

Facultad
de
Ciencias

**Estudio de las propiedades de nanomateriales
obtenidos por la síntesis hidrotérmica asistida
por microondas**

Study of the properties of nanomaterials obtained by
microwave-assisted hydrothermal synthesis

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al

GRADO EN FÍSICA

Autor: Alia Saro Castanedo

Director: Rafael Valiente

Codirector: Fernando Aguado

Fecha 15/06/2024

Agradecimientos

En primer lugar, quiero dar las gracias a mi director Rafael Valiente por aceptar dirigir mi TFG aunque se lo propusiera en el último momento y por el interés que ha puesto siempre en ayudarme. También, a mi codirector Fernando Aguado, por su ayuda durante todas las horas dedicadas al análisis de rayos X que hemos compartido.

A todos mis compañeros/as con los que he compartido estos cuatro años de carrera, difíciles pero aún así maravillosos, haciendo más fácil camino hasta el día de hoy. A mis profesores de la Facultad de Ciencias con los que he aprendido mucho y a los profesores de la Universidad de Coimbra, donde realicé mi Erasmus, que tanto nos animaron a estudiar y a disfrutar de la física.

Y por supuesto, gracias a mi familia y amigos, porque sin ellos no estaría hoy aquí.

*A mi madre,
por su apoyo incondicional.*

Resumen

El objetivo de este trabajo es la síntesis y caracterización de nanopartículas luminiscentes de fosfatos dopados con tierras raras mediante la síntesis hidrotérmica asistida por microondas. Para llevar a cabo este estudio se han sintetizado nanopartículas de YPO_4 dopadas con Eu^{3+} y Tb^{3+} a distintas temperaturas y tiempos, con el fin de optimizar su fabricación. Se caracterizaron estructural y espectroscópicamente las nanopartículas; la estructura cristalina mediante difracción de rayos X y los modos vibracionales con espectroscopía Raman, la determinación de la distribución de tamaños con la microscopía electrónica y, finalmente, las propiedades ópticas y los tiempos de vida empleando medidas de fluorescencia.

Palabras clave: nanopartículas, lantánidos, YPO_4 , síntesis por microondas, luminiscencia, Raman.

Abstract

The aim of this work is the synthesis and characterisation of luminescent rare-earth-doped phosphate nanoparticles by microwave-assisted hydrothermal synthesis. To carry out this study, Eu^{3+} and Tb^{3+} doped YPO_4 nanoparticles have been synthesised at different temperatures and times in order to optimise their fabrication. The nanoparticles were structurally and spectroscopically characterised; the crystalline structure by X-ray diffraction and the vibrational modes with Raman spectroscopy, the determination of the size distribution with transmission electron microscopy and, finally, the optical properties and lifetimes using fluorescence spectroscopy.

Key words: nanoparticles, lanthanides, YPO_4 , synthesis microwaves, luminescence, Raman.

Índice

1	Introducción	1
1.1	Nanomateriales y Nanociencia	1
1.1.1	Materiales luminiscentes	1
1.2	Aplicaciones	2
1.3	Fluorescencia en YPO_4	3
1.3.1	YPO_4	3
1.4	Diagrama de Dieke	4
1.5	Tierras raras: Eu^{3+} y Tb^{3+}	6
1.5.1	Eu^{3+}	6
1.5.2	Tb^{3+}	7
2	Técnicas experimentales	9
2.1	Métodos de síntesis	9
2.2	Síntesis asistida por microondas	9
2.3	Microscopía electrónica de transmisión	12
2.4	Fotoluminiscencia	13
2.5	Raman	14
2.6	Difracción de Rayos X	14
2.6.1	Método Rietveld	15
2.6.2	Microestructura de las partículas. Efectos de tamaño y deformación	16
2.6.3	Método Double-Voigt	17
2.7	Preparación de las muestras	17
2.7.1	Materiales	17
2.7.2	Síntesis	18
3	Resultados y discusión	20
3.1	Caracterización y análisis estructural y de la morfología	20
3.1.1	NPs de $\text{YPO}_4:\text{RE}^{3+}$	20
3.2	Caracterización espectroscópica	25
3.2.1	Espectroscopía Raman	25
3.2.2	Fotoluminiscencia y excitación de la luminiscencia	27
3.2.3	Tiempos de vida	32

4 Conclusiones	35
Referencias	36

1

Introducción

1.1. Nanomateriales y Nanociencia

La nanociencia es un campo emergente de la ciencia que abarca la síntesis y el desarrollo de diversos nanomateriales a través del estudio y comprensión de sus propiedades. Los nanomateriales pueden definirse como objetos con al menos una dimensión que varía entre 1-100 nm, presentando una gran relación superficie-volumen [1]. Las nanopartículas pueden presentar propiedades intermedias entre átomos o moléculas individuales y sus contrapartidas de tamaño "bulk" debido al confinamiento cuántico, lo que permite aplicaciones únicas [2].

La nanociencia estudia el efecto de la reducción de tamaño de las partículas a nanoescala, por ejemplo en la luminiscencia, y sus aplicaciones. Los nanomateriales dopados con iones de tierras raras (TR) son de gran interés al utilizarse ampliamente en aplicaciones optoelectrónicas como la detección, iluminación, sensores, marcadores en medicina, y la detección de campos electromagnéticos. Los materiales que proporcionan luminiscencia para tales aplicaciones se denominan fósforos. Transforman fotones de energía infrarroja, UV o de rayos X en fotones de diferente energía a través de procesos Stokes y anti-Stokes (también conocidos como procesos de conversión descendente o ascendente, respectivamente) [3].

1.1.1. Materiales luminiscentes

Los materiales luminiscentes, generalmente se refieren a materiales que emiten luz después de estímulos físicos externos, como radiación UV-VIS, infrarrojos, rayos X, campos eléctricos, reacciones químicas, rayos γ y haces de electrones. En el caso de los fósforos inorgánicos, están compuestos por una red con iones ópticamente activos añadidos intencionalmente (dopantes). Los dopantes actúan como centros luminiscentes, convirtiendo la excitación incidente en una emisión de luz característica de cada ión que varía en función del dopante. De entre los dopantes más comunes para materiales luminiscentes nos centraremos en este TFG en las tierras raras trivalentes (TR^{3+} : Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Er), que emiten luz después de transiciones entre niveles electrónicos involucrando los niveles $4f$. Los electrones $4f$ están fuertemente protegidos del entorno químico y conservan características cuasi-atómicas, lo que produce líneas de emisión estrechas con longitudes de onda

casi independientes de la composición de la matriz en la que se incorporan. La fluorescencia de las TR^{3+} se produce cuando hay niveles de energía vacíos en la capa $4f$, lo que permite transiciones electrónicas responsables de la absorción y emisión de radiación electromagnética. Todos los elementos lantánidos, excepto el itrio, el lantano y el lutecio, muestran propiedades luminiscentes debido a estas configuraciones electrónicas de la capa $4f$ incompleta.

Las transiciones electrónicas $f-f$ están prohibidas por paridad y, por lo tanto, los tiempos de decaimiento de emisión son largos (μs - ms). Algunos iones de TR^{3+} (por ejemplo, Ce^{3+} y Eu^{2+}) se comportan como iones sensibles al campo cristalino, con bandas de emisión intensas cuya energía depende de la red huésped. En estos casos, la absorción y la emisión están gobernadas por transiciones $4f-5d$ permitidas por paridad, lo que produce intensas bandas de absorción y de emisión, estas últimas con tiempos de decaimiento rápidos, en el rango de los ns [4].

Las propiedades intrínsecas de los materiales luminiscentes están determinadas por la composición, morfología, forma, tamaño y cristalinidad de las nanopartículas.

1.2. Aplicaciones

Las nanopartículas se están utilizando para diversos fines, desde terapia o dispersador de fármacos, hasta su uso en diversas ramas de la producción industrial como células solares y de óxido para almacenamiento de energía, hasta su amplia incorporación en diversos materiales de uso cotidiano como cosméticos o textiles [1].

Entre los nanomateriales, aquellos que consisten en fosfatos de tierras raras (TRPO_4) ($\text{TR} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{o Y}$) dopados con cationes de TR tienen importantes aplicaciones. Se utilizan en optoelectrónica (lámparas fluorescentes, paneles de visualización de plasma, diodos emisores de luz, sensores, pantallas, etc.) y en biomedicina (etiquetado de células, detección de biomoléculas, administración de medicamentos). Para la mayoría de estas aplicaciones, las nanopartículas con forma uniforme y distribución de tamaño estrecho son altamente deseables.

En el caso de las lámparas fluorescentes, se prefieren las partículas esféricas uniformes en el rango de tamaño submicrométrico, ya que pueden estar más densamente empaquetadas, lo que resulta en un mejor recubrimiento, mejor resolución y brillo. Se ha establecido que, para la biodetección, el fósforo ideal deben ser nanopartículas dispersables en agua con forma esférica y una alta eficiencia de luminiscencia, mientras que para la administración de medicamentos, se requiere un área superficial alta y una estructura mesoporosa. La disponibilidad de nanofósforos con diferentes tamaños y formas también es necesaria para estudios fundamentales que tratan sobre los efectos de estas características morfológicas en la eficiencia de la luminiscencia [5].

Con el desarrollo de instrumentos ópticos de alta resolución, la demanda de polvos dispersos de nanomateriales luminiscentes caracterizados por una alta homogeneidad morfológica, junto con una alta eficiencia de luminiscencia en el rango de longitud de onda especificado, se vuelve cada vez más urgente. Estos requisitos se cumplen completamente con materiales basados en fosfatos de itrio y vanadatos dopados con iones de TR, y debido a sus propiedades morfológicas, estructurales y luminiscentes, así como a su dispersabilidad en agua, estos nanofósforos son adecuados para aplicaciones biomédicas [6].

1.3. Fluorescencia en YPO_4

Los materiales de fluorescentes de alta calidad, obtenidos mediante el dopaje con iones, que presentan propiedades de emisión específicas, suelen requerir una estructura cristalina que exhiba un solo sitio del catión huésped sustituido por el ion dopante, lo que limita las transferencias de energía indeseables entre estados excitados. Están caracterizados por un radio similar al dopante (para prevenir expansiones o compresiones de la red a escala local) y para evitar la necesidad por compensación de carga, se busca que los iones dopantes tengan la misma valencia que el ión sustituido. Para limitar el fenómeno de desextinción multifonónica, la energía de los fonones debe ser la más baja posible. Una familia de redes cristalinas que ha ganado mucho interés para el dopaje con iones de TR, son los ortofosfatos de TR, por sus excelentes propiedades térmicas, presentando altas temperatura de fusión que oscilan entre los 1500 y 2000°C y alta estabilidad química [3].

Estos compuestos tienen la fórmula general $(\text{TR})\text{PO}_4$ donde $\text{TR} = \text{Y}, \text{Ln}, \text{Gd}, \text{etc.}$, y pueden organizarse en cuatro formas cristalinas diferentes: xenotime (TRPO_4) con una estructura tetragonal ($I4_1/amd$) similar a la circonia, monacita (TRPO_4) con una estructura monoclinica ($P2_1/n$), rhabdophane ($\text{TRPO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$) con una estructura hexagonal ($P6_222$) y churchite ($\text{TRPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) con estructura monoclinica (C_2/c). El compuesto más interesante entre los ortofosfatos de TR para aplicaciones luminescentes es el YPO_4 por su estabilidad química y térmica ($T_{\text{fusión}} = 1940^\circ\text{C}$), por su capacidad para incorporar cualquier TR^{3+} hasta un 100%, por su alto rendimiento lumínico y alto índice de refracción. La estructura tetragonal da lugar a una alta birrefringencia, Δn y sus índices de refracción ordinario (n_0) y extraordinario (n_e) son 1.81 y 1.90, respectivamente [7].

Las fases hexagonal y monocíclica contienen moléculas de agua coordinadas en sus estructuras cristalinas, a la que algunos estudios asocian una morfología en forma de agujas. Dado que las moléculas de agua coordinadas promueven la extinción de la luminiscencia, esta se desaconseja en el caso de aplicaciones luminescentes [3].

1.3.1. YPO_4

El fosfato de itrio (YPO_4), ha generado gran interés debido a sus potenciales aplicaciones por ser una excelente red huésped para los activadores de lantánidos (Ln). Como se ha mencionado, el YPO_4 tiene dos polimorfos: la fase hexagonal (h-) metaestable (grupo espacial $P6_222$, CN = 8) y la fase tetragonal (t-) termodinámicamente estable (grupo espacial $I4_1/amd$, CN = 8). En distintas condiciones de síntesis, el h- YPO_4 tiende a asumir formas similares a prismas debido a su fuerte preferencia de crecimiento 1D intrínseca, mientras que el t- YPO_4 experimenta un crecimiento cristalino mucho menos anisótropo. Además de la estructura cristalina, los factores cinéticos, el pH de la disolución, la relación molar de los reactivos o el aditivo orgánico, también pueden desempeñar roles vitales en la determinación de la forma final de los nanocristales. Por lo tanto, numerosas morfologías bien definidas, como nanopartículas, nanohilos, nanopartículas octaédricas, hexágonos, nanocuboides, esferas huecas, esferas monodispersas y ensamblajes oliváceos tridimensionales de “nanoflakes”, pueden prepararse con éxito mediante el control de la cinética de la reacción química [8].

La fase tetragonal del fosfato de itrio con estructura tetragonal tiene parámetros de malla $a=6.904 \text{ \AA}$ y $c=6.035 \text{ \AA}$. YPO_4 actúa como matriz para iones lantánidos luminiscentes que pueden presentar emisión en todo el rango UV-VIS-NIR [6].

Los iones Y^{3+} ocupan un sitio de simetría D_{2d} . Está compuesto por dos tipos de poliedros de coordinación, tetraedros PO_4 y los dodecaedros YO_8 , conectados entre sí a través de cada vértice de los poliedros. En los tetraedros PO_4 , cuatro átomos de oxígeno rodean al átomo de P, mientras que en los poliedros YO_8 , ocho átomos de oxígeno rodean al átomo de Y. Cada átomo de oxígeno conecta dos átomos de Y y un átomo de P, mientras que cada átomo de Y o átomo de P conecta exclusivamente átomos de oxígeno, (Figura 1.1) [7].

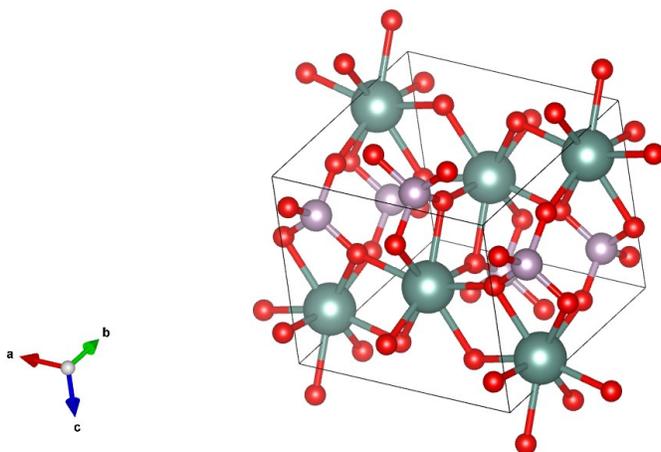


Figura 1.1: Celda de la estructura cristalina xenotime del YPO_4 .

Este compuesto, dopado con europio (III) es una fuente de luz roja en pantallas y paneles de visualización de plasma, debido a su alta sección eficaz de absorción de luz ultravioleta. Las propiedades ópticas del YPO_4 activado con TR se pueden modificar cambiando las concentraciones [2]. Además de la alta intensidad de fluorescencia y estabilidad, presentan baja toxicidad, alta biocompatibilidad y buena dispersabilidad en medios acuosos. No obstante, estas características dependen en gran medida de la composición de fase, la morfología de las nanopartículas sintetizadas y el estado de su superficie [9].

1.4. Diagrama de Dieke

Los iones lantánidos, al igual que los actínidos, tienen los espectros más complicados de todos los elementos. Esto se debe a que la capa $4f$ incompleta produce una gran cantidad de niveles de energía. El número de microestados viene dado por $\binom{14}{n}$, donde n es el número de los electrones en la capa $4f$, $4f^n$. Las transiciones entre estos niveles producen un espectro con muchas líneas sin regularidades aparentes [10]. Además, como consecuencia del apantallamiento efectivo de los electrones $4f$ por los electrones situados en las capas $5s$ y $5p$ más externas, las bandas absorción y emisión son muy estrechas y su posición está poco afectada por el entorno de los iones vecinos de las matrices huésped. Estos estados se recogen en lo que se denomina diagrama de Dieke que puede

usarse para interpretar la absorción y la luminiscencia de los cationes Ln^{3+} , independientes de la red en que se incorporan.

En la Figura 1.2, se muestra el diagrama de Dieke, que recoge la energía del multiplete fundamental en el eje X y los excitados correspondientes a los iones de TR^{3+} en la red del LaCl_3 [11].

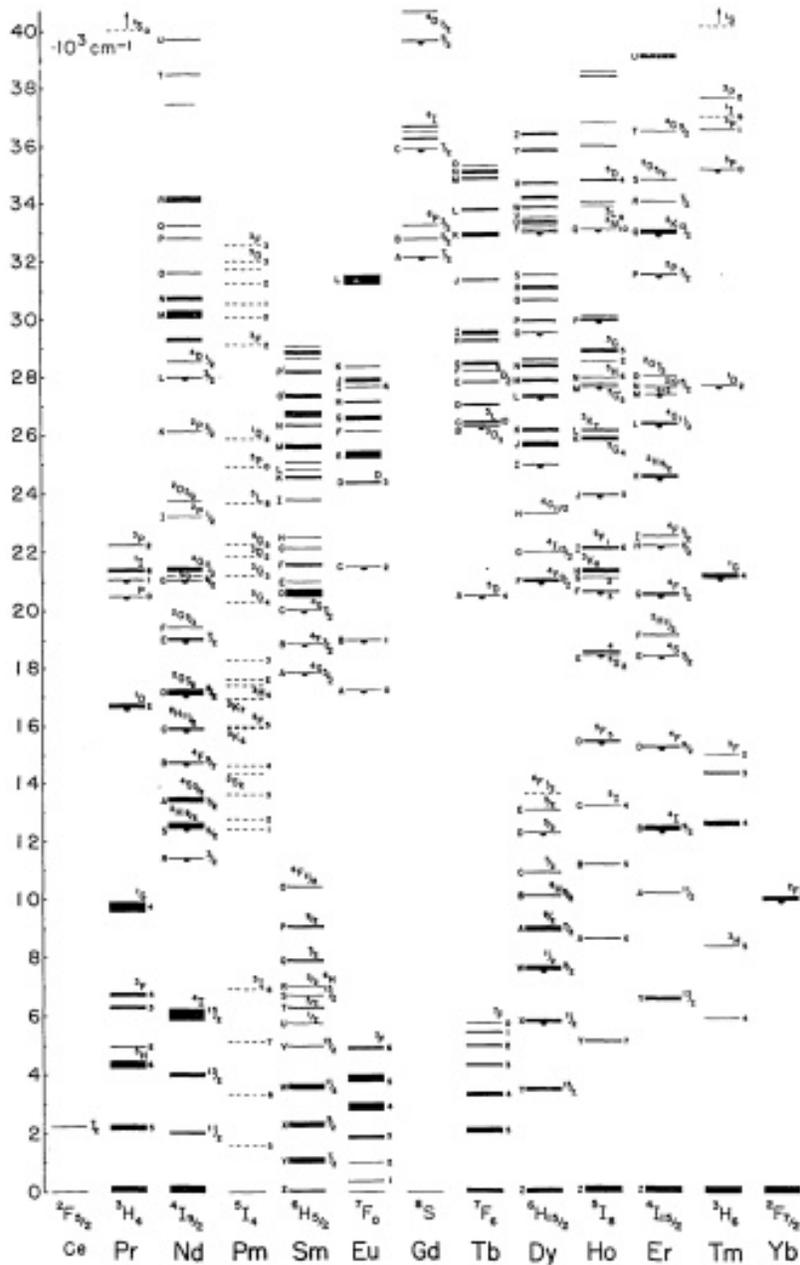


Figura 1.2: Diagrama de Dieke. Muestra los distintos niveles de energía electrónicos asociados a los iones TR^{3+} en LaCl_3 .

Los niveles de energía (multipletes) se designan a través de las etiquetas: $(^{2S+1})L_J$, donde S corresponde al espín total, L es el momento angular orbital que se designa por una letra (S, P, D,

F, G, H, I... en función de su valor numérico (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6...), y J es el momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, que da la multiplicidad total. En el caso del Eu^{3+} y del Tb^{3+} el J es entero, por lo que para cada valor de J , existen $2J+1$ microestados que están degenerados en el ion libre pero que pierden total o parcialmente la degeneración cuando se incorporan en redes cristalinas, dependiendo de la simetría del sitio.

1.5. Tierras raras: Eu^{3+} y Tb^{3+}

1.5.1. Eu^{3+}

El ion europeo trivalente, Eu^{3+} , $[\text{Xe}]4f^6$, exhibe una intensa fotoluminiscencia roja al ser irradiado con luz UV. Los datos espectroscópicos permiten obtener información sobre la simetría del grupo puntual del sitio Eu^{3+} y en ocasiones información sobre el poliedro de coordinación. Muchos compuestos de Eu^{3+} muestran una fotoluminiscencia intensa, debido a las transiciones ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$) desde el estado excitado ${}^5\text{D}_0$ a los diferentes multipletes J del término fundamental ${}^7\text{F}$. A menudo, las transiciones a los niveles ${}^7\text{F}_5$ y ${}^7\text{F}_6$ no se observan porque son muy débiles ($\Delta J \geq 5$). Las transiciones desde estados excitados de mayor energía (${}^5\text{D}_1$, ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{D}_3$) son mucho menos comunes, y su observación depende de la concentración o del tipo de red.

La mayoría de las transiciones observadas en el espectro de luminiscencia son transiciones dipolares eléctricas inducidas (transiciones ED). Una transición dipolar eléctrica es la consecuencia de la interacción del ion lantánido con el campo eléctrico a través de un dipolo eléctrico. La creación de un dipolo eléctrico supone un movimiento lineal de carga. Tal transición tiene paridad impar. Por lo tanto, el operador dipolar eléctrico tiene propiedades de transformación impar con respecto al centro de inversión. Las transiciones dipolares eléctricas intraconfiguracionales ($s-s$, $p-p$, $d-d$ o $f-f$) están prohibidas por la regla de selección de Laporte. Sin embargo, esta regla de selección se relaja para los iones lantánidos incorporados a una matriz ya que las transiciones pueden estar parcialmente permitidas por el acoplamiento vibracional o mediante la mezcla de configuraciones con estados de distinta paridad, por ejemplo $f-d$ o de transferencia de carga de las funciones de onda $4f$ por efecto del campo cristalino [12].

La transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ es muy débil para la mayoría de espectros de Eu^{3+} . Está formalmente prohibida, pero al tratarse de una transición entre dos singletes puede llegar a observarse, aunque solo para compuestos en los que el Eu^{3+} ocupa un sitio con simetría C_{nv} , C_n o C_s , porque es la única simetría que la permite [12].

La transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ está estrictamente prohibida según la teoría estándar de Judd-Ofelt (una transición 0-0 está prohibida por la regla de selección J de la teoría). Una de las explicaciones de porque se puede llegar a observar es suponer que esta transición se debe a la mezcla de J que es ocasionada por la perturbación del campo cristalino y provoca la mezcla de las funciones de onda de términos con diferentes valores de J [13]. Por tanto, la función de onda del estado ${}^7\text{F}_0$ después de la mezcla contiene también contribuciones de los estados $J = 2, 4, 6$, posibilitando la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ [12]. Esta transición es útil para determinar la presencia de sitios no equivalentes en un cristal huésped o para determinar el número de especies diferentes de Eu^{3+} en solución, porque al ser una transición entre singletes se espera un único pico, para cada sitio o especie debido a la no degeneración de los niveles ${}^5\text{D}_0$ y ${}^7\text{F}_0$ [14].

La observación de más de un pico en la región espectroscópica donde se espera la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, significa que hay presentes más de un sitio o especie, aunque no permite determinar su número exacto, porque si presentan una simetría distinta de C_{nv} , C_n o C_s no dan lugar a una transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ observable.

Algunas transiciones, como la ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, tienen carácter dipolar magnético. Las transiciones dipolares magnéticas (transiciones MD) están permitidas por la regla de selección de Laporte, pero sus intensidades son débiles y comparables a las de las transiciones dipolares eléctricas inducidas. La intensidad de una transición dipolar magnética es prácticamente independiente del entorno y puede considerarse en una primera aproximación como constante. Ésta es causada por la interacción del ion lantánido con la componente del campo magnético de la luz a través de un dipolo magnético. Si la carga se desplaza sobre una trayectoria curva durante la transición, la transición poseerá carácter dipolar magnética. La curvatura del desplazamiento solo será débilmente aparente en un volumen tan pequeño como la extensión de un ion lantánido, de modo que las transiciones dipolares magnéticas tienen una intensidad débil. La radiación de dipolo magnético también puede considerarse como un desplazamiento rotacional de carga. Dado que el sentido de una rotación no se invierte bajo la inversión a través de un centro de inversión, una transición de dipolo magnético tiene paridad par. Por lo tanto, un operador de dipolo magnético posee propiedades de transformación par bajo inversión y permite transiciones entre estados con la misma paridad (es decir, transiciones intraconfiguracionales como transiciones $4f-4f$) [12].

Además del estado trivalente, el europio también puede existir como Eu^{2+} con una configuración electrónica de $[\text{Xe}] 4f^7$, lo que significa que tiene un electrón más en el subnivel $4f$ en comparación con Eu^{3+} .

El ion Eu^{2+} es conocido por su intensa luminiscencia debido a las transiciones electrónicas $f-d$. La emisión del Eu^{2+} , depende del entorno cristalino, pero típicamente puede emitir en el azul, verde o rojo. La luminiscencia de Eu^{2+} se debe principalmente a la transición permitida por dipolo eléctrico $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$. El Eu^{2+} puede formarse en condiciones reductoras. En la síntesis hidrotermal asistida por microondas, las microondas pueden proporcionar una fuente de energía que facilita las reacciones químicas necesarias para la reducción de Eu^{3+} a Eu^{2+} , además la presencia de agentes reductores (como el hidrógeno) o la falta de oxígeno pueden favorecer la formación de Eu^{2+} sobre Eu^{3+} así como altos pH y temperaturas. El Eu^{2+} es menos estable que Eu^{3+} y puede oxidarse fácilmente a Eu^{3+} en presencia de aire.

1.5.2. Tb^{3+}

El ion terbio trivalente, Tb^{3+} , tiene una configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^8$, que le confiere propiedades espectroscópicas y magnéticas únicas. Al igual que en otros iones lantánidos, las transiciones electrónicas dentro de la configuración $4f$ del Tb^{3+} están protegidas por los electrones de la capa externa, lo que resulta en bandas espectrales estrechas y bien definidas. El radio iónico depende del número de coordinación (radios de Shannon [15]). En el caso de la red YPO_4 , el número de coordinación del Y^{3+} es 8 por lo que el radio iónico del Tb^{3+} es de aproximadamente 1.00 Å, similar al de Eu^{3+} (1.12 Å) y al de Y^{3+} (1.09 Å) [16], lo que facilita su incorporación en matrices cristalinas sin distorsionar significativamente la estructura de la red matriz. El uso de Tb^{3+} en YPO_4 permite la obtención de materiales con una alta eficiencia luminescente y estabilidad térmica y química.

El Tb^{3+} exhibe una intensa fotoluminiscencia verde cuando es excitado con radiación UV, con-

virtiéndolo en un activador valioso para materiales fosforescentes y luminiscentes.

Además del estado trivalente, el terbio también puede existir en un estado tetravalente (Tb^{4+}), aunque es menos común. La configuración electrónica del Tb^{4+} es $[Xe] 4f^7$. Este estado de oxidación es relevante en ciertos contextos químicos y puede influir en las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales dopados con Tb.

2

Técnicas experimentales

2.1. Métodos de síntesis

Actualmente existe una gran variedad de métodos para la síntesis de nanopartículas de YPO_4 dopadas con TR^{3+} , incluyendo coprecipitación, síntesis en microemulsiones, técnica hidrotermal, etc [17]. Sin embargo, la mayoría de ellos requieren un tiempo de síntesis prolongado (desde varias horas hasta días) y la adición de surfactantes o agentes de recubrimiento (citratos, polietilenglicol, oleylamine, ácido oleico, dodecil sulfato de sodio, etc.). También, hay métodos como el de reacción de coloide hidrolizado (HCR) que se puede utilizar para la preparación de partículas de fosfato. Esta técnica, al igual que la coprecipitación, requiere tratamiento a alta temperatura para obtener el producto con el grado de cristalinidad requerido y conlleva una gran aglomeración de las partículas que no pueden separarse posteriormente y, por lo tanto, no son adecuadas para muchas aplicaciones, como las biomédicas [9].

2.2. Síntesis asistida por microondas

La síntesis por microondas puede caracterizarse por la combinación de propiedades únicas que ofrecen un calentamiento más rápido y eficiente, dando como resultado materiales más cristalinos y homogéneos.

Las principales características del calentamiento por microondas son las siguientes:

- a. *Radiación penetrante*: En un tratamiento térmico convencional. La energía es transferida al material mediante conducción y convección, calentando la superficie del material creando gradientes térmicos, provocando que las reacciones sean lentas, por lo que se tarda en llegar al equilibrio y generar los productos. Sin embargo, en el caso del calentamiento por microondas, la energía se transfiere directamente al material mediante una interacción a nivel molecular con el campo electromagnético. Esta diferencia en la forma de transferencia de energía es crucial en la síntesis de los materiales. Además permite la agitación magnética durante el

calentamiento, lo que posibilita homogeneizar la temperatura de la disolución.

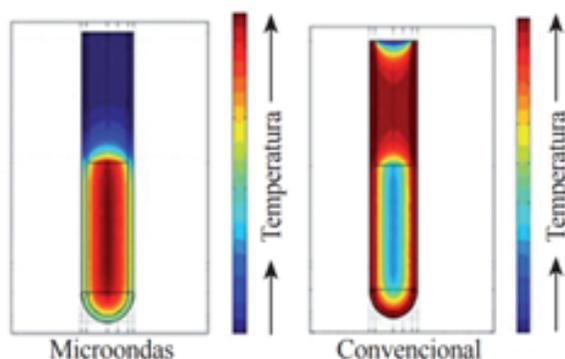


Figura 2.1: Comparación de la distribución de la temperatura durante un calentamiento por microondas (izquierda) en el que el calor va de dentro hacia fuera de la muestra y uno convencional (derecha) en el que se calienta la muestra desde el exterior [17].

La profundidad que alcanza la radiación varía en función del material y de factores tales como las propiedades dieléctricas y magnéticas, la frecuencia y potencia del reactor de microondas, la temperatura, la conductividad, la concentración de precursores, el tamaño y la densidad del material.

- b. *Calentamiento rápido*: El empleo de microondas reduce significativamente el tiempo de procesado respecto a las síntesis convencionales, manteniendo las propiedades e incluso muchas veces mejorándolas. Sin embargo, hay que tener cuidado para prevenir la creación de puntos calientes. El calentamiento dieléctrico trabaja de manera opuesta, calentando el material desde dentro, con un mínimo consumo de energía y una mayor tasa de calentamiento. Es importante agitar la muestra durante el proceso de síntesis, con objeto de homogeneizar la temperatura.
- c. *Calentamiento selectivo de los materiales*: Las microondas se pueden emplear para efectuar un calentamiento selectivo, algo que no es posible en los tratamientos convencionales. Dependiendo de las características del material empleado (propiedades dieléctricas, tamaño y estructura molecular) y su habilidad para acoplarse con el campo eléctrico y/o magnético de las microondas, el calentamiento se localiza en ciertas regiones. Muchos materiales, como Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 o AlN no se acoplan bien con las microondas de 2,45 GHz (las más frecuentes) a temperatura ambiente, por lo tanto, es necesario adicionar un susceptor de la radiación (como SiC, grafito o carbón activo) que se acople fuertemente con la radiación, provocando un aumento considerable de temperatura, suficiente para permitir el auto-calentamiento de los materiales.

Para materiales luminescentes, estas propiedades son de suma importancia ya que la dispersión homogénea de iones ópticamente activos en la red matriz conduce a rendimientos cuánticos más altos. Los materiales luminescentes homogéneos ofrecen una estructura local bien definida que puede llevar a un control preciso del color de emisión de iones sensibles al campo cristalino, como Ce^{3+} o el Eu^{2+} [5].

El Grupo de Nanomedicina de la Universidad de Cantabria dispone de un equipo para llevar a cabo síntesis por microondas, (modelo Monowave 450 de la marca Anton Paar) (Figura 2.2).



Figura 2.2: Equipo empleado para realizar la síntesis de las nanopartículas asistida por microondas. Dispone de un brazo robotizado que permite la síntesis de hasta 24 muestras previamente programadas de manera autónoma.

Además, la síntesis asistida por microondas es un claro ejemplo de química verde. Mediante este método se ha podido optimizar el gasto de energía necesario para que las nanopartículas se formen, disminuyendo el consumo de energía y reduciendo los tiempos de síntesis, porque ya no es necesario calentar una estufa como se hace en la síntesis solvotermal convencional, si no que solo se calienta la muestra, (Figura 2.3).

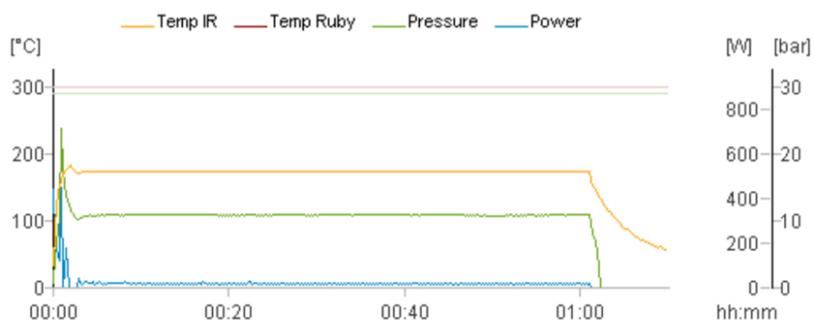


Figura 2.3: Gráfica proporcionada por el Anton Paar Monowave sobre el proceso de síntesis para una muestra programada a 175°C durante 60 min.

En la Figura 2.3 se puede observar que se alcanza un pico máximo de potencia consumida de 800 W para conseguir alcanzar la temperatura de síntesis (175°C), pero que rápidamente descende y con tan solo 20 W es capaz de mantener la temperatura y presión de la síntesis constantes. Además, las altas potencias tan solo se mantienen durante 5 minutos, ya que solo se calienta el material susceptible de absorber las microondas, sin desperdiciar energía en calentar partes que no son necesarias.

2.3. Microscopía electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) permite caracterizar materiales a escalas nanométricas mediante el uso de haces de electrones en lugar de luz visible. Se obtiene una resolución mucho mayor que con los microscopios ópticos convencionales, dado que la longitud de onda de los electrones es inferior a la de la luz visible. El TEM se basa en la interacción electrón-materia que genera señales que pueden ser detectadas y utilizadas para obtener información sobre la estructura y composición del material y logra un contraste mediante la absorción y dispersión selectiva de los electrones procedente de diferentes partes de la muestra dependiendo de la densidad electrónica, la composición química y la estructura cristalina del material. Los electrones al atravesar la muestra generan una imagen que es proyectada sobre un detector, obteniendo una imagen de la estructura interna del material.

El TEM utiliza un cañón de electrones para generar haces de electrones acelerados mediante una diferencia de potencial. Los haces de electrones se enfocan y dirigen a través de la muestra utilizando lentes electromagnéticas y los electrones transmitidos a través de la muestra son recogidos por un detector de imagen, tipo CCD. Estas imágenes se pueden procesar digitalmente para mejorar el contraste, reducir el ruido y realizar mediciones cuantitativas de las características de la muestra.

Las muestras preparadas deben ser extremadamente delgadas, para que los electrones puedan atravesarlas. En nuestro caso se han preparado dispersando una pequeña cantidad de nanopartículas en etanol que se deposita sobre un grid de cobre con una lámina de carbono que sustenta las nanopartículas y se deja secar para garantizar la mejor calidad posible de las imágenes y reducir el riesgo de contaminar el microscopio.

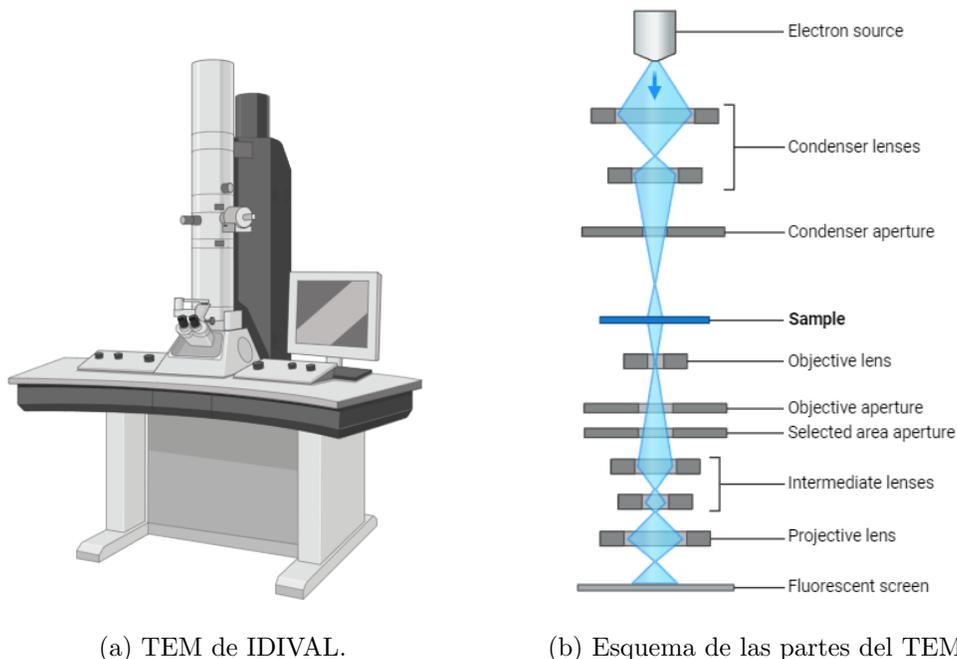


Figura 2.4: Microscopio electrónico utilizado para el estudio del tamaño y forma de las nanopartículas. El modelo empleado es el JEOL JEM 1011 equipado con una cámara CCD Gatan (IDIVAL).

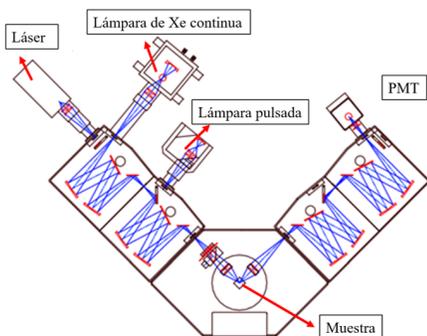
Las características técnicas del TEM son: filamento de tungsteno, el voltaje acelerador máximo es 100 kV, y por tanto, la longitud de onda de los electrones empleados es de 0.0387 Å.

2.4. Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es un fenómeno en el que un material emite luz después de ser excitado con radiación de diferente longitud de onda después de la absorción de fotones. Si se excita un material con un rango de longitudes de onda, se puede estudiar su espectro de excitación al observar su respuesta a una longitud de onda de emisión concreta. La fotoluminiscencia es una herramienta valiosa para estudiar propiedades de materiales, como la estructura cristalina, la simetría, la pureza, la presencia de impurezas, la eficiencia de conversión de energía y la dinámica de los electrones y huecos en materiales semiconductores.

La fotoluminiscencia se mide típicamente con fluorímetros formados por una fuente de excitación, lámpara de xenón, que atraviesa el monocromador de excitación y transmite un rango estrecho seleccionable de longitudes de onda de luz mediante la utilización de rendijas de anchura regulable. Al recibir esta radiación, la muestra emite luz que llega al monocromador de emisión que tiene acoplados a su salida los detectores. Los detectores varían dependiendo del rango del espectro electromagnético en el que se quiere detectar la emisión. En este caso se emplean fotomultiplicadores (PMT) de alto rendimiento, adecuados para el conteo de fotones en aplicaciones tanto en estado estacionario como resueltas en el tiempo, uno centrado en 500 nm y otro en 700 nm.

El fluorímetro empleado es el FLS920P de Edinburgh Instrument (Figura 2.5).



(a) Esquema del fluorímetro.



(b) Imagen del fluorímetro.

Figura 2.5: FLS920P de Edinburgh Instrument.

El modelo FLSP920P es una serie de espectrómetros modulares controlados por software para la adquisición de fotoluminiscencia en estado estacionario y resuelta en el tiempo. Entre otras cosas, permite medir espectros de fluorescencia y fosforescencia además de sus respectivos tiempos de vida. Este dispositivo permite obtener los datos en un amplio rango espectral, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano, con sensibilidad de conteo de fotones individuales. La serie de espectrómetros combina una sensibilidad extremadamente alta con una alta resolución espectral y temporal. Para medir los espectros de emisión y excitación se empleó una lámpara continua de Xe (450 W) y para medir los tiempo de vida una lámpara pulsada de Xe de 60 W, con pulsos de unos 10 μ s.

2.5. Raman

La espectroscopía Raman se produce cuando la luz es dispersada de forma inelástica por una sustancia debido a las transiciones vibracionales en la muestra, lo que resulta en un cambio en la longitud de onda de la luz respecto de la incidente (desplazamiento Raman). Los espectros Raman suelen representarse mediante la intensidad de las líneas de Stokes frente a las frecuencias desplazadas respecto a la longitud de onda del láser de excitación. Se utiliza para estudiar vibraciones moleculares, rotaciones y otros modos de excitación en materiales. Asimismo, se emplea para proporcionar información detallada sobre la composición química, la estructura y las interacciones moleculares en una muestra [18].

Se ha empleado el espectrofotómetro Raman, T64000 (Horiba Jobin-Yvon) con microscopio confocal, junto con un láser de Ar^+ - Kr^+ que actúa como fuente de excitación de la muestra, permitiendo determinar las energías correspondientes a los modos vibracionales activos Raman, al recogerse en un detector CCD la luz dispersada por la muestra y analizándose los cambios en la longitud de onda debidos a los procesos Raman.



Figura 2.6: Espectrofotómetro Raman T64000 (Horiba Jobin-Yvon).

2.6. Difracción de Rayos X

De acuerdo a la Unión Internacional de Cristalografía (IUCr), un material puede definirse como cristal si presenta orden a largo alcance dando lugar a un patrón de difracción nítido, lo que significa que la mayor parte de la intensidad se concentra en distintos picos de Bragg. La difracción del haz de rayos X se produce cuando la longitud de onda de la radiación es comparable a la distancia interatómica del material e interacciona con la muestra, típicamente del orden de unos pocos Å [19]. A partir del análisis de DRX de materiales es posible determinar información estructural valiosa como las dimensiones de la celda unidad y su simetría, los tipos de átomos y sus posiciones internas e incluso sus factores de desplazamiento térmico (vibraciones). También es posible obtener a partir de un experimento de difracción en polvo, información relevante sobre la microestructura del material.

Las muestras obtenidas en la síntesis son polvo nanocristalino. Los nanocristales se orientan en todas las direcciones, y el patrón de difracción se corresponde al que se produciría si se combinasen todos los patrones de difracción para cada una de las orientaciones posibles de cada nanocristal individual. Esto simplifica enormemente el esquema experimental (Figura 2.7 b) ya que se explora

un único ángulo de incidencia de los rayos X con respecto a la muestra, obteniendo la intensidad en pasos establecidos típicamente $\Delta\theta=0,05^\circ$ (diagramas $I-2\theta$).

De esta forma, se pueden obtener las distancias interplanares para los ángulos en los que los rayos X han sido difractados por el material (ley de Bragg), y también las intensidades de cada uno de los picos generados por dichos planos atómicos dentro de los cristales de la muestra.

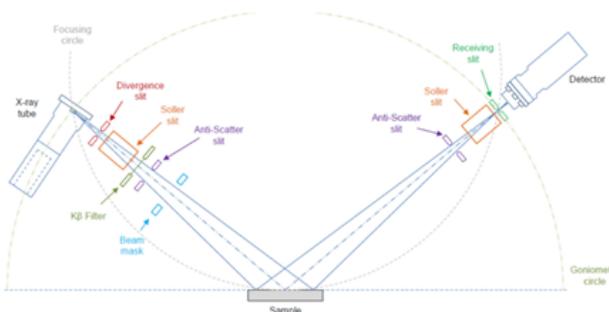
El estudio conjunto de estos observables (posición e intensidad relativa) permite la caracterización estructural de un determinado compuesto. Por otra parte el perfil de los picos de difracción contiene información relacionada con la microestructura de la muestra, esto es, con el tamaño de los cristales que forman el polvo y con los efectos de tensión debidos a defectos e impurezas principalmente.

El análisis completo de todos estos factores en un difractograma recibe el nombre de análisis Rietveld. El tamaño de partícula se puede estimar a partir del estudio de la forma de los picos de difracción.

El difractómetro de rayos X utilizado es el Bruker D2 Phaser, dotado con un tubo de rayos X de cobre y un detector de deriva de silicio, SSD Xflash (Figura 2.7).



(a) Dispositivo Bruker D2 Phaser.



(b) Esquema de la geometría del experimento (Bragg-Brentano).

Figura 2.7: Difractómetro D2 (Bruker) empleado para el estudio de la fase cristalina y el tamaño de las nanopartículas preparadas. La longitud de onda utilizada se corresponde con la del tubo de cobre, $\lambda(Cu) = 1.5418 \text{ \AA}$.

2.6.1. Método Rietveld

Este procedimiento permite el refinamiento de diferentes parámetros estructurales a partir de un modelo de partida, que permite la simulación de un patrón de difracción en polvo de forma que la medida de la intensidad en cada paso de 2θ constituye un punto y el conjunto completo de todos ellos se compara con los calculados. El cálculo tiene en cuenta no solo los parámetros estructurales (tamaño de la celda unidad, posiciones de los átomos y factores de ocupación), sino también factores de escala, coeficientes de fondo y parámetros de perfil de picos. Todos estos parámetros se varían luego en un procedimiento de mínimos cuadrados hasta que el patrón calculado coincida mejor con el patrón observado [20].

Esto se hace minimizando la función residuo:

$$\phi = \sum_{i=1}^n \omega_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2 \quad (2.1)$$

siendo ω_i el peso asignado al punto i .

El resultado final se puede evaluar con los parámetros de calidad del ajuste:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \omega_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^n \omega_i (Y_i^{obs})^2}} \quad (2.2)$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{k=1}^K \omega_k |I_k^{obs} - I_k^{calc}|}{\sum_{k=1}^K \omega_k I_k^{obs}} \quad (2.3)$$

siendo I_k^{obs} y I_k^{calc} las intensidades observada y calculada de la k -ésima reflexión de entre K reflexiones [40].

La buena cristalinidad de estos materiales permite realizar un refinamiento Rietveld ajustando con precisión tanto los parámetros de red como las posiciones atómicas de cada uno de los materiales sintetizados.

2.6.2. Microestructura de las partículas. Efectos de tamaño y deformación

Las partículas que constituyen el polvo de la muestra pueden dividirse en uno o más granos químicamente similares (Figura 2.8), los cuales pueden tener uno o más dominios originados por distintas causas, por ejemplo por defectos. A diferencia de la partícula, el tamaño de los granos sí se puede determinar por difracción de polvo aunque no en todos los casos.

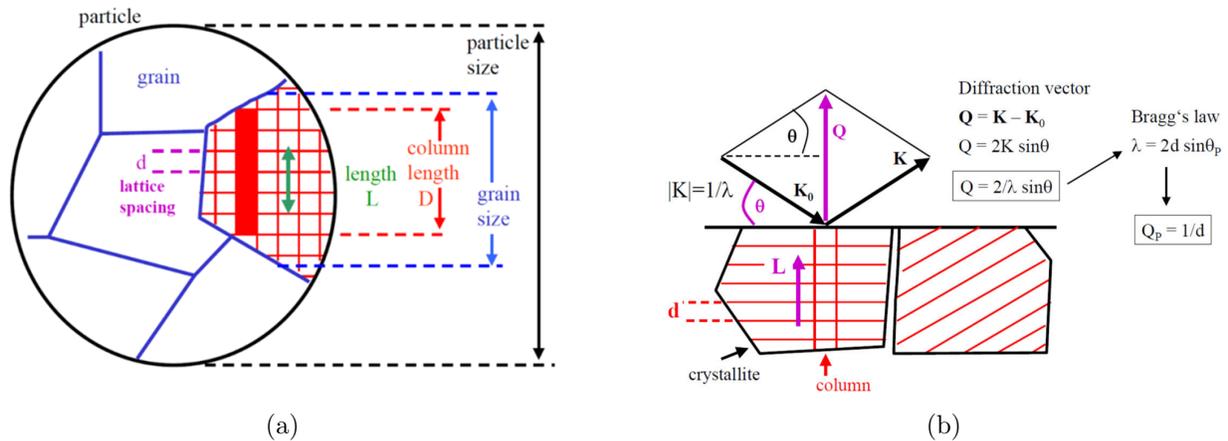


Figura 2.8: a) Esquema del concepto de tamaño de partícula en el análisis de rayos X, donde L es el tamaño “aparente” de la partícula. b) Esquema de las magnitudes medidas en la difracción de rayos X referidas al tamaño aparente donde d es la distancia interplanar y Q el vector de difracción.

L es una magnitud proporcional al vector de difracción, $Q(L)$, y en este caso depende de la cantidad de material bajo el punto de incidencia de los rayos X (conocido como la altura de la

columna en una dimensión, Figura 2.8 b). En función de la forma de partícula y del grano, el valor obtenido de L cambia debido a la altura efectiva de la columna. Por tanto, la forma de la muestra afecta al valor de L . Este parámetro puede determinarse a partir de la anchura del pico de difracción, según la ecuación de Scherrer [19]:

$$B_{size} = \frac{k \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta} \quad (2.4)$$

Donde k es un parámetro que depende de la forma del grano, λ es la longitud de onda y θ es el ángulo de difracción.

Por otra parte existe otra contribución a la anchura del pico relacionada con las tensiones introducidas en la microestructura por los defectos e impurezas de la forma:

$$B_{strain} = 4\langle\epsilon\rangle \tan \theta \quad (2.5)$$

siendo $\langle\epsilon\rangle$ el parámetro de deformación promedio.

2.6.3. Método Double-Voigt

El enfoque de Double-Voigt se basa en el cálculo de los efectos de tamaño y deformación, mediante la convolución. El método calcula todas las contribuciones al perfil del pico, incluidas las de la muestra y las instrumentales. Convoluciona todos los parámetros relacionados con el tamaño y la deformación, permitiendo su cálculo. El enfoque de Double-Voigt implica la consideración de dos funciones Voigt (una convolución de una función Gaussiana y una función Lorentziana). Además, el enfoque de Double-Voigt proporciona valores más precisos para los tamaños de partícula muy cercanos a los observados en la microscopía electrónica de transmisión.

Para obtener el tamaño de las partículas se utilizó la aproximación de Double-Voigt, implementada en el programa *TOPAS 5*. Para ello, se realizó un análisis de la forma de pico basada en la convolución de las tres contribuciones principales, tamaño (B_{size}), deformación (B_{strain}), está relacionado con los defectos o impurezas e instrumental (B_{inst}). Estas contribuciones no se pueden separar fácilmente. El ensanchamiento total de un pico puede expresarse de la forma:

$$B = B_{inst} \otimes B_{strain} \otimes B_{size} \quad (2.6)$$

2.7. Preparación de las muestras

2.7.1. Materiales

Para la síntesis de nanocristales de YPO_4 dopados con Eu^{3+} , se partió del nitrato de europio (III) hexahidratado, 99,9% ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y del nitrato de itrio (III) hexahidratado, ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 99,9%, así como de fosfato de amonio monobásico, $\geq 98,5\%$, ($\text{NH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), mientras que para preparar los nanocristales de YPO_4 dopados con Tb^{3+} , en vez del precursor de europio se empleó nitrato de terbium (III) hexahidratado, 99,9% ($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

2.7.2. Síntesis

Se sintetizaron dos tipos de NPs de YPO_4 , unas dopadas con Eu^{3+} y otras con Tb^{3+} , mediante el método hidrotermal asistido por microondas.

A la hora de realizar estudios de luminiscencia es importante tener en cuenta la correcta concentración de dopante que se va a introducir en la red. En el caso del Tb^{3+} y Eu^{3+} , la intensidad de las emisiones aumenta según se aumenta la concentración de éste. Sin embargo, al trabajar con un compuesto de 99,9% de pureza, al añadir más cantidad de dopante, también se están añadiendo impurezas a la red, por lo que, alcanzada una cierta concentración, puede suponer una disminución de la emisión como se ha demostrado mediante la medición de la eficiencia cuántica de luminiscencia (QY) [5]. Con el fin de optimizar los recursos disponibles y poder realizar unas medidas de luminiscencia de calidad, se mantuvo la concentración de los iones de TR^{3+} dopantes al 1%.

Brevemente, para la síntesis, se preparó una disolución de 10 mL de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ y de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, constituyendo el nitrato de europio (III) hexahidratado el 1% de los moles de ésta. A su vez se disolvieron 900 mg $[\text{NH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ en 10 mL que actúa como precursor de los fosfatos y se añadió ésta disolución a la disolución de los nitratos, observándose una reacción inmediata en la que se formó una suspensión blanca:



En concreto, para preparar una muestra, se tomaron 568 mg de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ y a partir de una disolución preparada previamente de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (74,98 mg en 10 mL de agua desionizada), se utilizaron 890 μL equivalentes al 1% de la concentración de la disolución preparada con el $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$. Finalmente, se utilizaron 900 mg de $[\text{NH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ disueltos en 10 mL.

La disolución se introdujo en un vial del reactor de microondas junto con un imán para agitar y homogeneizar la temperatura. Los parámetros que se variaron fueron el tiempo y la temperatura de síntesis, cuidando no superar la presión máxima soportada por el reactor de microondas (30 bar). En este trabajo, la máxima presión alcanzada fue de 23,6 bar para una síntesis a 175°C durante 60 min. La Tabla 2.1 muestra la relación entre las presiones estimadas, calculadas a partir de la ecuación de Van't Hoff [21] y de las medidas por el Monowaver.

Tabla 2.1: Presión estimada que alcanzará el vial durante la síntesis (P_{teo}) y presión medida por el Monowaver en el vial (P_{exp}) para las distintas temperaturas de síntesis cuya duración fue de 60 min.

T (°C)	P_{teo} (bar)	P_{exp} (bar)
125	2,3	4,1
150	4,8	10,9
175	9,1	23,8
200	16,1	-

Las presiones alcanzadas en el Monowaver resultaron ser mayores a las estimadas (Tabla 2.1), llegando a superar el máximo soportado por el equipo, por lo que las síntesis programadas para realizarse a 200°C durante 60 min no se pudieron realizar. El Monowaver cuenta con un sistema de seguridad que paralizó las síntesis antes de que el vial se rompiera, sin comprometer el estado de

las otras muestras.

Una vez terminada la síntesis, las muestras se centrifugaron y se lavaron con etanol, para después traspasarse a un crisol que se introdujo en una estufa para su secado durante 12h a 70°C. Finalmente, las muestras se calcinaron a 1200°C durante 2h, (la temperatura se aumentó a razón de 10°C/min), con el fin de eliminar la fase hidratada ya que el YPO₄ se forma a temperatura ambiente [22].

El protocolo seguido para la preparación de las muestras de YPO₄:Tb³⁺ fue análogo al de las muestras de YPO₄:Eu³⁺. En ambas síntesis se mantuvo constante la concentración de dopantes.



En la Tabla 2.2 se muestra la nomenclatura aplicada a cada muestra sintetizada en este trabajo.

Tabla 2.2: Resumen de las muestras producidas y sus respectivas condiciones de síntesis.

Nº de muestra	YPO ₄ :Eu ³⁺	YPO ₄ :Tb ³⁺
ASC-1	125°C - 15 min	-
ASC-2	125°C - 30 min	-
ASC-3	125°C - 45 min	-
ASC-4	125°C - 60 min	-
ASC-5	150°C - 15 min	-
ASC-6	150°C - 30 min	-
ASC-7	150°C - 45 min	-
ASC-8	150°C - 60 min	-
ASC-9	175°C - 15 min	-
ASC-10	175°C - 30 min	-
ASC-11	175°C - 45 min	-
ASC-12	175°C - 60 min	-
ASC-13	200°C - 15 min	-
ASC-14	200°C - 30 min	-
ASC-15	200°C - 45 min	-
ASC-16	-	125°C - 60 min
ASC-17	-	150°C - 60 min
ASC-18	-	175°C - 60 min

3

Resultados y discusión

3.1. Caracterización y análisis estructural y de la morfología

3.1.1. NPs de $\text{YPO}_4:\text{RE}^{3+}$

TEM

Para el estudio morfológico de los nanocrisales sintetizados se empleó la microscopía electrónica de transmisión y se determinó su tamaño medio a partir de la medida del tamaño de un número representativo de nanopartículas y el posterior ajuste del histograma obtenido tras el análisis de las imágenes. El tamaño medio de las nanopartículas y su desviación es de entre 82 ± 33 nm y 115 ± 67 nm (Figura 3.1).

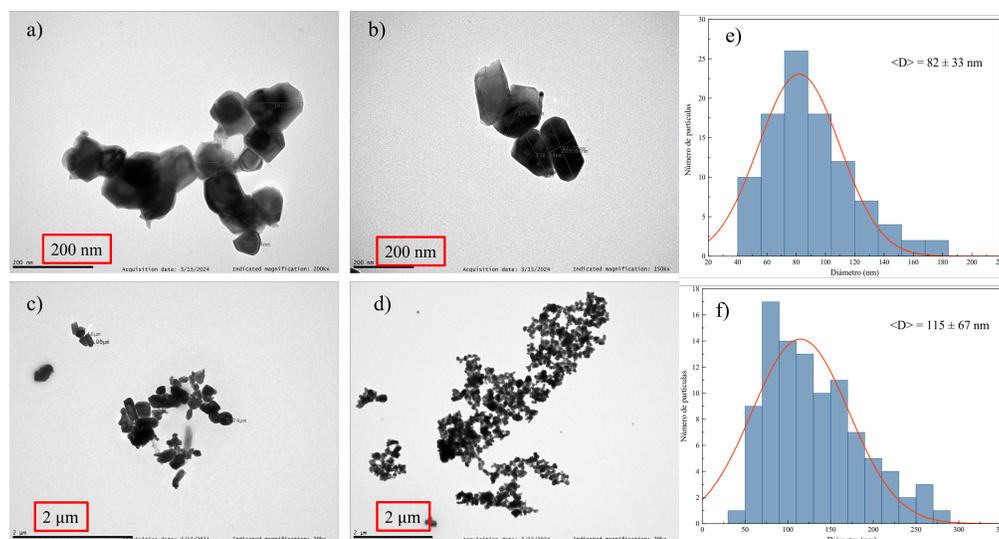


Figura 3.1: Imágenes TEM de las NPs $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ y los histogramas obtenidos para la determinación del tamaño medio de las NPs sintetizadas en las condiciones más favorables (muestras e) ASC-8 y f) ASC-15). El tamaño medio se determinó mediante un ajuste gaussiano del histograma.

Los histogramas de la Figura 3.1, muestran que al aumentar la temperatura de síntesis, también aumenta el tamaño medio de las NPs. Esto se puede deber a que con el aumento de la temperatura, hay una mayor velocidad de formación y, por tanto, las NPs alcanzan un mayor tamaño en menos tiempo.

A continuación, se muestran imágenes TEM de las NPs sintetizadas a distintos tiempos y temperaturas (Figura 3.2).

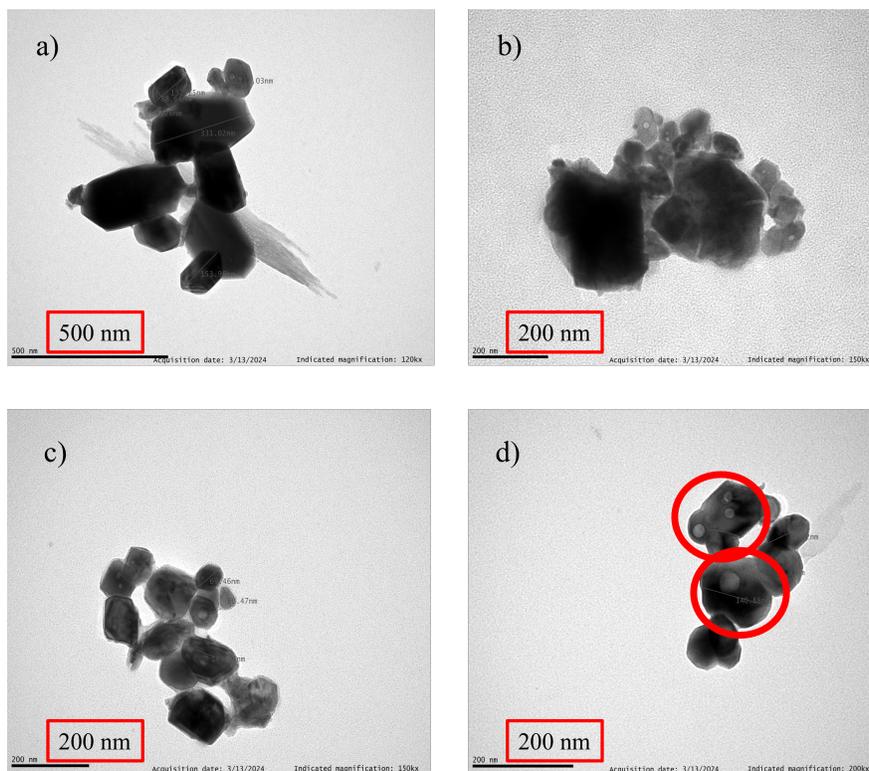


Figura 3.2: Imágenes TEM de $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ para distintos tiempos y temperaturas de síntesis. Las imágenes se corresponden con las muestras: a) ASC-15, b) ASC-4, c) y d) ASC-8.

Se realizó un análisis exhaustivo de las muestras y se observó que aquellas sintetizadas durante periodos de tiempo prolongados (60 minutos) (ASC-4, ASC-8, ASC-12, ASC-15) presentaron un tamaño significativamente menor en comparación con las sintetizadas en un tiempo más corto (15 minutos). Asimismo, se constató que, cuanto mayor es el tiempo de síntesis, las NPs adquieren una morfología más definida y regular, en contraste con las sintetizadas durante menor tiempo, las cuales presentaron formas y bordes irregulares. Esto puede deberse al tipo de síntesis que se ha llevado a cabo, en el que las muestras son digeridas en un autoclave (los viales del reactor de microondas), requiriendo un cierto tiempo mínimo para reducir su tamaño. Por eso se obtuvieron tamaños más pequeños para las síntesis de 60 min respecto de las de 15 min.

En algunas NPs se observa una morfología de “donuts”, (círculos rojos en la Figura 3.2 d). Este agujero central puede deberse a la presencia de partículas de agua que, al calcinarse la muestra, se han evaporado, dejando libre el espacio que ocupaban.

Difracción de Rayos X

Se realizó un análisis de difracción de rayos X (DRX) en seis muestras dopadas con Eu^{3+} al 1 %, sintetizadas a diferentes temperaturas y tiempos. Adicionalmente, se analizaron tres muestras dopadas con Tb^{3+} al 1 %, sintetizadas a diferentes temperaturas, para un mismo tiempo de síntesis, (60 min). El objetivo de estos análisis fue determinar las fases cristalinas presentes y las propiedades de la microestructura de las partículas, tamaño y tensiones. Este análisis de los resultados se realizó con los programas *EVA* y *TOPAS 5* [27] de Bruker.

En primer lugar se procedió a verificar las fases presentes a partir de los difractogramas usando el programa *EVA* y la base de datos implementada. En todas las muestras se detectó únicamente la fase tetragonal (xenotime). No se detectaron otras fases, como podría ser la fase hexagonal ni otras fases secundarias, producto de los compuestos de partida de la síntesis (nitratos u óxidos). Posteriormente se realizó un estudio estructural completo del patrón a través del método Rietveld, utilizando el programa *TOPAS 5*.

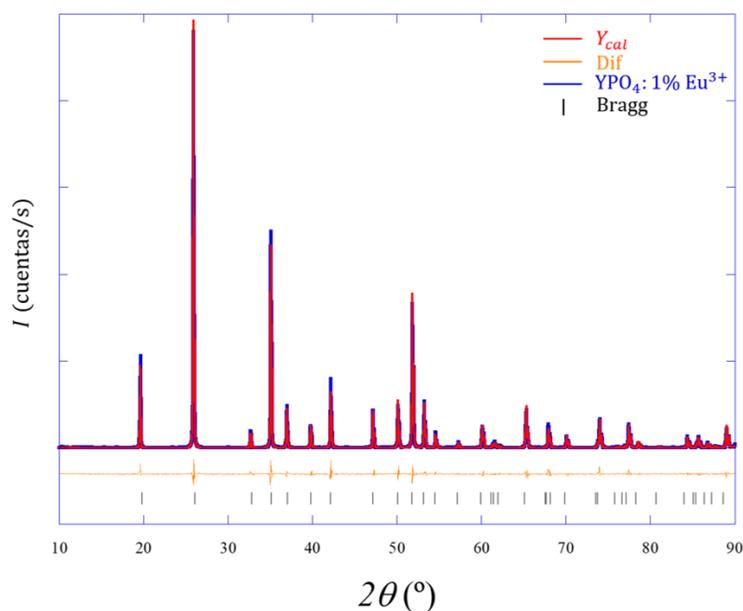


Figura 3.3: Difractograma de rayos X de la muestra ASC-1 en polvo. Los datos experimentales se muestran en azul, el ajuste Rietveld en rojo y la diferencia entre ambos en naranja. Las líneas negras verticales se corresponden a los índices de Miller (h,k,l) de los planos correspondientes a la estructura xenotime, (fase tetragonal). Los parámetros de calidad del ajuste son: $R_{wp}=17,72\%$ y $R_{Bragg}=2,98$.

En la Figura 3.3 se muestran los resultados del refinamiento. Se observa un buen acuerdo entre el difractograma calculado y experimental. El difractograma muestra picos claros y definidos que se han podido indexar con un grupo espacial $I4_1/amd$ (estructura tipo xenotime). Al no haberse observado picos correspondientes a otras fases dentro del error experimental, se espera que el Eu^{3+} se haya incorporado por completo a la red de YPO_4 reemplazando los iones Y^{3+} .

Un valor del R_{Bragg} por debajo de 10 significa que el ajuste es bueno, y por debajo de 5, como es nuestro caso, implica que nuestro ajuste es excelente, (Figura 3.3).

A partir del ajuste Rietveld se obtuvieron los parámetros estructurales de la muestra ASC-1, (Tabla 3.1).

Tabla 3.1: Resultados obtenidos mediante el refinamiento Rietveld de la muestra ASC-1 realizado con el Software *TOPAS 5*. Los parámetros de red de esta estructura son: $a = 6,8850(1)\text{\AA}$, $c = 6,0228(1)\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Sitio Atómico	Átomo	Mult. de la simetría del sitio atómico	x	y	z	Ocupación	Factor de T^a isotrópico (\AA^2)
Y1	Y	4	0	0,75	0,125	1	0,28(5)
P1	P	4	0	0,25	0,375	1	0,28(11)
O1	O	16	0	0,0723(7)	0,2138(8)	1	0,30(14)

Con el fin de realizar un estudio completo de la microestructura de las muestras se realizó un refinamiento del tipo Le Bail, similar al refinamiento Rietveld, pero en el que se consideran las intensidades independientemente del modelo estructural (posiciones atómicas y factores de T^a). De esta manera se obtienen ajustes más precisos de la forma de pico, que se relaciona con la microestructura del material. Así, el análisis del perfil de los picos de difracción puede proporcionar información sobre el tamaño medio de las partículas, aunque éste puede no coincidir con el tamaño real de la partícula proporcionando valores que pueden diferir considerablemente con los del análisis TEM.

Los resultados del refinamiento estructural utilizado se recogen en las figuras (Figuras 3.4 y 3.5).

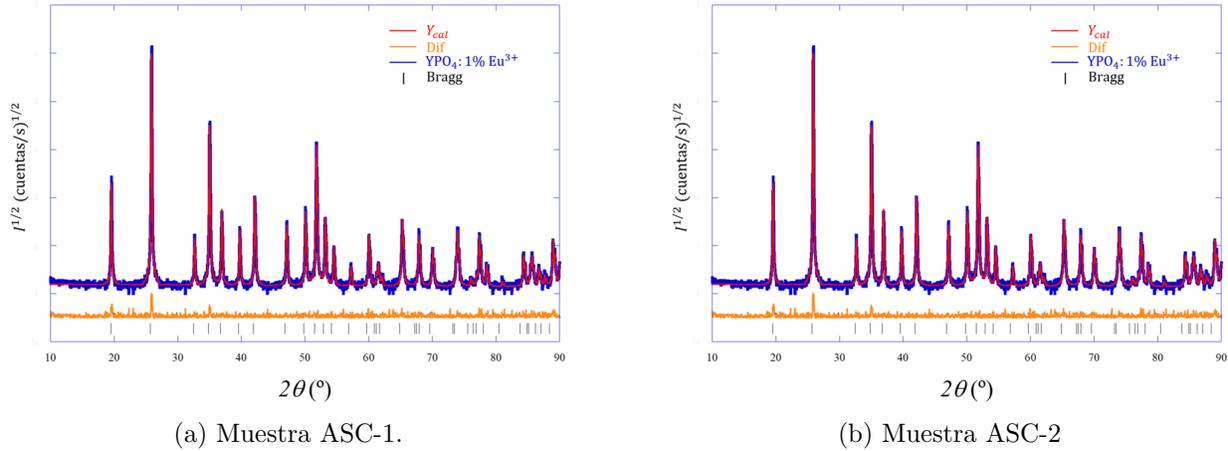


Figura 3.4: Difractogramas de Rayos X de las muestras en polvo ASC-1 y ASC-2. Los datos experimentales se muestran en azul, el refinamiento realizado en rojo y la diferencia entre ambos en naranja. Las líneas negras verticales se corresponden con los índices de Miller (h, k, l) de los planos correspondientes a la estructura xenotime.

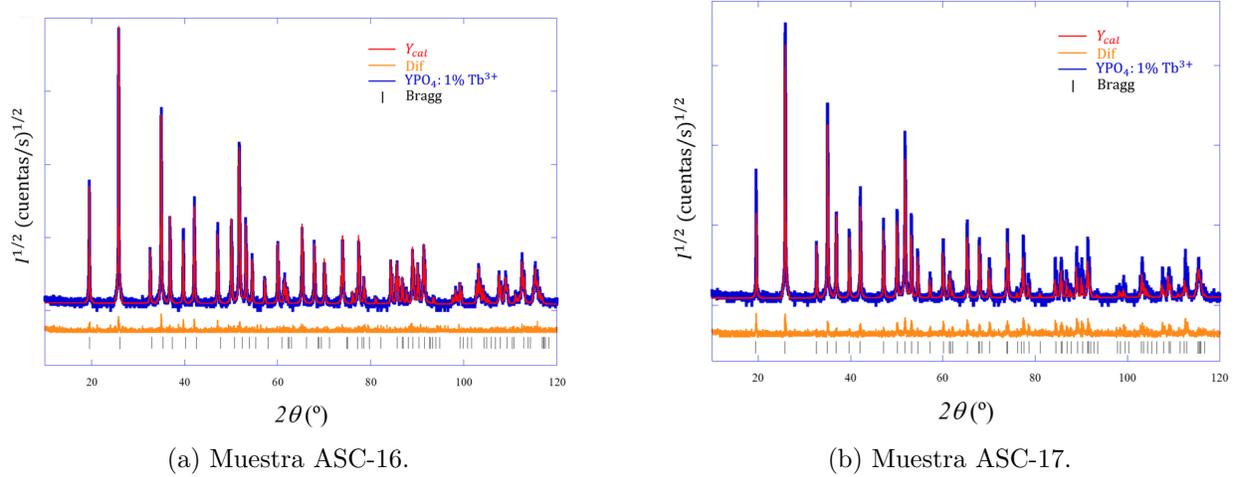


Figura 3.5: Difractogramas de Rayos X de las muestras en polvo ASC-16 y ASC-17. Los datos experimentales se muestran en azul, el refinamiento realizado en rojo y la diferencia entre ambos en naranja. Las líneas negras verticales se corresponden a los índices de Miller (h, k, l) de los planos correspondientes a la estructura xenotime.

De acuerdo al estudio previo de las imágenes TEM, se sabía que hay un gran número de NPs que superaban los 100 nm. A partir de este tamaño la sensibilidad de este método se reduce significativamente, la contribución de tamaño es muy pequeña y el cálculo de la función instrumental se vuelve más delicado. Por tanto, se han seguido dos procedimientos para determinar la función instrumental a partir de la cual se determinó el tamaño de grano: utilizando una muestra estándar, que exhibe picos muy estrechos e intensos, sin contribuciones importantes de tamaño y estrés. En este caso se empleó el LaB_6 , cuyo tamaño de grano es lo suficientemente grande para que la contribución de B_{size} sea despreciable y que esté libre de defectos en gran medida, por lo que no tiene contribución de B_{strain} significativa. El otro método es el *Fundamental Parameters Approach* (FPA). En este método se realiza un ajuste al perfil del pico basándose en el cálculo de la función instrumental en función de parámetros geométricos experimentales como el radio del goniómetro, la apertura de las rendijas... El cálculo de la función instrumental se basa en el trazado de rayos y está implementado en el programa *TOPAS 5*.

La contribución de B_{strain} es del orden de 10^{-4} para todas las muestras, implicando que no presentan deformaciones importantes. El radio iónico del Eu^{3+} (1.12 Å) y del Tb^{3+} (1.00 Å) son similares al del Y^{3+} (1.09 Å), por lo que un valor tan pequeño del término de deformación se puede deber a la correcta sustitución del Eu^{3+} y Tb^{3+} en la red (impureza sustitucional), sin afectar a las distancias interplanares. La correcta sustitución se ha visto favorecida por la baja concentración de dopantes utilizada (1%), además de reducir la probabilidad de que se diesen otros defectos causados por impurezas intersticiales, etc...

En la Tabla 3.2 se muestran los tamaños obtenidos mediante los dos métodos.

Tabla 3.2: Tamaño aparente de las NPs obtenidos mediante el estándar LaB_6 y el FPA.

	ASC-1	ASC-2	ASC-3	ASC-4	ASC-16	ASC-17	ASC-18
FPA (nm)	149±5	73±2	142±4	70±2	129±5	139±6	151±3
LaB_6 (nm)	176±12	79±5	162±18	90±4	131±2	113 ±5	137±2

3.2. Caracterización espectroscópica

3.2.1. Espectroscopía Raman

En base al análisis del grupo espacial, se esperan 33 modos ópticos en el punto Γ de la zona de Brillouin para el YPO_4 , cuyas representaciones irreducibles de los modos vibracionales normales son [36]:

$$2A_{1g} + 1A_{2g} + 4B_{1g} + 1B_{2g} + 5E_g + 1A_{1u} + 3A_{2u} + 1B_{1u} + 2B_{2u} + 4E_u \quad (3.1)$$

De los 33 modos, 12 son activos en Raman ($2A_{1g}$, $4B_{1g}$, B_{2g} y $5E_g$), y siete $3A_{2u}$ y $4E_u$ son activos en IR. Los modos restantes, ($1A_{2g}$, $1A_{1u}$, $1B_{1u}$ y $2B_{2u}$) son silenciosos. En consecuencia, se esperarían hasta 12 picos en el espectro Raman, y entre ellos, siete ($2A_{1g}$, $2B_{1g}$, B_{2g} y $2E_g$) se clasifican como modos internos, que corresponden a las vibraciones de los átomos de oxígeno en las unidades tetraédricas $(\text{PO}_4)^{3-}$. Cuatro ($2B_{1g}$, $1B_{2g}$ y $2E_g$) son modos de traslación resultantes de las traslaciones de los iones $(\text{PO}_4)^{3-}$ y RE^{3+} y el restante (E_g) está relacionado con la rotación de las unidades $(\text{PO}_4)^{3-}$ [37].

En la Figura 3.6 se muestra el espectro Raman obtenido para la muestra de YPO_4 medida con el espectrómetro de alta resolución T64000 (Horiba Jobin-Yvon), usando la línea de $\lambda = 514,5$ nm del láser de $\text{Ar}^+ - \text{Kr}^+$.

De los 12 modos Raman posibles para el YPO_4 solo se detectaron 11, impidiendo la asignación inequívoca de uno de los modos de traslación externa. Los picos Raman observados en el rango de $50\text{-}1400$ cm^{-1} fueron asignados de acuerdo con las referencias [36] [37] [38], siendo el más intenso el ubicado en 998 cm^{-1} (Figura 3.6). Este pico corresponde a un modo vibracional A_{1g} .

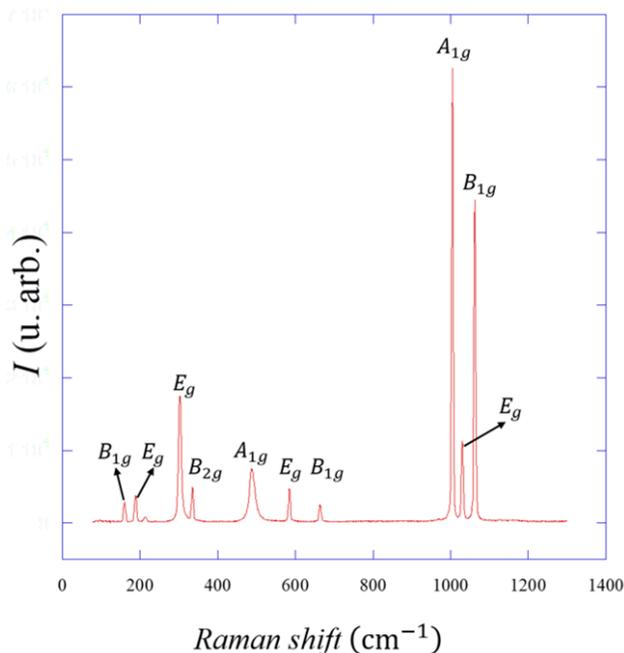


Figura 3.6: Espectro Raman del YPO_4 , obtenido al excitar la muestra con un láser de $\lambda_{em} = 514$ nm. Se han identificado los niveles vibracionales del YPO_4 basándose en la literatura disponible [37].

El pico situado en 159 cm^{-1} se atribuye a un modo de vibración de baja energía, posiblemente relacionado con las oscilaciones de los átomos de itrio y oxígeno. A 187 cm^{-1} , se observa un modo de oscilación simétrico, que está asociado con las oscilaciones simétricas del fosfato. Del mismo modo, a 302 cm^{-1} , se presenta una transición vibracional del fosfato que se ha atribuido a los modos de estiramientos P-O en la estructura cristalina y a 334 cm^{-1} , el modo vibracional de torsión del fosfato [39].

A medida que se aumenta la energía, se observa el pico de 487 cm^{-1} , asociado al estiramiento simétrico del enlace P-O y el de 583 cm^{-1} , relacionado con el estiramiento antisimétrico P-O, seguido por otro estiramiento antisimétrico del ion fosfato a 663 cm^{-1} .

El pico más intenso, ubicado en 998 cm^{-1} , se asocia con un estiramiento simétrico P-O de alta energía. Un estiramiento simétrico P-O de mayor energía se encuentra a 1004 cm^{-1} , relacionado con las oscilaciones dentro de las unidades PO_4 y el pico 1062 cm^{-1} , se identificó asociado con los modos vibracionales internos del ion fosfato, correspondiente a las vibraciones internas del mismo.

Tabla 3.3: Asignación de los modos Raman del espectro de la Figura 3.6 (ω_{exp}) de acuerdo a la bibliografía [37] (ω_0).

$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	Modos normales vibracionales	$\omega_{exp} (\text{cm}^{-1})$
130	E_g	-
141	B_{1g}	159
185	E_g	187
293	E_g	302
331	B_{2g}	334
484	A_{1g}	487
576	E_g	583
649	B_{1g}	663
995	A_{1g}	998
1014	E_g	1004
1049	B_{1g}	1062

Un aspecto importante para considerar en el análisis del espectro Raman es el ancho de línea de las transiciones. Este ancho depende de la posibilidad de relajación por fonones. Las líneas más finas, como las correspondientes a modos de vibración de baja energía (por ejemplo, 159 nm y 187 nm), son indicativas de transiciones donde la relajación multifónica es menos eficaz, lo que puede estar relacionado con una menor densidad de estados vibracionales en esa región de energía [38].

Los picos identificados proporcionan información valiosa sobre la estructura y dinámica de la red cristalina del YPO_4 , permitiendo una comprensión más profunda de sus propiedades materiales, (su estructura, dinámica y comportamiento en diferentes condiciones).

3.2.2. Fotoluminiscencia y excitación de la luminiscencia

Se midieron a temperatura ambiente los espectros de emisión y excitación de las NPs de $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ y de $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ preparadas mediante el método de síntesis por microondas y se identificaron las transiciones de acuerdo con el diagrama de Dieke (Figura 1.2). No se produjeron desplazamientos en la posición de los picos observados entre las muestras preparadas en distintas condiciones. Tampoco presentaron diferencias significativas en la intensidad.

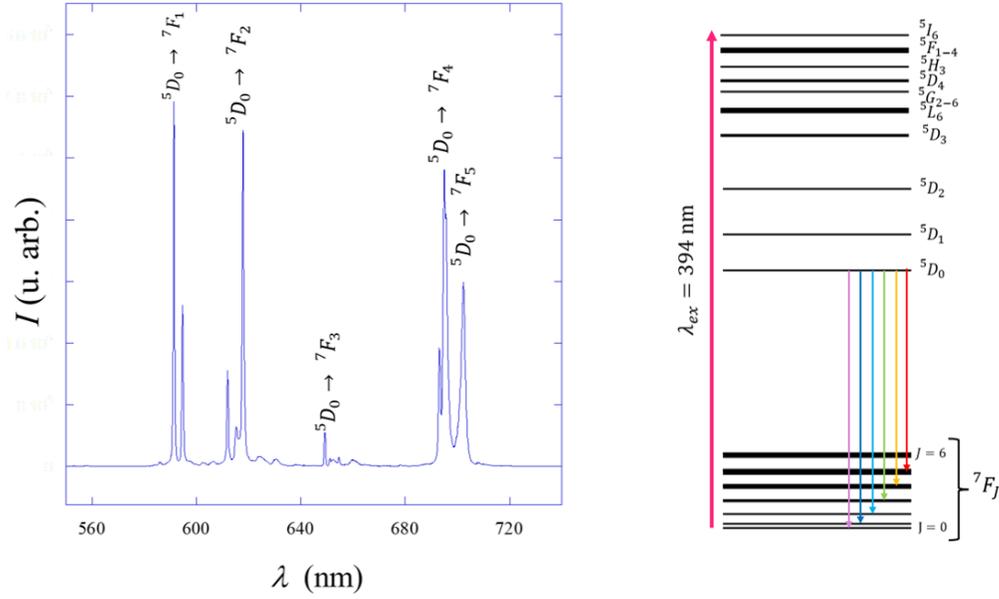


Figura 3.7: Espectro de emisión del Eu^{3+} en la red del YPO_4 después de excitarlo con una longitud de onda $\lambda_{ex} = 394$ nm. A la derecha se muestra el diagrama de niveles de energía del Eu^{3+} empleados para identificar las transiciones. Las flechas se corresponden con la asignación del espectro.

Los nanocristales de $\text{YPO}_4:1\%$ mol Eu^{3+} muestran picos de emisión localizados a 590, 620, 650 y 700 nm, que se asignan a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, respectivamente (Figura 3.7) [12]. El campo cristalino creado por los iones que rodean al Eu^{3+} afecta significativamente a los picos de emisión y se utiliza como una sonda estructural, ya que el análisis de estos picos puede proporcionar información sobre la estructura local del material (la disposición de los átomos o iones en la estructura cristalina alrededor del ion Eu^{3+}) [3].

Dado que el sitio de Y^{3+} en la estructura tetragonal de YPO_4 (simetría D_{2d}) no tiene un centro de inversión, se espera que el Eu^{3+} sustituya a Y^{3+} para residir en los dodecaedros EuO_8 con simetría D_{2d} , por lo que se espera que la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ tenga una mayor intensidad relativa en comparación con la ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ [28].

Esto se debe a que la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ es hipersensible, (muy dependiente de la simetría local y la fuerza del campo cristalino) y su intensidad aumenta cuando los iones Eu^{3+} están en sitios sin centro de inversión. Sin embargo, en este caso ocurre lo contrario. La intensidad de emisión a 598 nm es mayor que a 624 nm, lo que indica que más iones Eu^{3+} ocupan una posición más alta en el entorno asimétrico, es decir los átomos alrededor del ion Eu^{3+} no están distribuidos uniformemente en todas las direcciones [12]. El pico a 598 nm pertenece a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ del ion Eu^{3+} . Es una transición de origen dipolar magnética y es casi independiente del entorno del campo cristalino de la red. El pico a 622 nm corresponde con la transición dipolar eléctrica ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ del ion Eu^{3+} que es ultrasensible a pequeños cambios en el entorno químico. Basándose en esta propiedad, se puede determinar la simetría de la posición del ion Eu^{3+} en la red huésped. La relación de la intensidad de luminiscencia de las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ se puede usar como un criterio de simetría [29]. Toma valores menores a 1 para sistemas con alta simetría, a valores hasta 10 veces más altos para sistemas caracterizados por una baja simetría.

La pérdida del centro de simetría de los iones ópticamente activos en la superficie aumentaría la emisión ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, mientras que simultáneamente disminuiría la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ [30] [31].

La transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ es en general muy débil, porque está prohibida según la teoría de Judd-Ofelt, y esta transición sólo puede ganar intensidad a través de la mezcla de J . Una intensa transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ es señal de una gran mezcla de J debida a una fuerte perturbación del campo cristalino. En nuestro caso, es de baja intensidad apoyando los resultados obtenidos con la DRX de que las muestras no presentan perturbaciones del campo cristalino apreciables. La transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ está ausente, como cabía esperar, de acuerdo a la simetría del sitio que ocupa el Eu^{3+} .

En la Tabla 3.4 se muestran el carácter y la longitud de onda de las transiciones del Eu^{3+} .

Tabla 3.4: Asignación de los picos de emisión y descripción de su carácter, dipolar eléctrico (ED) o dipolar magnético (MD).

Transición	Carácter	$\lambda(\text{nm})$	$\lambda_{exp}(\text{nm})$
${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_0$	ED	570-585	591
${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_1$	MD	585-600	594
${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_2$	ED	610-630	612
${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_3$	ED	640-660	617
${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_4$	ED	680-710	649
${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_5$	ED	740-770	694
${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_6$	ED	810-840	702

La transición dipolar eléctrica permitida depende del entorno circundante, mientras que la transición dipolar magnética es independiente del entorno circundante [12].

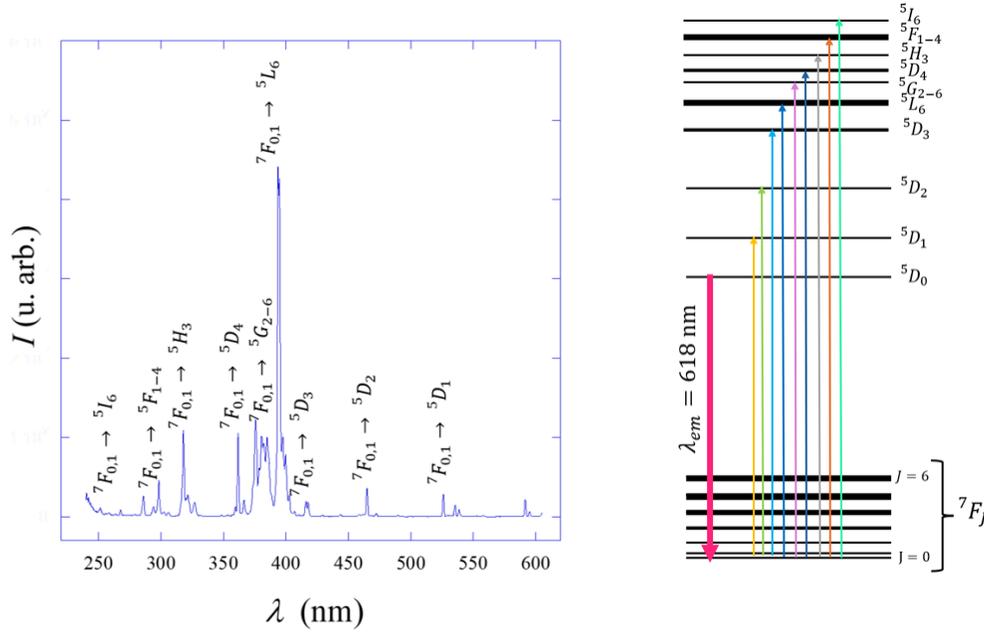


Figura 3.8: Espectro de excitación obtenido para el $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ para una longitud de onda de emisión de $\lambda_{em} = 618 \text{ nm}$, (filtro de corte de $\lambda_{filtro} = 550 \text{ nm}$), correspondiente al pico de mayor emisión del espectro de la Figura 3.7. A la derecha se muestra el diagrama de niveles de energía del Eu^{3+} empleados para identificar las transiciones.

El espectro de excitación (Figura 3.8) permite obtener las transiciones desde el estado fundamental del Eu^{3+} a niveles de energía superiores. Se pueden observar muchas líneas de emisión débiles debido a la excitación directa del estado fundamental del Eu^{3+} a niveles superiores del conjunto $4f$ (transiciones $f-f$ entre 250 y 600 nm).

Las transiciones ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_J$ (donde $J=0,1,2,3,4$) son particularmente importantes porque sus intensidades relativas pueden proporcionar información sobre la simetría local y el entorno del campo cristalino alrededor del ion Eu^{3+} . La intensidad de la transición ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_2$ es especialmente sensible a la simetría del entorno y se utiliza comúnmente como una sonda estructural para estudiar el entorno local de Eu^{3+} en la red cristalina.

En la Figura 3.9 se observa que el Tb^{3+} muestra una serie de bandas de emisión entre los 525-700 nm resultantes de las transiciones ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=5,4,3,2,1,0$) y 5D_3 a los 7F_J ($J=6,5,4,3,2,1,0$) de los cationes del Tb^{3+} .

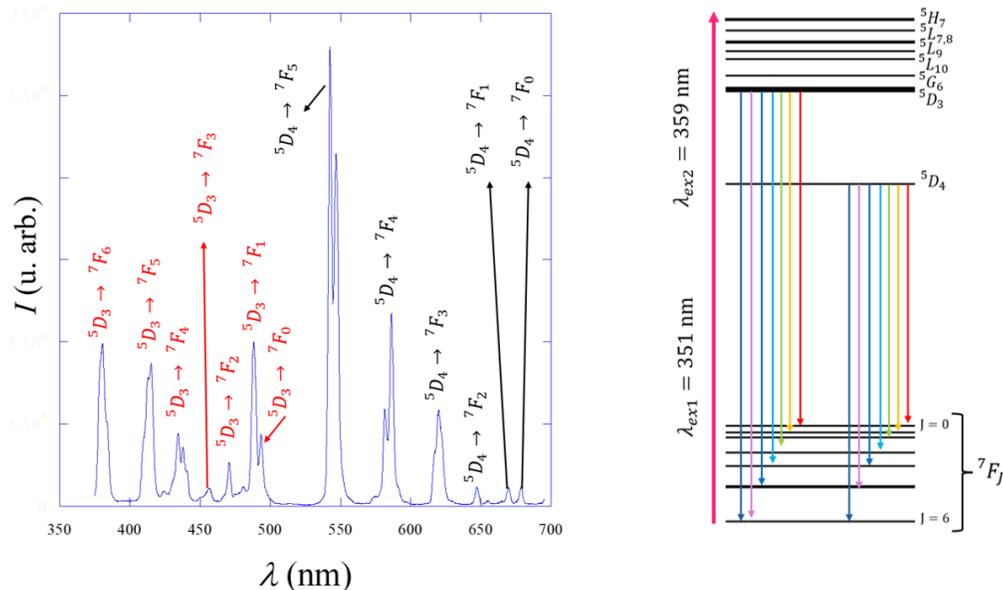


Figura 3.9: Espectro de emisión del $YPO_4:Tb^{3+}$ ($\lambda_{ex}=351$ nm). A la derecha se muestra el diagrama de niveles de energía del Tb^{3+} empleado para identificar las transiciones.

La luminiscencia verde observada para este sistema es causada por el pico de emisión más intenso, correspondiente a la transición $^5D_5 \rightarrow ^7F_5$ situado a 542 nm. El resto de los picos se deben a emisiones más débiles que se pueden asociar a transiciones intraconfiguracionales $4f-4f$ del ion Tb^{3+} .

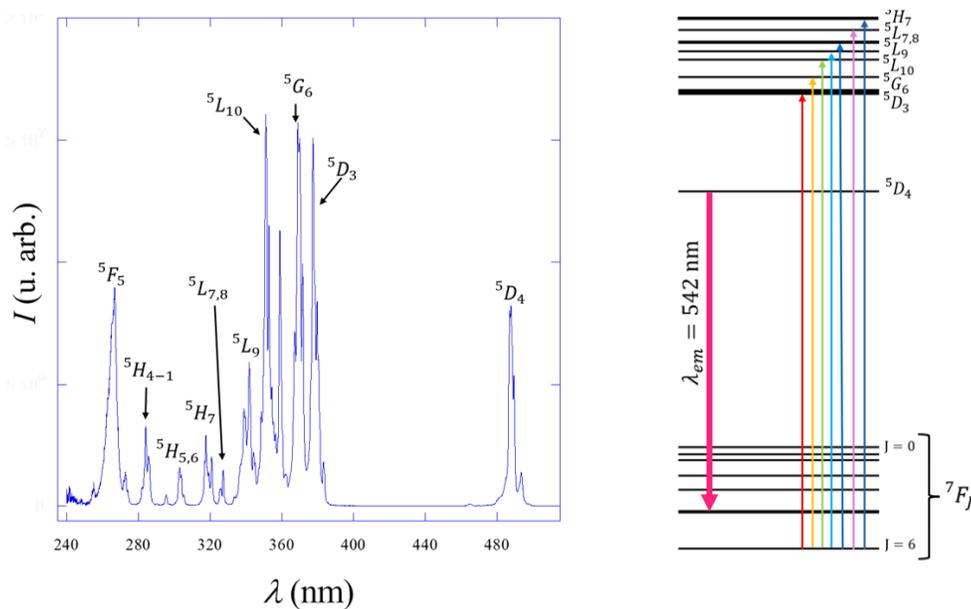


Figura 3.10: Espectro de excitación obtenido para el $YPO_4:Tb^{3+}$ para una longitud de onda de emisión de $\lambda_{em} = 542$ nm, (filtro de corte de $\lambda_{filtro} = 530$ nm), correspondiente al pico de mayor intensidad del espectro de emisión de la Figura 3.9. A la derecha se muestra el diagrama de niveles de energía del Tb^{3+} empleado para identificar las transiciones.

El espectro de excitación (Figura 3.10) muestra una serie de bandas entre 240 y 500 nm, que se atribuyen a las transiciones $f-f$ de los iones del Tb^{3+} en la configuración $4f^8$ del Tb^{3+} en la región entre 300-500 nm y las transiciones $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ para <300 nm [5]. La segunda, depende de la red, los estados de transferencia de carga y la transición permitida por espín de alta energía de $4f$ a $5d$ de los iones Tb^{3+} .

3.2.3. Tiempos de vida

Los tiempos de vida de luminiscencia se refieren al tiempo que una asamblea de iones dopantes permanece en un estado excitado antes de retornar al estado fundamental, emitiendo un fotón en el proceso. Este parámetro es sensible a la estructura local del ion y al entorno químico además de a los fonones de la red y a la diferencia de energía con el nivel inmediatamente inferior en energía, (ley del gap), convirtiéndolo en una herramienta poderosa para investigar la homogeneidad de la distribución de los dopantes y la eficiencia de los procesos de emisión. Al excitar las muestras con una lámpara pulsada y estudiar la evolución temporal de la intensidad de la luminiscencia se puede determinar su tiempo de vida promedio.

Para modelar adecuadamente la dependencia temporal de la intensidad luminiscente en presencia de múltiples sitios dentro del material (multisitios), es común emplear múltiples exponenciales. Esto se debe a la naturaleza no equivalente de los iones en posiciones distintas, lo que implica variaciones en su entorno local y, por ende, en su comportamiento luminiscente [32]. En nuestro caso, los tiempos de vida medidos se ajustan a una sola exponencial (ec. 3.2), donde I es la intensidad de luminiscencia, τ es el tiempo de vida del estado excitado donde se mide la luminiscencia y t es el tiempo:

$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad (3.2)$$

El comportamiento monoexponencial indica la distribución homogénea de los iones dopados en las matrices anfitrionas, y la existencia de un único sitio cristalográfico para la TR^{3+} , (Eu^{3+} , Tb^{3+}) [33] [34].

A continuación se muestran los tiempos de vida medidos para las muestras de Eu^{3+} , (Figura 3.11).

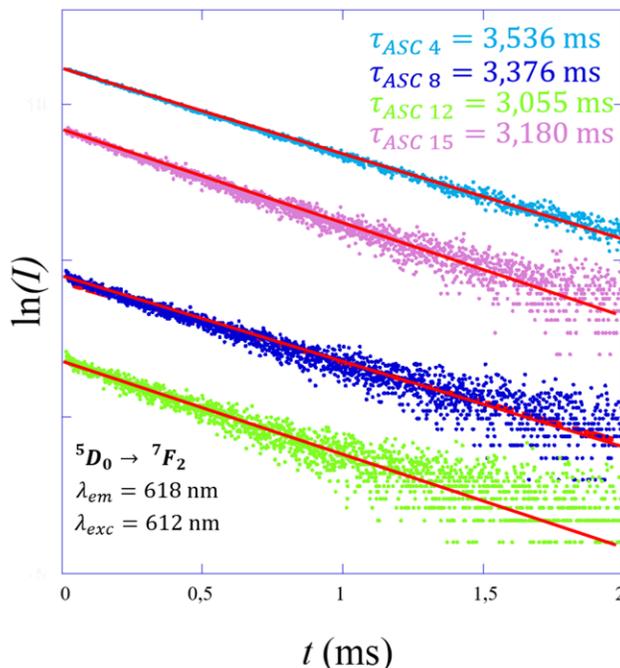


Figura 3.11: Tiempos de vida de las muestras ASC-4, ASC-8, ASC-12 y ASC-15 de $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$, sintetizadas a distintas temperaturas durante el mismo periodo de tiempo. La línea continua, (en rojo), representa el ajuste lineal por mínimos cuadrados a partir del cual se determinó el tiempo de vida de las muestras.

El tiempo de vida del Eu^{3+} , se midió para la transición responsable de la característica emisión roja, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. La presencia de defectos en la red, la presencia de impurezas y la calidad cristalina del material sintetizado puede afectar significativamente los tiempos de vida. Como se ha demostrado en las mediciones con DRX, las muestras presentaron una buena cristalinidad sin defectos notables, lo que se refleja en tiempos de vida más largos, además de reducirse la desexcitación no radiativa a través de impurezas.

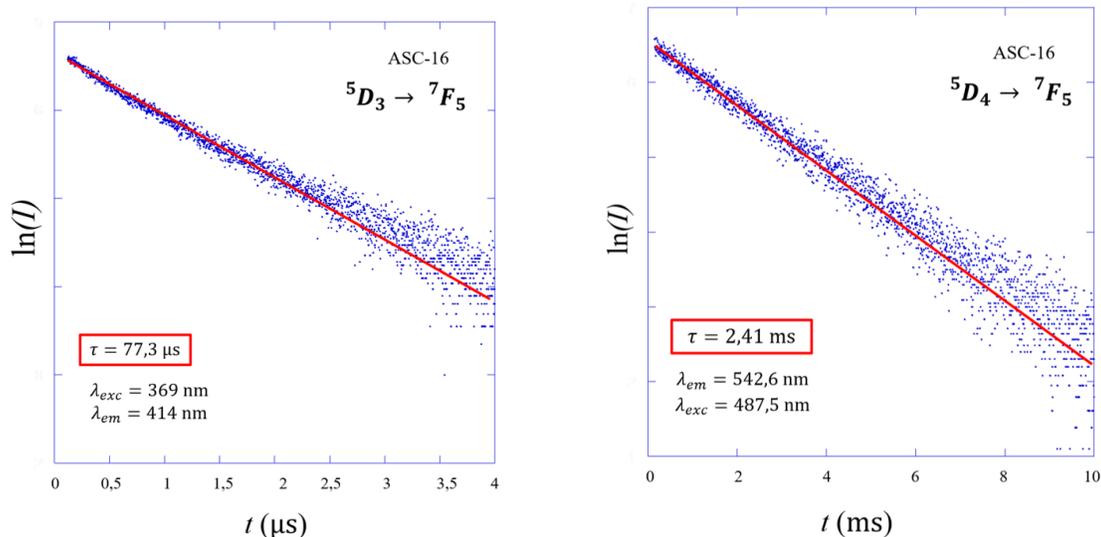
En la Tabla 3.5 se muestran los tiempos de vida obtenidos para todas las muestras de $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Tabla 3.5: Tiempos de vida determinados para las muestras preparadas.

Muestra	t (T=125°C)	τ (ms)	Muestra	t (T=150°C)	τ (ms)
ASC-1	15 min	2,903 \pm 0,011	ASC-5	15 min	2,746 \pm 0,008
ASC-2	30 min	2,871 \pm 0,009	ASC-6	30 min	3,296 \pm 0,015
ASC-3	45 min	2,820 \pm 0,011	ASC-7	45 min	2,072 \pm 0,007
ASC-4	60 min	3,536 \pm 0,012	ASC-8	69 min	3,376 \pm 0,009

Muestra	t (T=175°C)	τ (ms)	Muestra	t (T=200°C)	τ (ms)
ASC-9	15 min	3,019 \pm 0,012	ASC-13	15 min	2,893 \pm 0,009
ASC-10	30 min	3,088 \pm 0,010	ASC-14	30 min	2,717 \pm 0,008
ASC-11	45 min	3,506 \pm 0,010	ASC-15	45 min	3,180 \pm 0,007
ASC-12	60 min	3,055 \pm 0,013			

Las distintas temperaturas y tiempos de síntesis no alteraron los tiempos de vida, cuyos valores varían entre 2,700 y 3,400 ms. Estos tiempos de vida son del mismo orden a los obtenidos en estudios previos realizados para las NPs de $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ [2],[5].



(a) Tiempo de vida medido para la primera banda de emisión.

(b) Tiempo de vida medido para el pico de emisión más intenso.

Figura 3.12: Tiempos de vida de los niveles 5D_3 y los 5D_4 del Tb^{3+} en la red. La línea roja se corresponde con el ajuste lineal por mínimos cuadrados a partir del cual se pudo obtener el tiempo de vida de la muestra ASC-16.

El tiempo de vida de la transición ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ del Tb^{3+} (Figura 3.12 a) es generalmente más corto que el de la transición ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (Figura 3.12 b). Esto se debe a varias razones relacionadas con las dinámicas de desexcitación y la estructura de niveles de energía del Tb^{3+} en la matriz huésped [35].

Los niveles de energía 5D_3 están a una energía más alta en comparación con 5D_4 y la probabilidad de desexcitación no radiativa depende de la diferencia de energía con el nivel inmediatamente inferior, en este caso la diferencia de energía entre el 5D_3 y el 5D_4 es de $9 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, mientras que entre 5D_4 y 7F_0 es de $20 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, facilitando la relajación no radiativa a través de procesos de desexcitación por fonones. La relajación cruzada entre iones Tb^{3+} puede ser más eficiente desde el nivel de energía 5D_3 hacia niveles más bajos como 5D_4 , resultando en una disminución del tiempo de vida del 5D_3 .

El tiempo de vida correspondiente a la transición 5D_4 de la muestra ASC-16 (Figura 3.12 b) es de carácter dipolo magnético por lo que su tiempo de vida es relativamente largo (ms). El tiempo de vida también se ve condicionado por la estructura matriz anfitriona, porque la matriz YPO_4 y la disposición de los átomos afectan al acoplamiento de los iones del Tb^{3+} y si aísla el ion emisor dentro de la matriz se pueden reducir las vías de desexcitación no radiativa, aumentando el tiempo de vida.

4

Conclusiones

Las conclusiones más relevantes de este estudio son:

- Se han sintetizado de manera satisfactoria NPs de $\text{YPO}_4:1\% \text{Eu}^{3+}$ y de $\text{YPO}_4:1\% \text{Tb}^{3+}$.
- La síntesis hidrotermal asistida por microondas además de ser química verde, ha resultado ser un procedimiento eficaz para la obtención de las NPs deseadas.
- Las condiciones de síntesis para las que se obtuvieron NPs de mejor calidad fueron para 125°C durante 60 min y para 150°C durante 60 min.
- Las NPs se han caracterizado morfológicamente mediante TEM, mostrando morfología regular de bordes bien definidos y tipo rectangular alargadas cuyo tamaño medio es de entre 82 ± 33 nm y 115 ± 67 nm.
- Al aumentar la temperatura de síntesis, aumentó el tamaño medio de las NPs y al aumentar el tiempo de síntesis, disminuyó.
- Se caracterizaron las muestras estructuralmente mediante DRX, comprobándose que su fase era tetragonal (xenotime) y se determinó el tamaño de grano por dos métodos equivalentes.
- Se llevó a cabo una caracterización espectroscópica mediante los espectros de excitación y emisión de las muestras, cuyos espectros, no mostraron variaciones en la intensidad ni posición de los picos al variar las condiciones de síntesis. Y se midieron los tiempos de vida de las muestras. No observándose un correlación clara entre el tiempo y la temperatura con el tiempo de vida.
- Se identificaron 11 de los 12 modos Raman posibles para el YPO_4 . El espectro obtenido fue de gran calidad.

Referencias

- [1] Hasan, S.; *A Review on Nanoparticles: Their Synthesis and Types*. Research Journal of Recent Sciences, Vol. 4(ISC-2014), 1-3 (2015).
- [2] Chanchan, Kh.; Singh, S. D.; *Concentration effect on the luminescent and structural properties of $YPO_4: Eu^{3+}$* . Materials Today: Proceedings. 65 (2022) 2480–2483, DOI: 10.1016/j.matpr.2022.04.0552214-7853
- [3] Hernández, G. A.; Murillo, G. A.; Miranda, R. J.; Romo, C. J.; *Structural, morphological, and luminescent properties of tetragonal-phase $YPO_4:Eu^{3+}$* . Optical Materials, 115 (2021) 111020. DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111020.
- [4] Carvalho, J. M.; Pedroso, C.C.S.; Saula, M.S.d.N.; Felinto, M.C.F.C.; Brito, H.F.D; *Microwave-Assisted reparation of Luminescent Inorganic Materials: A Fast Route to Light Conversion and Storage Phosphors*. Molecules, (2021), 26, 2882. DOI: 10.3390/molecules261028.
- [5] Rodriguez-Liviano S.; Aparicio A. F.; Rojas C. T.; Hungría B. A.; Chinchilla E. L.; Ocaña M.; *Microwave-Assisted Synthesis and Luminescence of Mesoporous RE-Doped YPO_4 ($RE = Eu, Ce, Tb, \text{ and } Ce + Tb$) Nanophosphors with Lenticular Shape*. American Chemical Society, (2024) DOI: 10.1021/cg201358c.
- [6] Vanetseva, S. A.; Gaitkob, M. O.; Chuvashovab, G. I.; Sokolovb, N. M.; *Microwave Hydrothermal Synthesis of Nanodispersed $YV_{1-x} P_x O_4:Eu$ Powders*. Doklady Chemistry, (2015). DOI: 10.1134/S0012500811110097.
- [7] Armetta, F.; Boiko, V.; Hreniak, D.; Mortalo, C.; Leonelli, C.; Barbata, L.; Saladino, L. M.; *Effect of hydrothermal time on the forming specific morphology of $YPO_4: Eu^{3+}$ nanoparticles for dedicated luminescent applications as optical markers*. Ceramics International, 49 (2023) 23287-23294. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.04.159.
- [8] Zou, J.; Zhua, Q.; Li, X.; Xudong, S.; Sun, X.; Li, J.; *Controlled hydrothermal processing of multiform ($Y_{0.95}Eu_{0.05}$) PO_4 crystals and comparison of photoluminescence*. Journal of Alloys and Compounds, (2020). DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.1593800925-8388.

- [9] Vanetsev, S. A.; Samsonova, V. E.; Gaitko, M. O.; Keevend, K.; Popov, V. A.; Mäeorg, U.; Mändar, H.; Sildos, I.; Orlovskii, V. Yu.; *Phase composition and morphology of nanoparticles of yttrium orthophosphates synthesized by microwave-hydrothermal treatment: The influence of synthetic conditions*. Journal of Alloys and Compounds, 639 (2015) 415–421. DOI:10.1016/j.jallcom.2015.03.1250925-8388.
- [10] Dieke, H. G.; Crosswhit, M. H.; *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*. Applied Optics, (1963).
- [11] Richardson, F. S.; *Terbium(III) and Europium(III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems*. Chem. Rev., (1982) 82. 541-552.
- [12] Binnemans, K.; *Interpretation of europium(III) spectra*. Coordination Chemistry Reviews, 295 (2015) 1–45. DOI:10.1016/j.ccr.2015.02.0150010-8545.
- [13] Porcher P.; Caro, P.; Lumin J.; *Influence of J-mixing on the phenomenological interpretation of the Eu^{3+} ion spectroscopic properties*. Journal of Luminescence, 21 (1980) 207–216.
- [14] Bünzli, J.C.G; Choppin, G.R.; *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*. Theory and Practice, Elsevier, (1989), pp. 219–294.
- [15] Shannon, R. D.; *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 32(5), 751–767. DOI:10.1107/s0567739476001551.
- [16] Lenntech Water Treatment solutions. Radio ionico. Web: <https://www.lenntech.es> Fecha de consulta: 2/05/2024.
- [17] Prado-Gonjal J.; Morán E.; *Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos*. An. Quím., (2011), 107(2), 129–136.
- [18] Naumann R. J.; *Introduction to the Physics and Chemistry of Materials*. CRC Press, (2009).
- [19] Pecharsky, K. V.; Zavalij P.; *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer-Verlag, (2005).
- [20] Young A. R., *The Rietveld Method*. Oxford University Press/IUCr.
- [21] Fernández Pineda C.; Velasco Maíllo S.; *Introducción a la Termodinámica*. Ed. Síntesis, (2009).
- [22] Zhu, Q; Xu, Z.; Wang, Z.; Wang, X.; Li, X.; Sun X.; Li, J.; *Multi-color emission in mono-dispersed spheres of tetragonal yttrium phosphate: microwave-assisted fast synthesis, formation mechanism, temperature-dependent luminescence, and application in anti-fake label*. CrystEngComm, (2018), DOI: 10.1039/C8CE00365C.
- [23] Dove, T. M.; *Structure and Dynamics*. Oxford Univ. Press, (2003).
- [24] Giacovazzo C. et al.; *Fundamentals of Crystallography*. Oxford University Press, (1992).
- [25] Dinnebier, E. R.; Billinge, L. J. S.; *Powder Diffraction*. Theory and Practice, RSC Publishing, (2008).
- [26] The Materials Project: <https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-4179/>. Fecha de consulta: 18-04-2024.

- [27] TOPAS (v.3 to v.5) by Bruker AXS. Academic version: <http://www.topas-academic.net/>.
- [28] Zhang, B.; Zou, H.; Guan, H.; Dai, Y.; Song, Y.; Zhou, X.; Sheng, Y.; *Lu₂O₂S: Tb³⁺, Eu³⁺ nanorods: luminescence, energy transfer, and multicolour tuneable emission*. CrystEngComm, (2016), DOI: 10.1039/C6CE01441K.
- [29] Yu, Y.; Yu, L.; Peng, K.; Sun, D.; Zeng, X.; Deng, Y.; Zhao, Y.; *Hydrothermal synthesis and tunable luminescence of YPO₄:Eu²⁺/Eu³⁺, Tb³⁺ nanocrystals*. Ceramics International, 49 (2023) 29317-29326. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.06.226.
- [30] Judd R. B.; *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*. Phys. Rev., 127 (1962) 750–761.
- [31] Ofelt, S. G.; *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*. Chem. Phys., 37 (1962) 511–520.
- [32] Chanchan, Kh.; Dorendrajit, S. S.; *Concentration effect on the luminescent and structural properties of YPO₄: Eu³⁺*. Materials Today: Proceedings, 65 (2022) 2480–2483. DOI:10.1016/j.matpr.2022.04.055 2214-7853.
- [33] Devakumar, B.; Halappa, P.; Shivakumara, C.; *Dy³⁺/Eu³⁺ co-doped CsGd(MoO₄)₄ phosphor with tunable photoluminescence properties for near-UV WLEDs applications*. Dyes and Pigments, 137 (2017) 244e255. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.10.016.
- [34] Wang, Z.; Wang, X.; Takei, T.; Zhu, Q.; Kim, B.; Li, J.; *Combining complexing agent and solvothermal reaction for the morphology controllable synthesis of (Y,Eu)PO₄ crystals with size-dependent photoluminescence*. CrystEngComm,(2018). DOI: 10.1039/C8CE00956B.
- [35] Wu, J.; Liu, C.; Jia, H.; Qi, Y.; Liu, Z.; Hu, Y.; Feng, F.; *Optical properties, energy transfer and thermal stability of spherical nano-phosphor PO₄:Eu³⁺:Sm³⁺*. Journal of Luminescence, 245 (2022) 118791. DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.118791.
- [36] Begun, M. G.; Beall, W. G.; Boatner, A. L.; Gregor, J.J. W.; *Raman Spectra of the Rare Earth Orthophosphates*. Raman Spectrosc., 1981, 11.
- [37] Giarola, M.; Sanson, A.; Rahman, A.; Mariotto, G.; Bettinelli, M.; Speghini, A.; Cazzanelli, E.; *Vibrational dynamics of YPO₄ and ScPO₄ single crystals: An integrated study by polarized Raman spectroscopy and first-principles calculations*. Phys. Rev. (2011), 83. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.224302.
- [38] Stavrou, E.; Tatsi, A.; Salpea, E.; Boulmetis, C. Y.; Kontos, G. A.; Raptis, S.Y.; Raptis, C. J.; *Raman study of zircon-structured RPO₄ (R = Y, Tb, Er, Tm) phosphates at high pressures*. Phys.: Conf. Ser., (2008), 121.
- [39] Frost, L.R.; Sejkora, J.; Keeffe, C.E.; Plášil, J.; Cejka, J.; Bahfennea, S.; *Raman spectroscopic study of the phosphate mineral churchite-(Y) YPO₄·2H₂O*. J. Raman Spectrosc., (2010), 41, 202–206.
- [40] DIFFRAC.SUITE. User Manual. TOPAS 5 Technical Reference. Bruker, (2014).