



Trabajo de Fin de Máster

Preparación y caracterización de materiales luminiscentes

Autor:

Aitor Díaz Oliva

Tutores:

Joaquín Gabriel Sanchiz Suárez

Gabriela Brito Santos

Curso 2021-2022

Índice

Resumen	4
1. Introducción	4
1.1. Elementos Lantanoides	6
1.1.1. Yterbio	11
1.1.2. Erbio	12
1.2. Luminiscencia.....	12
1.2.1. Down-Shifting.....	17
1.2.2. Up-Conversion	18
1.2.2.1. Mecanismo GSA/ESA	18
1.2.2.2. Mecanismo ETU	19
1.2.2.3. Mecanismo CSU	20
1.2.2.4. Mecanismo CR	21
1.2.2.5. Mecanismo PA.....	22
1.3. Factores que afectan al mecanismo UC.....	23
1.3.1. Tamaño de partículas	23
1.3.2. Disolventes o ligandos.....	23
1.3.3. Influencia de la fase cristalina	23
1.4. Aplicaciones del mecanismo UC.....	24
1.5. Mecanismo UC $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	24
1.6. Mejora del mecanismo UC.....	27
1.7. Corte cuántico	28
1.8. Fases cristalinas y morfologías de las partículas up-converters de NaYF_4 ...	30
1.9. Síntesis nanopartículas up-converters.....	34
1.9.1. Método Hidrotermal (hydro-thermal method)	34
1.9.2. Método Descomposición Térmica (termal decomposition)	35
1.10. Fabricación de monocapa autoensamblada (SAM)	35
1.11. Recubridor por inmersión de escritorio con velocidad variable (1-200 mm/min) (Dip Coating)	40
1.12. Recubridor por rotación (Spin Coating)	41

1.13.	Difracción de polvo de Rayos X (X-Ray Powder Diffraction).....	42
1.14.	Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	44
2.	Objetivos.....	46
2.1.	Optimización del proceso SAM para la formación de una monocapa.....	46
2.2.	Optimización de las síntesis para la formación de β -NaYF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ /Gd ³⁺ ..	46
3.	Materiales y Reactivos.....	47
3.1.	Materiales.....	47
3.2.	Reactivos.....	47
4.	Experimental.....	49
4.1.	Formación de la monocapa SAM.....	49
4.1.1.	Preparación de Vidrios	49
4.1.2.	Preparación de las microesferas de vidrio	49
4.2.	Síntesis para la formación de β -NaYF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ /Gd ³⁺	51
4.2.1.	Método Hidrotermal para la formación de NaYF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ /Gd ³⁺	51
4.2.2.	Método de Descomposición Térmica para la formación de NaYF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ /Gd ³⁺	51
5.	Resultados y discusiones	53
5.1.	Estudio del tamaño de las microesferas para la formación de SAM.....	53
5.2.	Estudio de los diferentes parámetros sobre la monocapa SAM	53
5.3.	Comparación entre la síntesis hidrotermal y la síntesis de descomposición térmica	57
5.3.1.	Películas up-converters	60
5.4.	Luminiscencia UC.....	61
5.4.1.	Aplicación de las nanopartículas up-converters a un fotodetector de AsGaP. 63	
6.	Conclusiones	68
7.	Bibliografía.....	70
	Agradecimientos	75

Resumen

En este trabajo, se ha estudiado el mecanismo de luminiscencia up-conversion, así como el mecanismo de concentración de la luz mediante la formación de una monocapa autoensamblada SAM. Los mecanismos up-converion se basan en la emisión de un fotón de mayor energía (región visible o ultravioleta) a través de la excitación de fotones de baja energía (región infrarroja)., siendo utilizadas para un amplio rango de aplicaciones.

En primer lugar, se ha estudiado los factores que pueden afectar a la hora de la formación de la monocapa SAM como puede el tamaño de las microesferas, el efecto del porcentaje, la relación de disolvente utilizado, el pH de la disolución, la velocidad de capilaridad mediante el mecanismo dip-coating. Así como la deposición sobre una superficie de vidrio.

Por otro lado, se ha estudiado distintas síntesis para la obtención de nanopartículas $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$, las síntesis empleadas fueron la descomposición térmica y la hidrotermal. También se realizaron caracterización por SEM, Difracción de Rayos X, absorción UV-Vis, fotoluminiscencia de emisión y tiempo de vida media.

Por último, se estudia el efecto que puede tener la monocapa SAM y el PMMA en la fotoluminiscencia de emisión de los compuestos.

Abstract

In this work, the up-conversion luminescence mechanism has been studied, as well as the light concentration mechanism through the formation of a self-assembled SAM monolayer. Up-converion mechanisms are based on the emission of a higher energy photon (visible or ultraviolet region) through the excitation of low energy photons (infrared region), being used for a wide range of applications.

In the first place, the factors that can affect the formation of the SAM monolayer have been studied, such as the size of the microspheres, the effect of the percentage, the ratio of solvent used, the pH of the solution, the speed of capillarity through the dip-coating mechanism. As well as the deposition on a glass surface.

On the other hand, different syntheses have been studied to obtain NaYF_4 nanoparticles: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$, the syntheses used were thermal and hydrothermal decomposition. Characterization by SEM, X-Ray Diffraction, UV-Vis absorption, emission photoluminescence and half-life time were also performed.

Finally, the effect that the SAM monolayer and the PMMA can have on the photoluminescence emission of the compounds is studied.

1. Introducción

1.1. Elementos Lantanoides

Tanto los lantanoides como los actinoides corresponden a los metales del bloque f. Este bloque se conoce como metales de transición interna, salvo para los lantanoides, itrio y escandio que se les denominan como metales de tierras raras. [1]

Los elementos lantanoides son los 14 elementos que continúan después del lantano en la tabla periódica (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) y, por otro lado, se encuentran los elementos actinoides que son los 14 elementos que continúan después del actínido (Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr).

Los metales lantanoides son pobres conductores de la electricidad como de calor, teniendo conductividades térmicas y eléctricas inferiores al cobre (25 ó 50 veces inferiores). Sin embargo, estos compuestos, tienen una amplia gama de aplicaciones, sobre todo en sus propiedades ópticas que están asociadas con sus transiciones electrónicas.

Normalmente al grupo lantanoides se suele hacer referencia con el símbolo Ln. La configuración electrónica de este grupo va desde el La ($[\text{Xe}]4f^05d^16s^2$) hasta el Lu ($[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$) teniendo el lugar el progresivo llenado de la capa 4f. Los orbitales 4f son muy internos debido a su número cuántico principal que indica el nivel de energía con respecto al 5d y sobre todo 6s. Con respecto a los estados de oxidación de los Ln, podemos encontrar tres estados de oxidación que son (II, III y IV), siendo el más importante el estado de oxidación (III) y, por lo tanto, la química del ion será la del Ln^{3+} .

Esto produce que los Ln sean metales electropositivos, con valores de electronegatividad que van desde $\chi_P = 1,1$ para el La hasta $\chi_P = 1,27$ para el Lu. [1-2]

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
χ_P	1,1	1,12	1,13	1,14	-	1,17	-	1,2	-	1,22	1,23	1,24	1,25	-	1,27

Tabla 1. Valores electronegatividad de Pauling para Ln.

Los valores comprendidos en la *tabla 1*, tiene valores similares como el Li $\chi_P = 0,98$ o como el Mg $\chi_P = 1,31$. Estos valores de electronegatividad, nos permite estudiar los estados de oxidación de los lantanoides a través de sus energías de ionización.

Símbolo	1ª energía de ionización I_1 (eV)	2ª energía de ionización I_2 (eV)	3ª energía de ionización I_3 (eV)
La	5,577	11,06	19,17

Ce	5,466	10,85	20,20
Pr	5,421	10,55	21,62
Nd	5,489	10,73	20,07
Pm	5,554	10,90	22,28
Sm	5,631	11,07	23,42
Eu	5,666	11,24	24,91
Gd	6,140	12,09	20,62
Tb	5,585	11,52	21,91
Dy	5,927	11,67	22,80
Ho	6,018	11,80	22,84
Er	6,101	11,93	22,74
Tm	6,184	12,05	22,68
Yb	6,254	12,19	25,03
Lu	5,425	13,89	20,96

Tabla 2. Valores energías de ionización para Ln.

Por otro lado, tenemos que tener en cuenta la contracción de los lantanoides a lo largo de la serie. Esto es debido llenado progresivo de la capa 4f, produciendo una alteración de la carga nuclear efectiva y como resultado implica que la capa 4f no estén disponibles para enlazarse covalentemente, produciendo que los electrones de la capa $5d^1 6s^2$ sean los que entren en juego (s^2 y d^1). Esta contracción es regular, debido al aumento de la carga nuclear efectiva de éstos y que el apantallamiento de los electrones f no es tan grande como ocurre con los electrones d, produciendo una disminución del radio iónico.

Z	Elemento	Símbolo	Configuración electrónica Ln [Xe]	Configuración electrónica Ln ³⁺ [Xe]	Radio iónico (pm)
57	Lantano	La	$4f^0 6s^2 5d^1$	$4f^0$	116
58	Cerio	Ce	$4f^1 6s^2 5d^1$	$4f^1$	114
59	Praseodimio	Pr	$4f^3 6s^2$	$4f^2$	113
60	Neodimio	Nd	$4f^4 6s^2$	$4f^3$	111
61	Prometio	Pm	$4f^5 6s^2$	$4f^4$	109
62	Samarario	Sm	$4f^6 6s^2$	$4f^5$	108
63	Europio	Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^6$	107
64	Gadolinio	Gd	$4f^7 6s^2 5d^1$	$4f^7$	105
65	Terbio	Tb	$4f^9 6s^2$	$4f^8$	104
66	Disprosio	Dy	$4f^{10} 6s^2$	$4f^9$	103
67	Holmio	Ho	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{10}$	102

68	Erbio	Er	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{11}$	100
69	Tulio	Tm	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{12}$	99
70	Yterbio	Yb	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{13}$	99
71	Lutecio	Lu	$4f^{14} 6s^2 5d^1$	$4f^{14}$	98

Tabla 3. Número atómico (Z), nombre del elemento, símbolo químico, configuración electrónica del elemento y ion, radio iónico.

Como se aprecia en la *tabla 3*, conforme se aumenta la capa f de los lantanoides en el estado de oxidación (III), produce una disminución del radio iónico, esto es debido al progresivo aumento de la carga nuclear efectiva al irse llenando el orbital 4f. La carga nuclear efectiva puede estimarse mediante las reglas de Slater. Estas reglas están basadas en datos experimentales para las energías de promoción e ionización y viene dada por la siguiente ecuación. [3]

$$Z_{ef} = Z - S$$

Ecuación 1. Regla de Slater donde Z = carga nuclear, Z_{ef} = carga nuclear efectiva y S= constante de apantallamiento.

Los valores de S se pueden estimar de la siguiente manera:

- Los electrones son ordenados en una secuencia de grupos que mantiene juntos los orbitales s y p con el mismo número cuántico principal, y sigue con el orden orbital de la tabla periódica.
- La constante de apantallamiento para cada grupo es la suma de las siguientes contribuciones:
 - o Los electrones en un grupo superior a la secuencia del electrón no contribuyen a S.
 - o Para los orbitales (ns, np) contribuyen con una cantidad de 0,35. Para cada electrón de la capa (n-1) contribuye 0,85. Para las capas (n-2) contribuyen 1,00.
 - o Para los orbitales (nd, nf) contribuyen con 0,35. Para las capas inferiores contribuye con 1,00.

A medida que nos vamos desplazando hacia la derecha en la tabla periódica, la capa f se va llenando, por lo que los electrones de esa capa están más próximas al núcleo. En los Ln (III), la disminución del radio atómico se atribuye al hecho de que una vez que se han eliminado los electrones de valencia de la capa s y d, los electrones f se mantienen retenidos por el núcleo y tienen una distancia similar al átomo de Xe.

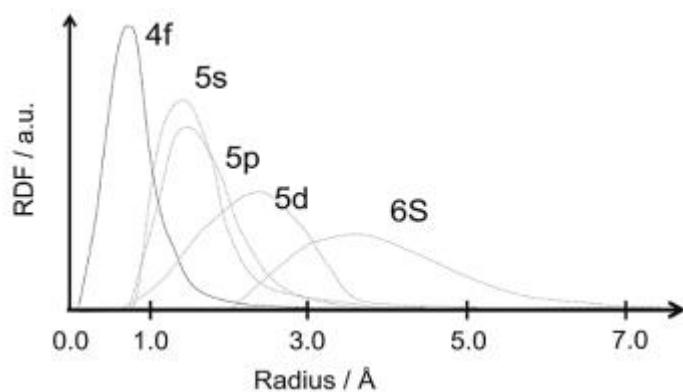


Figura 1. Función de distribución radial de los orbitales 4f, 5s, 5p, 5d y 6s.

Esto produce un apantallamiento de los electrones de valencia de la capa $5s^2$ y $5p^6$, haciendo que la interacción entre los elementos lantanoideos y los orbitales de los ligandos sea pequeña. Cuando se aplica el estudio a los iones lantanoideos (Ln^{3+}) estos se ven muy poco afectados por la presencia de iones o ligandos.

Por otro lado, en el proceso de absorción, la región del espectro en la zona del visible es débil, esto es debido a que comúnmente las transiciones f-f que están prohibidas por la regla de la selección de Laporte, mientras que los espectros de sus complejos muestran normalmente bandas de absorción más estrechas y distintas que los complejos d-metal.

Esta estrechez como su insensibilidad a la naturaleza de los ligandos es consecuencia de los orbitales 4f tienen una extensión radial más pequeña que los orbitales 5s y 5p que protegen a los electrones 4f de los ligandos como se aprecia en la *figura 1*.

Esto es debido a las transiciones electrónicas, dado que al tratarse de átomos e iones multielectrónicos, donde aparecen nuevas aplicaciones.

Los términos del estado fundamental para los iones lantanoideos se calculan mediante la aplicación del acoplamiento de Russell-Saunders y el acoplamiento spin-órbita. Los términos de los símbolos se obtienen determinando los microestados o las combinaciones permitidas de todos los electrones descritos por números cuánticos. También debemos tener en cuenta las reglas de Hund, que nos determina cual es el estado fundamental. Este estado viene dado por la mayor multiplicidad del spin ($2S+1$) y por la multiplicidad del orbital denotado con el valor L. Finalmente, si ambos valores son iguales, el estado fundamental viene determinado por el valor más alto de J, si la configuración es mayor de semillena, o si es menor de semillena, corresponderá al valor más pequeño de J. Estos términos se diferencian en el valor de J, lo que nos permite distinguir las distintas energías como para poder separar los espectros electrónicos.

También, tenemos que tener en cuenta el momento orbital angular L , que en este caso es $L=3$ para un electrón f , pudiendo ser los valores del momento angular orbital magnético M_L 3, 2, 1, 0, -1, -2 ó -3. También tenemos que tener en cuenta el momento angular total del espín S , que depende de la multiplicidad y del momento magnético del espín M_s . todo esto nos da un nuevo valor cuántico J cuyos valores son $J= L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$ teniendo la siguiente expresión $^{2s+1}L_J$.

L	0	1	2	3	4	5	6
Símbolo del término	S	P	D	F	G	H	I

	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow
M_L	3	2	1	0	-1	-2	-3

Símbolo	Término
La ³⁺	¹ S ₀
Ce ³⁺	² F _{5/2}
Pr ³⁺	³ H ₄
Nd ³⁺	⁴ I _{9/2}
Pm ³⁺	⁵ I ₄
Sm ³⁺	⁶ H _{5/2}
Eu ³⁺	⁷ F ₀
Gd ³⁺	⁸ S _{7/2}
Tb ³⁺	⁷ F ₆
Dy ³⁺	⁶ H _{15/2}
Ho ³⁺	⁵ I ₈
Er ³⁺	⁴ I _{15/2}
Tm ³⁺	³ H ₆
Yb ³⁺	² F _{7/2}
Lu ³⁺	¹ S ₀

Tabla 4. Términos del estado fundamental para cada Ln³⁺.

En la siguiente figura, se muestra los términos fundamentales de cada elemento lanthanoides, así como las transiciones al estado fundamental más probables.

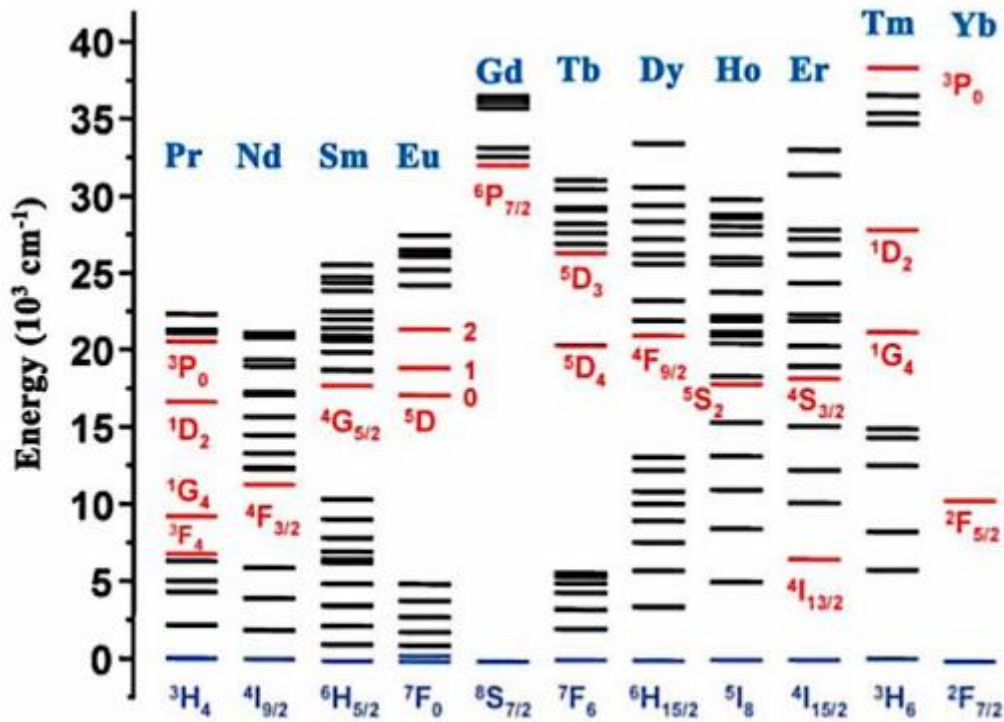


Figura 2. Diagrama de Dieke en el que se muestran los términos fundamentales así como las transiciones más probables desde su término fundamental.

En este caso, nos centraremos en algunos iones Ln(III), en este caso el Yterbio y Erbio.

1.1.1. Yterbio

El Yterbio (Yb) fue descubierto en 1878 por el químico suizo Jean Charles Galissard de Marignac. Es un elemento metálico plateado maleable y dúctil. Su conductividad eléctrica es similar a la de los metales. Es un elemento químicamente reactivo, dado que, reacciona lentamente con el agua y se oxida en contacto con el aire. Este elemento, pertenece a las denominadas tierras raras que se encuentran presentes en la naturaleza. [4]

El Yb se encuentra con otras tierras raras en varios minerales raros. Se obtiene comercialmente con mayor frecuencia a partir de la arena monacita (~0.03% de iterbio), también se encuentran en la euxenita (Y, Ca, Ce, U, Th)(Nb, Ta, Ti)₂O₆ y el xenotimo (Y, Yb)PO₄. Normalmente es difícil separar el iterbio de otras tierras raras, pero las técnicas de intercambio de iones y extracción de solventes desarrolladas a finales del siglo XX han simplificado esta separación.

Con respecto a sus propiedades que se encuentra en la siguiente tabla:

Elemento	Z	Configuración electrónica Ln [Xe]	Masa atómica (u)	Punto de fusión (K)	Punto de ebullición (K)
Yb	70	4f ¹⁴ 6s ²	173,045	1092	1469

En este elemento se han caracterizado 27 radioisótopos, de los cuales, en la naturaleza se encuentran solo 7 isótopos estables (¹⁶⁸Yb, ¹⁷⁰Yb, ¹⁷¹Yb, ¹⁷²Yb, ¹⁷³Yb, ¹⁷⁴Yb y ¹⁷⁶Yb) siendo el ¹⁷⁴Yb el más abundante. Su ion más estable es el Yb³⁺ con una configuración electrónica de 4f¹³ y al igual que el resto de lantanoides produce luminiscencia debido a las transiciones f-f, y su emisión aparece en el infrarrojo cercano (NIR), apareciendo una emisión a 980nm. El Yterbio solo tiene una transición posible $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$. [5]

1.1.2. Erbio

El Erbio (Er) fue descubierto en 1843 por Gustaf Mosander. Es un metal de color plateado. Es un elemento trivalente, maleable y estable al aire dado que no se oxida tan fácilmente como otras tierras raras. [6]

El Er no se encuentra como elemento libre en la naturaleza sino en minerales como la monacita que es un fosfato mixto (Ce, La, Nd, Pr, Th, Y...) PO₄). Las principales fuentes comerciales de erbio son los minerales xenotimo y euxenita que se produce por intercambio iónico. Al igual que el Yb, se utilizan las mismas técnicas de separación para el Er.

Con respecto a sus propiedades que se encuentra en la siguiente tabla:

Elemento	Z	Configuración electrónica Ln [Xe]	Masa atómica (u)	Punto de fusión (K)	Punto de ebullición (K)
Er	68	4f ¹² 6s ²	167,259	1802	3141

En este elemento se han caracterizado 29 radioisótopos, de los cuales, en la naturaleza se encuentran solo 6 isótopos estables (¹⁶²Er, ¹⁶⁴Er, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁷Er, ¹⁶⁸Er y ¹⁷⁰Er) siendo el ¹⁶⁶Er el más abundante. Su ion más estable es el Er³⁺ con una configuración electrónica de 4f¹¹ y al igual que el resto de lantanoides produce luminiscencia debido a las transiciones f-f, y su emisión aparece en el infrarrojo cercano (NIR), apareciendo una emisión a 1550nm, aunque también se aprecian a 980 y 1480nm. El Erbio tiene dos transiciones posibles en el verde $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. [7]

1.2. Luminiscencia

La luminiscencia es el proceso que se refiere a la emisión espontánea de la radiación de una especie excitada y abarca tanto la fluorescencia como la fosforescencia. [1]

Esto es debido a la transición de saltos energéticos que existen entre los distintos niveles de energía, esta energía de absorción ocurre cuando la radiación tiene la energía suficiente para producir una transición electrónica desde el estado fundamental hacia un nivel superior excitado. La posterior emisión ocurre cuando el electrón sufre una relajación que le permite regresar a su estado fundamental.

El proceso de luminiscencia de los iones lantanoides Ln^{3+} son débiles, debido a que los Ln^{3+} tienen un amplio número de absorciones. Esto es debido a que los electrones 4f están bien apantallados y no son afectados por el entorno del ion. Dando lugar a las transiciones f-f sean finas y pocas definidas, y por lo tanto se encuentran prohibida por la regla de la selección. **[8-9]**

Estas transiciones electrónicas solo están permitidas por las reglas de selección del spin, que solo permite las transiciones entre mismos estados de la misma multiplicidad. Por lo que, la excitación solo puede ocurrir desde el estado singlete fundamental (S_0) a un primer estado excitado singlete (S_1) o desde un estado triplete fundamental (T_0) a un estado triplete excitado (T_1). Esto lleva a que cualquier cambio del spin está prohibido ($\Delta S=0$). A su vez, debe de cumplir la regla de selección de Laporte ($\Delta l=\pm 1$).

Para obtener el proceso de luminiscencia de los iones lantanoides, éstos se ven afectados por la formación de complejos, pasando de transiciones f-f a transiciones f-d, por lo que dejan de estar prohibidas y se convierten en parcialmente permitidas. Las transiciones 4f-5d son anchas y están afectadas por el entorno de los ligandos.

Elemento	Configuración electrónica Ln^{3+}	Color en disolución acuosa	Estado fundamental
	[Xe]		
Lantano	$4f^0$	Incoloro	$1S_0$
Cerio	$4f^1$	Incoloro	$2F_{5/2}$
Praseodimio	$4f^2$	Verde-Amarillo	$3H_4$
Neodimio	$4f^3$	Lila	$4I_{9/2}$
Prometio	$4f^4$	Rosa	$5I_4$
Samario	$4f^5$	Amarillo	$6H_{5/2}$
Europio	$4f^6$	Rosa	$7F_0$
Gadolinio	$4f^7$	Incoloro	$8S_{7/2}$
Terbio	$4f^8$	Rosa	$7F_6$
Disprobio	$4f^9$	Verde-Amarillo	$6H_{15/2}$
Holmio	$4f^{10}$	Amarillo	$5I_8$
Erbio	$4f^{11}$	Lila	$4I_{15/2}$

Tulio	$4f^{12}$	Verde	3H_6
Yterbio	$4f^{13}$	Incoloro	$^2F_{7/2}$
Lutecio	$4f^{14}$	Incoloro	1S_0

Tabla 5. Nombre del elemento, configuración electrónica del ion, colores y estado fundamental de los iones lantanoides.

Cuando el electrón está en el estado excitado, produce un decaimiento del estado excitado al estado fundamental, produciéndose de diferentes maneras:

- Relajación radiativa: en este caso, el electrón cae del estado excitado al estado fundamental produciendo una radiación (emisión de la radiación electromagnética).
- Relajación no radiativa: en esta, el electrón cae del estado excitado al estado fundamental de manera en la que se pierde energía (puede ser en forma de fonones u otro proceso que no produzca radiación).
- Cruces entre sistemas no radiativos: en este caso, el electrón pasa del estado singlete excitado S_1 a un estado triplete T_1 (estado triplete de más baja energía).

La emisión sin un cambio en la multiplicidad se llama fluorescencia, mientras que el término fosforescencia se refiere a un cambio de la multiplicidad en el proceso de emisión. Los procesos de excitación y relación se pueden representar mediante un diagrama de Jablonski.

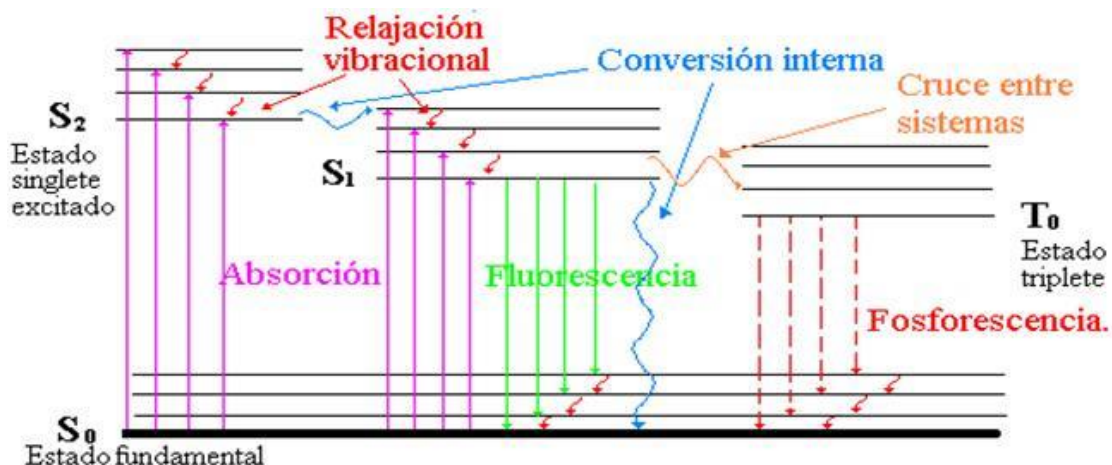


Figura 3. Diagrama de Jablonski.

La irradiación con luz UV de muchos complejos Ln^{3+} provoca su fluorescencia. La luminiscencia en los lantanoides ocurre debido a las transiciones $4f-4f$ explicadas anteriormente, siendo imposible las transiciones para f^0 , f^7 y f^{14} debido a las prohibiciones por el espín. Esta radiación produce que los Ln^{3+} pasan de un estado excitado a un estado fundamental mediante una relajación radiativa. **[10]**

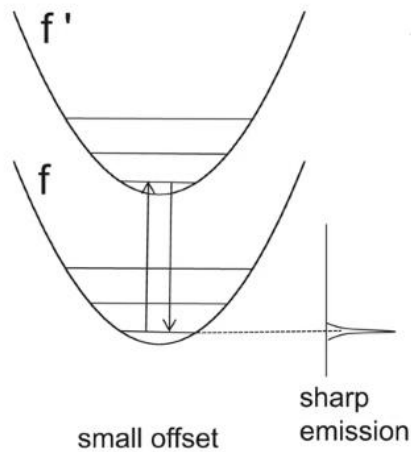


Figura 4. Proceso de emisión de la transición $4f-4f$ de los iones lantanoides(III).

Tenemos que tener en cuenta el efecto Raman de un proceso radiativo, dado que puede que se produzca una dispersión inelástica durante la interacción de un fotón en un medio, es decir, que el fotón absorbido puede emitir otro fotón de diferente energía de la absorbida. El cambio de energía del fotón está relacionado con las transiciones energéticas del elemento o molécula. Por otro lado, si el fotón emite con la misma energía que absorbe, se dice que hay una dispersión elástica y por lo tanto hay una dispersión de Rayleigh.

Con respecto a la dispersión Raman hay dos procesos de dispersión:

- Dispersión Stokes: esto ocurre cuando el fotón pierde energía, que es absorbida por la molécula, hasta llegar a un estado excitado. En este caso, la frecuencia del fotón emitido es menor que la frecuencia del fotón incidente.
- Dispersión Anti-Stokes: esto ocurre cuando el fotón recibe energía de la molécula. En este caso, la frecuencia del fotón emitido es mayor que la frecuencia del fotón incidente.

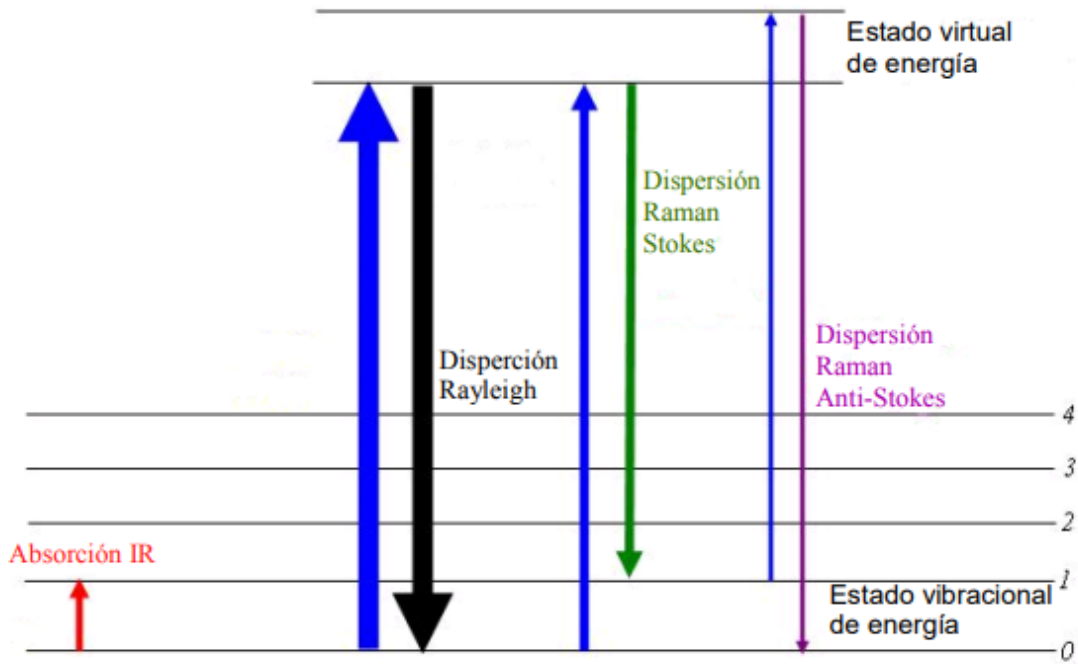


Figura 5. Diagrama de Dispersión Rayleigh y Dispersión Raman (Stokes y Anti-Stokes).

La fotoluminiscencia puede ocurrir mediante los procesos de dispersión de Raman. Dentro de este proceso podemos encontrar los siguientes mecanismos:

- Up-Conversion (UC): se refiere a un proceso Anti-Stokes, en el que se combinan dos o más fotones de baja energía en el proceso de absorción para dar un fotón de mayor energía en el proceso de emisión.
- Down-Shifting (DS): es un proceso Stokes, en el que se absorbe un fotón de mayor energía y se emiten un fotón de menor energía.
- Down-Conversion (DC): se refiere a un proceso de Stokes, en el que se absorbe un fotón de mayor energía y se emiten dos fotones de menor energía.

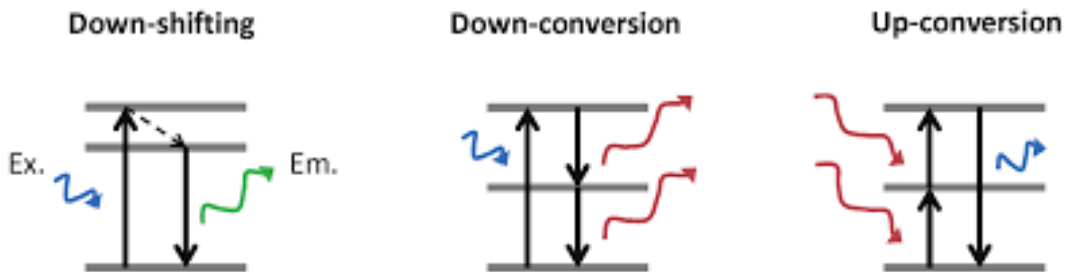


Figura 6. Procesos de fotoluminiscencia.

1.2.1. Down-Shifting

El proceso Down-Shifting es un proceso por el cual se absorbe un fotón de alta energía y se emite dos o más fotones de menor energía, esto es debido a que ocurren procesos no radiativos entre el estado excitado y el proceso de emisión. [11-15]

Los iones lantanoides no son buenos absorbiendo fotones de alta energía, debido a que solo una pequeña cantidad de la luz absorbida por estos iones ocurre por excitación directa de los niveles 4f. Este problema se puede solucionar mediante el llamado “efecto antena”, esto consiste en utilizar ligandos cromóforos que permiten la transferencia de la energía de los estados excitados del ligando orgánico al ion lantánido. Esto ocurre mediante la transferencia de energía intramolecular.

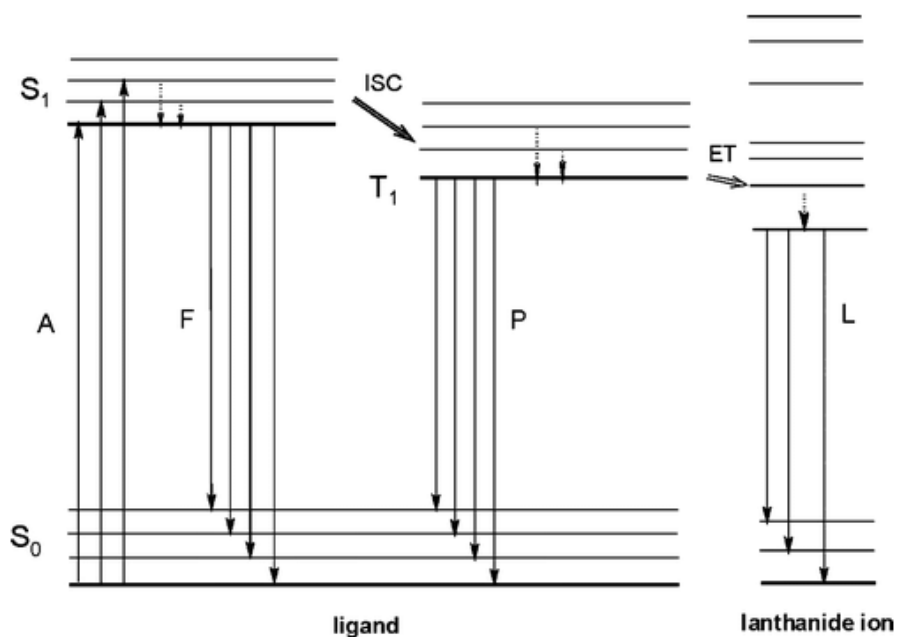


Figura 7. Proceso de transferencia de energía intramolecular entre el ligando cromóforo y el ion lantánido.

La principal aplicación del Down-Shifting es aumentar la eficiencia de las celdas fotovoltaicas, dado que se aplica en la parte superior de la celda solar utilizando una capa luminiscente plana que absorbe los fotones de longitud de onda corta del espectro solar, que los dispositivos no utilizan de manera eficiente, y luego los vuelve a emitir en longitudes de onda más largas. Estos fotones de longitud de onda larga y desplazados hacia abajo son absorbidos y convertidos en electricidad por las células solares subyacentes de manera más eficiente, lo que aumenta su generación actual y la eficiencia general de conversión de energía.

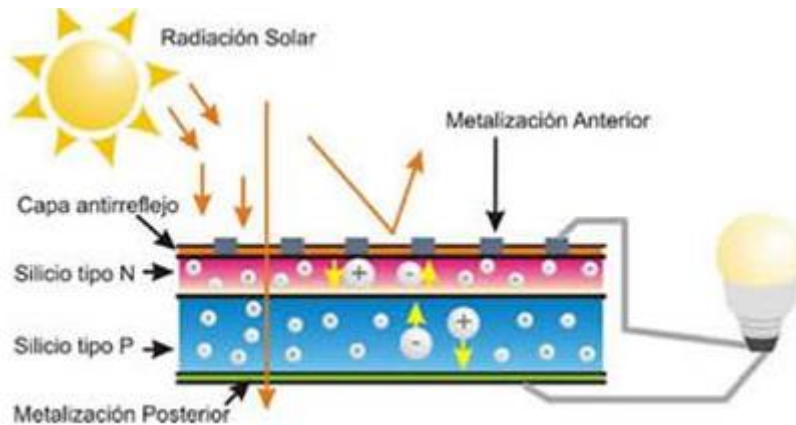


Figura 8. Esquema de una celda fotovoltaica.

Si la energía del fotón (E_f) incidente es más pequeña que la energía de dicho band gap (E_{bg}), el fotón no es absorbido y, en consecuencia, no puede obtener la energía.

1.2.2. Up-Conversion

El proceso up-conversion se basa en la emisión de un fotón de mayor energía (región visible o ultravioleta) a través de la excitación de fotones de baja energía (región infrarroja). El aumento de la energía se obtiene mediante la absorción secuencial de varios fotones a través de estados metaestables, generando una radiación de longitud de onda menor que la de excitación. [16-18]

El fenómeno up-conversion fue descubierto por Nicolaas Bloemberger en 1959, con el objetivo de desarrollar un fotodetector de infrarrojos utilizando iones lantanoides a sensores cristalinos. Con la invención de este fotodetector, se pudo excitar materiales con la potencia de luz necesaria para que se produzca el proceso up-conversion. [19]

Años más tarde, sobre la década de los sesenta, se profundizó en este proceso con los iones lantanoides. Estos iones tienen niveles de excitación intermedios cuya vida media es lo suficientemente larga como para poder absorber otro fotón en los niveles excitados. El principal estudio lo realizó el físico François Auzel debido a los descubrimientos en los procesos que envuelven a dos iones, en el cual uno de los iones absorbía la radiación incidente y después la transfería al segundo ion que emitía la radiación de menor energía. [20]

Posteriormente se han encontrado diferentes mecanismos de up-conversion que estudiaremos a continuación.

1.2.2.1. Mecanismo GSA/ESA

Este mecanismo GSA/ESA (Ground State Absorption/Excited State Absorption) involucra a un solo ion lantanoide. Este proceso consiste en la absorción de un fotón del

estado fundamental (G) hasta un estado intermedio (E_1), cuyo tiempo de vida intermedia es lo suficientemente largo como para que se absorba otro fotón en el E_1 y tenga lugar a otra excitación hasta un nivel excitado de mayor energía (E_2). Si el fotón de E_2 decae hasta G, se emitirá un fotón cuya energía es igual a la suma de los dos fotones absorbidos. Algunos iones lantanoides como el Nd^{3+} , Er^{3+} y Tm^{3+} tienen los suficientes niveles de energía para poder obtenerse este mecanismo. A su vez, hay que ajustar la longitud de onda a 975 o 808nm para poder observarse este mecanismo.

Dentro de estos iones lantanoides, el más eficiente es el Er^{3+} que absorbe a 980 nm. [16,20]

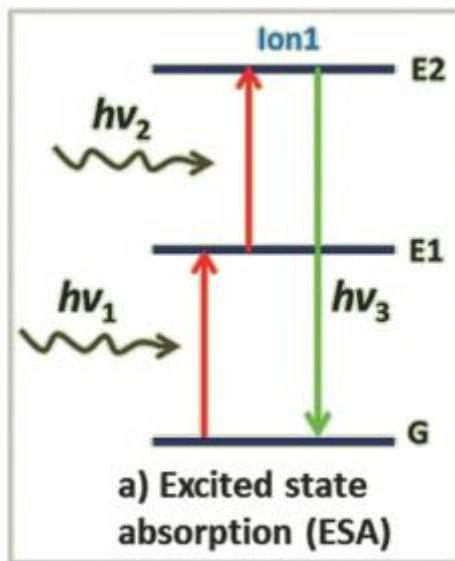


Figura 9. Representación del mecanismo GSA/ESA.

1.2.2.2. Mecanismo ETU

El mecanismo ETU (Energy Transfer Upconversion) es un mecanismo en el que interviene dos iones lantanoides, donde el ion 1 actúa como sensibilizador excitándose desde el nivel G hasta el nivel E_1 . A continuación, el fotón del ion 1 es transferido hasta el nivel E_1 del ion 2 que actúa como activador. Cabe destacar que para que este mecanismo ocurra, tanto el ion 1 como el ion 2 deben tener valores de energías resonantes. A continuación, el ion 1 vuelve a absorber otro fotón que lo transmite al ion produciendo que se excita hasta E_2 . Además, el activador alcanza su nivel de emisión superior E_2 , mientras que el sensibilizador se relaja de nuevo al estado fundamental G. La posterior relajación de E_2 hasta G emitirá un fotón cuya energía es igual a la suma de los dos fotones absorbidos.

La eficiencia del proceso ETU depende de la distancia entre el sensibilizador y el activador, que depende de la concentración de los iones.

El proceso ETU tiene una importancia vital para explicar el mecanismo UC en UCNP (nanofósforos de conversión ascendente). Dado que la mayoría de las UCNP, dopadas con pares de iones (sensibilizadores y activadores) de $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, y $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ para mayor excitación a 980 nm.

La ETU eficiente también se puede ver en UCNP dopados con iones de Ln^{3+} simples, donde el mismo ion actúa como sensibilizador y activador. Por ejemplo, NaGdF_4 dopado con Ho^{3+} cuando se excita a 1200 nm. y LiYF_4 dopado con Er^{3+} cuando se excita a una longitud de onda de 1490 nm. [16, 21, 23]

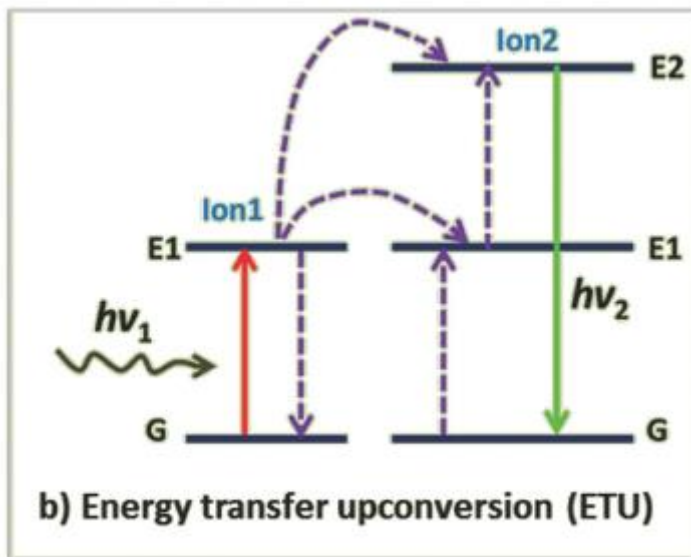


Figura 10. Representación del mecanismo ETU.

1.2.2.3. Mecanismo CSU

En el proceso de CSU (Cooperative Sensitization Upconversion) estarían implicado al menos tres iones. Normalmente los iones 1 y 3 suele ser el mismo elemento y después de absorber sus respectivos fotones, ambos se excitan a sus respectivos estados excitados E_1 . A continuación, estos transfieren los fotones excitados al ion 2 de manera conjunta, haciendo que el ion 2 llegue hasta su estado excitado E_2 . El ion excitado 2 libera la energía radiada convertida para relajarse y regresar al estado fundamental. Aquí, los iones 1 y 3 se consideran sensibilizadores, ya que sensibilizan al ion 2 transfiriendo la energía absorbida. Mientras que el ion 2 funciona como activador y obtiene la activación de ambos iones excitados para emitir fotos convertidas. Aunque la eficiencia de CSU es inferior a la de los mecanismos ESA y ETU, la necesidad de una excitación estrecha puede ofrecer la posibilidad de obtener imágenes de alta resolución, que no se pueden obtener de otros procesos de UC. Para algunos pares de iones Ln^{3+}

como $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ y $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$. El mecanismo UC se informa en base al proceso CSU.

Un ejemplo puede ser los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} , actuando de ion 2, pudiendo ser excitados por el Yb^{3+} que actuaría de ion 1 y 3. [16, 21, 23]

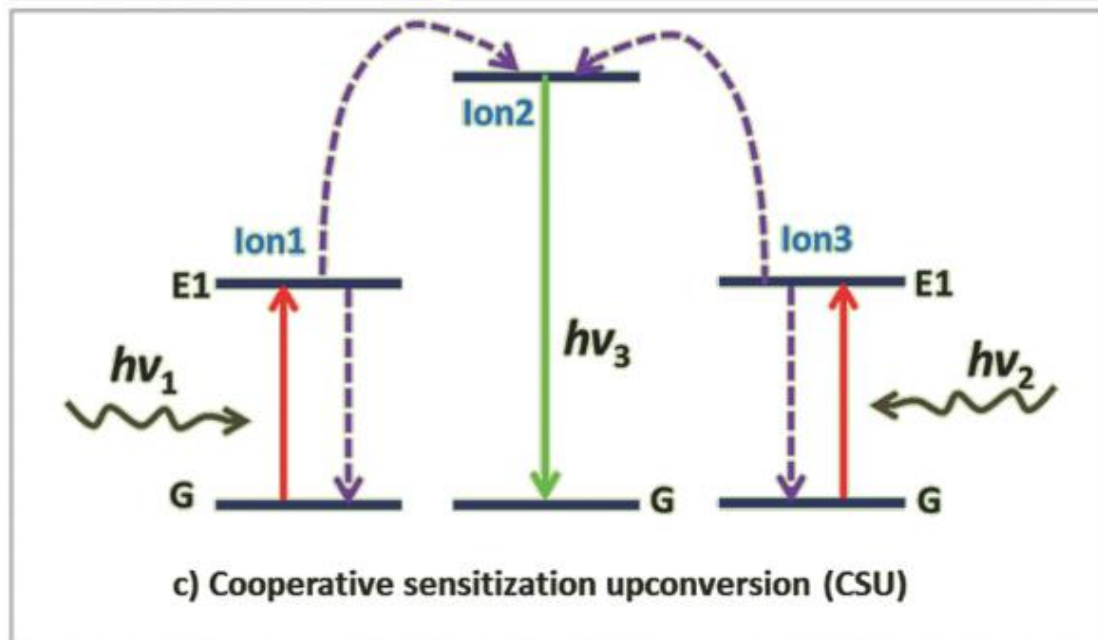


Figura 11. Representación del mecanismo CSU.

1.2.2.4. Mecanismo CR

El mecanismo CR (Cross-relaxation). La relajación cruzada es un proceso de transferencia de energía entre dos iones y la razón fundamental es la interacción ion-ion. En la interacción de dos iones, un ion transfiere parte de su energía absorbida a otro ion y el proceso puede describirse como el nivel E_2 del ion 1 más el estado G del ion 2 transfiriéndose hasta el nivel E_1 del ion 1 más el nivel E_1 del ion 2. Aquí, ambos iones pueden o no ser del mismo tipo. Aunque el proceso CR es la causa principal de la "extinción de la concentración". Este proceso es denominado como "quenching" también llamado como desactivación de la fluorescencia que produce una disminución en la intensidad de la fluorescencia. [16, 22]

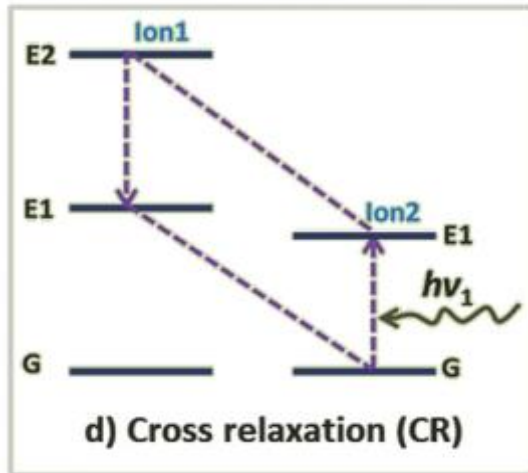


Figura 12. Representación del mecanismo CR.

1.2.2.5. Mecanismo PA

El mecanismo PA (Phonon Avalanche) fue explicado por primera vez por Chivian en 1979. También se reconoce como avalancha de absorción y se considera como el tipo de proceso UC más eficaz. Este proceso es en forma de bucle. [16,24]

Cuando el primer nivel de energía E_1 del ion 2 se llena a través de la absorción del estado fundamental no resonante. La elevación del ion 2 de E_1 al nivel de energía de emisión E_2 ocurre con el proceso ESA, luego ocurre un proceso de CR efectivo entre el ion 1 y el ion 2. Finalmente, el círculo se completa cuando el ion 2 obtiene la energía del ion 1 para poblar su nivel de energía E_1 . A través de este proceso circular, se producen dos iones 2 en el nivel E_1 por un ion 2 del mismo estado.

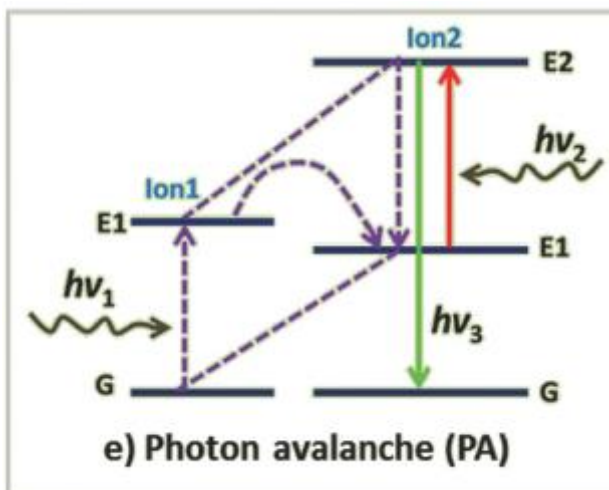


Figura 13. Representación del mecanismo PA.

1.3. Factores que afectan al mecanismo UC.

Los mecanismos UC pueden verse afectados en el proceso de radiación cuando la relajación ocurre mediante mecanismos no radiativos. Podemos encontrar cuatro mecanismos de recombinación no radiativa (modos de fonones intrínsecos, energía de vibración de los ligandos superficiales, extinción mediada por solventes y defectos superficiales). **[29-32]**

1.3.1. Tamaño de partículas

La disminución de la luminiscencia depende del tamaño de formación de las partículas obtenidas por lo que depende de la relación superficie-volumen. Aunque las intensidades de luminiscencia en las bandas de emisión aumentan para los nanocristales más grandes, los nanocristales más pequeños muestran una proporción relativamente más alta de emisión de UC. **[29-30]**

Otro problema es los defectos en la red, dado que la radiación disminuye conforme aumenta el número de defectos. Cuando el tamaño de la superficie es mayor, la concentración de átomos externos aumenta y, por lo tanto, la estructura debe ajustarse creando canales que provocan la recombinación no radiativa.

1.3.2. Disolventes o ligandos

Otro problema en la luminiscencia de los UC son las interacciones de las partículas que se encuentran en la superficie con los disolvente y ligandos. En el estudio de Bodgan, se pudo apreciar que la eliminación de los ligandos, aumentaba la luminiscencia. Si la energía en forma de fonones es elevada, se pueden desencadenar procesos de decaimiento multifonónico a través de ellas haciendo que la eficiencia de UC disminuya.

También se ha estudiado el efecto de los disolventes como es el agua y el agua deuterada, donde se puede apreciar que la luminiscencia aumenta cuando el agua deuterada está rodeada de moléculas de agua, ya que las oscilaciones en los enlaces O-D es menor que en la de los enlaces O-H. **[31-32]**

1.3.3. Influencia de la fase cristalina

Dependiendo de la fase cristalina que se obtenga, es importante la influencia de los fonones de la red en la luminiscencia es un factor crucial en la selección de la matriz en la que se incorporan los iones emisores. Se debe elegir una matriz de cristal con baja energía vibratoria de los fonones efectivos para minimizar la probabilidad de transferencia de energía no radiativa. **[33-34]**

1.4. Aplicaciones del mecanismo UC

Las aplicaciones de los mecanismos UC pueden darse en diversos campos de la ciencia. Las aplicaciones en biomedicina que pueden tener una mayor repercusión en el futuro, corresponden con los estudios que se están haciendo en este campo, se está estudiando maneras de focalizar células tumorales de manera sencilla y eficaz. Se emplean nanopartículas con activadores La^{3+} capaces de ofrecer vidas de fluorescencia más largas, una menor toxicidad y mayores resistencias al blanqueo y la degradación. Además, permiten una mayor profundidad de penetración en el tejido. [23, 36]

Las partículas de up-conversion pueden conseguir que éstas se unan selectivamente a las células cancerosas y así poder localizarlas. Esta misma estrategia se puede emplear para la liberación de fármacos y el tratamiento de afecciones de manera selectiva. Existen reacciones químicas que pueden activarse por acción de la luz. En este fenómeno se basan las terapias fotodinámicas.

Los procesos up-conversion es un interesante campo de estudio en el desarrollo de células fotovoltaicas, incorporando materiales para aprovechar una mayor parte del espectro solar. El funcionamiento de las placas solares se basa en la absorción de fotones de la radiación solar en una unión p-n, y su conversión en pares electrón-hueco que son separados por el potencial de la unión, creando así una corriente eléctrica. A efectos de generación fotovoltaica la parte útil del espectro solar es aquella absorbida por el material fotovoltaico de la célula.

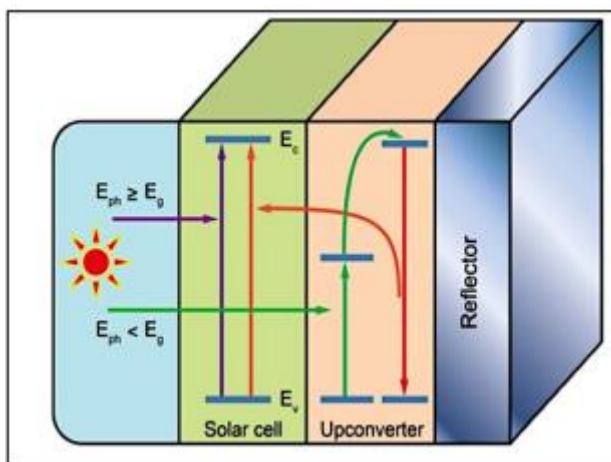


Figura 14. Mecanismo propuesto para una célula fotovoltaica con un material up-converter.

1.5. Mecanismo UC $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

Como hemos explicado anteriormente, hay ciertos iones lantanoides que son buenos para el mecanismo UC, estos son el Nd^{3+} , Er^{3+} y Tm^{3+} que actúan como iones

activadores ya que tienen los suficientes niveles de energía y se encuentran lo suficientemente separados entre ellos evitando así en la medida de lo posible la relajación que termine en procesos no radiativos. **[31]**

También hemos mencionado que hay mecanismo UC en lo que intervienen más de un ion. En estos mecanismos debemos diferenciar entre el ion sensibilizador y el ion activador. Dentro del ion sensibilizador tenemos que tener en cuenta que debe tener la misma energía resonante que el ion activador para que ocurra la transferencia de los fotones.

Dentro de estos pares de iones podemos encontrar diferentes parejas de iones lantanoides, donde la pareja formada por los iones lantanoides $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ es el más eficiente de todos, donde el Yb^{3+} actúa como el ion sensibilizador mientras que el Er^{3+} actúa como el ion activador.

El ion Er^{3+} presenta cuatro emisiones debido a las transiciones al nivel fundamental ($4I_{15/2}$). Hay tres bandas de emisiones principales a 520-530 nm (luz verde), 540-550 nm (luz verde) y 650-670 nm (luz roja), que se asignan a las transiciones del ion Er^{3+} ; $^2H_{11/2}$ a $^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2}$ a $^4I_{15/2}$, y $^4F_{9/2}$ a $^4I_{15/2}$ respectivamente. Y por último encontramos la banda del violeta.

Cuando la excitación ocurre en 980 nm, la absorción del primer fotón puede elevar el ion Yb^{3+} al nivel $^2F_{5/2}$ desde el estado fundamental ($4I_{15/2}$), y luego transferir la energía al ion Er^{3+} . Esta transferencia de energía puede promover el Er^{3+} ion de nivel $^4I_{15/2}$ al nivel $^4I_{11/2}$ y del nivel $^4I_{11/2}$ al $^4I_{7/2}$ mediante otro proceso de transferencia de energía (o un segundo fotón 980 nm) si él ya está poblado. Luego, el ion Er^{3+} puede relajarse sin radiación a los niveles $^2H_{11/2}$ y $^4S_{3/2}$, y ocurren las emisiones verdes ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). O el ion puede relajarse y popular aún más el nivel $^4F_{9/2}$ que conduce a la emisión roja ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). La curva también muestra que las emisiones rojas son mucho más fuertes que las emisiones verdes, de modo que los productos presentan luz de color naranja en su conjunto. **[32-33]**

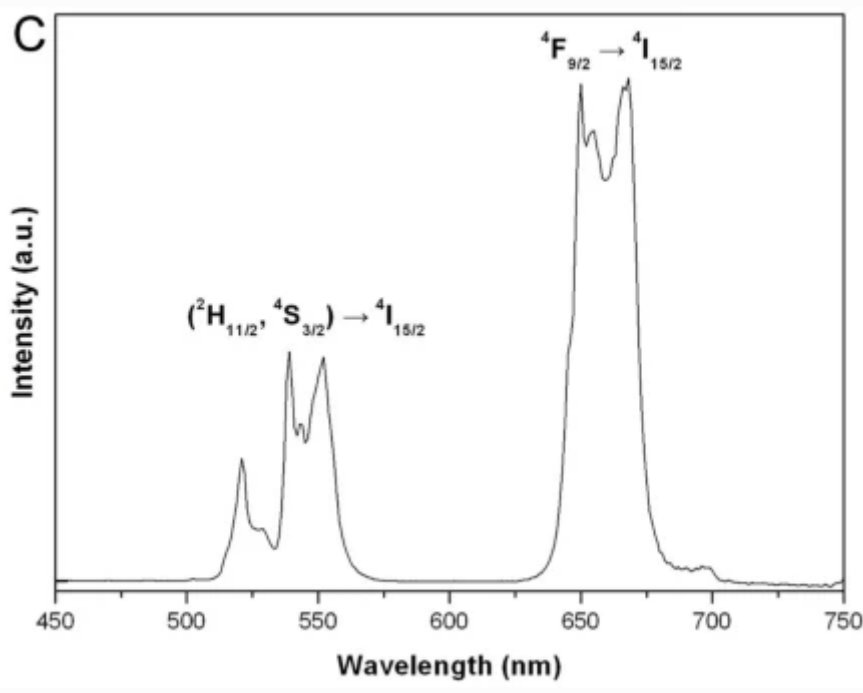


Figura 15. Representación de la intensidad frente a la longitud de onda para las emisiones en el verde (540-550 nm) y rojo (650-670 nm) del Er^{3+} .

La emisión en el violeta se corresponde con la transición $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ o $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

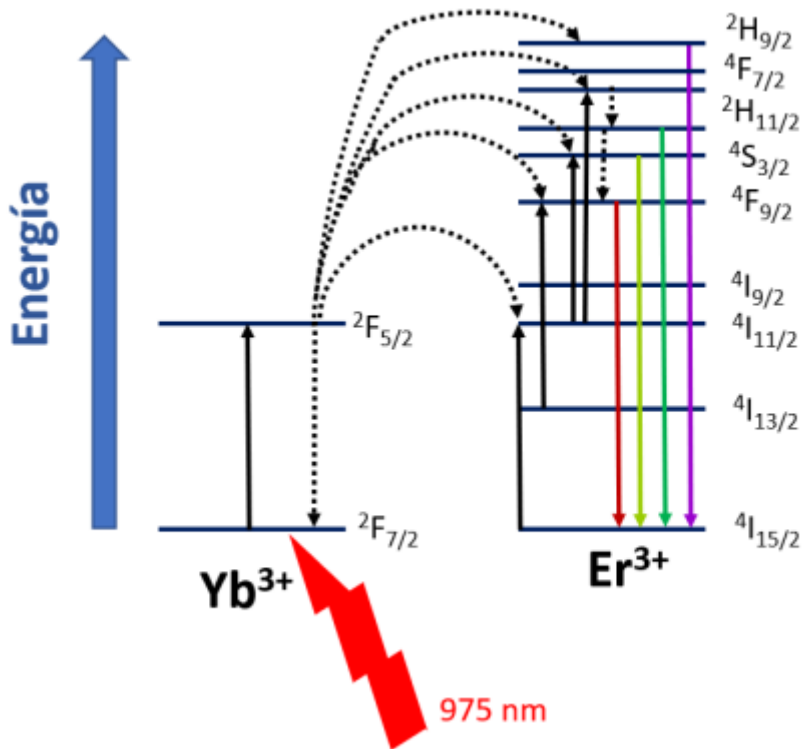


Figura 16. Representación gráfica de los niveles de energía de los iones Yb^{3+} y Er^{3+} .

1.6. Mejora del mecanismo UC

Los materiales de la red huésped (Host lattice) tienen una influencia sustancial en las transiciones ópticas de los iones dopantes dentro de los niveles de energía 4f. Por ejemplo, el campo cristalino producido por la red anfitriona puede elevar la regla de selección de paridad y alterar la probabilidad de transición f-f. La red anfitriona también puede proteger eficazmente los iones dopantes de la extinción de la luminiscencia en soluciones por vibraciones de alta energía de ligandos o disolventes. Por otro lado, las energías excitadas de los iones dopantes pueden ser disipadas por el anfitrión a través de vibraciones de red, lo que resulta en una baja eficiencia de UC. Por lo tanto, la selección de materiales anfitriones es esencial en la síntesis de nanofósforos dopados con tierras raras dado que tienen propiedades ópticas favorables. Tales como alta eficiencia UC y perfil de emisión controlable. **[10, 34]**

En los nanofósforos, los materiales anfitriones generalmente requieren coincidencias de red estrechas con los iones dopantes. Ya que estos iones trivalentes tienen tamaño iónico y propiedades químicas similares. **[35]**

Sin embargo, el dopaje de tierras raras en estos nanofósforos siempre va acompañado de la formación de defectos del cristal tales como aniones intersticiales y vacantes de cationes para mantener la neutralidad de carga. Para mantener una fase monocristalina del huésped para una UC eficiente, la concentración de dopante debe controlarse estrictamente.

A su vez, estos materiales deben tener energías de fonones bajas para minimizar la desactivación no radiativa y obtener una emisión alta. Los haluros como el Cl, Br y I tienen energías de fonones bajas (300 cm^{-1}) y tienen un uso limitado. Por el contrario, los óxidos tienen una energía de fonones alta, debido a su estabilidad química, teniendo energías de 500 cm^{-1} debido al estiramiento de la red. En comparación a los óxidos, los fluoruros suelen tener energía de fonones sobre los 350 cm^{-1} y también tienen alta estabilidad química y suelen ser usado como los anfitriones más adecuados para la síntesis de nanofósforos UC dopados con tierras raras.

También hay que tener en cuenta las propiedades ópticas ya que depende la de fase cristalina. Por ejemplo, los materiales a granel de NaYF_4 : Yb/Er de fase hexagonal exhiben una mejora de un orden de magnitud de la eficiencia de UC en relación con sus contrapartes de fase cúbica. **[39]**

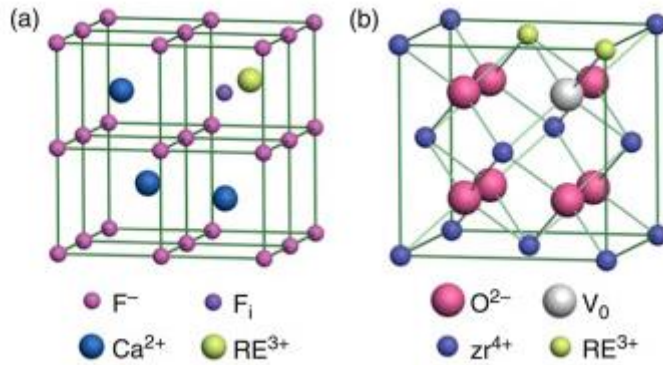


Figura 17. Mecanismos de compensación de carga en compuestos metálicos no trivalentes típicos dopados con iones trivalentes de tierras raras (RE). (a) Compensación de carga por un ion de flúor intersticial (F_i) ubicado en un sitio vecino más cercano al ion RE en un cristal de CaF₂ dopado con RE. Tenga en cuenta que el ion de flúor intersticial también puede ubicarse en los sitios vecinos más cercanos o incluso distantes del ion RE. (b) Compensación de carga por una vacante de oxígeno (V_o) en un cristal de ZrO₂ dopado con RE.

La fotoluminiscencia de los centros iónicos de los lantanoides y metales de transición se excita a través de la absorción de radiación por la red huésped, por la absorción de los propios iones (que también emiten radiación, los llamados iones activadores), o por las impurezas introducidas adicionalmente (los llamados sensibilizadores) que absorben la radiación y luego transfieren la energía a los activadores.

Los fósforos capaces de convertir (UC) de fotones de baja energía en fotones de alta energía se denominan fósforos de conversión ascendente (upconversion phosphors).

Los materiales anfitriones generalmente se eligen entre aquellos que tienen energías de fonones máximas bajas, como los fluoruros para reducir las pérdidas no radiativas. Sin embargo, las emisiones de conversión ascendente generalmente sufren de pequeñas eficiencias cuánticas internas (la mayor eficiencia en fluoruros es de alrededor del 20%).

El Yb³⁺ se usa comúnmente como ion sensibilizador ya que tiene una sección transversal de absorción relativamente grande a 980 nm, por lo que los materiales pueden excitarse de manera eficiente con fuentes de luz relativamente baratas. Er³⁺, Ho³⁺ y Tm³⁺ son los iones activadores cuyas emisiones son facilitadas con mayor frecuencia a partir de iones Yb³⁺ excitados.

1.7. Corte cuántico

El corte cuántico (división cuántica) es el proceso opuesto al UC en términos de las energías de excitación y emisión involucradas y el número de fotones involucrados. Los fósforos de corte cuántico (Quantum-cutting phosphors) se utilizan para convertir un

fotón de alta energía en dos o más fotones de baja energía. Dichos materiales, en principio, pueden mejorar sustancialmente la conversión de energía general de las lámparas fluorescentes. [33]

La división cuántica se puede obtener por dos maneras:

- En el primero, entre los estados fundamental (G) y excitado (E) del ion luminiscente hay un estado intermedio (I). Tanto el estado E como el I pueden desexcitar radiativamente, por lo que después de excitaciones de alta energía un electrón de su estado fundamental a su estado excitado ($G \rightarrow E$), ocurren dos transiciones radiativas, $E \rightarrow I$ y $I \rightarrow G$. El ion activador produce dos fotones por cada uno absorbido y, por tanto, la eficiencia cuántica interna del proceso es igual a 2.
- En el segundo esquema, intervienen dos iones, un sensibilizador (S) y un activador (A). En este caso, la excitación viene a través del ion sensibilizador S. Si los niveles de energía del sensibilizador pueden excitar la emisión del ion activador A, por relajación cruzada a través del proceso de transición radiativa $E2 \rightarrow E1$, entonces el ion activador A produce un fotón debido a su desexcitación al estado fundamental. El segundo fotón se genera cuando la energía localizada en el estado excitado E1 del ion sensibilizador es transferido por un proceso de transferencia de energía al segundo ion activador, que luego relaja radiativamente.

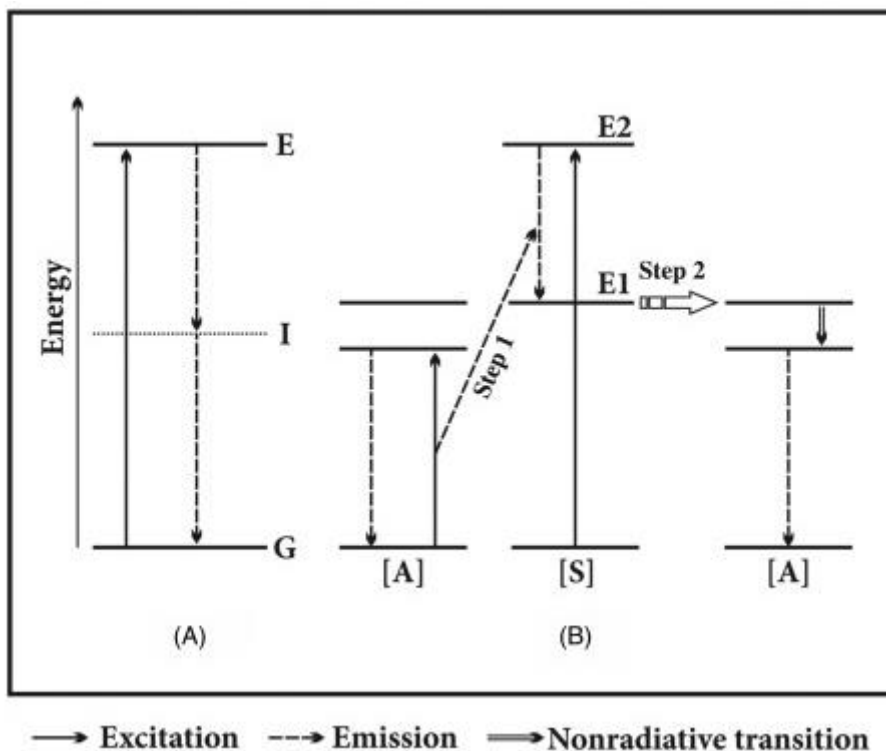


Figura 18. Dos esquemas de posibles procesos de corte cuántico: (A) corte cuántico a través de un estado intermedio y (B) corte cuántico que involucra dos iones (sensibilizador y activador).

Hasta ahora, el corte cuántico se ha demostrado principalmente con iones Pr^{3+} y combinaciones de iones $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ y $\text{Er}^{3+}/\text{Gd}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$.

1.8. Fases cristalinas y morfologías de las partículas up-converters de NaYF_4

El compuesto NaYF_4 es uno de los materiales más estudiados dentro del mecanismo UC. Debido a estos estudios, se han podido determinar que, a temperatura y presión ambiente, el NaYF_4 existe en dos polimorfos: el hexagonal tipo ($\text{Na}_{1.5}\text{Nd}_{1.5}\text{F}_6$) y la cúbica (tipo fluorita), dependiendo del método de síntesis. Durante los estudios, se ha podido llegar a cristalizar cuatro fases, una de ellas que corresponde a la cúbica denominada $\alpha\text{-NaYF}_4$ y tres correspondiente a la fase hexagonal denominadas como $\beta\text{-NaYF}_4$. [37-39]

La morfología y la estructura de los cristales de NaYF_4 se pueden cambiar ajustando la relación Y^{3+}/F^- en la solución de reacción. Las nanoesferas cúbicas de NaYF_4 se sintetizan cuando la relación Y^{3+}/F^- es estequiométrica; mientras que los microprismas hexagonales de NaYF_4 aparecen como un exceso de F^- presente a 180°C durante más de 5h. El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) juega un papel importante como ligando quelante, y F^- actúa como reactivo y mineralizador durante el proceso de síntesis.

Para aplicaciones ópticas, se prefiere la fase hexagonal sobre la fase cúbica ya que brinda mejores propiedades de fotoluminiscencia como conversión ascendente, conversión descendente y luminiscencia de desplazamiento de Stoke al dopar con iones lantanoideos con menor pérdida de energía durante el proceso de transferencia de energía debido a la presencia de números más bajos de modos de fonones no armónicos en la fase hexagonal.

Sin embargo, las estrategias de síntesis a baja temperatura para preparar NaYF_4 producen una mezcla de polimorfos con la fase cúbica predominando sobre la fase hexagonal ópticamente eficiente y, por lo tanto, la fase de purificación adoptada debería ser también necesariamente capaz de retener la nanoestructura.

La transformación de fase de cúbico \rightarrow hexagonal implica una transición de fase de orden \rightarrow desorden. Los sitios catiónicos de la fase cúbica están desordenados con igual probabilidad de 6 átomos de Na e Y para la ocupación. En el NaYF_4 hexagonal, hay tres tipos de sitios catiónicos: (1) con coordinación 9 ocupada por Y^{3+} , (2) una posición

coordinada de 9 veces ocupada aleatoriamente por $1/2\text{Na}^+$ y $1/2\text{Y}^{3+}$, y (3) una posición coordinada séxtuple ocupada por $1/2\text{Na}^+$.

La transformación de fase (cúbica \rightarrow hexagonal) implica la reducción de la aleatoriedad en la selectividad de las posiciones catiónicas. Las estrategias predominantes para la transformación de fase son aumentar la temperatura de reacción o la duración de la reacción, sin embargo, durante estos procesos, los cristales son susceptibles a la maduración de Ostwald para producir cristales más grandes con una amplia distribución de tamaños y una morfología variada. Algunos científicos han propuesto procedimientos sintéticos alternativos como el autoenfoco y dopaje. [39]

- En la metodología de autoenfoco, los nanocristales de fase cúbica se transforman en fase hexagonal sobre una semilla de fase hexagonal.
- La adición de dopantes más grandes que el átomo Y produce una fase hexagonal a temperaturas más bajas, aunque, la adición de dopantes también puede alterar la energía de los fonones en sitios locales, promoviendo así el proceso de relajación multifonónica y la transferencia de energía entre los dopantes.

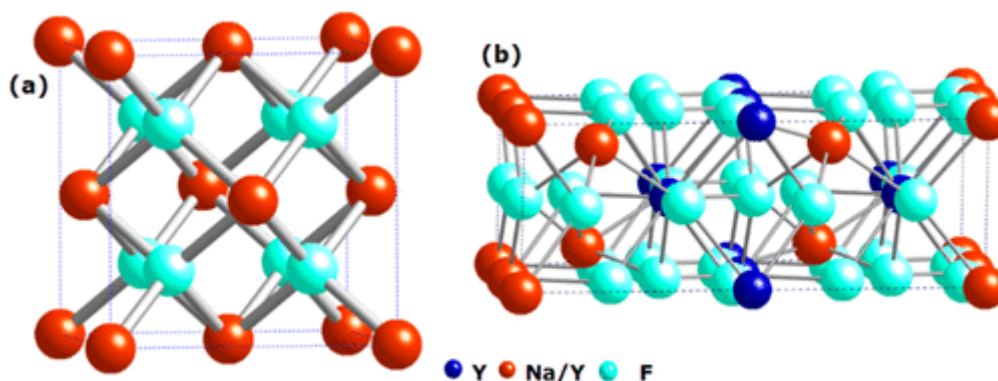


Figura 19. (a) Celda única de polimorfo cúbico y (b) supercélula ($2 \times 2 \times 1$) de polimorfo hexagonal de NaYF_4 .

El $\beta\text{-NaYF}_4$ hexagonal constituye el material huésped más ampliamente utilizado para pares sensibilizador-activador que muestran conversión ascendente de fotones ($\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$).

El problema científico involucrado en la descripción de la topología de $\beta\text{-NaYF}_4$ es establecer con precisión la distribución de cationes a través de la red.

Con hemos mencionado anteriormente, la fase hexagonal es ópticamente mejor que la fase cúbica, el problema es que la fase hexagonal puede adoptar tres disposiciones espaciales diferentes, que pueden ser $P63/m$, $P\bar{6}$ y $P\bar{6}2m$.

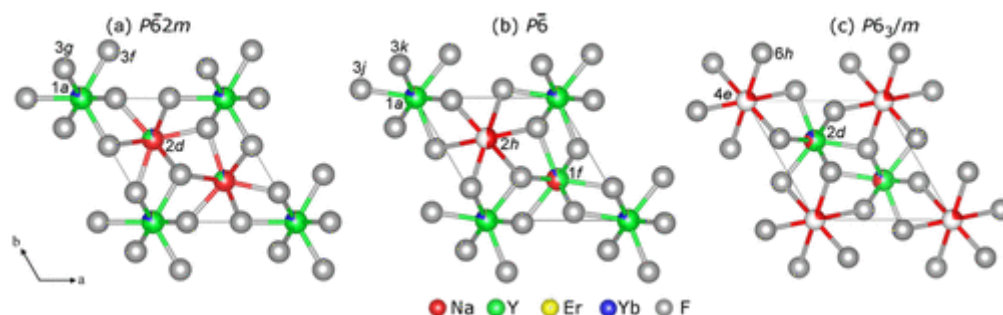


Figura 20. Representación de las posiciones atómicas en los diferentes grupos espaciales.

Fase	Grupo espacial	Parámetro de celda (Å)	COD ID
Hexagonal (β)	$P6_3/m$	$a=b=5,99276$ $c=3,52281$	1517675
Hexagonal (β)	$P\bar{6}$	$a = b = 5,99276$ $c= 3,52281$	1517672
Hexagonal (β)	$P\bar{6}2m$	$a = b = 5,9148$ $c= 3,52281$	1517674
Cúbica (α)	$Fm\bar{3}m$	$a=b=c=5,47$	1517676

Tabla 6. Fases de NaYF_4 , grupos espaciales y COD ID.

Para la síntesis de $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, los métodos hidrotérmicos/solvotérmicos se consideran las estrategias más eficaces. En general, el procesamiento solvotérmico a menudo produce materiales hidrofóbicos y se necesita una mayor modificación de la superficie. Por el contrario, el método hidrotérmico puede preparar fácilmente $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}$ (hidrofílico a gran escala) / Er^{3+} micro o nanopartículas. El dopaje es un método efectivo para cambiar la forma y ajustar la emisión. Se han introducido muchos iones (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} y Ca^{2+}) en $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ para obtener productos con la forma deseada y un mejor rendimiento. [40-43]

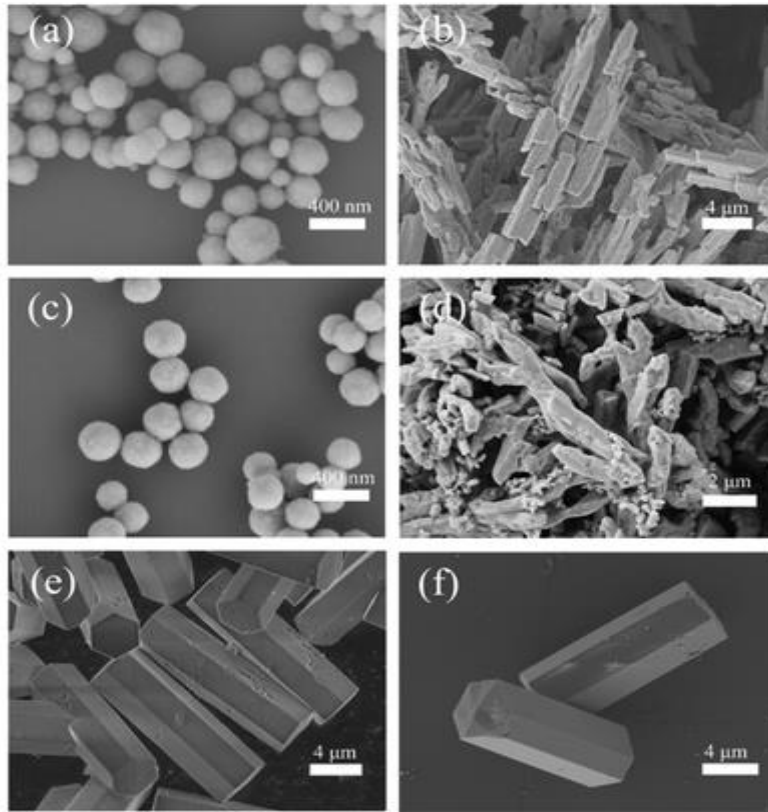


Figura 21. Imágenes SEM del β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sintetizado a 180°C (a) y 200°C (b). Imágenes SEM de β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sintetizadas a 180°C (c) y 200°C (d) con 4g de PEG-2000. β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sintetizado con EDTA (e) y TSC (f) a 200°C .

Según las morfologías, dividimos el proceso de crecimiento de mesoescala en cuatro etapas: (1) nucleación; (2) agregación; (3) crecimiento de la orientación; (4) maduración.

- En la primera etapa, el precursor se transformó en partículas α - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ y algunas de las partículas evolucionaron hacia la fase β .
- El proceso de crecimiento de cristales ocurre en la etapa 2. En esta etapa, las partículas se reúnen para formar agregados de nivel micro. La formación de estas estructuras puede involucrar partículas β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ formadas en la etapa 1. Los agregados tienen una forma muy cercana a un prisma hexagonal, y tienen un diámetro similar al del producto final.
- En la etapa 3, la estructura más grande comienza a convertirse en prismas hexagonales al absorber pequeñas partículas en sus caras superiores presentando el proceso de absorción. En esta etapa, las caras laterales parecen ser muy suaves, mientras que las caras superiores tienen muchos filamentos de cristal, lo que significa que las partículas pequeñas se absorben en la cara superior.

- Después de que los prismas crecen hasta cierta longitud, el proceso de crecimiento de los cristales llega a la etapa 4. En esta etapa, el proceso de maduración de Ostwald domina el proceso de crecimiento.

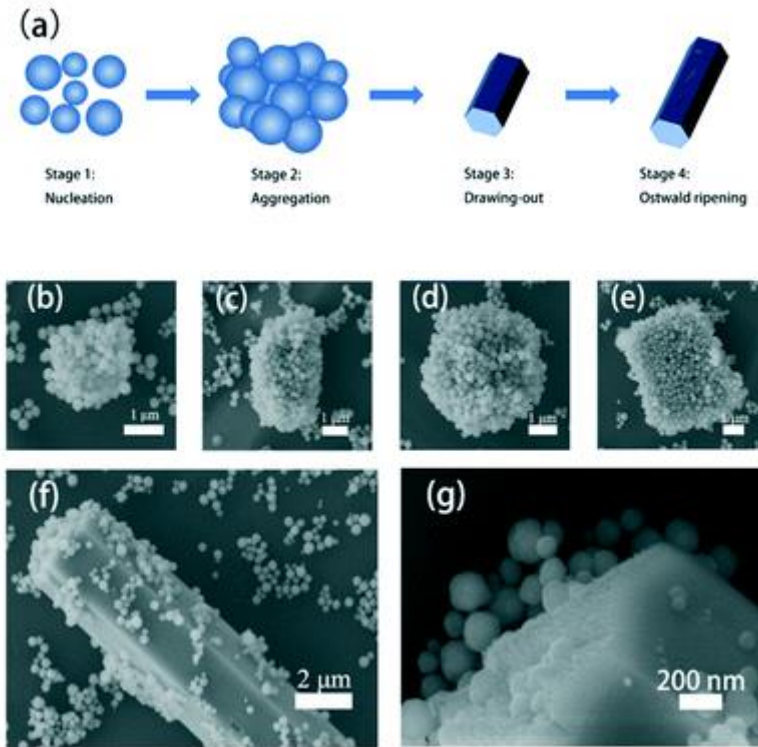


Figura 22. (a) Croquis del proceso de crecimiento de los cristales. (b–e) Agregados obtenidos de muestras tomadas. (f y g) Imágenes SEM de los prismas hexagonales.

1.9. Síntesis nanopartículas up-converters.

Hasta ahora, se han aplicado varios enfoques para sintetizar estructuras de $\beta\text{-NaYF}_4$, como métodos de reacción sólida, coprecipitación, sal fundida, solvotermal e hidrotermal. Aunque nos centraremos en los mecanismos hidrotermal y de alta temperatura que lo explicaremos a continuación.

1.9.1. Método Hidrotermal (hydro-thermal method)

En comparación con otros métodos, el tratamiento hidrotermal ha demostrado ser un proceso efectivo y conveniente en la preparación de varios materiales inorgánicos con morfologías y tamaños controlables. Mediante un proceso hidrotermal se han sintetizado nanocristales hexagonales monodispersos de NaYF_4 con diferentes morfologías. [37, 40-44]

Este método consiste en una síntesis química que se realiza en una disolución (normalmente se usa agua como disolvente) que se debe mantener en un ambiente sellado al que se le aplican altas presiones y temperaturas. Normalmente, con el fin de

evitar el punto crítico de los disolventes y poder aumentar su poder de solubilidad y reactividad de las sustancias inorgánicas. Una de las ventajas de esta síntesis, con relación a las anteriores, es que puede desarrollarse la fase hexagonal usando un rango de temperaturas más bajo. También se usan surfactantes como el ácido oleico, o agentes quelantes, como el EDTA o el citrato sódico, cuyas funciones es el control del crecimiento del cristal y regulación de la morfología.

También pueden ser usados otros reactivos de naturaleza inorgánica como fluoruro sódico, para proporcionar la fuente de fluoruros, o NaOH para proporcionar la fuente de sodio.

1.9.2. Método Descomposición Térmica (thermal decomposition)

Este método se basa en la obtención de una sustancia por la descomposición de dos constituyentes mediante la acción del calor. En este método se suelen usar sales metálicas como los trifluoroacetatos $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ que actúan como precursores, ya que se descompondrán con la acción del calor. [45]

1.10. Fabricación de monocapa autoensamblada (SAM)

El mecanismo UC es un proceso que requiere una alta energía de excitación. Para conseguir esta energía es necesario concentrar la radiación, una forma de conseguirlas es mediante la concentración de radiación conseguida a partir de monocapas de esferas de un tamaño adecuado.

Por otro lado, hay diferentes maneras de conseguir dichas monocapas que la enumeraremos a continuación.

Hay varios objetos que exhiben posibles características de autoensamblaje, como surfactante, copolímero de bloque y partículas coloidales en un orden creciente de los tamaños de los objetos. Cada objeto de autoensamblaje ha recibido un importante interés de investigación para una amplia variedad de aplicaciones que van desde detergentes hasta microelectrónica. [46]

Los cristales coloidales pueden resultar útiles en una amplia variedad de aplicaciones, como filtros/interruptores ópticos, catalizadores, cristal fotónico, sensor químico/biológico y máscara litográfica.

En especial, nos centraremos en las partículas coloidales monodispersas esféricas pueden representar la forma más simple de bloques de construcción que pueden autoensamblarse fácilmente en redes ordenadas 2D y 3D en un sustrato plano como cristales coloidales u ópalos sintéticos.

Las rutas de fabricación para crear cristales coloidales se pueden dividir en dos técnicas: sedimentación por gravedad y evaporación de solventes.

- En el método de sedimentación por gravedad, la formación de cristales solo puede ocurrir en fracciones de volumen de coloide específicas. Como resultado, el espesor del cristal no se controla fácilmente.
- Para el método de evaporación del solvente, se puede obtener un cristal de coloide 2D y el espesor se puede controlar variando las concentraciones de coloide o cristalizando repetidamente capa por capa.

El recubrimiento por inmersión es el método más popular en el que los coloides se inducen por evaporación y se autoensamblan en el sustrato a medida que se retira lentamente de la suspensión coloidal.

La monocapa autoensamblada (SAM) en un área relativamente grande en el cual se pueden controlar la concentración, el pH y la tensión superficial de la suspensión coloidal.

Durante un estudio [46], se obtuvo diferentes tamaños de partículas (nm) en varias composiciones de síntesis para sílice coloidal y su distribución de tamaño de partícula.

Muestra	Concentración de los constituyentes (mol)				Distribución de tamaño de partícula (nm)			
	Teos	NH ₃	H ₂ O	EtOH	D10	D50	D90	σ
1	0,10	1,10	8,80	13,59	134,1	151,3	167,7	27,1
2	0,40	1,20	6,40	13,15	198,7	221,7	241,9	32,7
3	0,40	0,56	7,04	13,21	273,8	284,4	293,6	21,2

Tabla 7. Distribución de tamaño de partículas.

Se sintetizaron diferentes tamaños de 100, 200 y 300nm mediante el proceso Stöber.

El tamaño medio de partícula y su desviación estándar para la muestra 1, la muestra 2 y la muestra 3 fueron $148,7 \pm 27,1$, $213,3 \pm 32,7$ y $280,1 \pm 21,2$ nm.

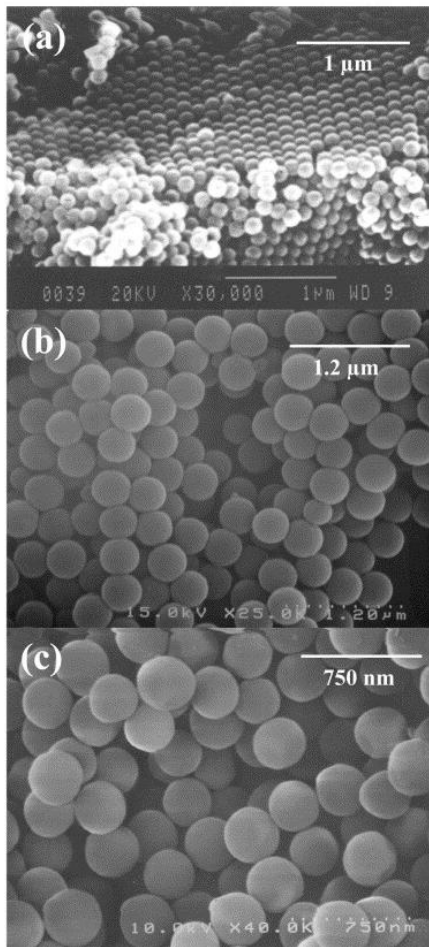


Figura 23. Imágenes SEM de las muestras 1, 2 y 3.

También se obtuvieron diferentes muestras SAM en diferentes porcentajes de peso.

Cuando la concentración de partículas era baja (0,5% en peso), las partículas de sílice se adherieron a una región limitada del sustrato, formando pequeñas islas dispersas compuestas de partículas de sílice compactas. Por otro lado, a una concentración del 5% en peso, la sílice se autoensambló en una estructura bicapa con una regularidad de empaquetamiento reducida que cubría la gran área del sustrato.

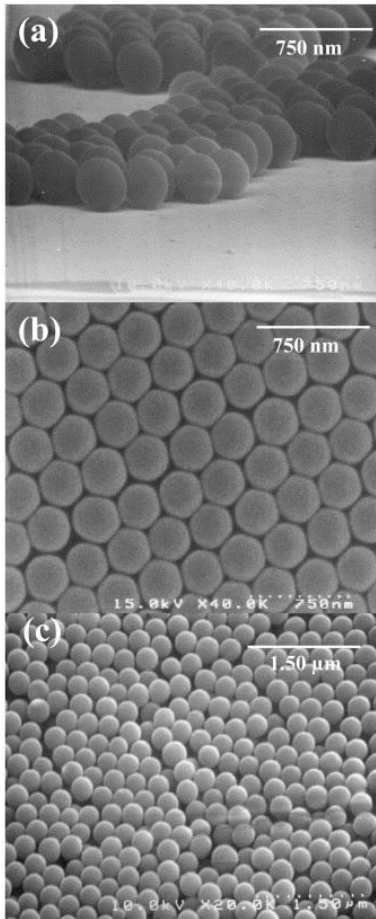


Figura 24. Imágenes SEM de las muestras en diferentes porcentajes de pesos (0,5%; 2% y 5%).

La influencia de los tipos de solventes en la suspensión de sílice coloidal también se investigó, así como la velocidad de extracción, la carga de sólidos y el pH de la suspensión fueron 0,4 cm/min, 2% en peso y pH 11,24 respectivamente.

Cuando el solvente fue una mezcla de agua y etanol en una relación volumétrica de 1:4, se observó un empaquetamiento desordenado de partículas coloidales, mientras que la sílice coloidal ensamblada se agrupó en varias islas en la condición de agua: etanol 4:1. Por el contrario, la monocapa coloidal con una mejor estructura de empaquetamiento en un área relativamente grande se logró con una proporción de agua:etanol de 1:1.

También se prepararon a diferentes pH de la suspensión que van desde pH 5,56 a pH 11,24 en las condiciones de 2% en peso de carga sólida, velocidad de extracción de 0,4 cm/min y proporción de agua y etanol 1:1. En las condiciones de pH 5,56 y 7,12, las partículas de sílice se acumularon en capas múltiples en el área grande. Sin embargo, a un pH de 11,24, la SAM de las partículas de sílice se dispuso en una estructura de empaque hexagonal bien ordenada.

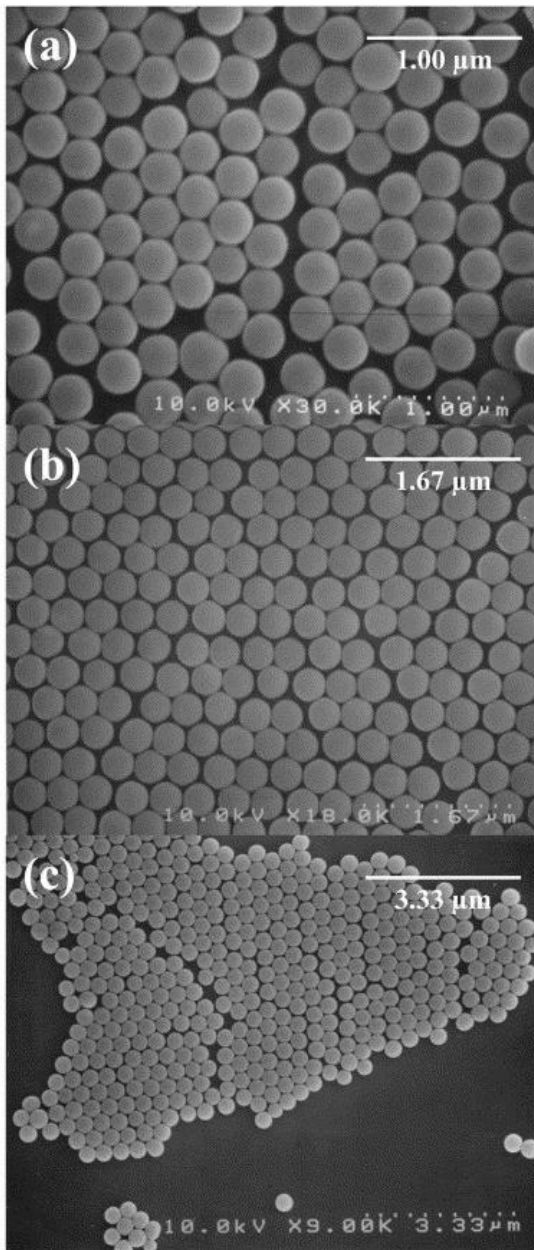


Figura 24. Imágenes SEM de las muestras en diferentes porcentajes de disolventes agua: etanol (1:4, 1:1 y 4:1).

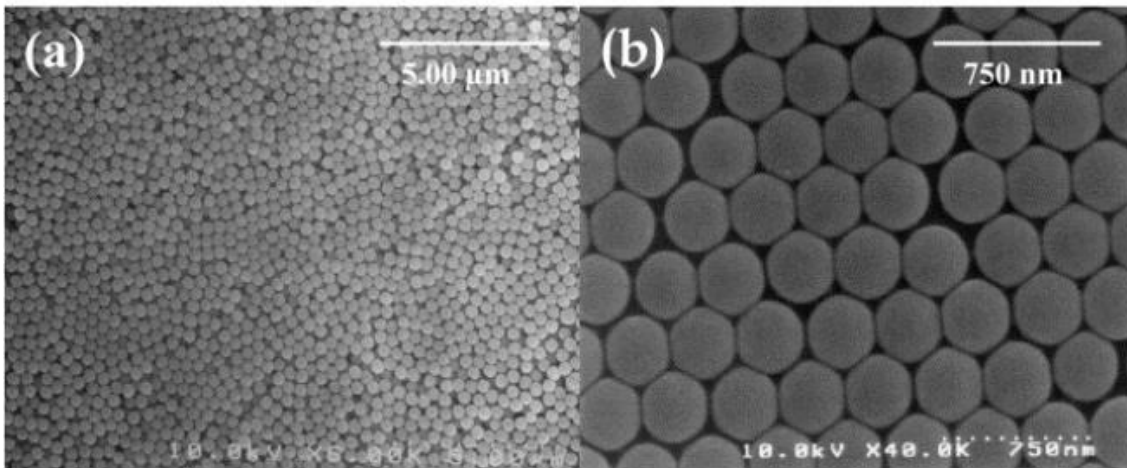


Figura 25. Imágenes SEM de las muestras en diferentes pH (5,56; 7,12) y pH 11,24.

Las variables importantes asociadas con la cristalización coloidal por recubrimiento por inmersión incluyen la concentración de partículas, la tasa de evaporación y la tensión superficial del solvente, las cargas superficiales de la partícula y el sustrato y la velocidad de extracción, etc.

Cuando la concentración de partículas es mayor, las partículas se acumulan en una multicapa, cubriendo la gran área del sustrato. Por otro lado, cuando la concentración de partículas es más baja, no se suministran suficientes partículas para formar una monocapa uniforme, lo que da como resultado islas dispersas de SAM.

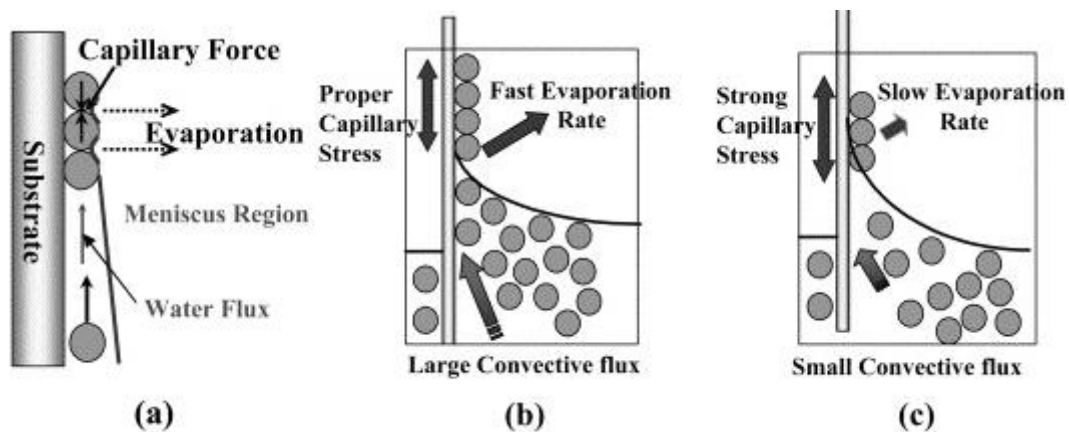


Figura 26. (a) Mecanismo de cristalización coloidal durante el recubrimiento por inmersión; (b) un caso de gran flujo convectivo; (c) un caso de pequeño flujo convectivo.

1.11. Recubridor por inmersión de escritorio con velocidad variable (1-200 mm/min) (Dip Coating)

El mecanismo dip-coating utiliza el recubrimiento por inversión donde el sustrato de la solución se sumerge en la solución para la formación efectiva del material. Una vez que

se deposita el material, el sustrato se puede eliminar por evaporación, lo que dará como resultado que el grosor de la capa sea único. Las principales fuerzas que se utilizan para el proceso de recubrimiento por inmersión son la fuerza de inercia, el arrastre viscoso, la fuerza gravitacional y la tensión superficial. Los méritos del recubrimiento por inmersión son el bajo costo y la capa del grosor se puede ajustar fácilmente. Los inconvenientes del recubrimiento por inmersión son que el proceso es lento y tiene la capacidad de bloquear la pantalla, lo que creará un gran impacto en el producto final. [47-49]

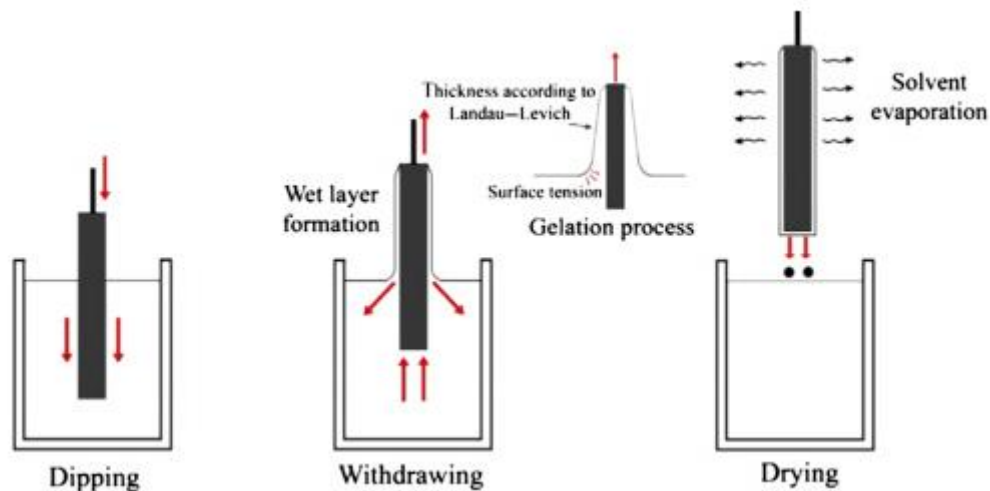


Figura 27. Esquema de recubrimiento del mecanismo dip-coating.

1.12. Recubridor por rotación (Spin Coating)

El revestimiento por rotación se utiliza para la fabricación de películas delgadas para depositar un revestimiento uniforme de materiales orgánicos sobre superficies planas.

[50]

El recubrimiento por centrifugado se realiza en cuatro pasos, deposición, spin up, spin off y evaporación.

En la primera etapa, el material se deposita en la plataforma giratoria y luego se produce el giro y el giro en secuencia, mientras que la etapa de evaporación ocurre durante todo el proceso. La solución aplicada en el plato giratorio se distribuye a través de la fuerza centrífuga. La alta velocidad de giro da como resultado el adelgazamiento de la capa. A esta etapa le sigue el secado de la capa aplicada. La evaporación uniforme del solvente es posible debido a la rápida rotación. Los componentes de alta volatilidad se eliminan del sustrato debido a la evaporación o simplemente al secado y los componentes de baja volatilidad de la solución permanecen en la superficie del sustrato. El espesor de la capa depositada está controlado por la viscosidad de la solución de recubrimiento y la velocidad de rotación.

En general, entre el 95 % y el 98 % del material se desecha durante el proceso y solo entre el 2 % y el 5 % del material se distribuye sobre el sustrato.

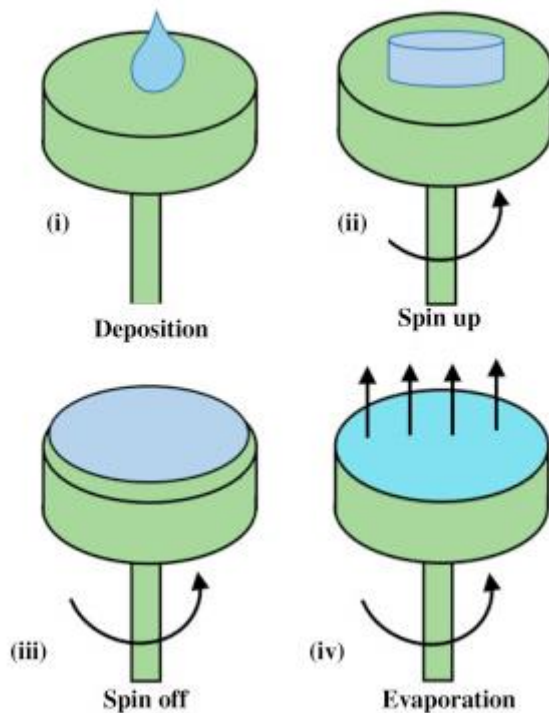


Figura 28. Esquema de recubrimiento del mecanismo spin-coating.

1.13. Difracción de polvo de Rayos X (X-Ray Powder Diffraction)

La difracción de polvo se ha empleado durante media década para la identificación de minerales o de fases cristalinas, comparando el difractograma obtenido con la base de datos. También se utiliza para la obtención de parámetros de la celda, determinación de las relaciones entre las fases cristalinas en una mezcla y estructuras cristalinas. **[51-52]**

Por lo tanto, los investigadores de materiales utilizan XRD para analizar una amplia gama de materiales, desde polvos y sólidos hasta las películas delgadas y nanomateriales.

La difracción de Rayos X que consiste en un haz de Rayos X choca contra los electrones y los núcleos de los átomos, esto produce que los haces de Rayos X difracten con la interacción de la materia produciéndose de dos maneras:

- Que fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma λ que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción).
- Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la T de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Ecuación 2. Ecuación de la ley de Bragg.

Para las muestras de polvo, en este caso podemos medirlo mediante dos instrumentos:

- Difractómetro PANalytical Empyrean es el difractograma de polvo Z-Z, el cual se utiliza para las muestras de rutina. La peculiaridad de este instrumento es que el portamuestra es fijo y se mueve en 2θ el foco emisor de Rayos X y el detector.
- Difractómetro Panalytical X'Pert PRO es instrumento de polvo es el Z-2Z, este se utiliza para la obtención de nuevas muestras y para gradientes de temperatura, cambiando en porta muestra si es para una muestra a temperatura ambiente, o el de rampa de temperatura, que en este caso el portamuestra es de albumina. En este caso, el foco de Rayos X permanece fijo y lo que se mueve es la muestra y el detector.

Ambos instrumentos constan de un tubo de Rayos X, normalmente Cu, una plataforma para la muestra y un detector que se encuentra en el servicio del SEGAI-ULL.

Para ambos difractómetros, se utilizan monocromadores y rendijas. Los cromadores suelen ser de Ni y se utilizan para evitar la radiación $K\beta$ que es de menor intensidad que la radiación $K\alpha$. En cuanto a las rendijas, se utilizan para reducir la radiación de fondo al bloquear la radiación dispersiva.

Con respecto al Difractómetro Panalytical X'Pert PRO, el portamuestra se cambia por otro de albumina para la difracción de las muestras en rampas de temperatura.



Figura 29. Difractómetro PANalytical Empyrean.



Figura 30. Difractómetro Panalytical X'Pert PRO



Figura 31. Partes del Difractómetro Panalytical X'Pert PRO

Con respecto a la toma de muestra, dependiendo de la cantidad de muestra, se utilizan distintos tamaños para realizar la pastilla de la muestra.

Los portamuestras son de un material no refractario, por lo que no pueden ser de metal, dado que daría un pico y daría error en la lectura de la muestra.

1.14. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) se utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. [53]

Los electrones secundarios se producen cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios

de los electrones interiores para saltar fuera de la muestra. Estos electrones son de muy baja energía.



Figura 32. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

2. Objetivos

Como objetivos para este TFM tenemos los siguientes.

2.1. Optimización del proceso SAM para la formación de una monocapa

Se ha estudiado el proceso SAM para la formación de una monocapa mediante el proceso de capilaridad. Para ello, hicimos una comparación entre distintas técnicas de capilaridad. A su vez, se estudia los efectos de los diferentes tamaños de esferas, ajustando el porcentaje en peso, pH y porcentajes de disolventes.

Con este estudio pretendemos crear una monocapa de microesferas de vidrio con el objetivo de concentrar la radiación para favorecer la alta energía de excitación para el mecanismo UC.

2.2. Optimización de las síntesis para la formación de β -NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺

Se estudia el proceso de síntesis de nanopartículas para el mecanismo UC. Especialmente las partículas NaYF₄ en su forma hexagonal, dopadas con Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺.

Se estudia la síntesis realizada mediante el método hidrotermal y el método de descomposición térmica.

Así como objetivo principal consiste en estudiar cuales de la síntesis realizada permite la obtención de nanopartículas, así como su posible dispersión en diferentes disolventes y la comparación de la luminiscencia entre muestras con la monocapa SAM y sin la monocapa.

3. Materiales y Reactivos

3.1. Materiales

- Portaobjetos esmerilado banda mate Quermed (50 unidades)
- Microesferas de vidrio 10-15 μ m Sigma Aldrich.
- Microesferas de vidrio 150-200 μ m Sigma Aldrich.
- Destkop Dip Coater with variable Speed (1-200mm/min)
- Microscopio BRESSER Researcher ICD LED 20x-80x
- Cortavidrio
- Spin Coater
- Varian Cary 50 bio UV-Visible Spectrophotometer
- Espectómetro de fotoluminiscencia FLS 1000 de Edinburgh Instruments
- Büchner
- Kitasato
- Matraz de tres bocas
- Centrífuga MIKRO 220 R
- VEVOR Limpieza por Ultrasonidos 10L
- Baño de agua JP Selecta
- Fotodetector de AsGaP.

3.2. Reactivos

- H₂SO₄
- NaOH
- HCl
- NH₄OH
- H₂O
- EtOH
- Ácido oleico C₁₈H₃₄O₂
- NaF
- Y(NO₃)₃·5H₂O
- Yb(NO₃)₃·5H₂O
- Gd(NO₃)₃·5H₂O
- Er(NO₃)₃·5H₂O
- Gd₂O₃
- Yb₂O₃
- Er₂O₃.
- FTA (C₂HF₃O₂)

- Octadecano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$)
- Cloroformo (CHCl_3)
- PMMA

4. Experimental

4.1. Formación de la monocapa SAM

4.1.1. Preparación de Vidrios

Para obtener la monocapa de microesferas, debemos tener un soporte sobre el cual se puede adherir la monocapa. Para ello cogemos portaobjetos de vidrio y lo cortamos los portaobjetos con un cortador de vidrio para obtener tamaños de 2x2,5cm.

Una vez cortados, estos vidrios son lavados con agua y jabón con el objetivo de eliminar suciedades y sustancias orgánicas presentes en los cristales. Una vez limpios, se lavan con agua destilada con el objetivo de eliminar posibles restos de jabón. A continuación, se introducen los cristales en un cristalizador que contiene ácido sulfúrico concentrado durante 20min con el objetivo de eliminar cualquier sustancia que haya quedado en el vidrio.

Una vez transcurrido ese tiempo, se sacan los cristales del H_2SO_4 concentrado y se lavan con agua destilada para eliminar el ácido y posteriormente se introduce en otro cristalizador que contiene una disolución de NaOH 0,1M y se lleva ultrasonido durante 30min.

4.1.2. Preparación de las microesferas de vidrio

Para este estudio, se escogieron dos tamaños de las microesferas: las primeras corresponden a un diámetro de 10-15 μ m y las segundas corresponden a un diámetro de 150-200 μ m de la marca Sigma Aldrich.

Para la preparación de las microesferas, se cogen las microesferas y se lavan varias veces con agua y posteriormente con etanol en un Büchner, utilizando el filtrado al vacío.

Una vez que las microesferas están limpias, se seca en estufa durante 12H a 80°C para evitar la unión de las microesferas y su mejor uso posteriormente. Si no se usan las microesferas, están se guardan en la estufa a 28°C para evitar que se humedezcan.

A la hora de preparar las microesferas, se pesan la cantidad deseada (0,5%, 2% y 5% en peso) y se introduce cuidadosamente con una espátula de plástico, evitando que la capilaridad de las microesferas; y se introduce en un vaso de precipitado. Posteriormente se agrega lentamente la disolución que es una mezcla agua: etanol en las proporciones deseadas (1:4, 1:1 y 4:1). También se ajusta el pH con disoluciones de HCl 0,1M y NH_4OH 0,1M hasta obtener pH de 5,10 y 11.

Por último, se lleva a un baño de ultrasonidos durante 30min. Durante el ultrasonido, se recubre el vaso de precipitado con el objetivo de evitar derrames.

Para este estudio, se escogieron dos tamaños de las microesferas: las primeras corresponden a un diámetro de 10-15 μ m y las segundas corresponden a un diámetro de 150-200 μ m.

4.1.2.1. Estudio de las diferentes cantidades de microesferas

Para estudiar los diferentes porcentajes en peso, se decide usar la relación de disolvente 1:1 y pH 11.

- Para la preparación de las microesferas 0,5%: En una probeta, se agregan 15mL de H₂O y 15mL de EtOH. A continuación, en un vaso de precipitado, se pesa 0,152g de microesferas y con la ayuda de una pipeta Pasteur se añade cuidadosamente la mezcla de agua: etanol.
- Para la preparación de las microesferas 2%: Se realiza el mismo proceso que para las microesferas al 0,5%, pero esta vez, se pesan 0,605 g de microesferas.
- Para la preparación de las microesferas 5%: Se realiza el mismo proceso que para las microesferas al 0,5%, pero esta vez, se pesan 1,50 g de microesferas.

4.1.2.2. Estudio de las relaciones H₂O: EtOH

Para estudiar la relación del disolvente con respecto a las microesferas, se decide usar una concentración de microesferas al 2% en peso y pH 11.

- Para la relación H₂O: EtOH (4:1): En una probeta se añaden 24mL de H₂O y 6mL de EtOH.
- Para la relación H₂O: EtOH (1:1): En una probeta se añaden 15mL de H₂O y 15mL de EtOH.
- Para la relación H₂O: EtOH (1:4): En una probeta se añaden 6mL de H₂O y 24mL de EtOH.

4.1.2.3. Estudio del pH

Para estudiar el efecto del pH se realizaron pruebas con los diferentes porcentajes en peso de las microesferas y manteniendo la relación del disolvente 1:1.

- Para ajustar el pH 5: Una vez pesado las cantidades de las microesferas correspondientes (0,5%, 2% y 5%), se agrega el disolvente H₂O: EtOH (1:1) y se ajusta el pH mediante un pH-metro utilizando disoluciones de HCl y NH₄OH 0,1M respectivamente.
- Para ajustar el pH 11: El procedimiento es el mismo que para el pH 5, salvo que a la hora de introducir la disolución al pH-metro, éstas ya estaban ajustadas a pH 11, por lo que no es necesario utilizar disoluciones ácidas-básicas para ajustar el pH.

4.1.2.4. Estudio de la capilaridad

Para el estudio de la capilaridad, se realizan mediante diferentes procesos:

- En primer lugar, se realiza por capilaridad, por lo que se introduce el cristal en una pequeña disolución que contiene los cristales con el objetivo de que se produzca la capilaridad.
- En segundo lugar, se introduce un cristal en posición horizontal y otro cristal que está a 45° del primero y se añade la disolución con las microesferas sobre el primer cristal con el objetivo de que se produzca la capilaridad hacia el segundo cristal.
- Otro mecanismo propuesto es el dip-coating a diferentes velocidades (0,4; 0,2; 0,1cm/min).

4.2. Síntesis para la formación de β -NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺

Para la síntesis de los mecanismos UC NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺ se emplearon dos métodos: el método hidrotermal y el método de descomposición térmica.

4.2.1. Método Hidrotermal para la formación de NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺

esta síntesis se decide usar el proceso [44] el cual utiliza el ácido oleico como agente estabilizante.

En primer lugar, se pesan en un Erlenmeyer 7,1 g de ácido oleico, 0,7 g de NaOH y 13 mL de EtOH y se lleva a agitación en un baño de agua a 40°C. Esta agitación se mantiene hasta obtener un color viscoso blanquecino. A continuación, se pesa 0,3025g de NaF y se introduce al Erlenmeyer durante 15min.

Por otro lugar, se pesan 0,3372 g de Y(NO₃)₃·5H₂O, 0,0484 g de Yb(NO₃)₃·5H₂O, 0,0463 g de Gd(NO₃)₃·5H₂O y 0,0102 g de Er(NO₃)₃·5H₂O. Obteniéndose una proporción 78:10:10:2 de estos Ln(NO₃)₃.

Pasado el tiempo de agitación del NaF, se añaden los tres Ln(NO₃)₃ poco a poco y con gran agitación y se deja durante 30 min. Una vez transcurrido el tiempo, la mezcla se introduce a un teflón autoclave calentado a 180°C durante 17H.

4.2.2. Método de Descomposición Térmica para la formación de NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺

Para esta síntesis se utiliza la estrategia [45] utilizando como precursor los tricloroacéticos lantanoides mediante un método hidrotermal.

utilizando como precursor los tricloroacéticos lantanoides mediante un método hidrotermal.

En primer lugar, se pesan 0,565 g de Gd_2O_3 , 0,158 g de Yb_2O_3 y 0,016 g de Er_2O_3 . Por otro lado, se mezcla en una probeta 9,8 mL de FTA (ácido trifluoroacético) y 34,2 mL de H_2O de tal forma que se tiene una proporción FTA: H_2O (2:9).

Se mezclan en un Erlenmeyer los tres óxidos de lantanoides con la mezcla FTA: H_2O y se agita manualmente para homogenizar la mezcla. Una vez esté homogénea, se introduce en un teflón autoclave calentándolo a $100^\circ C$ durante 24h.

Ya pasado el tiempo y enfriado a temperatura ambiente, se vierta la disolución en una probeta de 50 mL. Se extrae una cuarta parte de la disolución (11 mL) y se lleva a un matraz de tres bocas, donde luego se calentó a $60^\circ C$ hasta sequedad donde se obtuvo un polvo verde-azulado.

A continuación, a ese polvo, se añadieron 15 mL de ácido oleico y 15 mL de octadecano y se agitó hasta la desaparición del sólido. Una vez disuelto el sólido se pesa 0,505 g de NaF y se introduce en el matraz de tres bocas, donde se observa la presencia de un precipitado blanco y se mantiene en agitación durante 6h.

Para obtener el proceso de descomposición térmica, se calentó la disolución a $110^\circ C$ con agitación y vacío durante 1h para eliminar el agua y el oxígeno que pueda estar presente. Posteriormente, se calentó a $290^\circ C$ durante 1h con paso de corriente de Ar y se observa un color marrón.

Pasado ese tiempo, se deja enfriar a temperatura ambiente y se extrae en cuatro tubos de centrifuga, donde se le añade una pequeña cantidad de EtOH y se centrifuga a 4200rpm durante 10 s. Después se retira el sobrenadante y se lavan con 10 mL de EtOH y se centrifuga. El lavado con 10 mL de EtOH se repite tres veces.

A continuación, se lava con 10 mL de H_2O y se trasvasa a un solo tubo donde se añade otros 10 mL de H_2O y se centrifuga, este último proceso se repite dos veces.

Por último, se lava dos veces con 20 mL de EtOH y se lleva a la estufa que está a $22^\circ C$ para evaporar el EtOH.

5. Resultados y discusiones

5.1. Estudio del tamaño de las microesferas para la formación de SAM

Como hemos mencionado anteriormente, se han estudiado dos diámetros de tamaño de las microesferas: las microesferas de 10-15 μm y las que corresponden a un diámetro de 150-200 μm .

Se ha comprobado que las microesferas de 150-200 μm no son eficaces dado al tamaño de la esfera, dado que es lo bastante grande como para utilizar alguna de las técnicas por capilaridad. Por lo que se intentó por gravedad, utilizando una pipeta Pasteur para crear la monocapa. El inconveniente de esto es que la monocapa no es homogénea, además de que, debido a su tamaño, las microesferas eran exfoliables, dado que no se adherían al vidrio.

Con respecto a las microesferas de 10-15 μm , sí es posible su uso por capilaridad, utilizando la técnica del dip-coating, puesto que se observa una gran homogeneidad en la formación de la monocapa. Cabe destacar que este método, la capilaridad se produce por ambas caras del vidrio, para evitar este problema, se aplica una capa de cinta adhesiva a una de las caras del vidrio, por lo que la capilaridad solo se producirá por el lado que no está cubierto por la cinta

5.2. Estudio de los diferentes parámetros sobre la monocapa SAM

Para estudiar el efecto de la capilaridad por el mecanismo dip-coating, se utilizaron diferentes velocidades (0,4; 0,2 y 0,1cm/min). Para determinar que velocidad es la más adecuado se realizaron estas tres velocidades a distinto porcentaje en peso de microesferas. También se estudió a diferentes relaciones del disolvente H_2O : EtOH y, además, también se estudió el efecto en los diferentes rangos de pH.

Por otro lado, se comparó el hecho de secar el vidrio o no tras sumergir los vidrios en NaOH y se comparó como afectaría este mecanismo sin la protección de una de las caras del vidrio sin cinta adhesiva.

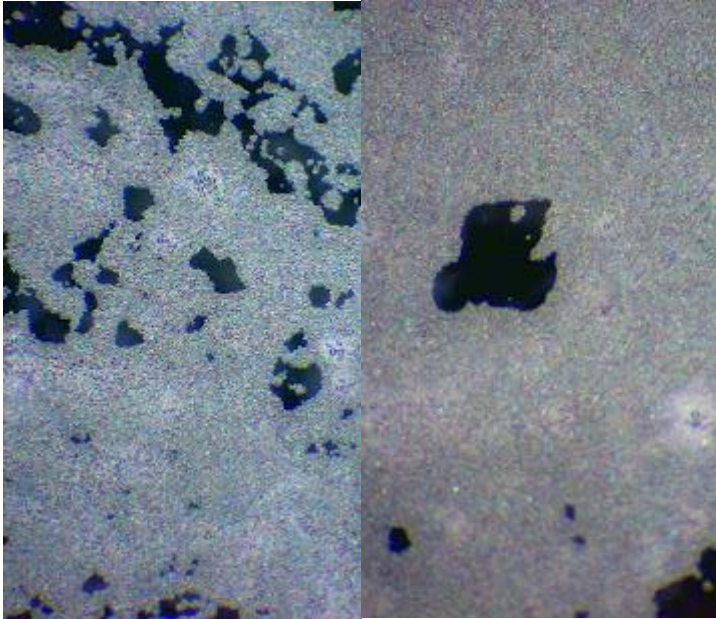


Figura 33. Comparación de las microesferas con dip-coating a 0,2cm/min sin secar el vidrio y sin cinta adhesiva respecto al vidrio secado y con cinta adhesiva.

Se puede apreciar en esta figura que el efecto del secado del vidrio tras estar sumergido en NaOH produce una monocapa más homogénea que si no secamos el vidrio. Por otro lado, se puede apreciar la importancia de la cinta adhesiva, ya que, si no protegemos una de las caras del vidrio con cinta adhesiva, las microesferas se adherirían por ambas caras.

Para poder observar cual velocidad de capilaridad es la más adecuada, las condiciones elegidas son 2% en peso, pH 11 y relación del disolvente 1:1.

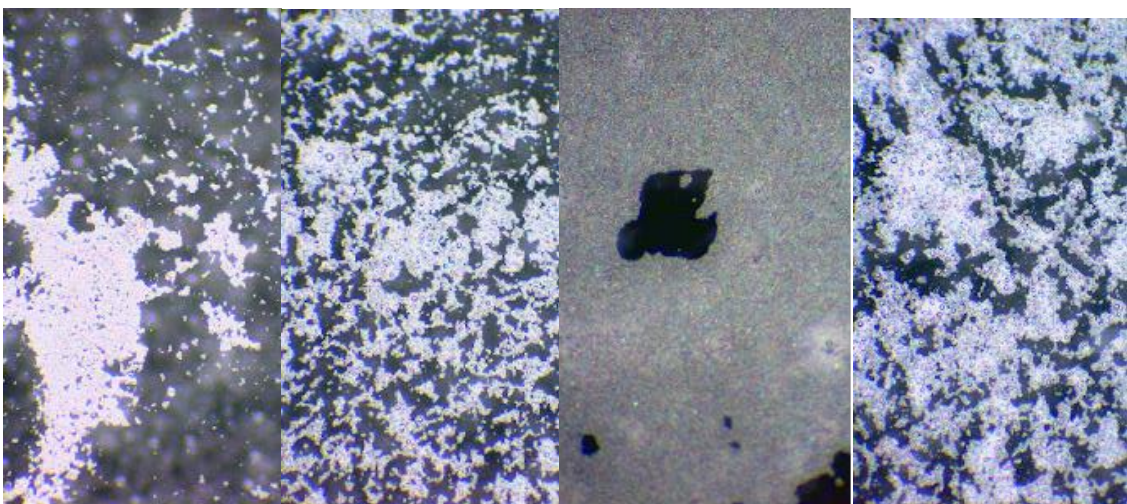


Figura 34. Comparación de las microesferas con dip-coating a diferentes velocidades 0,5; 0,3; 0,2 y 0,1cm/min.

Se puede apreciar en la *figura 34* que cuanto mayor es la velocidad, se depositarán menor cantidad de microesferas sobre el vidrio. Por esto la velocidad elegida para el resto del experimento fue de 0,2 cm/min.

También se ha comparado el pH en las distintas concentraciones de microesferas, así como a diferentes velocidades de dip-coating.

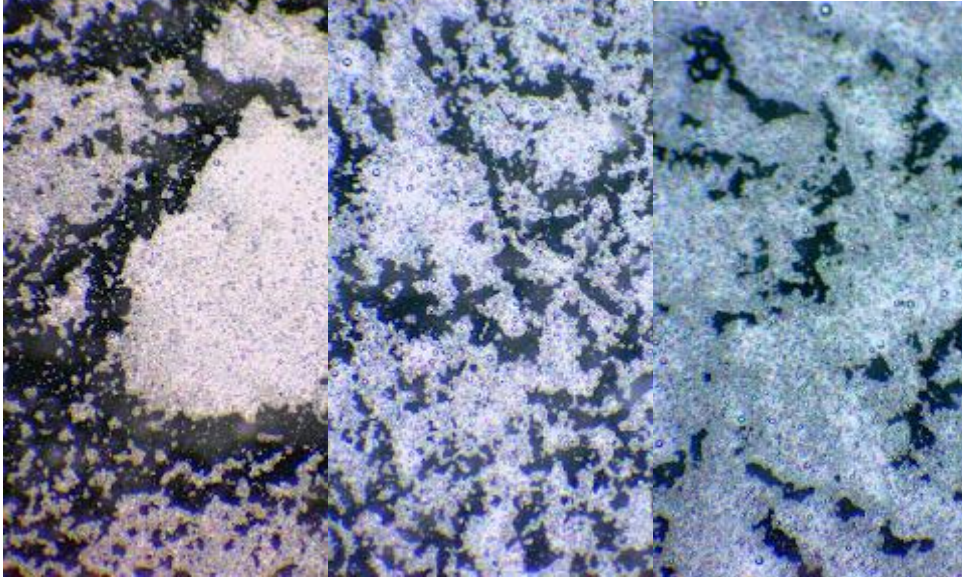


Figura 35. Dip-coating a 0,1cm/min, pH 11 y diferentes porcentajes en peso de las microesferas (0,5%, 2% y 5%).

Se puede apreciar, que el porcentaje más adecuado de microesferas es la del 2% dado que, las microesferas que tienen 0,5% en peso se observan demasiadas zonas en las cual no se ha adherido las microesferas. Por otro lado, en las microesferas del 5% de peso, se crean más de una monocapa, así que también se descarta.

También se realizó el mismo estudio para pH 5.

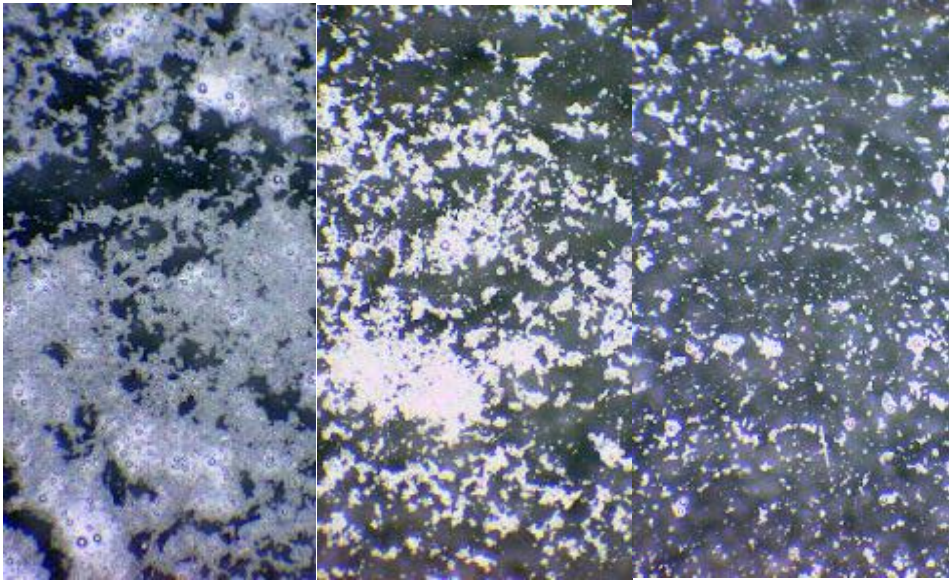


Figura 36. Comparación de las microsferas con dip-coating a diferentes velocidades 0,5; 0,3 y 0,1cm/min a pH 5.

Comparando la *figura 35* con respecto a la *figura 36*, podemos apreciar que las microsferas quedan más retenidas a pH 11 que a pH 5.

En este estudio se comparó el efecto del disolvente sobre el efecto de la capilaridad a la hora de realizarlo mediante el método dip-coating. Estas relaciones de H₂O: EtOH fueron (1:4, 1:1 y 4:1).

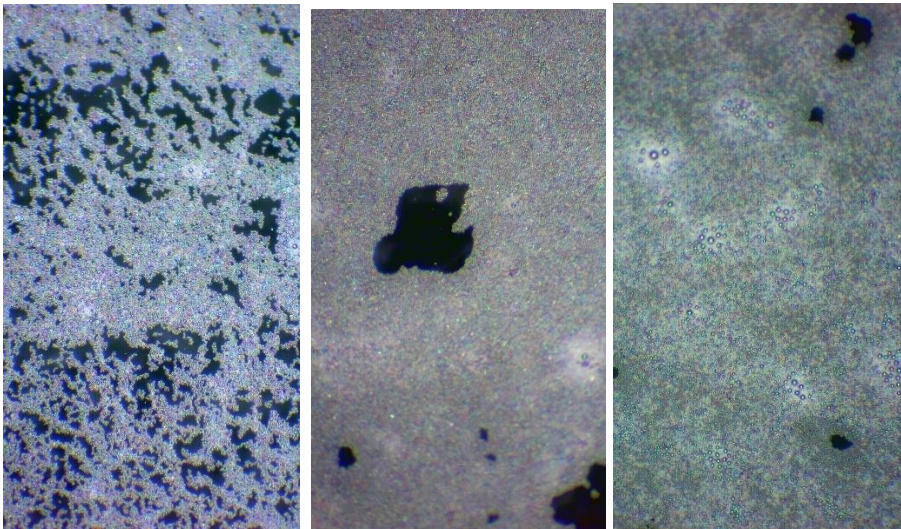


Figura 37. Estudio del disolvente sobre la monocapa. De izq. a drcha. (1:4, 1:1 y 4:1).

Se puede apreciar que la relación 1:4 no se obtiene una monocapa homogénea y se aprecia que hay varias zonas donde no se han adherido al vidrio. Por otro lado, en la 1:1 se aprecia una monocapa más homogénea, aunque también se pueden observar pequeñas islas donde no se ha adherido las microsferas. Con respecto a la relación

4:1, se puede apreciar que la monocapa no es homogénea y se puede observar que en algunas zonas hay más de una capa de microesferas.

Estas muestras fueron realizadas usando un 2% en peso de microesferas sin ajuste de pH y con un dip-coating de 0,2cm/min. Por lo que se determina que la mejor relación de disolvente H₂O: EtOH es 1:1.

En definitiva, observando todos los parámetros, tanto de pH, como relación del disolvente y concentración de microesferas. Se ha determinado que el proceso de la formación de la monocapa ha de realizarse al 2% en peso de microesferas, con una relación agua: etanol (1:1), a pH 11 y la velocidad del dip-coating es de 0,2cm/min como se aprecia en la imagen central de la *figura 37*.

5.3. Comparación entre la síntesis hidrotérmica y la síntesis de descomposición térmica

En primer lugar, utilizando la síntesis mediante descomposición térmica [45] se obtuvo un color marrón distinto al descrito por el autor. Mientras que en la síntesis hidrotérmica se obtiene un color blanquecino similar al descrito por el autor.

Por otro lado, en la síntesis de descomposición térmica no se consigue observar luminiscencia, mientras que para la síntesis hidrotérmica podemos apreciar luminiscencia mediante el mecanismo UC a través de un láser, *figura 38*.

A partir de este punto se descarta la síntesis de descomposición térmica y se decide continuar con la síntesis hidrotérmica.



Figura 38. Luminiscencia mediante el mecanismo del UC del NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺.

Para poder obtener nanopartículas UC del compuesto $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$, y poder separarlas del resto de partículas de mayor tamaño, realizamos dispersión de partículas por vibración. Para ello se pesan 7,6 mg/mL del compuesto $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ de la síntesis hidrotérmica y se añaden a un tubo de ensayo. Posteriormente se agregan 1,5 mL de cloroformo y se lleva a ultrasonido durante 30 min.

Pasado los 30 min, se observó que para la síntesis del método hidrotérmico se aprecia que se dispersaron las nanopartículas.

Una vez observado que solo se obtuvieron nanopartículas de la síntesis hidrotérmica, se realiza un estudio de imágenes SEM y difracción de Rayos X para comprobar que se obtienen la fase β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$.

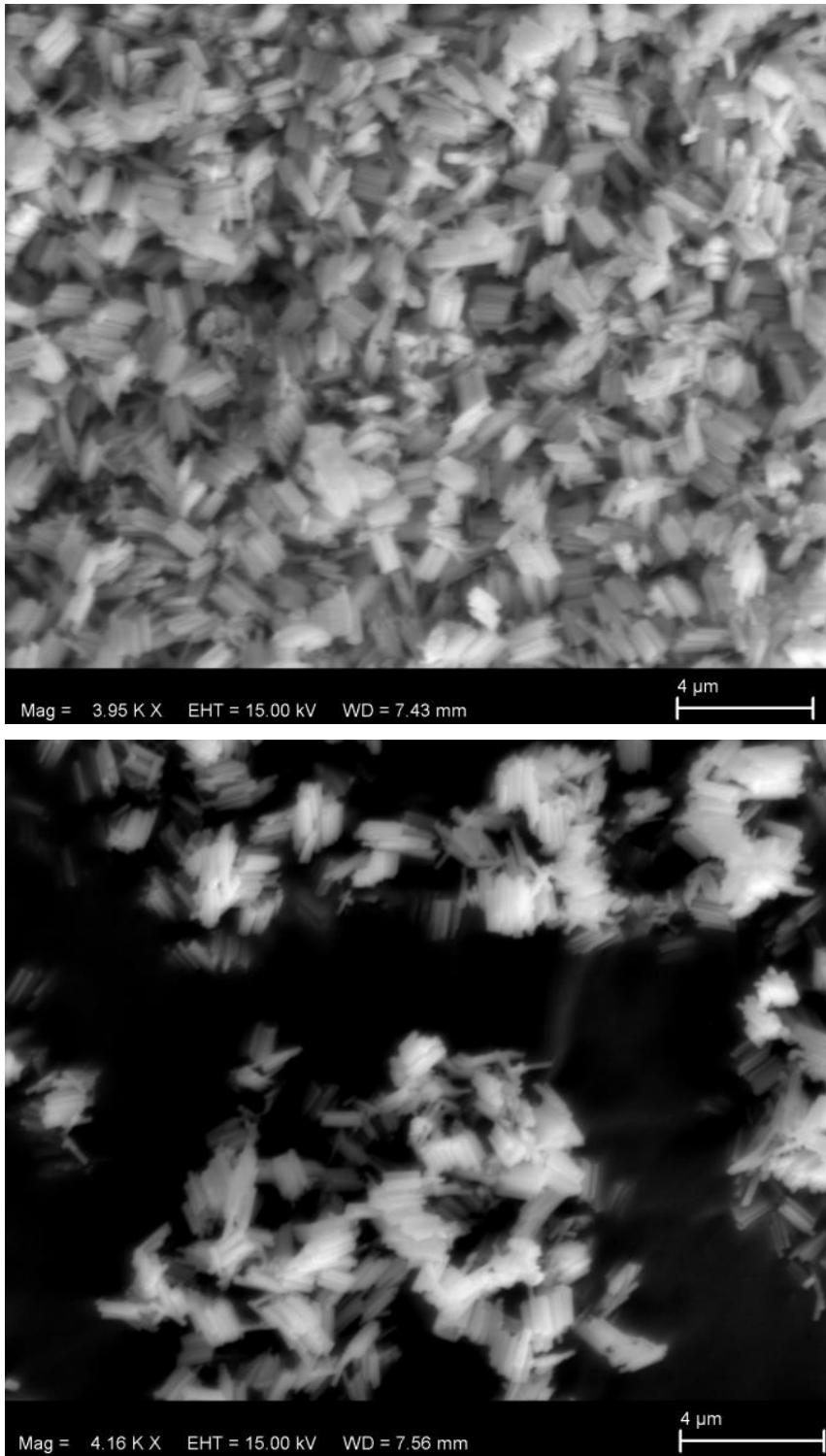


Figura 39. Imágenes SEM de las nanopartículas UC mediante la síntesis hidrotermal.

Como se aprecia en la *figura 39*, parece que se ha formado la fase hexagonal β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ ya que esta tiene una fase prismática.

Para confirmar si hemos obtenido la fase β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ se realiza un difractograma de polvo de la muestra sintetizada por el método hidrotermal.

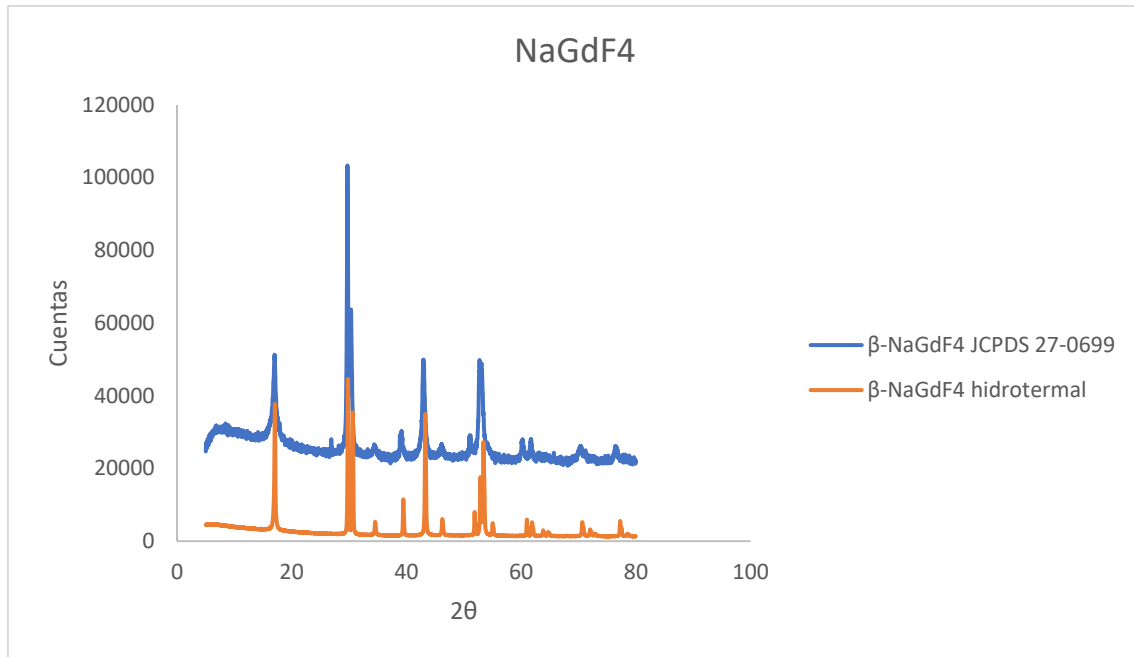


Figura 40. Difractograma de polvo en el que se compara el difractograma del β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ del (JCPDS 27-0699) con respecto al $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ de la síntesis hidrotermal.

Como se puede apreciar en la *figura 40*, podemos observar que los picos de ambos difractogramas concuerdan por lo que hemos obtenido la fase hexagonal.

Por lo que podemos confirmar tanto con las imágenes SEM como con el difractograma de polvo que hemos obtenido la fase hexagonal que tiene una emisión mucho más intensa que la fase cúbica.

5.3.1. Películas up-converters

Para la formación de películas de las nanopartículas, se utilizaron dos métodos: evaporación y spin-coating. Con esta técnica se pretende separar las nanopartículas del compuesto del resto de partícula de mayor tamaño mediante la separación.

En el proceso de evaporación, se pesa en un tubo de ensayo 0,0228 g del compuesto y 1,5mL de cloroformo y con una Pipeta Pasteur se deja caer unas gotas en el centro del vidrio y esperamos a que se disperse por el vidrio y se evapore el disolvente. Por otro lado, se coge otro tubo de ensayo y se añaden las mismas cantidades que en el anterior y se le agrega 8,3 mg de PMMA y se realiza el mismo proceso.

Se aprecia que en la muestra que contiene PMMA se solidifica rápidamente en la pipeta, imposibilitando poder depositarlo en el vidrio.

En el otro proceso de spin-coating se cogen dos tubos de ensayos y se introducen las mismas cantidades; uno de los tubos no se le agrega PMMA, mientras que al otro tubo sí y ambos se llevan a 4200 rpm durante 10 s.

Para el proceso de evaporación podemos observar que la gran parte de las nanopartículas se concentran en la zona donde se ha depositado la muestra en el vidrio y no se esparce por toda la superficie del cristal dado que el cloroformo se evapora rápidamente.

En cuanto a la adición del PMMA aparece como un líquido gelatinoso que impide la distribución por todo el vidrio.

Con respecto al proceso de spin-coating, podemos observar que el compuesto se distribuye homogéneamente por todo el vidrio y en la adición de PMMA se esparce uniformemente, mientras que en el proceso de evaporación esto no ocurría.

5.4. Luminiscencia UC

Para el mecanismo de luminiscencia UC, en primer lugar, se estudia el proceso de excitación y de emisión de las nanopartículas.

En este tipo de nanopartículas, el Yb^{3+} será el que se excite, a una longitud de onda de 980 nm debido a que la energía de su estado excitado ya que el Yterbio solo tiene una transición posible $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$. Para registrar la emisión en el visible se utiliza un detector UV/Vis. Todo esto utilizando un espectrómetro de fotoluminiscencia FLS 1000 de Edinburgh Instruments.

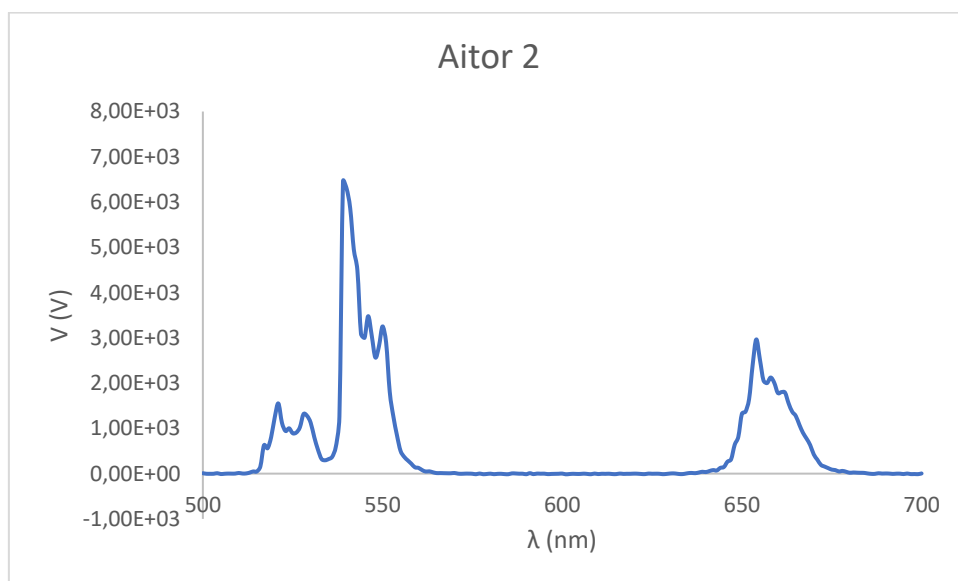


Figura 41. Rango de emisión de las nanopartículas $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ con excitación a 980nm.

En la *figura 41* se aprecia que los mayores rangos de emisión ocurren a 550 y 650nm. Este rango corresponde a las transiciones del Er^{3+} que se producen en el verde donde ocurren las transiciones ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ y $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) que corresponde a al pico de 550 nm. Mientras que el pico de 650 corresponde a las transiciones del rojo ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$).

Para el estudio de vida media, como hemos mencionado anteriormente ocurren dos emisiones uno a 550 nm y el otro a 650 nm.

Con respecto a la vida media del verde, se excita la muestra con un láser pulsado y se fija la emisión a 550 nm para poder saber cuánto tiempo tardan las nanopartículas en desactivarse mediante la producción de luminiscencia. Y, por otro lado, se estudia el tiempo de vida media fijando la emisión a la longitud de onda de 650 nm.

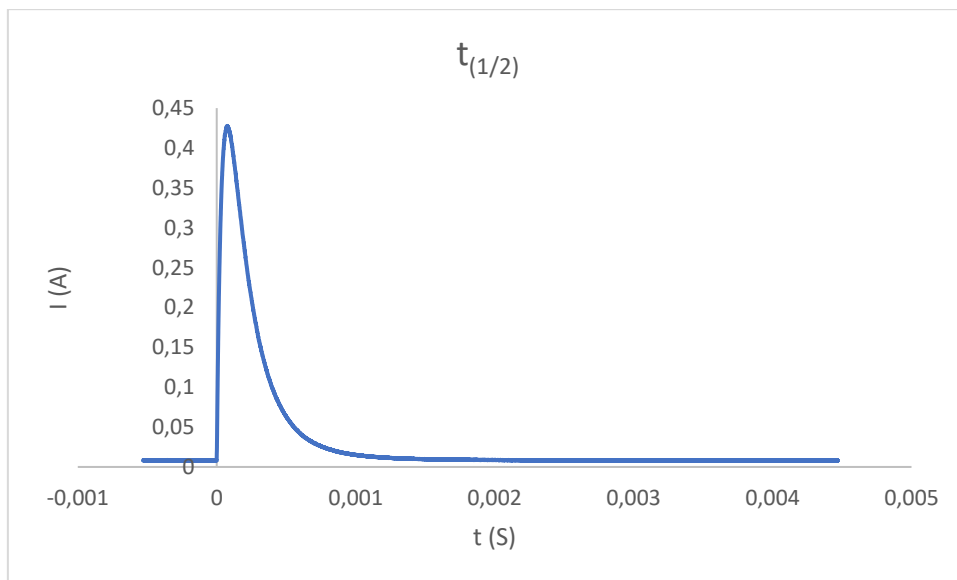


Figura 42. Tiempo de vida media a 550nm.

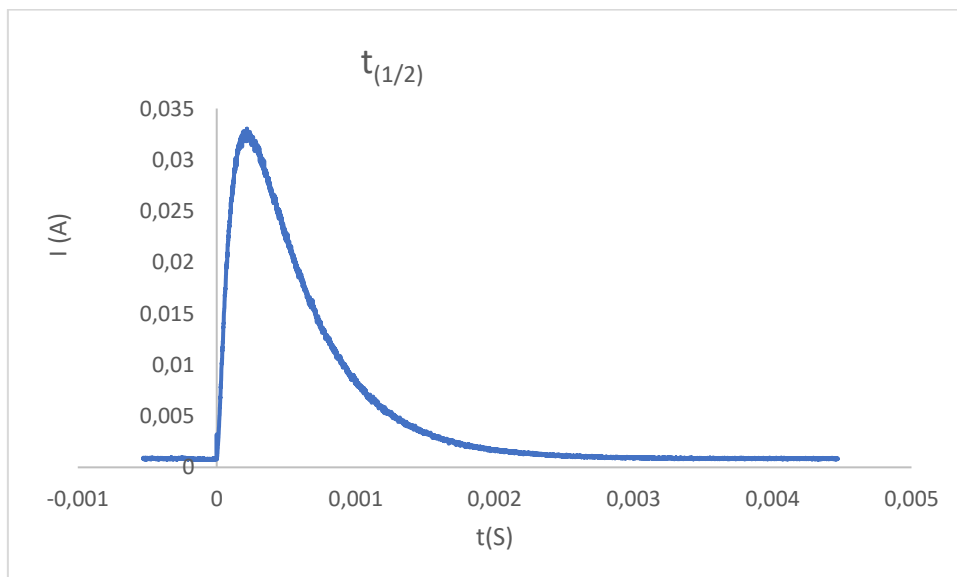


Figura 43. Tiempo de vida media a 650nm.

Al compararse la *figura 42* con la *figura 43* se observa que el tiempo de vida media en el verde (550 nm) y en el rojo (650 nm).

A continuación, se calcula el tiempo de vida media para ambas longitudes de onda.

Para el cálculo de la vida media τ se utiliza la siguiente ecuación:

$$V = A \cdot e^{-t/\tau}$$

Ecuación 3. Ecuación del tiempo de vida media, donde V es el voltaje, A es una constante, t es el tiempo y τ es el tiempo de vida media.

Donde A una constante del experimento. Si aplicamos logaritmos neperianos a la ecuación anterior nos queda:

$$\ln(V) = \ln(A) - t/\tau$$

Por lo que, si representamos $\ln(V)$ vs t , obtenemos una recta cuya pendiente es la inversa de τ .

Compuesto	$\tau_{1/2}$ (ms)
NaYF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ /Gd ³⁺ - 550nm	2,88
NaYF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ /Gd ³⁺ - 650nm	1.15

Tabla 8. Tiempo de vida media de ambos compuestos.

Como se aprecia en la *tabla 8*, podemos concluir que la longitud de onda de emisión adecuada para el trabajo es el de 550 nm.

5.4.1. Aplicación de las nanopartículas up-converters a un fotodetector de AsGaP.

Para el estudio de la eficiencia de las nanopartículas, se realizaron cuatro pruebas denominadas E33, E34, E35 y E36.

En primer lugar, se prepara la monocapa SAM, para ello, se realizó mediante el método dip-coating a 0,2 cm/min, pH 11, relación agua: etanol (1:1), 2% en peso de microesferas cuyo diámetro es 10-15 μm . Posteriormente se depositan las nanopartículas donde se pesaron 22,8 mg del compuesto en 1,5 mL de cloroformo y se realiza un dip-coating a 4200 rpm durante 10 s. Este procedimiento se les realizaron a las muestras E33 y E34. A la muestra E34 en el proceso de adición de las microesferas, se agrega 8,3 mg de PMMA.

Con respecto a las muestras E35 y E36 no se prepara la monocapa SAM, por lo que se depositan directamente las nanopartículas sobre el vidrio. Para ello se pesaron 22,8 mg

del compuesto en 1,5 mL de cloroformo y se realiza un dip-coating a 4200 rpm durante 10 s. Para la muestra E36 se agrega 8,3 mg de PMMA.

A su vez, también se compararon en las muestras la utilización del PMMA que se registra en la siguiente tabla:

	Muestras			
	Muestras con microesferas		Muestras sin microesferas	
	E33	E34	E35	E36
CH₃Cl₃ (mL)	1,5	1,5	1,5	1,5
Up C (mg)	22,8	22,8	22,8	22,8
PMMA (mg)	-	8,3	-	8,3

Tabla 9. Nombre de la muestra y condiciones experimentales.

Para el estudio de la eficiencia., se realiza el posible efecto que puede tener el PMMA y las microesferas en el mecanismo de UC.

Se realizaron como medidas de eficiencia cuántica externa (EQE) donde medimos el voltaje que genera en este caso el fotodetector de AsGaP al ser iluminado con una fuente de luz. Dicho de manera más correcta, la EQE es la relación entre el número de portadores de carga generados por un dispositivo fotovoltaico y el número de fotones incidentes que llegan al mismo.

Se utiliza este fotodetector porque solo tiene una respuesta entre 300-700 nm, por lo que al excitarlo con un láser de 980nm no obtenemos respuesta. La intención es que al excitar a 980nm el vidrio con las nanopartículas up-converters, estas emitan fotones a 550 y 650 nm (como vimos con el estudio de la luminiscencia) que sí puedan ser convertidos en voltaje por el fotodetector y obtener así una respuesta a 980 nm que sin las nanopartículas no sería posible.

Para comparar el efecto de la emisión, controlamos la potencia del láser entre 0 y 100% (W) y comparamos el voltaje obtenido con el fotodetector.

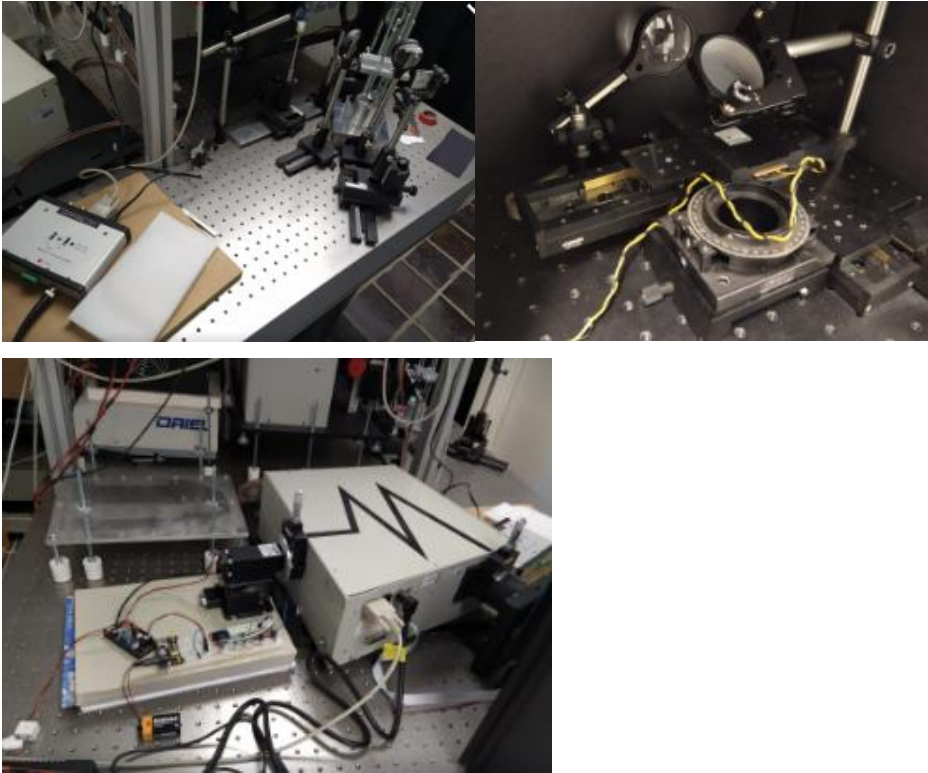


Figura 44. Imágenes del equipo láser del departamento de física óptica de la facultad de física utilizado para las medidas de EQE.

Según el estudio del PMMA, se midieron las muestras E35 y E36 y tal como se aprecia en la *figura 45*, podemos apreciar que el voltaje de la muestra E35 es menor que la muestra E36, por lo que podemos comprobar que el PMMA afecta a la opacidad de la muestra.

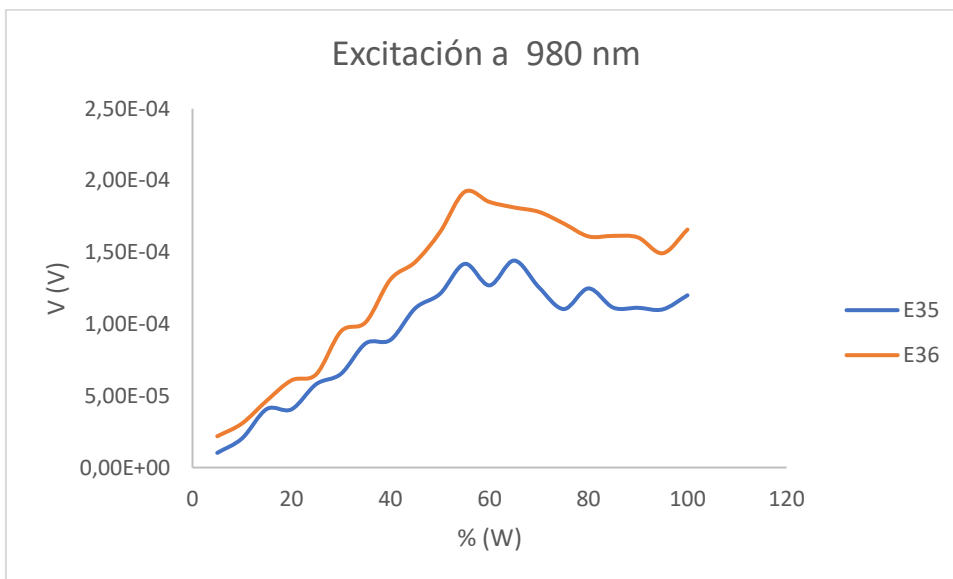


Figura 45. Comparación de las muestras E35 y E36 para el estudio del PMMA.

Por otro lado, podemos comparar el efecto que produce el PMMA en las microesferas, para ello medimos las muestras E34 y E36.

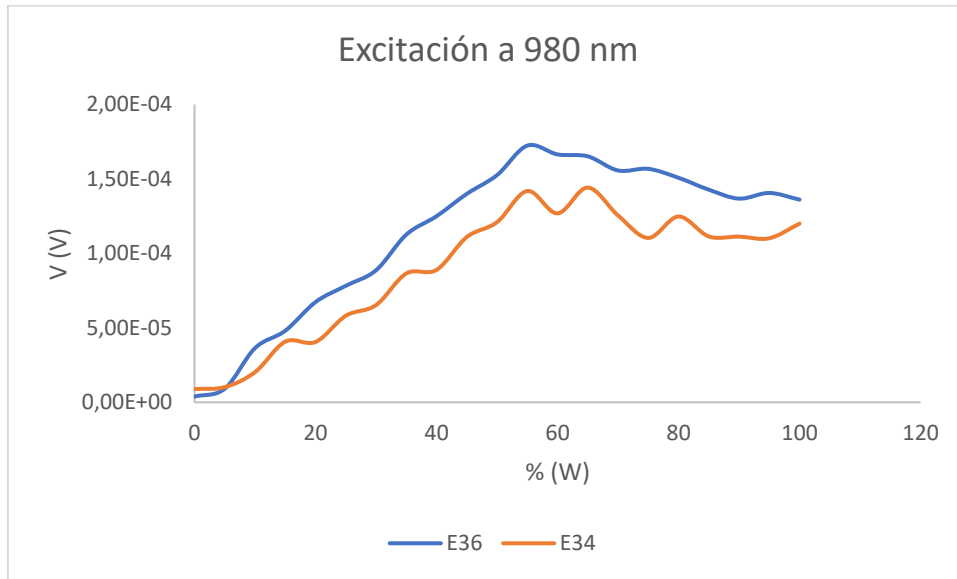


Figura 46. Comparación de las muestras E34 y E36 para el estudio del PMMA con las microesferas.

Como se puede ver en la *figura 46*, la muestra que contiene las microesferas, tiene una luminiscencia menor que la muestra que no contiene microesferas, por lo que, podemos comprobar que al adicionar el PMMA produce un aumento de la opacidad de la muestra, dado que es menos transparente.

Por último, se realiza un estudio para el efecto que producen las microesferas en el proceso de luminiscencia, para ello, tomamos las muestras E33 y E34 y como se puede observar que hasta el 50% de la potencia del láser ambas emiten a la misma intensidad, sin embargo, por encima del 50%, apreciamos que no se consigue concentrar la luz de manera eficiente con la monocapa SAM y por lo tanto produce una disminución de la radiación que llega al detector, dado que se añade una capa más al vidrio.

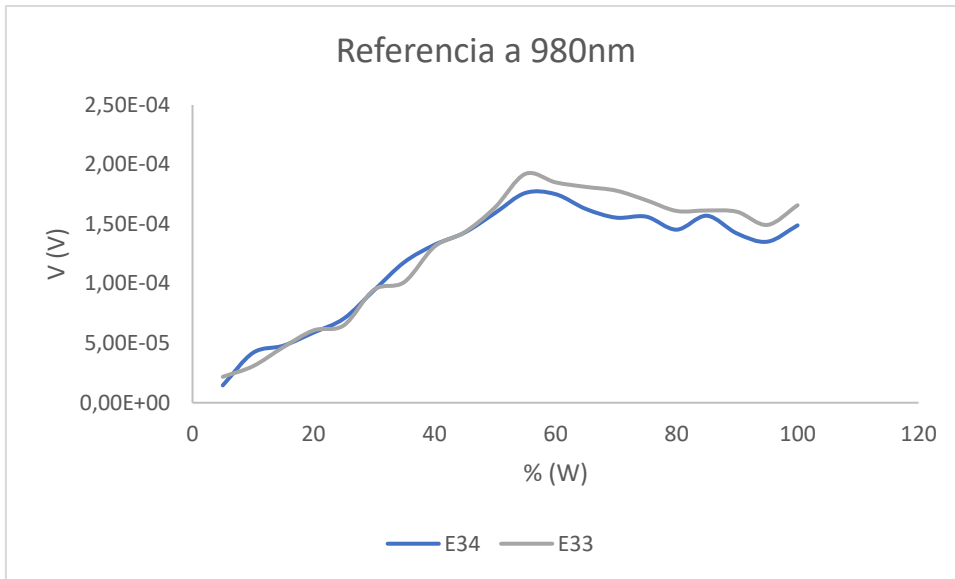


Figura 47. Comparación de las muestras E33 y E34 para el estudio de las microesferas.

6. Conclusiones

Para la realización de la monocapa SAM, se estudiaron diversos parámetros que afecta a la formación de la monocapa como es el tamaño de las microesferas, el efecto del porcentaje, la relación de disolvente utilizado, el pH de la disolución, la velocidad de capilaridad mediante el mecanismo dip-coating.

En el estudio del tamaño de las microesferas, se apreció que las microesferas de 10-15 μm son las adecuadas para el mecanismo dip-coating. Además, éstas se quedan adheridas al vidrio y no forman más de una capa.

Con respecto al porcentaje en peso de microesferas, se observó que la concentración al 2% de microesferas es la adecuada, ya que se obtiene una monocapa homogénea por toda la superficie del vidrio.

A lo referente a la relación del disolvente, se observó que la relación adecuada de agua: etanol es (1:1), ya que nos permite que el proceso de evaporación sea el adecuado a la hora de realizar el mecanismo dip-coating. También cabe destacar que la adición de las microesferas ha de hacerse in-situ, dado que el etanol se evapora y ya la relación no es 1:1.

Cuando se estudió el pH, se observó que a pH 11, las microesferas se adherían mejor al vidrio.

Por último, con respecto a la velocidad del mecanismo dip-coating, se aprecia que la mejor velocidad es 0,2 cm/min, dado que a velocidades menores hay riesgo de formar multicapas y a velocidades superiores no se adhieren lo suficiente.

En relación a la síntesis diseñada, podemos concluir que la obtención de las nanopartículas $\beta\text{-NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ para la síntesis de descomposición térmica no se observó luminiscencia.

Por el contrario, para la síntesis de nanopartículas $\beta\text{-NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ realizada mediante la síntesis hidrotermal se ha observada luminiscencia. Este método nos permite obtener nanopartículas de manera sencilla y rápida en comparación a la síntesis de descomposición térmica.

Se emplearon diferentes técnicas de caracterizaron como difracción de polvo de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía UV-Vis y medidas de luminiscencia, concluyendo que la reacción había dado lugar y que el producto que se obtuvo es la fase hexagonal deseada.

Las medidas de luminiscencia mostraron que la excitación del ion Yb^{3+} es la deseada a 980 nm, así como la transferencia de energía hasta el ion Ln^{3+} ya que, se obtuvieron las señales de emisión esperadas por el compuesto.

Por último, se estudia el tiempo de vida medio de las emisiones del compuesto y se aprecia que el tiempo de vida medio es mayor a 550 nm. Así como el efecto que produce el PMMA y las microesferas en la luminiscencia.

Concluimos tanto que el PMMA como las microesferas afectan a la opacidad de la muestra, ya que, para el PMMA produce que la muestra sea menos transparente y para las microesferas no se consigue concentrar la luz de manera eficiente y produce una disminución de la radiación que llega al fotodetector.

7. Bibliografía

- 1) C.E. Housecroft y A.G. Sharpe. Los metales del bloque f: lantanoides y actínidos. Química Inorgánica.; pp 741-750. Estructura y energía de los sólidos metálicos e iónicos, pp146-157. Química del bloque d: complejos de coordinación, pp555-592. Pearson Prentice Hall, **2012**.
- 2) P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong y M. Hagermean. Los metales del bloque f, pp-572-585. Técnicas físicas en química inorgánica, pp 169. Química Inorgánica. Shriver and Atkins. McGraw-Hill Interamericana; México D.F., **2008**.
- 3) C.E. Housecroft y A.G. Sharpe. Algunos conceptos básicos. Química Inorgánica.; pp 19. Pearson Prentice Hall, **2012**.
- 4) Emsley, John. Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements. pp 650-653 Oxford UP, Incorporated, **2011**.
- 5) Ruvalcaba-Cornejo, C., M. Flores-Acosta, Ma Elena Zayas, R. Lozada-Morales, R. Palomino-Merino, J.E. Espinosa, O. Portillo-Moreno, J. Martínez-Juárez, O. Zelaya-Angel, S.A. Tomás, and A.B. Soto. "Photoluminescence Properties of the ZnO–CdO–TeO₂ System Doped with the Tb³⁺ and Yb³⁺ Ions." Journal of Luminescence 128.2, **2008**, 213-16.
- 6) Emsley, John. Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements. pp 180-184 Oxford UP, Incorporated, **2011**.
- 7) Y. Hasegawa, Y. Kitagawa y T. Nakanishi. Effective photosensitized, electrosensitized, and mechanosensitized luminescence of lanthanide complexes. NPG Asia Mater **2018**, 10, 52–70.
- 8) Koen Binnemans. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. Chem. Rev. **2009**, 109, 4284.
- 9) Lin, Cong, Xiao Wu, Mei Lin, Yinpeng Huang, and Jun Li. "Optical, Luminescent and Optical Temperature Sensing Properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-ErBiO₃ Transparent Ceramics." Journal of Alloys and Compounds 706, **2017**, 156-63.
- 10) G. Gao. A. Turshatov, I.A. Howard, D. Busco, R. Joseph, D. Hudry y B.S. Richards. Up-Conversion Fluorescent Labels for Plastic Recycling: A Review. Adv. Sustain.Syst., **2017**, 1,5.
- 11) Gabr AM, Walker AW, Wilkins MM, Kleiman R, Hinzer K. Procedure to decouple reflectance and down-shifting effects in luminescent down-shifting enhanced photovoltaics. Opt Express. **2017**, Jun 12; 25(12).
- 12) Alonso-Álvarez, Diego, David Ross, Efthymios Klampafitis, Keith R. McIntosh, Shijun Jia, Paul Storiz, Theodore Stolz, and Bryce S. Richards. "Luminescent

- Down-shifting Experiment and Modelling with Multiple Photovoltaic Technologies." *Progress in Photovoltaics* 23.4, **2015**, 479-97.
- 13) Chen, Qi, Huanping Zhou, Tze-Bin Song, Song Luo, Ziruo Hong, Hsin-Sheng Duan, Letian Dou, Yongsheng Liu, and Yang Yang. "Controllable Self-Induced Passivation of Hybrid Lead Iodide Perovskites toward High Performance Solar Cells." *Nano Letters* 14.7 (**2014**): 4158-163
 - 14) González-Pérez, S., J. Sanchiz, B. González-Díaz, S. Holinski, D. Borchert, C. Hernández-Rodríguez, and R. Guerrero-Lemus. "Luminescent Polymeric Film Containing an Eu(III) Complex Acting as UV Protector and Down-converter for Si-based Solar Cells and Modules." *Surface & Coatings Technology* 271 (**2015**).
 - 15) Guerrero-Lemus, Ricardo, Joaquín Sanchiz, Marta Sierra-Ramos, Inocencio R Martín, Cecilio Hernández-Rodríguez, and Dietmar Borchert. "Downshifting Maximization Procedure Applied to [Eu(bphen)(tta)₃] at Different Concentrations Applied to a Photovoltaic Device and Covered with a Hemispherical Reflector." *Sensors and Actuators. A. Physical*. 271 (**2018**).
 - 16) D. Kumar, S.K. Sharma, S. Verma, V. Sharma y V. Kumar. A short review on rare earth doped NaYF₄ upconverted nanomaterials for solar cell applications. *Materials Today: Proceedings*, **2020**, 21, 4, 1868- 1874.
 - 17) Y. Zhang, et al., Multicolor Barcoding in a Single Upconversion Crystal. *Journal of the American Chemical Society*, **2014**. 136(13): p. 4893.
 - 18) J. Chen and J. X. Zhao, Upconversion Nanomaterials: Synthesis, Mechanism, and Applications in Sensing. *Sensors*, **2012**. 12(3): p. 2414.
 - 19) N. Bloembergen Solid state infrared quantum counters. *Phys. Rev. Lett*, **1959**, 2, 84.
 - 20) Francois Auzel Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.* **2004** 104, 1, 139–174.
 - 21) Lingeshwar Reddy, Kumbam, Ramachandran Balaji, Ashish Kumar, and Venkata Krishnan. "Lanthanide Doped Near Infrared Active Upconversion Nanophosphors: Fundamental Concepts, Synthesis Strategies, and Technological Applications." *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)* **2018**.
 - 22) G. Chen, T. Y. Ohulchansky, A. Kachynski, H. Ågren, P. N. Prasad, *ACS Nano* **2011**, 5, 4981.
 - 23) A. de Bettencourt-Dias. Introduction to Lanthanide Ion Luminescence. Upconversion of Ln³⁺ - based NanoParticles for Optical Bio-imaging. Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials. John Wiley & Sons. United Kingdom, **2014**, pp 1-46 y pp 269-95.

- 24) G. Chen, H. Qiu, P.N. Peasad y X. Chen Upconversion nanoparticles: Design, nanochemistry, and applications in Theranostics. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 5161.
- 25) W. Fang and Y. Wei, Upconversion nanoparticle as a theranostic agent for tumor imaging and therapy. *Journal of Innovative Optical Health Sciences*, **2016**.
- 26) Goldschmidt, Jan Christoph, and Stefan Fischer. "Upconversion for Photovoltaics – a Review of Materials, Devices and Concepts for Performance Enhancement." *Advanced Optical Materials* 3.4, **2015**, 510-35.
- 27) Shan, Shu-Nan, Xiu-Ying Wang, and Neng-Qin Jia. "Synthesis of NaYF₄:Yb₃, Er₃ Upconversion Nanoparticles in Normal Microemulsions." *Nanoscale Research Letters* 6.1 (**2011**): 539.
- 28) J.H. Oh, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H. Jeong, H. Choi y J.H. Kim. Reinterpretation of the red emission pathway in β -NaYF₄:Yb₃₊, Er₃₊. *Ceram. Int.*, **2017**, 43(2), 2517-2522.
- 29) J. Zhao, et al., Upconversion luminescence with tunable lifetime in NaYF₄: Yb,Er nanocrystals: role of nanocrystal size. *Nanoscale*, **2013**. 5(3): p. 944.
- 30) N. Bogdan, et al., Synthesis of Ligand-Free Colloidally Stable Water Dispersible Brightly Luminescent Lanthanide-Doped Upconverting Nanoparticles. *Nano Letters*, **2011**. 11(2): p. 835.
- 31) J. L. Kropp and M. W. Windsor, Luminescence and Energy Transfer in Solutions of Rare-Earth Complexes. I. Enhancement of Fluorescence by Deuterium Substitution. *The Journal of Chemical Physics*, **1965**. 42(5): p. 1599.
- 32) F. Zhang, J. Li, J. Zhan, L. Xuy D. Zhao. Shape, size, and phase-controlled rare-earth fluoride nanocrystals with optical up-conversion properties. *Chemistry - A European Journal*, **2009**, 15, 11010- 11019.
- 33) Y. Cho, et al., Spectral evidence for multi-pathway contribution to the upconversion pathway in NaYF₄:Yb₃₊,Er₃₊ phosphors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2017**. 19(10): p. 7326.
- 34) M. Haase y H. Schäfer. Upconverting nanoparticles. *Angewandte Chemie - International Edition*, **2011**, 50, 26, 5808-5829.
- 35) F. Wang, X. Liu, 1.18 - Rare-Earth Doped Upconversion Nanophosphors, Editor(s): David L. Andrews, Robert H. Lipson, Thomas Nann, *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology (Second Edition)*, Academic Press, **2011**, 359-384.
- 36) Miroslav Dramićanin, Chapter 6 - Lanthanide and Transition Metal Ion Doped Materials for Luminescence Temperature Sensing, Editor(s): Miroslav Dramićanin, In *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Luminescence Thermometry*, Woodhead Publishing, **2018**, 113-157.

- 37) Wang, Zhijun, Feng Tao, Lianzeng Yao, Weili Cai, and Xiaoguang Li. "Selected Synthesis of Cubic and Hexagonal NaYF₄ Crystals via a Complex-assisted Hydrothermal Route." *Journal of Crystal Growth* 290.1, **2006**, 296-300.
- 38) Saha, Sulay, Raj Ganesh S. Pala, and Sri Sivakumar. "Catalyzing Cubic-to-Hexagonal Phase Transition in NaYF₄ via Ligand Enhanced Surface Ordering." *Crystal Growth & Design* 18.9, **2018**, 5080-088.
- 39) Perera, S. Sameera, Dinesh K. Amarasinghe, K. Tauni Dissanayake, and Federico A. Rabuffetti. "Average and Local Crystal Structure of β -Er:Yb:NaYF₄ Upconverting Nanocrystals Probed by X-ray Total Scattering." *Chemistry of Materials* 29.15, **2017**, 6289-2970.
- 40) S. Yang, M. Duan, Y. Li, X. Ding, Y. Shen, H. Cheng, G. Gao y D. Cui. The mesoscale regulation of β -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ with desired size and morphology: Via introducing Li⁺ /K⁺ into a hydrothermal environment. *CrystEngComm.*, **2020**, 22, 1131-1138.
- 41) M. Ding, C.Lu, L. Cao, Y. Ni y Z. Xu Controllable synthesis, formation mechanism and upconversion luminescence of β -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ microcrystals by hydrothermal process. *CrystEngComm.*, **2013**,15, 8366-8373.
- 42) M. Ding, C.Lu, L. Cao, Y. Ni y Z. Xu Hydrothermal synthesis of ordered β -NaYF₄ nanorod self-assemblies with multicolor up- and down-conversions. *CrystEngComm.* **2014**, 16, 1163-1173.
- 43) M. Ding, S. Yin, D. Chen, J. Zhong, Y. Ni, C. Lu, Z. Xu y Z. Ji. Hexagonal NaYF₄ :Yb³⁺ /Er³⁺ nano/micro-structures: Controlled hydrothermal synthesis and morphology-dependent upconversion luminescence. *Appl. Surf. Sci.*, **2015** 333,22-23.
- 44) J. Zhuang, L. Liang, H.H.Y. Sung, X. Yang, M. Wu, I.D. Williams, S. Feng y Q. Su. Controlled hydrothermal growth and up-conversion emission of NaLnF₄ (Ln = Y, Dy-Yb). *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 13, 5404–5410.
- 45) Cheng, Chunyan, Yueshan Xu, Songtao Liu, Yuanyuan Liu, Xian Wang, Jianxun Wang, and Gejihu De. "One-pot Synthesis of Ultrasmall β -NaGdF₄ Nanoparticles with Enhanced Upconversion Luminescence." *Journal of Materials Chemistry. C, Materials for Optical and Electronic Devices* 7.29, **2019**, 8898-904.
- 46) Ko, Hwa-young, Hae-Weon Lee, and Jooho Moon. "Fabrication of Colloidal Self-assembled Monolayer (SAM) Using Monodisperse Silica and Its Use as a Lithographic Mask." *Thin Solid Films* 447, **2004**, 638-44.
- 47) <https://www.mtixtl.com/DesktopDipCoaterwithvariableSpeed1-200mm/min-PTL-MM01.aspx>

- 48) Sarat Kumar Sahoo, Balamurugan Manoharan, Narendiran Sivakumar, Chapter 1 - Introduction: Why Perovskite and Perovskite Solar Cells?, Editor(s): Sabu Thomas, Aparna Thankappan, Perovskite Photovoltaics, Academic Press, **2018**, Pages 1-24.
- 49) <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/dip-coating>
- 50) Yilbas, B. S., Abdullah Al-Sharafi, and Haider Ali. Self-cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility, **2019**.
- 51) García Aranda, Miguel Ángel. "Difracción De Polvo De Rayos-X Sincrotón." Anales De La Real Sociedad Española De Química 4, **1999**,13-21.
- 52) https://www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf
- 53) <https://www.scai.uma.es/areas/micr/sem/sem.html>

Agradecimientos

A mis tutores, muchas gracias por vuestro apoyo en este largo curso, que me han ayudado a resolver todas mis dudas y avanzar en este proyecto que han estado cuando los he necesitado en los momentos malos.

A mi familia, que se han sacrificado y han estado en todo momento apoyándome a mi lado.

Muchas gracias a todos por ayudarme avanzar en esta etapa un poco complicada y seguir ayudándome en el futuro a mí y las futuras generaciones.