



**MEMORIA DEL TRABAJO FIN DE GRADO**

Julio Puentes de la Muñoza

Julio 2014

---

<b>1. Antecedentes .....</b>	<b>4</b>
<b>2. Objetivos .....</b>	<b>5</b>
<b>3. Metodología .....</b>	<b>6</b>
<b>4. Resultados Obtenidos .....</b>	<b>7</b>
<b>4.1 Propiedades ópticas de iones lantánidos en sólidos .....</b>	<b>7</b>
<b>4.2 Técnicas y equipos experimentales .....</b>	<b>10</b>
<b>4.3 Obtención de vidrios y vitrocerámicos Sol-Gel basados en SiO<sub>2</sub>-BaGdF<sub>5</sub> dopados con RE<sup>3+</sup> .....</b>	<b>12</b>
<b>4.4 Caracterización estructural.....</b>	<b>14</b>
<b>4.5 Vitrocerámicos transparentes de SiO<sub>2</sub>-BaGdF<sub>5</sub> sin dopar .....</b>	<b>15</b>
<b>4.6 Vitrocerámicos transparentes de SiO<sub>2</sub>-BaGdF<sub>5</sub> dopados con Eu<sup>3+</sup> .....</b>	<b>16</b>
<b>4.7 Vitrocerámicos transparentes de SiO<sub>2</sub>-BaGdF<sub>5</sub> dopados con Sm<sup>3+</sup> .....</b>	<b>19</b>
<b>4.8 Vitrocerámicos transparentes de SiO<sub>2</sub>-BaGdF<sub>5</sub> dopados con Tb<sup>3+</sup> .....</b>	<b>22</b>
<b>4.9 Luminiscencia resuelta en tiempo en vitrocerámicos transparentes de SiO<sub>2</sub>-BaGdF<sub>5</sub>.....</b>	<b>25</b>
<b>4.10 Vitrocerámicos transparentes de SiO<sub>2</sub>-BaGdF<sub>5</sub> dopados con Yb<sup>3+</sup>- RE<sup>3+</sup> para “up-conversion”.....</b>	<b>26</b>
<b>5. Conclusiones .....</b>	<b>31</b>
<b>6. Bibliografía .....</b>	<b>33</b>



## 1. Antecedentes

Los vidrios o cuerpos vítreos se definen como sustancias que poseen características de sólidos a temperatura ambiente, lo que les proporciona rigidez mecánica, aunque no se les puede considerar como tales, porque no tienen una estructura cristalina que caracteriza y define al estado sólido [1]. La definición más empleada de vidrio es “un producto inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización”.

Los vidrios basados en materiales inorgánicos, se pueden clasificar en óxidos, halogenuros, calcogenuros, oxinitruros y fluoruros.

Uno de los grupos más importantes de compuestos que dan lugar a vidrios, es el de los óxidos, ya que dentro de ellos están los principales formadores de vidrios de interés técnico e industrial, pudiéndose preparar muestras combinando dos o más de ellos con diferentes concentraciones. De todos ellos, sólo unos pocos tienen verdadera importancia práctica, como son el  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Los vidrios basados en  $\text{SiO}_2$  son los que han tenido y tienen mayor interés industrial y técnico, entre otras razones por su resistencia a ataques químicos, su pequeño coeficiente de expansión ( $0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) y su transparencia en la región del infrarrojo cercano.

Por otra parte, los vitrocerámicos son sólidos policristalinos preparados mediante una cristalización controlada de los vidrios. Estos materiales, de enorme interés tecnológico [2], se caracterizan por tener al menos una fase cristalina de tamaño micro o nanométrico y al menos una fase vítrea. La cristalización de estos materiales se puede entender como el proceso mediante el que, desde fase rígida desordenada estructuralmente, se forma una fase sólida ordenada y regular. Esto se consigue al someter a los vidrios a un adecuado tratamiento térmico, generando una nucleación y posterior crecimiento de la fase cristalina en el vidrio, quedando presente una fase vítrea residual. La principal diferencia entre vidrios y vitrocerámicos es la presencia de cristales en estos últimos, frente a la estructura amorfa de los primeros. La cantidad de una fase cristalina y una vítrea puede cambiar dependiendo del tratamiento térmico al que se someta al vitrocerámico. El paso de vidrio a vitrocerámico genera una mejora notable de las propiedades mecánicas del material. El vitrocerámico es más rígido, más duro, con mayor conductividad térmica y menor coeficiente de expansión, entre otras

propiedades [2-4]. Así, los vitrocerámicos se han convertido en materiales relativamente cotidianos, resultando interesante intentar mejorar sus propiedades ópticas dopándolos con elementos de transición [5-8] o con lantánidos [9,10], por la cantidad de aplicaciones que tienen en óptica, electrónica y campos de la tecnología como, amplificadores ópticos, láseres de estado sólido, memorias electrónicas,...

Por otro lado, los materiales dopados con iones de tierras raras, pertenecen a un campo en rápido desarrollo, en particular en el área de los materiales nanoestructurados a los que pertenecen los vitrocerámicos [11,12]. En este sentido, en la actualidad una de las cuestiones de mayor interés en vitrocerámicos transparentes, es conocer la disposición final de los iones de tierras raras tras el tratamiento térmico, tratando de caracterizar mediante técnicas espectroscópicas la cantidad de dopante que reside en los nanocristales que se precipitan y la cantidad que se queda en la fase vítrea remanente [13,14].

## 2. Objetivos

En la realización de esta memoria de investigación se han intentado cubrir los siguientes objetivos:

- Obtener vitrocerámicos dopados con iones lantánidos ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$ ) basados en nanocristales de  $\text{BaGdF}_5$  embebidos en matrices vítreas de  $\text{SiO}_2$ , a partir de tratamientos térmicos de los correspondientes vidrios precursores Sol-Gel.
- Caracterizar estructuralmente los vitrocerámicos mediante difracción de rayos X (XRD), determinar el tamaño de los nanocristales precipitados y correlacionar la información estructural con las propiedades luminiscentes de los materiales.
- Realizar un estudio espectroscópico de los vitrocerámicos, caracterizando los entornos de los iones dopantes luminiscentes, analizando el grado de incorporación de estos a los nanocristales y estudiando los mecanismos responsables de los procesos luminiscentes.

### 3. Metodología

Esta memoria de investigación se estructura atendiendo primeramente a la preparación de los vitrocerámicos y posteriormente a la caracterización estructural y al estudio espectroscópico de los mismos. El método convencional de fundido, que es el más utilizado para la obtención de este tipo de materiales requiere alcanzar temperaturas cercanas a los 2000 °C, dando lugar a la evaporación de los componentes químicos, que impiden controlar la composición exacta del material. Como alternativa, el método Sol-Gel, que es el método de obtención empleado en esta memoria, presenta una serie de ventajas: control de la composición, del tamaño de los nanocristales y de concentración de los dopantes, homogeneidad química, y menor temperatura de procesamiento. Además, el método Sol-Gel es un método de síntesis de vidrios que se realiza a temperatura ambiente [15,16], en el que se utilizan generalmente alcóxidos como precursores, y donde la gelificación tiene lugar mediante reacciones de hidrólisis y policondensación.

Hidrólisis



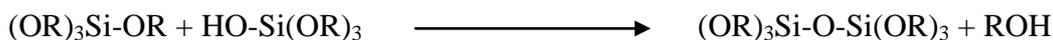
donde R representa un protón u otro ligando (si R es un grupo alquilo, entonces –OR es un grupo alcoxi), y ROH es un alcohol.

Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse mediante reacciones de condensación tales como:

Condensación de agua



Condensación de alcohol



Una característica importante del proceso Sol-Gel es que el estado vítreo se obtiene sin necesidad de alcanzar temperaturas tan altas como la temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ), comprobándose que los vidrios derivados de geles llegan a ser indistinguibles de los ordinarios de fundido cuando se calientan hasta la temperatura  $T_G$  [17]. Finalmente, mediante adecuados tratamientos térmicos se obtienen los materiales vitrocerámicos.

Respecto a la fase cristalina seleccionada en la presente memoria,  $BaGdF_5$ , es importante destacar que los fluoruros presentan en general baja energía fonónica, lo cual resulta vital para minimizar las pérdidas no radiativas e incrementar la eficiencia cuántica. Además presentan un campo cristalino intenso, dando lugar a importantes desdoblamientos Stark y por tanto a unos espectros de excitación anchos que aumentarían la absorción de los iones dopantes.

## 4. Resultados Obtenidos

A continuación se presentan los resultados obtenidos que se pueden dividir en dos bloques, atendiendo al tipo de iones dopantes empleados. En primer lugar se muestran resultados en vitrocerámicos dopados con iones  $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  o  $Tb^{3+}$ , analizando la luminiscencia y los procesos de transferencia de energía desde la matriz. Además, los iones  $Eu^{3+}$  y  $Sm^{3+}$ , debido a sus particulares diagramas de niveles de energía, son utilizados como sonda para el análisis de los entornos de los iones dopantes. Finalmente se presentan resultados con parejas de iones  $Yb^{3+}-Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}-Er^{3+}$  y  $Yb^{3+}-Ho^{3+}$ , analizando los procesos de transferencia de energía que dan lugar a emisiones de “up-conversion”.

### 4.1 Propiedades ópticas de iones lantánidos en sólidos

Los iones lantánidos, que corresponden a los elementos químicos asociados al llenado de la capa 4f, agrupan catorce elementos que van desde el Cerio ( $Z=58$ ) hasta el Lutecio ( $Z=71$ ), con propiedades químicas muy parecidas. Los electrones de la capa incompleta 4f están desapareados, presentando estos iones propiedades paramagnéticas,

interaccionando con la radiación UV, VIS o IR. Al contrario de lo que ocurre con los metales de transición en los que los electrones 3d externos y óptimamente activos intervienen en los enlaces químicos con su entorno, en el caso de los lantánidos, los electrones de la capa 4f no presentan esta actividad tan manifiesta en los enlaces con sus vecinos. La contracción de los lantánidos [18,19] que atrae a los electrones de las capas más externas y el apantallamiento a los que someten estas capas a los electrones 4f, reducen notablemente las interacciones con sus entornos. Esta característica se ve reflejada en muchas propiedades, algunas de ellas analizadas a través de la espectroscopia óptica.

La física atómica estudia este tipo de sistemas definiendo inicialmente un conjunto de niveles de energía que caracterizan la configuración electrónica del ion en cuestión y estudiando después las interacciones que sufre el sistema y cómo afectan a dichos niveles energéticos. Así, se emplea un esquema conocido como acoplamiento LS o Russell-Saunders, en el que la energía de interacción coulombiana interelectrónica es mucho mayor que la interacción spin-órbita. Bajo este prisma de estudio, el momento angular orbital del sistema  $L$  se obtiene como suma vectorial de los momentos angulares orbitales de los electrones, y el spin total  $S$  es el resultado del acoplamiento de todos los spines del sistema. De esta forma, los momentos  $L$  y  $S$  se conservan por separado. Finalmente estos momentos se acoplan para dar el momento angular total  $J$ , pudiendo caracterizar los niveles de energía del sistema a través de los números cuánticos asociados a estos tres momentos angulares.

Considerando un ion con  $N'$  electrones y una carga nuclear  $Ze$  en ausencia de campos externos las contribuciones al hamiltoniano que se deben tener en cuenta son: la suma de las energías cinéticas de los  $N'$  electrones en el campo creado por el núcleo ( $H_0$ ), la repulsión coulombiana entre pares de electrones ( $H_{re}$ ) y el efecto relativista de la interacción de los momentos magnéticos de spin de los electrones 4f con el campo magnético asociado a su movimiento orbital, es decir a interacción de acoplamiento spin-órbita ( $H_{SO}$ ). Además, se deben tener en cuenta otras interacciones electrostáticas y magnéticas de menor importancia, como las interacciones spin-spin, spin-otras órbitas,...

Empleando la aproximación de campo central, se puede escribir de forma simple la expresión del hamiltoniano electrostático no relativista de iones libres de  $N'$

electrones y núcleo puntual de masa infinita. Así, se supone que cada electrón 4f se mueve independientemente de los demás, en un campo total que es superposición del creado por el núcleo y de un campo central esféricamente simétrico, promedio de los potenciales de los electrones de las capas completas y del resto de electrones 4f. Así, se obtiene la expresión siguiente [20]:

$$H'_{\text{electrostático}} = H'_0 + H'_{\text{re}} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i) \right] + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

donde el sumatorio da cuenta de todos los electrones de la capa incompleta 4f, que se ven afectados por el campo central  $V(r_i)$  y  $H'_{\text{re}}$  es la energía de repulsión coulombiana entre pares de electrones, lo que da idea del efecto producido sobre cada uno de ellos por la componente no centro simétrica de la interacción electrostática. En esta aproximación no se tienen en cuenta los electrones de las capas completas, porque la única contribución que producirían sería un desplazamiento de la configuración. Así, la energía de campo central sólo tiene en cuenta los electrones de la capa 4f.

Los niveles de energía de la configuración electrónica de los electrones 4f, se ven desdoblados por la acción de la interacción coulombiana, en una serie de multipletes LS, que se pueden simbolizar por  $^{2S+1}L$ . Para cada uno de esos multipletes  $^{2S+1}L$ , existen  $(2L+1) \cdot (2S+1)$  estados propios distintos.

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

Si imaginamos un ion lantánido en una matriz sólida cristalina a temperaturas bajas, los espectros de absorción y emisión asociados, consisten en un conjunto de líneas estrechas, con una separación entre ellas para un nivel  $^{2S+1}L_J$  del orden de unos pocos cientos de  $\text{cm}^{-1}$ . Las características de esas transiciones ópticas del ion lantánido, como posición o intensidad, depende de la naturaleza y simetría del entorno local, a través de la interacción de los electrones de los iones vecinos de la red, con los electrones 4f del ión lantánido [21]. Al introducir en una matriz sólida al ion, la simetría esférica se rompe total o parcialmente, y cada nivel  $^{2S+1}L_J$ ,  $2J+1$  veces degenerado, se desdobla por la influencia de los iones ligandos vecinos que forman el entorno del ion lantánido. La influencia se traduce en un campo eléctrico no homogéneo que

interacciona con los electrones 4f del ion lantánido. Este campo tiene la misma simetría cristalográfica que el grupo puntual del ion lantánido, que en general es más baja que la del ion libre. Gracias a la observación, se deduce que la interacción con el entorno es lo suficientemente débil como para considerarla como una perturbación sobre los niveles del ion libre. Así, se produce un desdoblamiento de los niveles del ion lantánido libre, que en general será mucho menor que la separación entre ellos.

Por otro lado, algunas de las transiciones ópticas en los iones lantánidos dependen fuertemente del entorno del ion. Así, pequeñas variaciones en la coordinación y la simetría del entorno local del ion lantánido provocan grandes cambios en las intensidades de las transiciones conocidas como hipersensibles.

## 4.2 Técnicas y equipos experimentales

Conociendo la energía de los fotones adecuada para producir una transición determinada, se pueden promocionar gran número de iones lantánidos ópticamente activos a un nivel excitado. En ese caso, se pueden estudiar cuáles son los canales de desexcitación de estos iones hasta el nivel fundamental. La energía liberada en este proceso puede venir dada por dos mecanismos: desexcitación radiativa (con la emisión de fotones) y no radiativa (interaccionando con la red e induciendo procesos de emisión de fonones o mediante procesos de transferencia de energía entre iones ópticamente activos).

El primer mecanismo, desexcitación radiativa, da lugar a un tipo de luminiscencia denominada fluorescencia, que se caracteriza por la emisión de radiación electromagnética bajo la exposición del mismo tipo de radiación con igual o mayor energía, “down-shifting”. Adicionalmente se puede obtener fluorescencia de mayor energía a la empleada como radiación electromagnética incidente “Up-conversion”. La fluorescencia será característica del ion lantánido y de la muestra sólida en la que el ion se incorpora como dopante. Mediante el estudio de la desexcitación radiativa, a través de los espectros de excitación y emisión y con las curvas de decaimiento temporal de la luminiscencia, es posible conocer cómo actúan los procesos no radiativos.

Por otro lado, en el mecanismo de desexcitación no radiativa se producen interacciones de los iones lantánidos ópticamente activos con la red, induciendo procesos de emisión de fonones o procesos de transferencia de energía entre iones ópticamente activos. En este mecanismo no hay asociada una emisión de fotones como ocurría en el caso anterior.

El estudio de la luminiscencia se realizó en términos de los espectros de emisión y excitación. En la Fig.1 se muestran en detalle los componentes empleados para la adquisición de los espectros.



**Fig. 1.** Sistema experimental utilizado en las medidas de emisión y excitación con las lámparas de Xe y/o con el láser de diodo de 980 nm.

Los componentes empleados para las medidas de luminiscencia fueron:

- Como fuentes de excitación se emplearon una lámpara de arco de Xe (75 W Photon Technology Instruments) para las medidas continuas, una lámpara pulsada de Xe de 75 W (Photon Technology Instruments) para las medidas resueltas en tiempo y finalmente un láser de diodo con óptica integrada de colimación de 980 nm con potencia variable, desde 10 hasta 250 mW para el caso de los espectros de emisión por “up-conversion”.
- Como selectores de la longitud de onda se emplearon dos monocromadores de 0.20 m de focal, que se utilizaron tanto en los espectros de excitación como en los de emisión.
- Como sistemas de detección se emplearon tubos fotomultiplicadores R-928 con un rango de aplicabilidad de 200 a 850 nm para el rango UV-visible, para las medidas continuas y pulsadas.

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

En general, tanto en la excitación como en la detección, se utilizaron diferentes filtros que eliminaron la luz difusa y los armónicos. Todos los espectros presentados en esta memoria se realizaron a temperatura ambiente y se encuentran corregidos por la respuesta de los equipos experimentales.

### **4.3 Obtención de vidrios y vitrocerámicos Sol-Gel basados en $\text{SiO}_2$ - $\text{BaGdF}_5$ dopados con $\text{RE}^{3+}$**

Los vidrios fueron preparados empleando el método Sol-gel, mediante hidrólisis ácida de tetraetil-ortosilicato (TEOS).

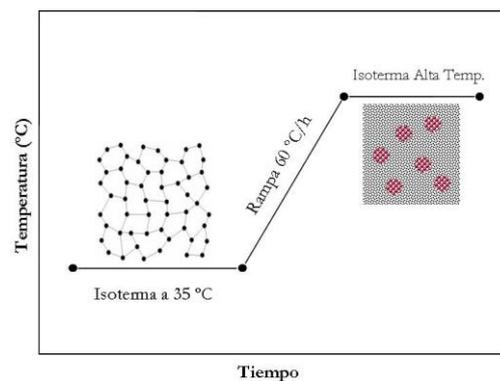
Como reactivos precursores se utilizaron: TEOS, acetato de gadolinio  $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , acetato de bario  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y acetatos de tierras raras empleadas como dopantes  $\text{RE}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{RE}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$ ).

La fluoración se realizó in situ utilizando ácido trifluoroacético de forma similar a la descrita por Fujihara et al. [22]. Primero, TEOS disuelto en igual volumen de etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) fue hidrolizado a temperatura ambiente durante 1 hora con agua usando ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) como catalizador. La relación molar final de  $\text{TEOS}:\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{COOH}$  fue 1:4:10:0.5. Por otro lado, las cantidades requeridas de los acetatos de bario, gadolinio y de las tierras raras a emplear como dopantes disueltas en una mezcla de  $\text{H}_2\text{O}$  y ácido trifluoroacético ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ), fueron añadidas lentamente sobre la solución inicial bajo agitación. La relación molar de  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{RE}^{3+}$  ( $\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$ ) y  $\text{CF}_3\text{COOH}$  fue 1:1:5.

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

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

Finalmente los xerogeles fueron tratados térmicamente entre 500 y 650 °C empleando una rampa de calentamiento constante de 60 °C/h, desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada, generándose los nano-vitrocerámicos transparentes objeto de nuestro estudio.



**Fig. 2.** Esquema de los tratamientos térmicos realizados para obtener los vitrocerámicos a estudiar a partir de los vidrios precursores Sol-gel.

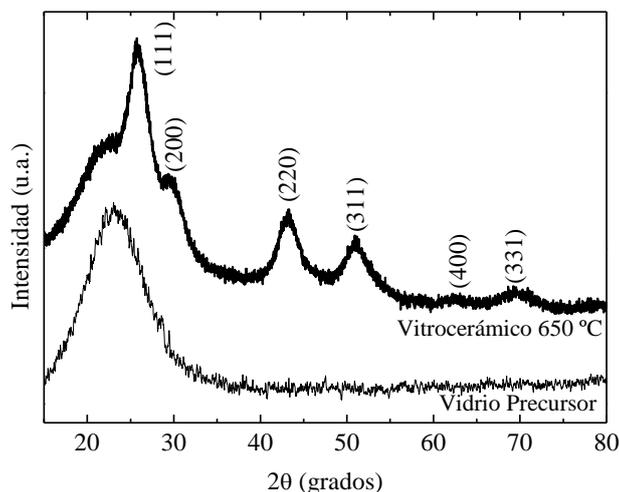
Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo, ver Fig. 3, en un horno tubular Carbolite 3216 de 30 cm de longitud y de 3.8 cm de diámetro, que cubría desde temperatura ambiente hasta 1200 °C. Como contenedores de las muestras se emplearon cilindros de alúmina.



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

#### 4.4 Caracterización estructural

La caracterización estructural se llevó a cabo mediante Difracción de Rayos X (XRD). Los patrones de XRD del vitrocerámico de composición  $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{BaGdF}_5\text{:}0.1\text{Eu}^{3+}$  tratado térmicamente a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  y de un vidrio precursor, se presentan en la Fig. 4.

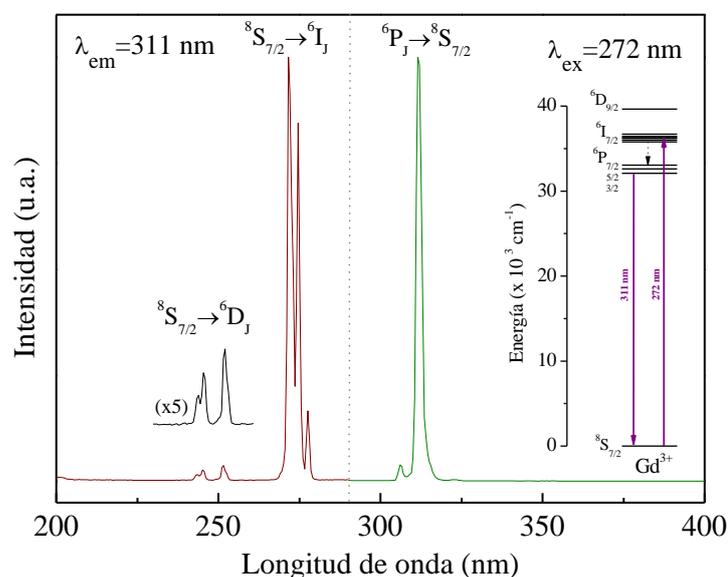


**Fig. 4.** Patrones de difracción de rayos X de un vitrocerámico de composición  $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{BaGdF}_5\text{:}0.1\text{Eu}^{3+}$ , tratado térmicamente a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  y de un vidrio precursor.

Para el vidrio precursor se observa una banda de difracción ancha centrada alrededor de  $20^\circ$ , que corresponde al  $\text{SiO}_2$  en estado amorfo. Sin embargo, para el vitrocerámico se observan picos de difracción en  $25.6$ ,  $29.7$ ,  $43.2$ ,  $51.0$ ,  $62.4$  y  $69.3^\circ$ , que corresponden a la fase cúbica (JCPDS 24-0098) de  $\text{BaGdF}_5$ , ver Fig. 4. A partir del patrón de difracción, se puede determinar el tamaño de los nanocristales mediante la ecuación de Scherrer:  $D = K\lambda/(\beta\cos\theta)$ , donde  $D$  es el tamaño medio de los nanocristales,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X ( $1.540506\text{ nm}$ ),  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $\beta$  es la anchura a mitad de altura del pico de difracción y  $K$  es una “constante de forma” determinada por el instrumento ( $0.9$  en nuestro caso). El tamaño medio obtenido de los nanocristales para el vitrocerámico tratado a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  es de  $6\text{ nm}$ . Los patrones de difracción de los vitrocerámicos dopados con los otros iones dopantes tratados a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , presentan características similares.

#### 4.5 Vitrocerámicos transparentes de SiO<sub>2</sub>-BaGdF<sub>5</sub> sin dopar

Los cristales de BaGdF<sub>5</sub> se consideran ideales para incorporar como dopantes a los iones de tierras raras, RE<sup>3+</sup>, debido a que los iones Gd<sup>3+</sup> podrían ser sustituidos fácilmente por los iones RE<sup>3+</sup>, con igual valencia y similar radio iónico, y porque presentan además bajas energías fonónicas que reducen la probabilidad de desexcitación no radiativa de los iones RE<sup>3+</sup> por medio de relajación multifonónica. Además, el ion Gd<sup>3+</sup> puede actuar como sensibilizador para transferir energía a los iones RE<sup>3+</sup> incrementando su luminiscencia.



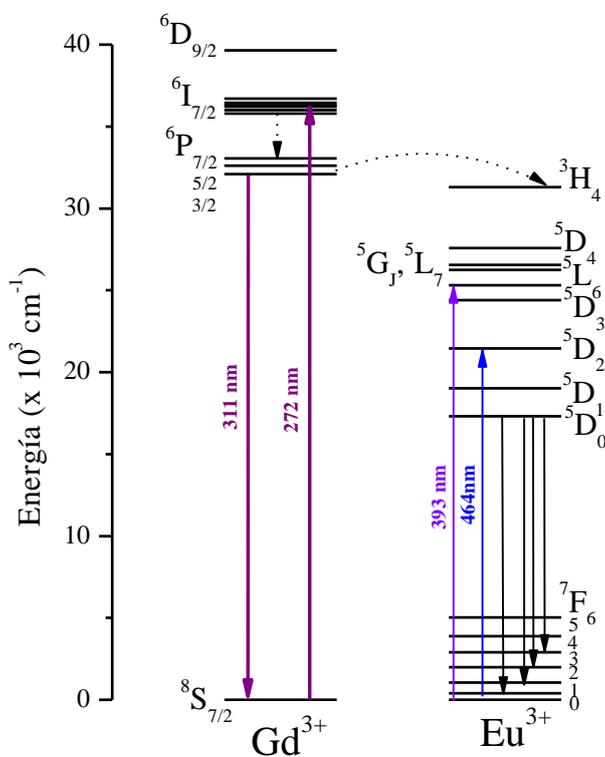
**Fig. 5.** Espectros de excitación y emisión del nano-vitrocerámico 95SiO<sub>2</sub>-5BaGdF<sub>5</sub> (mol%) tratado térmicamente a 650 °C, detectando y excitando a las longitudes de onda indicadas.

Así, se presenta a continuación el estudio espectroscópico del nano-vitrocerámico de composición 95SiO<sub>2</sub>-5BaGdF<sub>5</sub> (mol%) tratado térmicamente a 650 °C, ver Fig. 5, donde se muestran los espectros de excitación y emisión, detectando y excitando en las longitudes de onda indicadas. Además se incluye el diagrama de niveles de energía de los iones Gd<sup>3+</sup> (ver inset en Fig.5). Todos los picos observados se corresponden con las transiciones intraconfiguracionales prohibidas 4f→4f de los iones Gd<sup>3+</sup>, etiquetadas en la Fig. 5. Teniendo en cuenta que la emisión <sup>6</sup>P<sub>1</sub> → <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>, localizada a 311 nm, solapa con los picos de absorción de las tierras raras, es posible mejorar la luminiscencia de nano-

vitrocerámicos dopados con los iones  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  o  $\text{Tb}^{3+}$ , utilizando al ion  $\text{Gd}^{3+}$  como sensibilizador al excitar a 272 nm.

#### 4.6 Vitrocerámicos transparentes de $\text{SiO}_2\text{-BaGdF}_5$ dopados con $\text{Eu}^{3+}$

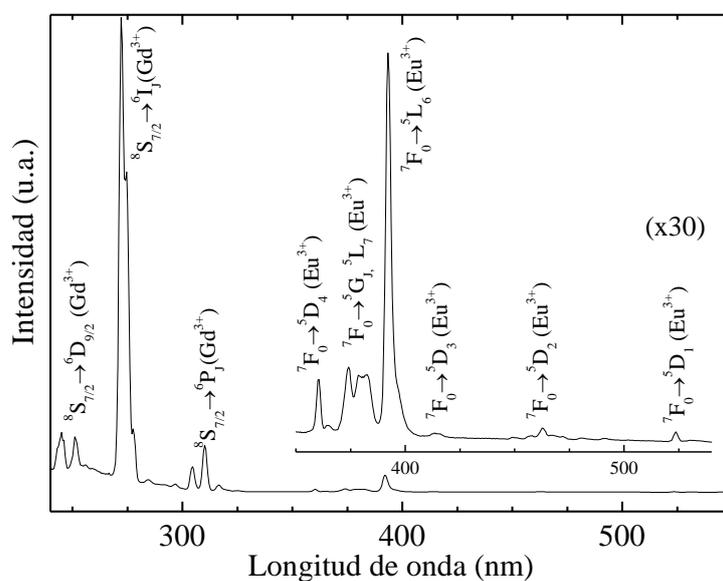
Se realiza un análisis de la luminiscencia de estos nano-vitrocerámicos en base a los espectros de excitación y emisión haciendo uso de las propiedades del ion  $\text{Eu}^{3+}$  como sonda, atendiendo a los diagramas de niveles de energía de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  presentados en la Fig. 6.



**Fig. 6.** Diagrama de niveles de energía de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ , indicando las principales transiciones de excitación y emisión. El mecanismo de transferencia de energía de los iones  $\text{Gd}^{3+}$  a los iones  $\text{Eu}^{3+}$  se indica mediante flechas discontinuas.

En la Fig.7 se muestra el espectro de excitación del nano-vitrocerámico  $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{BaGdF}_5\text{-}0.1\text{Eu}^{3+}$  (mol%), tratando a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , detectando en 593 nm, que corresponde a la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  de los iones  $\text{Eu}^{3+}$ . Se pueden observar picos de excitación estrechos centrados en 248, 272 y 307 nm, correspondientes a las transiciones desde el

nivel fundamental  $^8S_{7/2}$  a los estados excitados  $^6D_J$ ,  $^6I_J$  y  $^6P_J$  respectivamente, de los iones  $Gd^{3+}$ , sugiriendo la existencia de transferencia de energía desde los iones  $Gd^{3+}$  a los iones  $Eu^{3+}$ . Además, los picos de excitación por encima de 350 nm, pueden ser asignados a las transiciones desde el nivel fundamental  $^7F_0$  de los iones  $Eu^{3+}$  a los niveles  $^5D_4$ ,  $^5G_J$ ,  $^5L_7$ ,  $^5L_6$ ,  $^5D_3$ ,  $^5D_2$  y  $^5D_1$ , etiquetados en el inset de la Fig. 7. Se debe destacar que los picos de excitación asignados a los iones europio son más débiles, sugiriendo que la sensibilización a través de los iones  $Gd^{3+}$  es mucho más eficiente que la excitación directa de los iones  $Eu^{3+}$ .

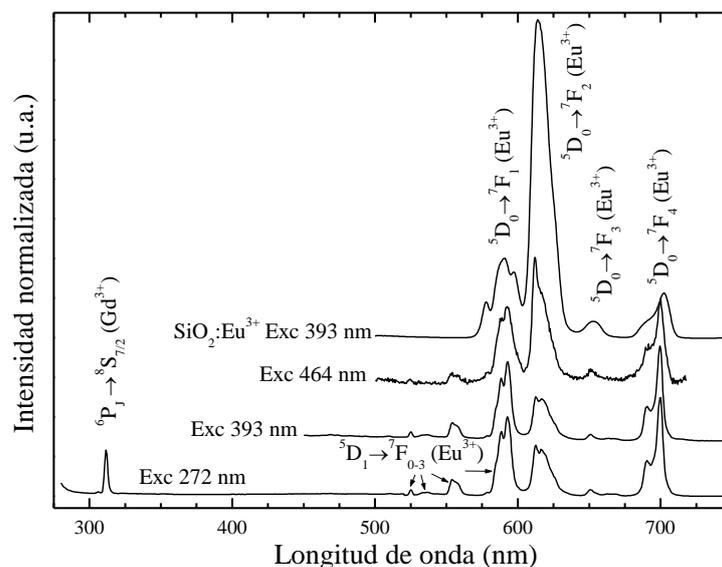


**Fig. 7.** Espectro de excitación del nano-vitrocerámico  $95SiO_2-5BaGdF_5-0.1Eu^{3+}$  (mol%) tratado térmicamente a  $650^\circ C$ , detectando a  $593\text{ nm}$ , correspondiente a la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  de los iones  $Eu^{3+}$ .

Con la idea de completar el estudio espectroscópico, a continuación se analizan las emisiones de los iones  $Eu^{3+}$  en el vitrocerámico, excitando en distintas longitudes de onda. Se sabe que los iones  $Eu^{3+}$  actúan como sondas espectroscópicas de la estructura local alrededor de los iones de tierras raras, utilizando el “ratio de asimetría”  $R$  definido como el cociente entre las intensidades de las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ . La transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  presenta carácter dipolar eléctrico (ED), hipersensible a los entornos locales, mientras que la transición dipolar magnética  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (MD) es prácticamente independiente del entorno local. Así, en un entorno que presenta simetría de inversión,

la transición MD será la dominante, mientras que en uno que no presenta simetría de inversión, la transición ED exhibirá una mayor intensidad.

La Fig. 8 muestra los espectros de emisión obtenidos mediante excitación directa a los iones  $\text{Eu}^{3+}$  a 393 y 464 nm y bajo excitación indirecta, a través de la excitación de los iones  $\text{Gd}^{3+}$  a 272 nm. El espectro obtenido excitando en 464 nm presenta emisiones poco resueltas de baja intensidad a partir de 550 nm, con un valor de R de 1.53. Este espectro es similar al obtenido para iones  $\text{Eu}^{3+}$  en un vidrio de  $\text{SiO}_2$ , donde las bandas aparecen ensanchadas y las emisiones de alta energía no se observan debido a la alta energía fonónica característica del medio vítreo de  $\text{SiO}_2$ . Sin embargo, el espectro obtenido cuando se excita a los iones  $\text{Eu}^{3+}$  en 393 nm, muestra emisiones mucho más intensas (x 35), una estructura Stark más resuelta y un valor de R más pequeño, de 0.78. Esto, unido a la presencia de emisiones de alta energía localizadas por debajo de los 550 nm, procedentes de los niveles  $^5\text{D}_{1,2}$  sugiere un alto grado de incorporación de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  a los nanocristales de  $\text{BaGdF}_5$ .



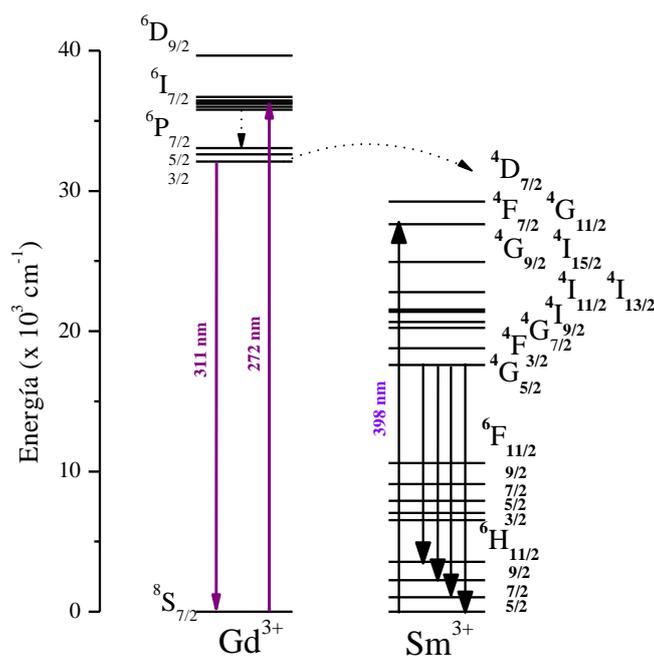
**Fig. 8.** Espectros de emisión del nano-vitrocerámico de composición  $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{BaGdF}_5\text{ }0.1\text{ Eu}^{3+}$  (mol%) tratado a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , excitando a las longitudes de onda indicadas. Espectro de emisión de un vidrio de  $\text{SiO}_2$  dopado con  $\text{Eu}^{3+}$  para comparación.

Por otro lado, el espectro de emisión bajo excitación indirecta a través de los iones  $\text{Gd}^{3+}$  en 272 nm presenta, junto con la emisión  $^6\text{P}_J \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$  de los iones  $\text{Gd}^{3+}$  a 311 nm, emisiones correspondientes a los iones  $\text{Eu}^{3+}$  con características similares a las

obtenidas excitando en 393 nm, aunque mucho más intensas (x 90). Todo ello indica que los iones  $\text{Eu}^{3+}$  involucrados en estas emisiones estarían incorporados en los nanocristales de  $\text{BaGdF}_5$  sustituyendo a los iones  $\text{Gd}^{3+}$ , confirmando que la sensibilización a través de los iones  $\text{Gd}^{3+}$  es mucho más eficiente que la excitación directa de los iones  $\text{Eu}^{3+}$ .

#### 4.7 Vitrocerámicos transparentes de $\text{SiO}_2\text{-BaGdF}_5$ dopados con $\text{Sm}^{3+}$

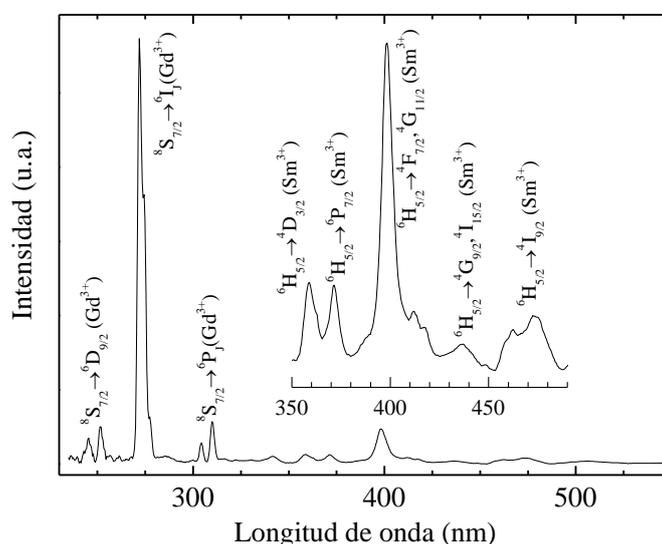
A continuación se estudian las propiedades luminiscentes en nano-vitrocerámicos dopados con iones  $\text{Sm}^{3+}$  atendiendo a su diagrama de niveles de energía (ver Fig. 9). Este estudio permitirá además completar el análisis estructural de estos nano-vitrocerámicos, ya que estos iones se han utilizado frecuentemente, al igual que los iones  $\text{Eu}^{3+}$ , para investigar la simetría local de los iones lantánidos.



**Fig. 9.** Diagrama de niveles de energía de los iones  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$  indicando las principales transiciones de excitación y emisión. El mecanismo de transferencia de energía de los iones  $\text{Gd}^{3+}$  a los iones  $\text{Sm}^{3+}$  se indica mediante flechas discontinuas.

En la Fig. 10 se muestra el espectro de excitación del nano-vitrocerámico de composición  $95\text{SiO}_2\text{-5BaGdF}_5\text{ 0.1 Sm}^{3+}$  (mol%), tratado a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , detectando en  $597\text{ nm}$ , correspondiente a la transición  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$  de los iones  $\text{Sm}^{3+}$ . Por debajo de  $325$

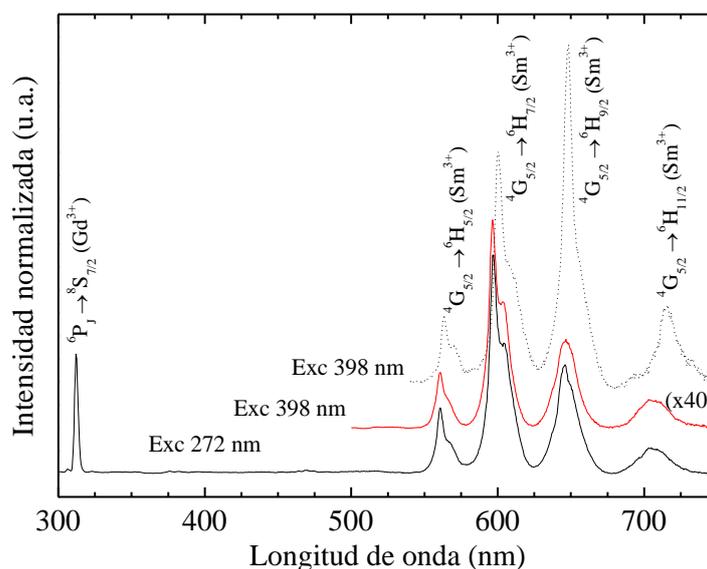
nm se observan los picos de excitación correspondientes a transiciones desde el nivel fundamental  $^8S_{7/2}$  a los estados excitados  $^6D_J$ ,  $^6I_J$  y  $^6P_J$  de los iones  $Gd^{3+}$ , indicando la existencia de procesos de transferencia de energía desde los iones  $Gd^{3+}$  a los iones  $Sm^{3+}$ . También se observan picos de excitación por encima de 325 nm, correspondientes a las transiciones desde el nivel fundamental  $^6H_{5/2}$  de los iones  $Sm^{3+}$  a los niveles excitados  $^4H_{7/2}$ ,  $^4K_{13/2}$ ,  $^4F_{7/2}$  y  $^4I_{11/2}$ , etiquetados en el inset de la Fig. 6. Al igual que en los nano-vitrocerámicos dopados con  $Eu^{3+}$ , los picos de excitación asignados a los iones  $Sm^{3+}$  son más débiles que los del  $Gd^{3+}$ , lo que indica que la sensibilización a través de estos iones es mucho más eficiente que la excitación directa de los iones  $Sm^{3+}$ .



**Fig. 10.** Espectro de excitación del vitrocerámico  $95SiO_2-5BaGdF_5$   $0.1 Sm^{3+}$  (mol%) tratado térmicamente a  $650\text{ }^\circ C$ , detectando a  $597\text{ nm}$ , correspondiente a la transición  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  de los iones  $Sm^{3+}$ .

La Fig. 11 muestra los espectros de emisión obtenidos mediante excitación directa a los iones  $Sm^{3+}$  a  $398\text{ nm}$  y bajo excitación indirecta, a través de la excitación de los iones  $Gd^{3+}$  a  $272\text{ nm}$ . Además se presenta el espectro de emisión de un vidrio de  $SiO_2:Sm^{3+}$  excitando en  $398\text{ nm}$  incluido para comparación. Los espectros del vitrocerámico excitando en  $272$  y  $398\text{ nm}$  son similares, presentando cuatro emisiones principales a  $561$ ,  $597$ ,  $646$  y  $704\text{ nm}$  procedentes del nivel  $^4G_{5/2}$  aunque mucho más intensas al excitar a través de los iones  $Gd^{3+}$  (x40). Teniendo en cuenta que la transición

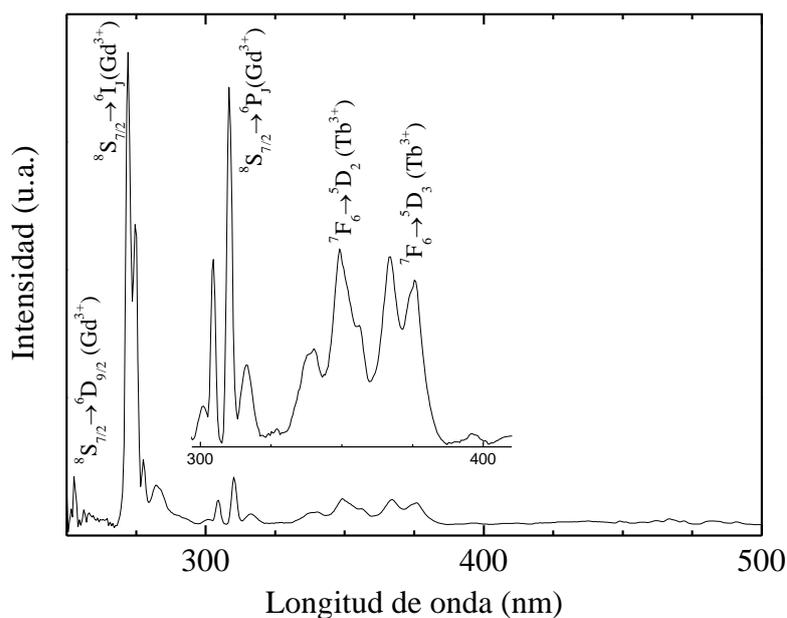
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ , a 646 nm, presenta carácter dipolar eléctrico (ED) y que la transición  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ , a 561 nm, tiene carácter dipolar magnético (MD), el cociente de ambas,  $R$ , permite utilizar a los iones  $Sm^{3+}$  como sondas espectroscópicas de su entorno local. Así, el espectro de emisión del vidrio de  $SiO_2$  dopado con  $Sm^{3+}$  (trazo discontinuo) muestra que la transición  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  es dominante, con un valor de  $R=6.23$ , indicando que la simetría es no inversa, la cual está asociada a un medio vítreo. Por otro lado, los espectros de emisión del vitrocerámico excitando en 272 y 398 nm se encuentran desplazados respecto al vidrio, debido al efecto del campo cristalino. Además, presentan unos valores menores de  $R$  de 2.75 y 2.86 respectivamente, que sugieren un entorno con simetría de inversión en los nanocristales de  $BaGdF_5$  para los iones  $Sm^{3+}$ .



**Fig. 11.** Espectros de emisión del vitrocerámico de composición 95SiO<sub>2</sub>-5BaGdF<sub>5</sub> 0.1 Sm<sup>3+</sup> (mol%) tratado a 650 °C, excitando a las longitudes de onda indicadas. Un espectro de emisión de un vidrio de SiO<sub>2</sub>:Sm<sup>3+</sup> excitando en 398 nm ha sido incluido para comparación. Los espectros han sido normalizados en la transición  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  de los iones Sm<sup>3+</sup>

## 4.8 Vitrocerámicos transparentes de $\text{SiO}_2\text{-BaGdF}_5$ dopados con $\text{Tb}^{3+}$

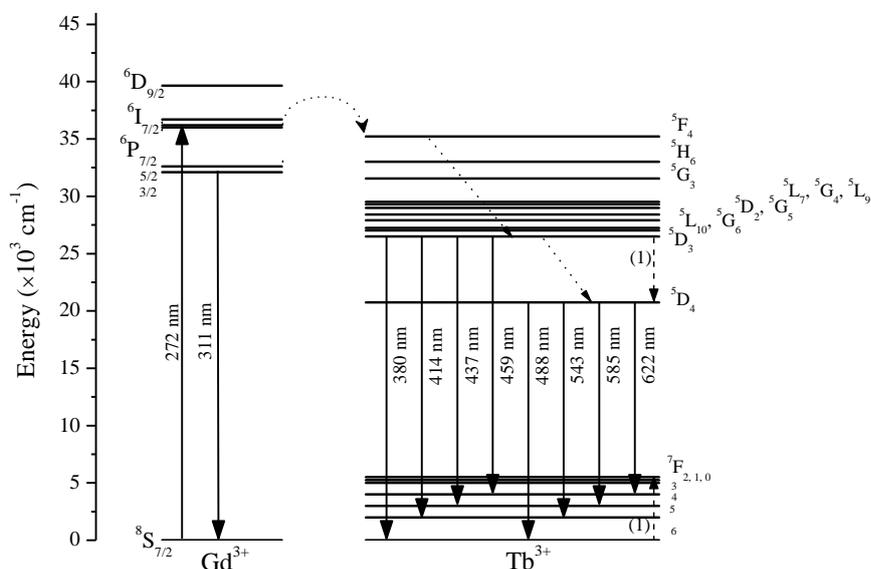
Se estudian ahora las propiedades luminiscentes de los nano-vitrocerámicos  $95\text{SiO}_2\text{-5BaGdF}_5$  dopados con diferentes concentraciones de iones  $\text{Tb}^{3+}$ , a partir de los espectros de emisión y excitación.



**Fig. 12.** Espectro de excitación del nano-vitrocerámico  $95\text{SiO}_2\text{-5BaGdF}_5$  0.1  $\text{Tb}^{3+}$  (mol%) tratado térmicamente a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , detectando a  $543\text{ nm}$ , correspondiente a la transición  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  de los iones  $\text{Tb}^{3+}$ .

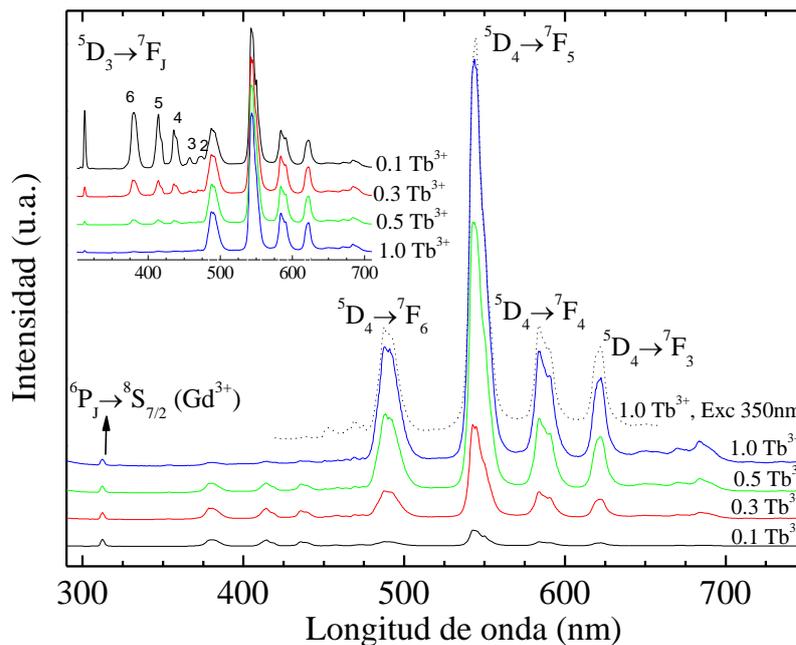
En la Fig. 12 se presenta el espectro de excitación del nano-vitrocerámico  $95\text{SiO}_2\text{-5BaGdF}_5$  1.0  $\text{Tb}^{3+}$  (mol%), tratado a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , detectando en  $542\text{ nm}$ , correspondiente a la transición  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$  de los iones  $\text{Tb}^{3+}$ , según el diagrama de niveles de la Fig.13. De forma similar a los nano-vitrocerámicos dopados con  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$  el espectro muestra dos grupos de señales: uno consiste en varios picos de excitación característicos de los iones  $\text{Tb}^{3+}$  desde el estado fundamental  $^7\text{F}_6$  a los estados excitados, y el otro consiste en tres bandas de excitación centradas en  $248$ ,  $272$  y  $307\text{ nm}$ , más intensas que las de los iones  $\text{Tb}^{3+}$ , correspondientes a las transiciones desde el nivel fundamental  $^8\text{S}_{7/2}$  a los estados excitados  $^6\text{D}_J$ ,  $^6\text{I}_J$  y  $^6\text{P}_J$  respectivamente, de los iones  $\text{Gd}^{3+}$ , ver diagrama de

niveles en Fig. 13, demostrando también la existencia de transferencia de energía desde los iones  $\text{Gd}^{3+}$  a los iones  $\text{Tb}^{3+}$ .



**Fig. 13.** Diagrama de niveles de energía de los iones  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ , indicando las principales transiciones de excitación y emisión. El mecanismo de transferencia de energía de los iones  $\text{Gd}^{3+}$  a los iones  $\text{Tb}^{3+}$  se indica mediante flechas discontinuas.

La Fig. 14 muestra los espectros de emisión del nano-vitrocerámico  $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{BaGdF}_5$  dopado con diferentes concentraciones de  $\text{Tb}^{3+}$  bajo excitación a 272 nm que corresponde a la transición  $8\text{S}_{7/2} \rightarrow 6\text{I}_7$  de los iones  $\text{Gd}^{3+}$ . Se observan varios picos intensos desde 480 a 650 nm correspondientes a las transiciones de los iones  $\text{Tb}^{3+}$  desde el nivel  $5\text{D}_4$  a los niveles  $7\text{F}_J$  ( $J=6,5,4,3$ ), respectivamente. Estas emisiones se intensifican gradualmente al aumentar el contenido de  $\text{Tb}^{3+}$ . El mecanismo de transferencia de energía propuesto se esquematiza en el diagrama de niveles de energía mostrado en la Fig. 13.

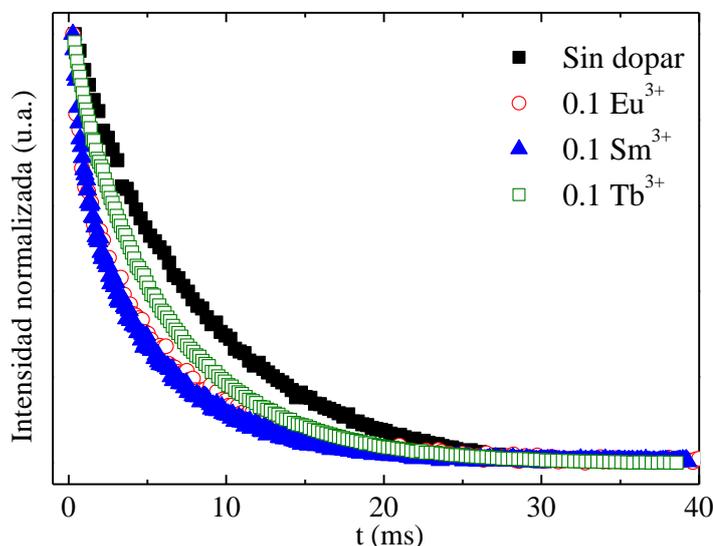


**Fig.14.** Espectros de emisión de nano-vitroceraámicos de composición  $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{BaGdF}_5\text{-}x\text{-Tb}^{3+}$  (mol%) tratados a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , excitando a las longitudes de onda indicadas. Un espectro de emisión del nano-vitroceraámico tratado a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , dopado con 1.0 (mol%) de  $\text{Tb}^{3+}$  (exc. 350 nm) ha sido incluido para comparación (trazo discontinuo). Los espectros han sido normalizados en la transición  ${}^6\text{P}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  del  $\text{Gd}^{3+}$ . En el inset se muestran los mismos espectros normalizados en la transición  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  del  $\text{Tb}^{3+}$ .

Es importante mencionar que las emisiones que proceden del estado excitado de más alta energía  ${}^5\text{D}_3$  a los niveles  ${}^7\text{F}_J$  ( $J=6,5,4,3,2$ ) también son detectadas, por debajo de 475 nm. Se debe destacar que las intensidades de estas emisiones disminuyen a medida que el contenido de  $\text{Tb}^{3+}$  aumenta, desde 0.1 a 1 mol%, tal y como se muestra en el recuadro interior de la Fig.14, lo que se puede relacionar con un proceso de relajación cruzada entre los iones  $\text{Tb}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_3 + {}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4 + {}^7\text{F}_6$ ). Debido a que la emisión a 542 nm es la más intensa, todas las muestras presentan una emisión verde visible a simple vista.

#### 4.9 Luminiscencia resuelta en tiempo en vitrocerámicos transparentes de $\text{SiO}_2\text{-BaGdF}_5$

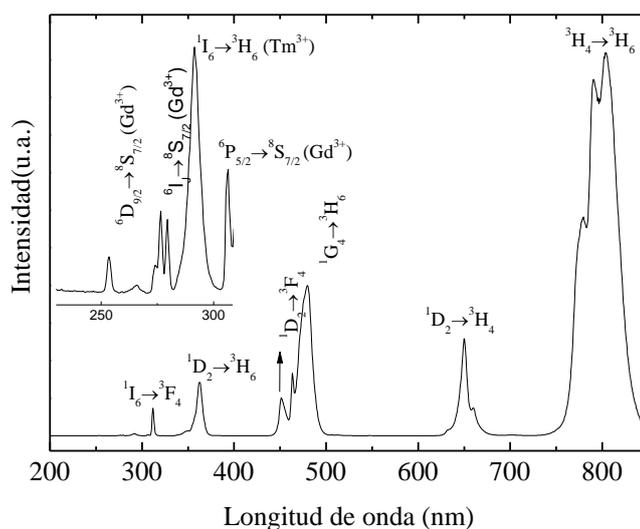
Finalmente, se realizaron medidas de decaimiento de la luminiscencia en los nano-vitrocerámicos tratados a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , sin dopar y dopados con  $0.1\text{ mol\%}$  de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$ , ver Fig. 15. En todos los casos las medidas de decaimiento de la luminiscencia se hicieron estudiando la transición  ${}^6\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  de los iones  $\text{Gd}^{3+}$ , en  $311\text{ nm}$ , excitando en  $272\text{ nm}$ . Los resultados se cuantificaron en términos del tiempo de vida efectivo  $\langle\tau\rangle$  calculado como el área integrada bajo las curvas de decaimiento. Este valor da idea del tiempo medio de decaimiento de la luminiscencia asociada a la transición en estudio. Así, se obtuvo un valor de  $7.4\text{ ms}$  para la muestra sin dopar, mientras que para las muestras dopadas con  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ , se obtuvieron tiempos de vida con valores de  $3.9$ ,  $4.4$  y  $5.5\text{ ms}$ , respectivamente. El acortamiento del tiempo de decaimiento de la luminiscencia para los nano-vitrocerámicos dopados, confirma la existencia del mecanismo de transferencia de energía de los iones  $\text{Gd}^{3+}$  a los iones  $\text{RE}^{3+}$  utilizados como dopantes.



**Fig. 15.** Medidas de decaimiento de la luminiscencia de nano-vitrocerámicos de composición  $95\text{SiO}_2\text{-5BaGdF}_5$ , tratados a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , sin dopar y dopados con los iones indicados en la figura.

#### 4.10 Vitrocerámicos transparentes de $\text{SiO}_2\text{-BaGdF}_5$ dopados con $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{RE}^{3+}$ para “up-conversion”

En este último apartado se estudiarán en los nano-vitrocerámicos de  $\text{BaGdF}_5$ , las parejas de iones  $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$  por su interés como sistemas eficaces de conversión de energía infrarroja a visible y ultravioleta (up-conversion).

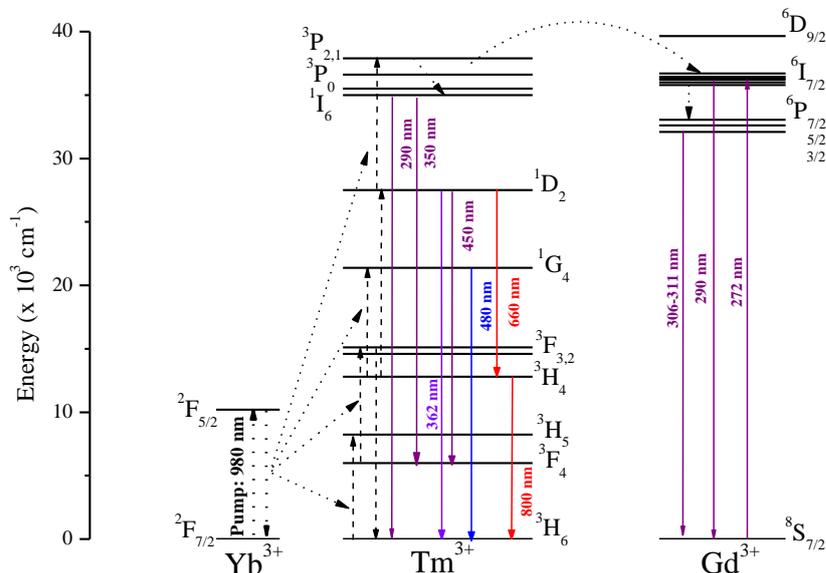


**Fig.16.** Espectros de emisión de “up-conversion” del nano-vitrocerámico de composición  $95\text{SiO}_2\text{-5BaGdF}_5$   $1.0\text{Yb}^{3+}\text{-0.1Tm}^{3+}$  (mol%) tratado a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , excitando a  $980\text{ nm}$  con una potencia de bombeo de  $250\text{ mW}$ .

La Fig. 16 muestra el espectro de emisión de “up-conversion” del nano-vitrocerámico de composición  $95\text{SiO}_2\text{-5BaGdF}_5$   $1.0\text{Yb}^{3+}\text{-0.1Tm}^{3+}$  (mol%) tratado a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , excitando a  $980\text{ nm}$  con una potencia de bombeo de  $250\text{ mW}$ . Los diferentes picos de emisión han sido asignados de acuerdo a los diagramas de niveles de energía de los iones  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ , ver Fig. 17.

Estas emisiones, visibles a simple vista, muestran unas intensidades inusualmente altas en el rango UV-azul. Las emisiones correspondientes a los iones  $\text{Tm}^{3+}$  etiquetadas como  $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$  (asociadas a procesos de 5 fotones),  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$  y  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  (asociadas a 4 fotones) [23-25] son comparables a las relacionadas con procesos a 3 y 2 fotones, localizadas en la zona visible, sugiriendo un entorno de muy baja energía fonónica para estos iones [26], donde los decaimientos no radiativos son despreciables.

Además, también pueden observarse emisiones procedentes de iones  $\text{Gd}^{3+}$ , etiquetadas en la Fig. 16 entre 250 y 310 nm, que pueden ser adscritas a la existencia de transferencia de energía desde los iones  $\text{Tm}^{3+}$  a los iones  $\text{Gd}^{3+}$ .

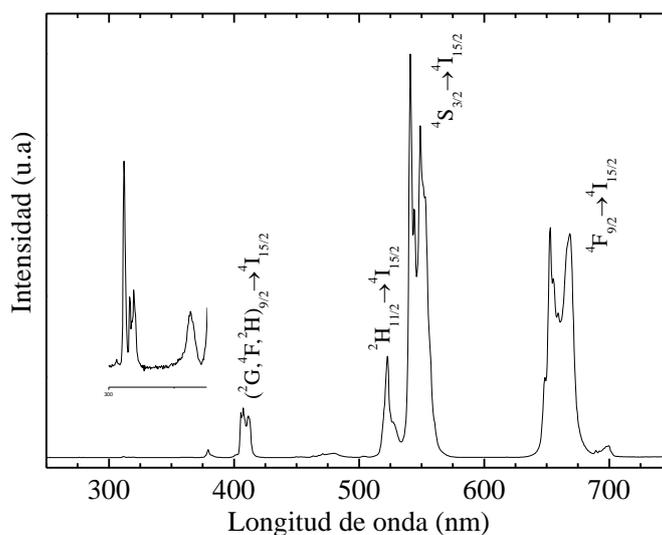


**Fig. 17.** Diagrama de niveles de energía de los iones  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ . Las flechas sólidas indican las emisiones más importantes, y las flechas punteadas indican el posible mecanismo de población UC de los niveles excitados del  $\text{Tm}^{3+}$ .

Los mecanismos responsables de las emisiones por “up-conversion” y la transferencia de energía se indican en los diagramas de niveles de la Fig. 17. La transición del  $\text{Yb}^{3+}$ :  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  es completamente resonante con la longitud de onda de bombeo de 980 nm, y debido a la elevada sección eficaz de absorción, los iones  $\text{Yb}^{3+}$  son más eficientemente excitados que otros iones, como por ejemplo, los iones  $\text{Tm}^{3+}$ . A continuación, los iones  $\text{Yb}^{3+}$  transfieren secuencialmente a los  $\text{Tm}^{3+}$ , poblando los niveles  ${}^3\text{H}_5$ ,  ${}^3\text{F}_{3,2}$  y  ${}^1\text{G}_4$ . Sin embargo, el nivel  ${}^1\text{D}_2$  no se puede alcanzar mediante transferencia de energía, debido a una diferencia de energía, de alrededor de  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , entre las transiciones  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  de los iones  $\text{Yb}^{3+}$  y  ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$  de los iones and  $\text{Tm}^{3+}$ . Así, un proceso de relajación cruzada  ${}^3\text{F}_{3,2} + {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6 + {}^1\text{D}_2$  debería jugar un importante rol en la población del nivel  ${}^1\text{D}_2$  de los iones  $\text{Tm}^{3+}$  [27-30]. A continuación, el nivel excitado superior  ${}^3\text{P}_{2,1}$  puede ser poblado mediante transferencia de energía desde el  $\text{Yb}^{3+}$  mediante el canal  $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} + \text{Tm}^{3+}: {}^1\text{D}_2 \rightarrow \text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{7/2} + \text{Tm}^{3+}: {}^3\text{P}_{1,2}$ . Finalmente, un proceso de transferencia de energía desde el nivel  ${}^3\text{P}_{1,2}$  de los iones  $\text{Tm}^{3+}$

al nivel  ${}^6I_J$  de los iones  $Gd^{3+}$  tiene lugar, observándose emisiones desde ese nivel a 278 nm, y tras una desexcitación no radiativa, desde el nivel  ${}^6I_J$  al  ${}^6P_J$ , emisiones a 306 y 311 nm, etiquetadas en el diagrama de niveles, ver Fig.17.

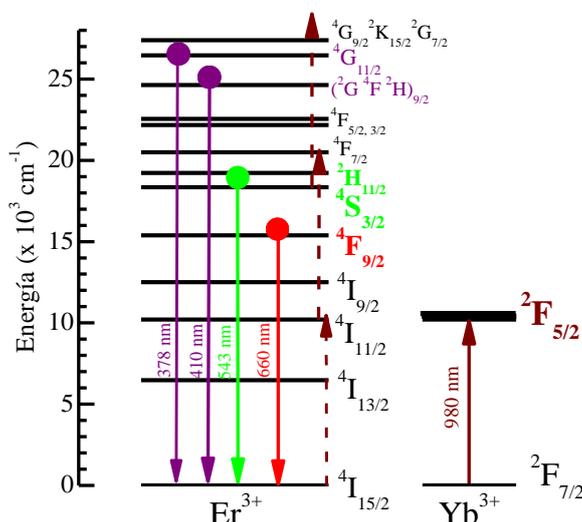
A continuación, se presenta la pareja  $Yb^{3+}-Er^{3+}$  como iones dopantes del nanovitrocerámico de composición  $95SiO_2-5BaGdF_5:1.0Yb^{3+}-0.1Er^{3+}$  (mol%) tratado térmicamente a 650 °C. La Fig. 18 muestra el espectro de emisión de “up-conversion” de este vitrocerámico excitando a 980 nm y 250 mW de potencia. Se observa una intensa emisión verde centrada en 543 nm ( ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) junto con una emisión roja en 660 nm ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ), y una emisión azul en 410 nm ( ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) mucho menos intensa. Además, el espectro muestra una estructura resuelta con múltiples componentes Stark sugiriendo la incorporación efectiva de los iones  $Er^{3+}$  a los nanocristales de  $BaGdF_5$ . Se debe destacar la elevada intensidad de estas emisiones de UC visibles a simple vista, estaría relacionada con el entorno de baja energía fonónica al que se incorporan los iones dopantes.



**Fig. 18.** Espectros de emisión de “up-conversion” del nano-vitrocerámico de composición  $95SiO_2-5BaGdF_5:1.0Yb^{3+}-0.1Er^{3+}$  (mol%) tratado a 650 °C, excitando a 980 nm con una potencia de bombeo de 250 mW.

La Fig. 19 muestra un diagrama simplificado de niveles de energía del  $Er^{3+}$  y del  $Yb^{3+}$  donde se muestran las principales emisiones y el posible mecanismo UC de

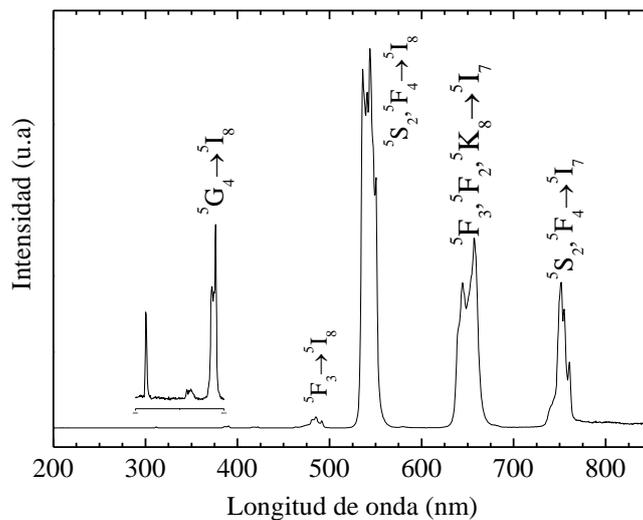
población de los niveles excitados. Se puede observar como los niveles  $\text{Yb}^{3+}:^2\text{F}_{5/2}$  y  $\text{Er}^{3+}:^4\text{I}_{11/2}$  tienen energías muy similares, lo que unido a la mayor sección eficaz de absorción del  $\text{Yb}^{3+}$  favorece una eficiente transferencia de energía del  $\text{Yb}^{3+}$  al  $\text{Er}^{3+}$  bajo una excitación láser de 980 nm.



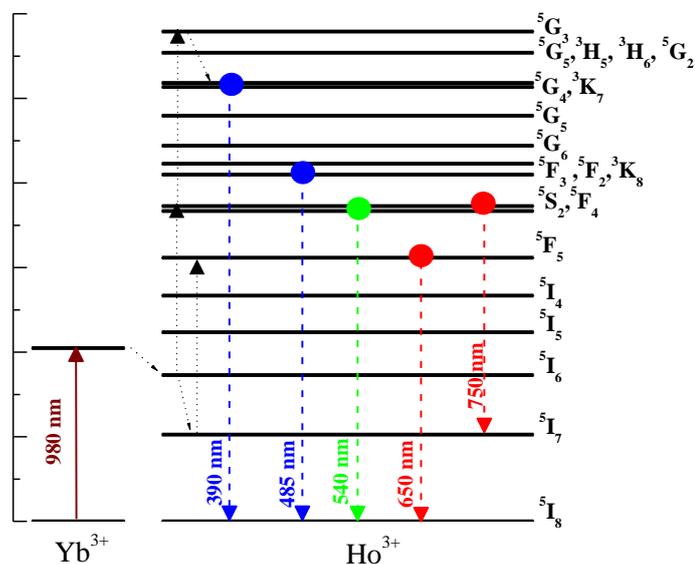
**Fig. 19.** Diagrama de niveles de energía de los iones  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$ . Las flechas sólidas indican las emisiones más importantes, y las flechas punteadas indican el posible mecanismo de población UC de los niveles excitados del  $\text{Er}^{3+}$ .

Finalmente, la Fig. 20 muestra el espectro de emisión UC del nanovitrocerámico  $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{BaGdF}_5\text{:}1.0\text{Yb}^{3+}\text{-}0.1\text{Ho}^{3+}$  (mol %), tratado térmicamente a  $650^\circ\text{C}$ , bajo una excitación láser de 980 nm a 250 mW de potencia. Además, la Fig. 21 muestra un diagrama simplificado de niveles de energía del  $\text{Ho}^{3+}$  y del  $\text{Yb}^{3+}$  donde se muestran las principales emisiones y el posible mecanismo UC de población de los niveles excitados.

El espectro presenta una intensa banda de emisión verde centrada alrededor de 540 nm ( $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ), y dos bandas de emisión roja, la primera de ellas con dos componentes en 643 ( $^3\text{K}_8, ^5\text{F}_2, ^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_7$ ) y 650 nm ( $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ), y la segunda centrada alrededor de 750 nm ( $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_7$ ). Además se observa una débil emisión azul centrada en 485 nm ( $^3\text{K}_8, ^5\text{F}_2, ^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ), ver Fig. 21. La estructura Stark resuelta que presentan todas las emisiones, indica una incorporación efectiva de los iones ópticamente activos a los nanocristales de  $\text{BaGdF}_5$ .



**Fig. 20.** Espectros de emisión de “up-conversion” del nano-vitrocerámico de composición  $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{BaGdF}_5\text{-}1.0\text{Yb}^{3+}\text{-}0.1\text{Ho}^{3+}$  (mol%) tratado a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , excitando a  $980\text{ nm}$  con una potencia de bombeo de  $250\text{ mW}$ .



**Fig. 21.** Diagrama de niveles de energía de los iones  $\text{Ho}^+$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . Las flechas sólidas indican las emisiones más importantes, y las flechas punteadas indican el posible mecanismo de población UC de los niveles excitados del  $\text{Ho}^{3+}$ .

## 5. Conclusiones

Se ha realizado un estudio en base a la caracterización estructural y al estudio espectroscópico de nano-vitrocerámicos constituidos por nanocristales de BaGdF<sub>5</sub>, dispersos en matrices vítreas de SiO<sub>2</sub>, preparados a partir del método Sol-Gel y dopados con iones lantánidos. Los resultados presentados en esta memoria se resumen en los siguientes puntos:

1. Se prepararon vidrios por el método Sol-gel sin dopar y dopados con diferentes iones lantánidos. Mediante tratamientos térmicos adecuados, se obtuvieron nano-vitrocerámicos transparentes, en los cuales se tienen nanocristales precipitados en una matriz vítrea de SiO<sub>2</sub>.
2. Se realizó una caracterización estructural de los vidrios y nano-vitrocerámicos mediante Difracción de Rayos X. Se encontró que los nanocristales de BaGdF<sub>5</sub> presentaban estructura cristalina cúbica, con tamaño medio alrededor de 6 nm.
3. En los nano-vitrocerámicos sin dopar se observó una intensa emisión en el rango UV correspondiente a los iones Gd<sup>3+</sup> al excitarlos en 272 nm. Esta emisión permitió emplear este ion como sensibilizador para las emisiones de los iones de RE<sup>3+</sup> utilizados como dopantes.
4. En los nano-vitrocerámicos dopados con Eu<sup>3+</sup> se estudiaron las emisiones de los iones Eu<sup>3+</sup> al excitarlos directamente en 393 y 464 nm. Se observó que la mayoría de los iones quedaban incorporados a los nanocristales de BaGdF<sub>5</sub>, mientras que el resto permanecía en el vidrio de SiO<sub>2</sub>. Bajo excitación indirecta, a través de la excitación de los iones Gd<sup>3+</sup> a 272 nm, se observó una transferencia de energía muy eficiente desde los iones Gd<sup>3+</sup> a los iones Eu<sup>3+</sup> incorporados en los nanocristales.
5. En los nano-vitrocerámicos dopados con Sm<sup>3+</sup> se obtuvieron emisiones similares al excitar en 272 y 398 nm, con características espectroscópicas que sugieren un entorno con simetría de inversión en los nanocristales de BaGdF<sub>5</sub> para los iones Sm<sup>3+</sup>. Estas emisiones son mucho más intensas al excitar a los iones Sm<sup>3+</sup> a través

de los iones  $Gd^{3+}$  a 272 nm, lo que sugiere una eficiente transferencia de energía desde los iones  $Gd^{3+}$  hacia los iones  $Sm^{3+}$ .

6. En los nano-vitrocerámicos dopados con  $Tb^{3+}$  se realizó un estudio de la emisión en función de la concentración de iones  $Tb^{3+}$  bajo excitación a 272 nm de los iones  $Gd^{3+}$ . Se observa un aumento gradual de las emisiones de los iones  $Tb^{3+}$  desde el nivel  $^5D_4$  al aumentar la concentración del dopante. Por otro lado, las emisiones que proceden del estado excitado de más alta energía  $^5D_3$ , disminuyen a medida que el contenido de  $Tb^{3+}$  aumenta, lo que se relaciona con un proceso de relajación cruzada entre los iones  $Tb^{3+}$ . Debido a que la emisión a 542 nm es la más intensa, todas las muestras presentan una emisión verde visible a simple vista.
7. Se realizaron medidas de decaimiento de la emisión  $^6P_{3/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$  de los iones  $Gd^{3+}$  en 311 nm, en los nano-vitrocerámicos tratados a 650 °C sin dopar y dopados con 0.1 mol% de  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  y  $Sm^{3+}$ , al excitar en 272 nm. El acortamiento del tiempo de decaimiento efectivo de la luminiscencia  $\langle \tau \rangle$  para los nano-vitrocerámicos dopados con respecto al del nano-vitrocerámico sin dopar, confirma la existencia del mecanismo de transferencia de energía de los iones  $Gd^{3+}$  a los iones  $RE^{3+}$  utilizados como dopantes.
8. En los nano-vitrocerámicos co-dopados con las parejas de iones  $Yb^{3+}-Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}-Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}-Ho^{3+}$ , se realizó un estudio de las emisiones de “up-conversion” excitando con radiación infrarroja a 980 nm y 250 mW. En todos los casos se observaron emisiones intensas en las regiones VIS-UV de los iones  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  y  $Ho^{3+}$ , sugiriendo un entorno de muy baja energía fonónica de  $BaGdF_5$  para estos iones. Además, se observaron emisiones en el rango UV procedentes de iones  $Gd^{3+}$ , que pueden ser adscritas a transferencia de energía desde los iones  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  y  $Ho^{3+}$ , a los iones  $Gd^{3+}$ , respectivamente.

## 6. Bibliografía

- [1] Fernández-Navarro, J. M. “El Vidrio” C.S.I.C. Fundación Centro Nacional del Vidrio, Madrid. (1991).
- [2] McMillan, P.W. “Glass-Ceramics” Academic-Press, London-New York. (1979).
- [3] Hazra, S. and Ghosh, A. “Electrical properties of sol-gel derive semiconducting Cobalt silicate gel-glass” Solid State Com. 96 (7) p.507-510 (1995).
- [4] Guodong, Q., Minquan, W., Mang, W., Xianping, F. and Zhanglian, H. “Structural evolution and fluorescence properties of Tb<sup>3+</sup>-doped silica xerogels in the gel to glass conversion” J. Lum. 75 p.63-69 (1997).
- [5] Capobianco J. A., Belliveau T.F., Lord G., Simkin D. J., Tait J. Y Hayward P. J., Phys Rev B 34 4204 (1986).
- [6] Greskovich C. y Chernoch J. P., J. Appl. Phys. 44 4599 (1973).
- [7] Müller G., y Neuroth N., J. Appl. Phys 44 2315 (1973).
- [8] Tanimura K., Shin M. D., Sibley W. A., Drexhage M. G. y Brown R. N. Phys Rev. B 30 2429 (1984).
- [9] Reisfeld R. y Jorgensen C. K. Structure and Bonding 69 63 (1988).
- [10] Reisfeld R., Eyal M. y Boulon G. Materials Science Vol XV 5 (1989).
- [11] Kenyon A. J., Progress in Quantum Optics 26 225 (2002)
- [12] Blasse G. and Grabmaier B. C., Luminescent Materials, Berlin, Springer (1994)
- [13] Goutaland F., Jander P., Brooklesby W. S. y Guojoj D., Opt. Materials 22 383 (2003).
- [14] Nogami M., Enomoto T. y Hayakawa T, J. Lumin. 97 147 (2002).
- [15] Jeffrey Brinker, C. and Sherer, G. W. “Sol-Gel Science. The physics and Chemistry of Sol-Gel”, Processing. Academic Press. Inc (1990).
- [16] Guglielmi, M. and Barboux, P. “The Sol-Gel method for the synthesis of glasses, ceramics and hybrid materials” Radiation Effects and Defects in Solids 134 p.31-37 (1995).
- [17] Guodong, Q., Minquan, W., Mang, W., Xianping, F. and Zhanglian, H. “Structural evolution and fluorescence properties of Tb<sup>3+</sup>-doped silica xerogels in the gel to glass conversion” J. Lum. 75 p.63-69 (1997).
- [18] Jorgensen, C. K., J. Inorg Nuclear Chem. 1 301 (1955).

- 
- [19] Topp N. E., "The Chemistry of Rare Earth Elements" Elsevier, Amsterdam (1965).
- [20] Henderson, B. y Imbusch, G. F. "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids" Clarendon Press, Oxford (1989).
- [21] Bethe, H. Ann. Phys. Lpz. 133 (1929).
- [22] Fujihara S., Mochizuki C., Kimura T. J. Non-Crist. Solids 244, 267 (1999).
- [23] Chen D., Wang Y., Zheng K., Guo T., Yu Y., Huang P., Appl. Phys. Lett. 91, 251903 (2007) .
- [24] Wang G., Qin W., Wei G., Wang L., Zhu P., Kim R., Zhang D., Ding F., Zheng K., J. Fluorine Chem. 130, 158 (2009).
- [25] Qin G., Qin W., Wu C., Huang S., Zhao D., Zhang J., Lu S., Opt. Commun. 242, 215 (2004).
- [26] Cotton S., Lanthanide and Actinide Chemistry, Chapter 2, p. 14, Ed. Wiley, West Sussex, England (2006).
- [27] Cao C., Qin W., Zhang J., Yang Y., Zhu P., Wang G., Wei G., Wang L., Jin L., J. Fluorine Chem. 129, 204 (2008).
- [28] Guofeng W., Weiping Q., Lili W., Guodong W., Peifen Z., Daisheng Z., Fuheng D., J. Rare Earths 27, 330 (2009).
- [29] Chen D., Wang Y., Bao F., Yu Y., J. Appl. Phys. 101, 113511 (2007).
- [30] Chen D., Wang Y, Yu Y., Huang P., Appl. Phys. Lett. 91, 051920 (2007).