T. J. Non-Crist. Solids 244, 267 (1999).
- [18]. Luo, Y., Yang, R., Zhang, X., Hu, B., Hu, Sh., Zhoua, L. and Yang, J., CrystEngComm, 17, 7762-7771 (2015).

- [19]. R. Reisfeld, E.Greenberg, R. Velapoldi, J. Appl. Phys. 56 1698, (1972).
- [20]. A.D. Pearson, G.E. Peterson, W.R. Northover, J. Appl. Phys 37, 729 (1966).
- [21]. J.C. Boyer, J. Gagnon, L.A. Cuccia., J.A. Capobianco, Chem. Mater. 19, 3358 (2007).
- [22]. L. Yi, J. Zhang, Z. Qiu, W. Zhou, L. Yu, S. Lian, RSC Adv. 5, 67125-67133 (2015).
- [23]. G. Lakshminarayana, J. Qiu, J. Alloys and Compds. 476, 720–727 (2009).
- [24]. C.K. Jorgensen, R.Reisfeld, Top. Curr. Chem 147 (1982).
- [25]. R.Reisfeld, C.K. Jorgensen, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, North Holland, Amsterdam, (1987).
- [26]. K. Binnenmans. Coordination Chemistry Reviews 295, 1 (2015).
- [27]. J. Alloys and Compds. 629, 310-314 (2015).
- [28]. X. Zhang, L. Zhou, Qi Pang, J. Shi, and M. Gong, J. Phys. Chem. C, 118 (14), pp 7591–7598 (2014).
- [29]. I.R. Martín, A.C. Yanes, J. Méndez-Ramos, M. E. Torres y V.D. Rodríguez, J. Appl. Phys., 89, 2520-2524 (2001).
- [30]. Tomasz Grzyb, RSC Adv. 4 2590-2595 (2014).