

Facultad de Ciencias

Síntesis y estudio de propiedades ópticas de nanopartículas de CaF₂ dopadas con Eu^{3+} y Mn^{2+}

Synthesis and optical properties study of Eu^{3+} and Mn^{2+} doped CaF_2 nanoparticles

Trabajo de Fin de Grado para acceder al

GRADO EN FÍSICA

Autora: Begoña Somavilla Oñate Directora: Rosa Martín Rodríguez Codirector: Rafael Valiente Barroso Junio 2024

Agradecimientos

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento a mi directora, Rosa Martín, por su dedicación y apoyo durante el desarrollo de este trabajo. Por haberme visto reflejada en su camino, contagiándome su pasión y amor por su trabajo, lo que me ha motivado a continuar mis estudios en materiales. Quiero expresar también mi agradecimiento a mi codirector, Rafael Valiente, por sus conocimientos y consejos, tanto en la realización de este trabajo como durante el desarrollo del grado, así como por lograr crear un entorno de trabajo agradable y acogedor, del que he disfrutado cada momento. Agradecer a Fernando Aguado su disposición y ayuda durante la elaboración de este trabajo.

Asimismo, quiero agradecer a Julio Largo sus enseñanzas y consejos, impulsándome a mejorar cada día. Gracias no solo por enriquecer mi aprendizaje, sino también por haberme escuchado siempre que lo he necesitado. Por permanecer, formando parte del primer y último recuerdo que me llevo de estos cuatro años.

A todos aquellos que me habéis acompañado en este tiempo y habéis formado parte de esto, de una u otra forma, gracias por los momentos compartidos, pero sobre todo por vuestra compañía y apoyo incondicional.

Finalmente, no puedo dejar de expresar mi gratitud hacia mi familia por su amor incondicional, especialmente a mis padres, quienes han sido mi brújula en la vida, pues sé que sin vosotros nada de esto habría sido posible.

Haz de tu vida un sueño, y de tu sueño una realidad...

Resumen

Las nanopartículas presentan propiedades y aplicaciones únicas debido al cambio producido en sus propiedades físico-químicas al reducirse su tamaño. Se consideran especialmente interesantes para su uso en diversas aplicaciones tecnológicas, sobre todo en el campo de la óptica y la energía; así como en el ámbito de la biomedicina, donde destaca su uso en tareas de bioimagen, dispensadores de fármacos y tratamiento para enfermedades como el cáncer. Los esfuerzos de investigación en curso para explorar nuevas aplicaciones para las nanopartículas van unidos a los avances tecnológicos relativos a los dispositivos de caracterización y medida de sus propiedades.

Este trabajo se ha centrado en la síntesis de nanopartículas de CaF_2 dopadas con iones ópticamente activos de Eu^{3+} y Mn^{2+} (1% mol Eu^{3+} , 1% mol Mn^{2+} y 1% mol Eu^{3+} y 1% mol Mn^{2+}), utilizando un método solvotermal asistido por microondas. Asimismo, teniendo en cuenta que las propiedades son dependientes del tamaño, forma o estructura cristalina, se han analizado sus propiedades morfológicas y estructurales utilizando técnicas de difracción de rayos X y microscopía de transmisión electrónica. Por último, se han estudiado sus propiedades ópticas, a través de espectros de emisión y excitación, tiempo de vida y espectroscopía de emisión resuelta en tiempo.

Las principales conclusiones extraídas incluyen la comprobación de que se ha obtenido la fase cúbica deseada de nanopartículas de CaF₂, además de la obtención de sus propiedades luminiscentes comparando los resultados con la literatura. En particular, se ha observado que el tiempo de la reacción empleado en el estudio no ha influido en las propiedades de las nanopartículas obtenidas. En las nanopartículas dopadas con Eu³⁺ se ha observado la emisión típica del Eu³⁺, debida a transiciones desde el estado excitado ${}^{5}D_{0}$ a diferentes estados del multiplete ${}^{7}F_{J}$. Asimismo, las nanopartículas dopadas con Mn²⁺ presentan emisión asignada a la transición desde el estado ${}^{6}A_{1g}$ a los estados ${}^{4}E_{g}$ y ${}^{4}T_{g}$. Por otro lado, se ha constatado que el tiempo de decaimiento del ion Mn²⁺ es un orden de magnitud mayor que el del ion Eu³⁺, lo cual ha permitido separar la contribución de ambos iones mediante espectroscopía resuelta en tiempo en las muestras codopadas con iones de Eu³⁺ y Mn²⁺. En definitiva, este trabajo podría contribuir al estudio de aplicaciones potenciales en dispositivos ópticos, sensores y tecnologías de imagen.

Palabras clave: Nanopartículas, síntesis solvotermal asistida por microondas, tierras raras, metales de transición, estructura cristalina, morfología, fotoluminiscencia.

Abstract

Nanoparticles show some unique characteristics and applications due to the change produced regarding their physicochemical properties when their size is reduced. In particular, their use stands out in fields such as technology, especially for optics and energy applications. Furthermore, they are also useful in biomedicine, where they loom in bioimage, drug delivery and treatment for diseases such as cancer. Nowadays, the efforts in investigation in order to explore new applications for these nanoparticles go together with the technological progress related to the devices that characterize and measure their properties.

The present project has focused on the synthesis of CaF_2 nanoparticles doped with optical active ions of Eu^{3+} and Mn^{2+} (1% mol Eu^{3+} , 1% mol Mn^{2+} and 1% mol Eu^{3+} and 1% mol Mn^{2+}), using a solvothermal microwave assisted method. Moreover, considering that their properties depend on the size, shape or cristaline structure, their morphological and structural properties have been analyzed by using techniques such as transmission electronic microscopy or X-Ray diffraction. In addition, their optical properties have been as well studied through emission and excitation spectra, lifetime and time resolved emission spectroscopy.

The main conclusions regarding this study concern checking that the cubic phase for the CaF₂ nanoparticles has been obtained; as well as obtaining their luminescence properties, comparing to the published results. Actually, it has been observed that the reaction time has not been of any influence over the properties of the resulting nanoparticles. In the Eu³⁺ doped nanoparticles the typical emission of Eu³⁺ has been observed. This emission appears due to transitions from the excited state ${}^{5}D_{0}$ to different states of the multiplet ${}^{7}F_{J}$. In addition, Mn²⁺ doped nanoparticles show emission associated with the transition from the state ${}^{6}A_{1g}$ to the states ${}^{4}E_{g}$ and ${}^{4}T_{g}$.

On the other hand, it has been proved that the decay time for Mn^{2+} ions is one order of magnitude bigger than the one for Eu^{3+} ions, which has allowed us to set aside each ion's contribution by time resolved emission spectroscopy in the codoped samples.

In conclusion, this study could contribute to the discovery of potential applications in optical devices, sensors and bioimage technologies.

Key words: Nanoparticles, solvothermal microwave synthesis, rare earths, transition metals, cristaline structure, morphology, photoluminescence.

Índice

1	1 Introducción 1					
	1.1	Contexto histórie	co. Nanociencia y espectroscopía	1		
	1.2	Aplicaciones de l	los nanomateriales	10		
	1.3	Objetivos		11		
2	Pro	ocedimiento 1	Experimental	13		
	2.1	Protocolo de Sín	ntesis	13		
	2.2	Caracterización	estructural	17		
		2.2.1 Difracciór	n de Rayos X	17		
		2.2.2 TEM		19		
	2.3	Espectroscopía .		20		
		2.3.1 Espectros	scopia de excitación y emisión	21		
		2.3.2 Tiempo d	le vida y espectroscopia resuelta en tiempo	21		
3	Re	sultados y D	iscusión	23		
3	Re 3.1	sultados y D Primera síntesis	iscusión	23 24		
3	Re : 3.1	sultados y D Primera síntesis 3.1.1 Caracteriz	iscusión 	23 24 24		
3	Re : 3.1	sultados y D Primera síntesis 3.1.1 Caracteriz 3.1.2 Caracteriz	iscusión zación estructural. TEM, difracción de rayos X	23 24 24		
3	Re : 3.1	sultados y D Primera síntesis 3.1.1 Caracteriz 3.1.2 Caracteriz citación, t	iscusión zación estructural. TEM, difracción de rayos X	 23 24 24 26 		
3	Re 3.1	sultados y D Primera síntesis 3.1.1 Caracteriz 3.1.2 Caracteriz citación, t Segunda síntesis	iscusión zación estructural. TEM, difracción de rayos X	 23 24 24 24 26 29 20 		
3	Re 3.1	sultados y D Primera síntesis 3.1.1 Caracteriz 3.1.2 Caracteriz citación, t Segunda síntesis 3.2.1 Caracteriz	iscusión zación estructural. TEM, difracción de rayos X	 23 24 24 24 26 29 29 		
3	Re 3.1	sultados y D Primera síntesis 3.1.1 Caracteriz 3.1.2 Caracteriz citación, t Segunda síntesis 3.2.1 Caracteriz 3.2.2 Caracteriz	iscusión zación estructural. TEM, difracción de rayos X	 23 24 24 24 26 29 29 21 		
3	Re 3.1	sultados y D Primera síntesis 3.1.1 Caracteriz 3.1.2 Caracteriz citación, t Segunda síntesis 3.2.1 Caracteriz 3.2.2 Caracteriz citación, t	iscusión zación estructural. TEM, difracción de rayos X	 23 24 24 26 29 29 31 		
3 4	Re: 3.1 3.2	sultados y D Primera síntesis 3.1.1 Caracteriz 3.1.2 Caracteriz citación, t Segunda síntesis 3.2.1 Caracteriz 3.2.2 Caracteriz citación, t nclusiones	iscusión zación estructural. TEM, difracción de rayos X	 23 24 24 26 29 29 31 42 		
3 4 R	Rea 3.1 3.2 Co	sultados y D Primera síntesis 3.1.1 Caracteriz 3.1.2 Caracteriz citación, t Segunda síntesis 3.2.1 Caracteriz 3.2.2 Caracteriz citación, t nclusiones	iscusión zación estructural. TEM, difracción de rayos X	 23 24 24 26 29 29 31 42 46 		

Introducción

1.1. Contexto histórico. Nanociencia y espectroscopía

Los primeros atisbos de lo que actualmente se denomina nanociencia se remontan a tiempos de la Edad Media, época en la que los alquimistas trataban de manipular la materia a escalas imperceptibles al ojo humano. Pero, ¿de dónde proviene realmente este concepto?

El prefijo "nano" deriva del griego *nanos*, cuyo significado es enano. En el año 1947, en la conferencia de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), se estableció oficialmente el prefijo nano para describir la milmillonésima parte de una unidad. Sin embargo, este término ha adquirido una gran popularidad en muchos ámbitos de la ciencia para describir entidades y procesos pequeños, a menudo de la escala de los nanómetros. Estos términos incluyen nanotecnología, nanopartículas (NPs), nanorobots o nanoelectrónica, entre otros [1].

No obstante, el nacimiento de los conceptos de nanociencia y nanotecnología suele vincularse a la famosa conferencia del premio Nobel Richard Feynman en la reunión de la Sociedad Americana de Física de 1959, donde impartió la conferencia titulada *"There's plenty of room at the bottom"*. Sin embargo, el uso de la nanotecnología y los nanomateriales se remonta a mucho antes de eso.

De hecho, desde los anales de la historia, las personas utilizaban, sin conocerlos, objetos y procesos nano. Por ejemplo, en el Antiguo Egipto la sustancia empleada para teñir el cabello de color negro estaba compuesta por una solución de cal, óxido de plomo y agua, tal como demuestran investigaciones recientes. En este proceso se forman NPs de galena (sulfuro de plomo) [1]. Los egipcios lograron que la solución reaccionara con el azufre, presente en la queratina del cabello, de forma que se crearan NPs de galena, proporcionando así un teñido negro uniforme y constante. Sin embargo, este no es el ejemplo más conocido de uso de nanotecnología en la antigüedad. La Copa de Licurgo (siglo IV d.C.), mostrada en la Figura 1.1, es un antiguo vestigio romano que presenta propiedades ópticas un tanto inusuales, pues es capaz de cambiar de color según la ubicación de la fuente de luz. Vista bajo luz natural, la copa es de color verde, pero cuando es iluminada desde dentro se vuelve roja. Estudios y análisis recientes de esta copa muestran que contiene NPs de oro y plata, responsables de su extraña coloración, a través de efectos de excitación de la resonancia del plasmón superficial. Sin embargo, estos no son los únicos ejemplos de "uso" de nanotecnología, pues se han encontrado evidencias de su uso en Mesopotamia o la India [1].



Figura 1.1: Imagen de la Copa de Licurgo [2]. A la izquierda se encuentra iluminada con luz natural, y presenta un color verdoso; mientras que a la derecha está iluminada desde el interior con una lámpara, y se observa que es de color rojo.

No obstante, lo que hoy en día se considera nanociencia no surgió hasta bien entrado el siglo XX, en torno a 1939, cuando Ernst Ruska creó el primer microscopio electrónico comercial. A partir de ese momento, los avances científicos en el área de técnicas de caracterización de materiales en el rango de los nanómetros, tales como microscopía de fuerza atómica o microscopía electrónica de transmisión, hicieron posible el análisis y manipulación de materiales a escala atómica y molecular. La Figura 1.2 recoge una escala de distintos objetos y elementos que ilustra la diferencia en órdenes de magnitud entre el tamaño de dichos elementos.



Figura 1.2: Representación gráfica de la escala nanométrica junto con diferentes objetos asociados a los distintos tamaños [3].

Es imperativo definir el concepto de nanomaterial. Una definición inicial es el considerar nano a todo material en el que al menos una de sus dimensiones se encuentre en la escala nanométrica, más concretamente entre 1 y 100 nanómetros [1].

Sin embargo, se ha comprobado que, al reducir el tamaño de las partículas que conforman el material, sus propiedades se ven modificadas. Este hito constituye la principal fuente de interés de este tipo de materiales, cuyas propiedades difieren considerablemente de sus contrapartes a mayor escala, lo cual abre las puertas al estudio de nuevas aplicaciones. Los dos principales factores que causan que los nanomateriales se comporten de forma diferente son los efectos de superficie y los efectos cuánticos [4]. Los nanomateriales presentan efectos de superficie distintos, puesto que tienen una superficie muy grande y la fracción de átomos en la superficie es mayor. Los átomos situados en la superficie tienen menos primeros vecinos, lo cual resulta en una disminución de la energía de enlace por átomo, afectando, por ejemplo, a su reactividad. En consecuencia, algunas de las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales cambian respecto de los materiales de mayores dimensiones. Por otro lado, las propiedades dependen del tamaño, debido a la existencia de fenómenos cuánticos. El confinamiento cuántico es relevante cuando el tamaño del material se acerca a una longitud característica del material, como el radio de Bohr del excitón (la distancia de separación entre el electrón y el hueco) en el caso de los semiconductores, o el recorrido libre medio en el caso de los metales. Es decir, al reducir el tamaño, los efectos cuánticos cobran mayor importancia. Como consecuencia de estos efectos, por ejemplo, algunos materiales no magnéticos a gran escala como el paladio, el platino o el oro se vuelven magnéticos a escala nano [4].

Uno de los mayores hitos en la historia de la nanociencia ha sido el descubrimiento de los quantum dots (Figura 1.3), que tuvo lugar en la década de 1980 [5]. Se trata de semiconductores de escala nanométrica que emiten en diferentes longitudes de onda en función de su tamaño. Estas diminutas estructuras abren un nuevo mundo de posibilidades por sus diversas aplicaciones en diferentes áreas como electrónica y fotónica [6]. Es tal su relevancia en la actualidad, que han sido merecedores del premio Nobel de Química en el año 2023, otorgado a los investigadores Moungi Bawendi, Louis Brus y Alexei Ekimov por el descubrimiento y síntesis de estas estructuras.



Figura 1.3: Quantum dots. (a) Imagen de quantum dots de CdSe con tamaños de partícula variando en pasos de 10 nm, con emisión gradual desde el violeta hasta el rojo [5]. (b) Esquema que recoge las propiedades y aplicaciones de los quantum dots [6].

Asimismo, la transición hacia los nanomateriales ha desencadenado una revolución en diversas áreas de conocimiento, yendo desde la biomedicina hasta la energía o la electrónica. Todo ello se debe a las posibilidades que se infieren a partir de las características de estos materiales, como posibilitar desarrollos tecnológicos y abrir nuevas fronteras de investigación [7].

Las NPs pueden tener distintas formas y tamaños. Pueden ser esféricas, cilíndricas, cónicas, tubulares, etc., o ser de forma irregular. Asimismo, pueden formar estructuras cristalinas o amorfas. Pueden encontrarse sueltas o aglomeradas. La Figura 1.4 muestra, de forma esquemática, algunos de los tipos de NPs que existen y sus respectivas propiedades [8].



Figura 1.4: Diagrama explicativo que recoge algunos tipos de NPs y sus aplicaciones y características. [8].

En definitiva, dada la amplia variedad y características existentes, existen diversos criterios para la clasificación de las NPs, siendo los más relevantes:

Origen

Si se atiende al origen de las NPs, pueden distribuirse entre naturales, no intencionadas y sintéticas. Las NPs naturales pueden provenir de organismos vivos, como bacterias o plantas. Las NPs no intencionadas provienen de procesos geológicos y ambientales, o de procesos como la erosión o la combustión. Por otro lado, las NPs sintéticas, en las cuales se centra ese trabajo, son aquellas fabricadas por el ser humano intencionadamente.

Composición

Asimismo, es posible clasificar las NPs en función de su composición. Se organizan en tres grandes grupos: orgánicas, inorgánicas y a base de carbono. Esta clasificación se recoge en la Figura 1.5.



Diferentes tipos de Nanopartículas

Figura 1.5: Representación esquemática de los diferentes tipos de NPs en función de su composición.

Métodos de síntesis

Por otro lado, es posible clasificar las NPs en función del método de síntesis [9]. Esta clasificación se subdivide a su vez en dos enfoques: *bottom up* (de abajo hacia arriba) y *top down* (de arriba hacia abajo). Cada uno de estos enfoques tiene sus propios métodos específicos, tal como recoge la Figura 1.6.

El enfoque *bottom up* se basa en la creación de NPs a partir de átomos o moléculas individuales. Son procedimientos basados en reacciones químicas que dan lugar al autoensamblado, como por ejemplo métodos de precipitación, combustión, sol-gel, sal fundida o solvotermal, la realizada en el presente trabajo [10].

Por otro lado, el enfoque *top down* implica la descomposición de estructuras más grandes (*bulk*) para dar lugar a las NPs. Este método se basa en procesos físicos y mecánicos. Algunas de las técnicas empleadas son la molienda y la litografía.

En definitiva, el método de síntesis a utilizar depende del tipo de material, así como de las aplicaciones deseadas, pues cada uno de los métodos presenta sus respectivas ventajas y desventajas.



Figura 1.6: Representación esquemática de los procesos de síntesis de NPs [11].

Dimensionalidad

Finalmente, es posible clasificar las NPs en función de sus dimensionalidad. En función del número de dimensiones que pertenezcan a la escala nano, las NPs adoptan distintos nombres, tal como se recoge en la Figura 1.7 [12].



Figura 1.7: Clasificación de los nanomateriales en función de su número de dimensiones nano [12].

Dentro de los nanomateriales, este trabajo se focaliza en NPs con propiedades luminiscentes [13]. Este tipo de materiales, que pueden ir desde semiconductores hasta materiales orgánicos, constituyen una clase de gran interés por sus propiedades ópticas y sus posibles aplicaciones. Este conjunto de materiales posee la capacidad de emitir luz al ser excitados por una fuente de energía externa, tal como luz ultravioleta, una fuente de rayos X o un campo eléctrico.

Las NPs luminiscentes pueden clasificarse en función de su composición y aplicaciones. Algunos tipos de estas partículas son:

1. NPs dopadas con tierras raras y/o metales de transición

Suelen ser nanomateriales inorgánicos aislantes, por ejemplo óxidos o fluoruros, dopados con iones ópticamente activos, tales como iones trivalentes de lantánidos, Ln^{3+} , o iones de metales de transición. Presentan aplicaciones en diversos campos como la biomedicina, energía, a modo de sensores de temperatura o a modo de catalizadores, dadas sus propiedades [14].

2. NPs de upconversion

En particular, los nanomateriales dopados con iones de tierras raras como Er^{3+} , Tb^{3+} o Yb^{3+} se caracterizan por su capacidad para absorber fotones de baja energía y emitir un fotón más energético. Sus aplicaciones se centran principalmente en bioimagen, terapia fototérmica y seguridad [15].

3. Quantum dots

Se trata de sustancias semiconductoras con aplicaciones electroópticas en dispositivos fotovoltaicos, a modo de tintes absorbentes de la luz solar; como diodos emisores de luz, en televisores QLEDs; en fotodetección, fotocatálisis y tareas de bioimagen. En particular, este trabajo se ha centrado en el estudio de NPs de CaF₂ dopadas con Eu³⁺ y Mn²⁺. Se ha seleccionado una matriz basada en fluoruro, dada su baja energía fonónica, lo cual permite minimizar el efecto de desactivación fluorescente de los iones por fenómenos de relajación multifonónica. Además, el radio iónico de los Ln³⁺ es similar al de los iones de Ca²⁺, por lo que pueden reemplazarlos fácilmente en la estructura, aunque se necesita compensación de carga. Asimismo, los fluoruros pueden doparse con iones externos a altas concentraciones, sin que aparezcan impurezas [15]. Esto se observa en la Figura 1.8, que representa la distribución a nivel atómico de la celda unidad del CaF₂. En concreto, se ha seleccionado Eu³⁺ como lantánido trivalente ya que presenta emisión intensa y muy sensible al entorno en el que se encuentre [4]. Por otro lado, como modelo de dopante de metales de transición se ha elegido el Mn²⁺ dada su capacidad de ser excitado sin originar procesos fotoconductivos, es decir, sin generar pares electrón hueco que conduzcan la corriente eléctrica. Además, destaca por sus transiciones d-d, ampliamente conocidas y por su uso como dosímetro termoluminiscente [16].



Figura 1.8: Representación tridimensional de la celda unidad de CaF₂ (estructura fluorita). Las esferas azules se corresponden con los átomos de calcio (Ca), mientras que las de color gris representan los átomos de fluor (F) con parámetro de red a = 5,32 nm [17]. El compuesto presenta estructura cúbica F_{m-3m} .

En particular, para el estudio y asignación de las propiedades luminiscentes de iones trivalentes Ln^{3+} , es necesario el uso del diagrama de Dieke (Figura 1.9) [18]. Este esquema consiste en una representación de las energías de los distintos estados para las tierras raras trivalentes. Si se dopa un compuesto con uno de estos iones ópticamente activos, debe considerarse su interacción con los ligandos (iones vecinos) de la red cristalina donde se encuentren. Sin embargo, este efecto es de carácter débil debido al apantallamiento de los orbitales 4f por parte de las capas llenas 5s y 5p, que son más externas. Las transiciones entre distintos estados de energía pueden producirse por dos mecanismos: dipolar eléctrico o dipolar magnético; y se rigen por las siguientes reglas de selección [4]:

- $\Delta J \leq 6$ ó $\Delta J = 2, 4, 6$ si J ó J' son nulos.
- La transición $\mathbf{J}=0\longrightarrow\mathbf{J}'=0$ está prohibida



Figura 1.9: Diagrama de Dieke para iones trivalentes de tierras raras. Cada línea se corresponde con un estado energético. Los semicírculos indican los estados desde los que se ha observado emisión [18].

Por otro lado, para el estudio y asignación de las propiedades luminiscentes de iones de metales de transición, es necesrio el uso de diagramas de Tanabe-Sugano. En particular, para el ion Mn^{2+} , se hace uso del diagrama de Tanabe-Sugano para iones de configuración electrónica d⁵ [19]. Este esquema relaciona las energías de las transiciones electrónicas con los parámetros de Racah B y campo cristalino 10Dq, tal como se muestra en la Figura 1.10.



Figura 1.10: Diagrama de Tanabe-Sugano para una configuración electrónica d^5 . Representa la energía frente al campo cristalino en unidades de B (parámetro de Racah). Cada una de las líneas mostrada equivale a un estado del ion excitado, el estado fundamental se sitúa en el eje X [19].

1.2. Aplicaciones de los nanomateriales

Las NPs, debido a sus ya mencionadas características, son de utilidad en una gran variedad de ámbitos, entre ellos la investigación. Se presentan a continuación los ejemplos más relevantes de estas aplicaciones [1].

• Medicina y farmacia

Se emplean para diagnóstico y terapia del cáncer, así como para terapias fototérmicas selectivas y fotodinámicas. También se han utilizado como inhibidores del crecimiento tumoral y la metástasis. Asimismo, se usan para administración de fármacos, bioimagen o biosensores. Se emplean en dosis del agente de contraste para resonancias magnéticas. Asimismo, permiten el rastreo de una sola molécula, lo cual permite estudiar a fondo los procesos celulares y la organización de las proteínas de membrana. Destacan entre sus componentes las NPs de oro y las de gadolinio. Las primeras son utilizadas como reactivo en los test rápidos de antígenos para la detección del SARS-CoV-2.

• Electrónica y óptica

Las NPs son de gran utilidad en técnicas de imagen y electrónica, por ejemplo, se utilizan para mejorar la calidad de imagen. Por otro lado, también se emplean en baterías, a modo de separador de las placas; y en diodos LED de pantallas para lograr mejor brillo y mejorar su vida útil.

Agricultura

Las NPs son capaces de proporcionar soluciones innovadoras a problemas ambientales y agrícolas actuales, mediante su uso como nanofertilizantes y nanopesticidas. Constituyen una mejora respecto de los fertilizantes químicos al ser menos contaminantes y más eficientes, limitando además la liberación de gases contaminantes. Destaca el uso de NPs de ZnO, CuO, Fe y Mg. Además, las NPs de TiO₂ presentan actividad catalítica, que les confiere propiedades antimicrobianas, siendo una alternativa prometedora a los pesticidas químicos.

• Industria alimentaria

Se emplean NPs esencialmente en procesos de producción, preservación y empaquetado de alimentos, logrando una reducción del riesgo de patógenos y una extensión en la vida útil de los alimentos. Nuevamente, destaca el papel del TiO₂ o las NPs de Ag dada su actividad antimicrobiana fotocatalítica. Se utilizan también en sensores para la detección de compuestos orgánicos volátiles.

Las NPs dopadas con iones de tierras raras tienen aplicaciones diversas debido a su emisión de luz específica y estable. En la iluminación, se utilizan en LEDs y lámparas fluorescentes para mejorar la calidad y duración de la luz emitida. En las pantallas, estas NPs proporcionan una mejor calidad de imagen y eficiencia energética. Además, son utilizadas como nanosensores y como marcadores biológicos en la investigación médica y biológica, permitiendo el seguimiento y la visualización de procesos celulares con alta precisión.

El presente trabajo se centra en el estudio de las NPs de CaF_2 dopadas con iones de tierras raras y metales de transición. Este tipo de NPs ha demostrado diversas aplicaciones en campos como la óptica o la biomedicina. Las NPs de CaF_2 se usan a modo de sustratos para la fabricación de lentes y prismas ópticos a causa de sus excepcionales propiedades de transmisión de luz para un amplio rango espectral, que abarca desde el ultravioleta hasta el infrarrojo. La combinación de las propiedades de l

fluoruro de calcio y las de los iones de tierras raras da lugar a materiales con diversas propiedades. En particular, estas NPs presentan aplicaciones en bioimagen, debido a su baja toxicidad y alta estabilidad lumínica [20]. Estas capacidades permiten la visualización e identificación de estructuras biológicas, lo que las hace de gran interés en el ámbito de la biomedicina. Asimismo, también se utilizan como agentes de contraste para imágenes por resonancia magnética, así como a modo de sondas para imágenes de fluorescencia. Por otro lado, las NPs de CaF_2 se emplean también en terapia fotodinámica. En particular, se utilizan para activar agentes terapéuticos en determinadas zonas del cuerpo, de forma que se minimicen los efectos secundarios a la vez que se mejore la eficacia del tratamiento. Esta propiedad es de vital importancia para el tratamiento de cáncer o de otras enfermedades localizadas. Adicionalmente, las NPs de CaF_2 son de utilidad en terapia fototérmica, donde son utilizadas dada su capacidad para convertir la energía en calor, de forma que esto pueda ser utilizado para destruir células tumorales por calentamiento local.

No obstante, las NPs de CaF_2 también pueden utilizarse a modo de sensores. Por un lado, los iones de Eu^{3+} permiten que estas NPs presenten una respuesta luminiscente específica a distintos estímulos químicos, por lo que constituyen una buena herramienta para la detección de toxinas o biomarcadores. Por otro lado, las propiedades luminiscentes de este tipo de NPs pueden variar con la temperatura, lo cual las convierte en buenas candidatas para ejercer como sensores de temperatura. Por último, cabe mencionar las aplicaciones de las NPs de CaF_2 en diversos ámbitos tecnológicos, tales como la energía, donde pueden ser utilizadas a modo de catalizadores en reacciones químicas [21].

En definitiva, las NPs de fluoruro de calcio dopadas con iones de tierras raras constituyen un grupo de gran interés científico dadas su baja toxicidad, alta estabilidad y propiedades luminiscentes. Estas propiedades hacen de ellas una herramienta clave en el desarrollo de la investigación, especialmente en terapias de diagnóstico [22]. Por otro lado, las NPs de fluoruro de calcio dopadas con iones de Mn^{2+} destacan principalmente por sus aplicaciones biomédicas. En particular, se usan a modo de dosímetros termoluminiscentes, que permiten el control de los niveles de radiación, tanto de pacientes como del personal sanitario [16].

1.3. Objetivos

Dado el interés que despierta actualmente el estudio de los nanomateriales y sus diversas aplicaciones, el presente trabajo se centra en la síntesis y caracterización estructural y óptica de las propiedades de NPs de fluoruro de calcio dopadas con iones ópticamente activos de tierras raras y metales de transición, en particular europio (Eu³⁺) y manganeso (Mn²⁺).

Para lograr este objetivo general, se han propuesto una serie de objetivos específicos:

- 1. Síntesis hidrotermal asistida por microondas de NPs de CaF_2 , dopadas con Eu^{3+} , Mn^{2+} y Eu^{3+} Mn^{2+} , utilizando diferentes precursores y tiempos de síntesis.
- 2. Caracterización estructural y morfológica de las NPs sintetizadas mediante técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- 3. Estudio de las propiedades ópticas de las NPs de CaF_2 mediante espectros de emisión y excitación, medida del tiempo de vida, y espectroscopía resuelta en tiempo.

El desarrollo de dichos objetivos tiene como finalidad los siguientes hitos:

- Verificación de la obtención la fase deseada, CaF₂, mediante difracción de rayos X.
- Estimación de tamaño, grado de dispersión y morfología de las NPs mediante TEM.
- Análisis de las propiedades ópticas correspondientes al dopante contenido en la muestra, mediante el estudio de sus espectros de emisión y excitación.
- Correlación entre el tiempo de síntesis hidrotermal asistida por microondas y las propiedades de las partículas resultantes.

En definitiva, este Trabajo de Fin de Grado, de marcado carácter experimental, busca realizar un estudio completo de síntesis, caracterización estructural y estudio de propiedades ópticas de NPs de CaF₂ dopadas con iones ópticamente activos, Eu^{3+} y Mn^{2+} .

Procedimiento Experimental

2.1. Protocolo de Síntesis

Se han realizado dos síntesis de nanopartículas de CaF_2 dopadas al 1% mol Eu, al 1% mol Mn y codopadas al 1% mol Eu y 1% mol Mn mediante un proceso de síntesis solvotermal asistido por microondas.

El equipo utilizado para llevar a cabo la síntesis es un reactor de microondas (Figura 2.1(a)). El modelo es el Monowave 450 (Anton Paar). Este dispositivo permite el procesamiento sin supervisión de 24 viales (30 mL) gracias al brazo robótico MAS24. La cámara integrada permite observar en la pantalla táctil lo que ocurre dentro del vial en todo momento. De hecho, el interés de esta técnica frente a otra clase de síntesis radica en el hecho de que con este sistema, se reduce el tiempo total de procesamiento y síntesis, así como la cantidad de disolvente necesaria. Asimismo, dadas sus características, esta técnica permite una alta reproducibilidad al ser capaz el sistema de almacenar las condiciones de síntesis previamente adoptadas. Por último, este dispositivo presenta aplicaciones en diversas áreas de estudio, como el análisis medioambiental (suelos, sedimentos, residuos), pruebas de alimentos (presencia de pesticidas, contenido en grasas), análisis farmacéuticos (material de embalaje), análisis petroquímicos (determinación de salinidad de las muestras), o el tema que ocupa este trabajo, las pruebas y estudios de materiales [23].



Figura 2.1: (a) Dispositivo para la síntesis por microondas (Monowave 450) [24]. (b) Datos extraídos del dispositivo Monowave 450 utilizado, en particular, la potencia empleada, la temperatura y la presión alcanzadas en función del tiempo transcurrido.

Primera síntesis

En primer lugar, se adaptó el procedimiento descrito por X.Zhao y colaboradores [20]. En particular, se sintetizaron nanopartículas dopadas de CaF_2 mediante un proceso hidrotermal asistido por microondas, es decir, usando agua como disolvente, manteniendo fija la temperatura, y variando el tiempo de síntesis. Se utilizaron distintos precursores, recogidos en la Tabla 2.1, para obtener una concentración total de 1 mmol en 20 mL.

Tabla 2.1: Resumen de los reactivos utilizados con su peso molecular (PM), número CAS y concentración de la disolución stock preparada.

Precursor	$PM / g \cdot mol^{-1}$	CAS	$[] / \text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$236,\!15$	13477-34-4	1
$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	428,06	63026-01-7	0,02
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	197,70	13446-34-9	0,05
NH ₄ F	37,04	12125-01-8	0,33
EDTA	292,24	6381-92-6	0,5

Se estimaron las cantidades necesarias de cada precursor para la preparación de las distintas disoluciones stock, de forma que tuvieran la concentración mencionada en la Tabla 2.1.

En particular, para la preparación de las disoluciones stock se usaron 5,9002 g de Ca(NO₃)₂ · 4H₂O; 0,0857 g de Eu(NO₃)₃ · 5H₂O; 0,1000 g de MnCl₂ · 4H₂O; 1,2340 g de NH₄F; y 14,6043 g de EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) respectivamente. En la Figura 2.2 se presenta un esquema del procedimiento seguido para la preparación de las disoluciones stock.



Figura 2.2: Representación de los distintos pasos seguidos en el proceso de preparación de las disoluciones stock.

En primer lugar, se pesó en una balanza analítica la cantidad necesaria de cada uno de los precursores en un vaso de precipitados. A continuación, se vertió la cantidad deseada en un tubo falcon o en un matraz aforado. Se añadió en el recipiente correspondiente la cantidad de H_2O desionizada necesaria para alcanzar la concentración mostrada en la Tabla 2.1 y se cerró el vial. Se agitó el recipiente, empleando, cuando fueron necesarios, imanes y un calentador, con el objetivo de lograr la completa disolución del precursor, tal como puede observarse en la Figura 2.2. Finalmente, se etiquetó cada uno de ellos anotando el compuesto y su concentración. Se repitió este procedimiento para cada uno de los precursores.

La Tabla 2.2 recoge una relación de las muestras preparadas en esta primera síntesis, así como sus fórmulas y tiempo exposición a la radiación de microondas. Cada una de las muestras contiene 1 mmol de precursores de metales en un volumen total de 20 mL, así como 2,5 mmol de EDTA y 2,5 mmol de $\rm NH_4F$.

En los viales propios del dispositivo de síntesis solvotermal asistida por microondas se prepararon las muestras de la siguiente forma.

Para las muestras A1-A4, se tomaron 990 µL de la disolución stock de Ca(NO₃)₂ · 4H₂O y 500 µL de la de Eu(NO₃)₃ · 5H₂O. Asimismo, para las muestras A5-A8, se tomaron nuevamente 990 µL de la disolución stock de Ca(NO₃)₂ · 4H₂O y 200 µL de la de MnCl₂ · 4H₂O. Por otro lado, para las muestras A9-A12, se tomaron 980 µL de la disolución stock de Ca(NO₃)₂ · 4H₂O y 200 µL de la disolución stock de Ca(NO₃)₂ · 4H₂O, 500 µL de la de Eu(NO₃)₃ · 5H₂O y 200 µL de la de MnCl₂ · 4H₂O. Para cada muestra preparada, se añadieron 5 mL de la disolución stock de EDTA y 7,5 mL de la disolución de NH₄F.

Se programó el sistema con los parámetros deseados, y se procedió a la síntesis (Tabla 2.2). Durante la misma, las muestras fueron agitadas mediante un imán, de forma que se mantuvo la homogeneidad en temperatura y disolución a lo largo de todo el proceso.

Una vez finalizada la síntesis, se procedió al lavado de las muestras. Para ello, se centrifugaron a 4200 rpm durante 10 minutos. Seguidamente, se lavaron con agua desionizada. Se repitió este procedimiento dos veces más, sustituyendo en la última de ellas el agua desionizada por etanol. Una vez hechos los tres lavados, se trasladaron las muestras a unos botes de cristal y se dejaron secar en una estufa a 70°C durante 8 horas.

Número de muestra	Fórmula	t / min
A1	$CaF_2: 1\% Eu^{3+} (Ca_{0,99}Eu_{0,01}F_2)$	15
A2	$CaF_2: 1\% Eu^{3+} (Ca_{0,99}Eu_{0,01}F_2)$	30
A3	$CaF_2: 1\% Eu^{3+} (Ca_{0,99}Eu_{0,01}F_2)$	45
A4	$CaF_2: 1\% Eu^{3+} (Ca_{0,99}Eu_{0,01}F_2)$	60
A5	$CaF_2: 1 \% Mn^{2+} (Ca_{0,99}Mn_{0,01}F_2)$	15
A6	$CaF_2: 1\% Mn^{2+} (Ca_{0,99}Mn_{0,01}F_2)$	30
A7	$CaF_2: 1\% Mn^{2+} (Ca_{0,99}Mn_{0,01}F_2)$	45
A8	CaF_2 : 1 % Mn ²⁺ (Ca _{0,99} Mn _{0,01} F ₂)	60
A9	CaF ₂ : 1 % Eu ³⁺ 1 % Mn ²⁺ (Ca _{0,98} Eu _{0,01} Mn _{0,01} F ₂)	15
A10	CaF ₂ : 1 % Eu ³⁺ 1 % Mn ²⁺ (Ca _{0,98} Eu _{0,01} Mn _{0,01} F ₂)	30
A11	CaF ₂ : 1% Eu ³⁺ 1% Mn ²⁺ (Ca _{0,98} Eu _{0,01} Mn _{0,01} F ₂)	45
A12	CaF ₂ : 1% Eu ³⁺ 1% Mn ²⁺ (Ca _{0,98} Eu _{0,01} Mn _{0,01} F ₂)	60

Tabla 2.2: Relación de muestras preparadas en la primera síntesis. Se indica el número de muestra, su composición y el tiempo de síntesis a una temperatura de 175°C.

Segunda síntesis

En este caso, se adaptó el procedimiento seguido por Meng y colaboradores para la síntesis de NPs de LnF_3 [15]. En particular, se sintetizaron las nanopartículas dopadas de CaF_2 mediante un proceso solvotermal asistido por microondas manteniendo fijos potencia y temperatura, y variando el tiempo de síntesis. En este caso, se prescindió del uso de EDTA y se aumentó la cantidad de precursores de metales a un total de 5 mmol en 20 mL, con el objetivo de obtener una mayor cantidad total de muestra. Asimismo, el disolvente empleado fue el NH₄F, del cual se utilizaron 4 mmol. Los precursores empleados y sus concentraciones se recogen en la Tabla 2.3. Se recalcularon las cantidades necesarias para preparar una nueva disolución stock de $CaCl_2$ y de NH₄F en matraces aforados de 100 mL de capacidad. Debía mantenerse una proporción 1:2 entre el CaCl₂ y el NH₄F, de forma que se conservara la relación molar necesaria para la síntesis del CaF₂. Asimismo, debían prepararse de nuevo las disoluciones stock de los dopantes, Eu(NO₃)₃ · 5H₂O y MnCl₂ · 4H₂O. Se prepararon sendas disoluciones stock de forma análoga a las ya realizadas en la primera síntesis.

Tabla 2.3: Precursores utilizados en la segunda síntesis. Se muestra el peso molecular, el número CAS y la concentración de la disolución elaborada para cada precursor.

Precursor	$PM / g \cdot mol^{-1}$	CAS	$[] / \text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$
$CaCl_2$	110,99	10043-52-4	5,00
$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	428,06	63026-01-7	0,10
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	197,70	13446-34-9	$0,\!25$
$\rm NH_4F$	37,04	12125-01-8	2,50

La Tabla 2.4 recoge la relación de muestras preparadas en la segunda síntesis, así como sus fórmulas y tiempo de síntesis.

Se prepararon las muestras directamente en los viales a introducir en el dispositivo de síntesis solvotermal asistida por microondas de la siguiente manera.

Para preparar las muestras B1-B3, se tomaron 990 μ L de la disolución stock de CaCl₂ y 500 μ L de la de Eu(NO₃)₃ · 5H₂O. Para las muestras B4-B6, se tomaron nuevamente 990 μ L de la disolución

stock de CaCl₂ y 200 µL de la de MnCl₂ · 4H₂O. Por otro lado, para las muestras B7-B9, se tomaron en este caso 980 µL de la disolución stock de CaCl₂, 500 µL de la de Eu(NO₃)₃ · 5H₂O y 200 µL de la de MnCl₂ · 4H₂O.

Para cada muestra preparada, se añadieron 4 mL de la disolución stock de NH_4F . Asimismo, se añadió agua desionizada hasta alcanzar los 10 mL totales, para finalmente añadir otros 10 mL de etanol, completando así los 20 mL de disolución de cada vial.

Para finalizar, se siguió nuevamente el procedimiento llevado a cabo para la primera síntesis respecto a los lavados y secado.

Tabla 2.4: Relación de muestras preparadas en la segunda síntesis. Se indica el número de muestra, su composición y el tiempo durante el que han sido expuestas a la radiación de microondas a una temperatura de 175°C.

Número de muestra	Fórmula	t / min
B1	$CaF_2: 1\% Eu^{3+} (Ca_{0,99}Eu_{0,01}F_2)$	30
B2	$CaF_2: 1\% Eu^{3+} (Ca_{0,99}Eu_{0,01}F_2)$	60
B3	$CaF_2: 1\% Eu^{3+} (Ca_{0,99}Eu_{0,01}F_2)$	90
B4	$CaF_2: 1 \% Mn^{2+} (Ca_{0,99}Mn_{0,01}F_2)$	30
B5	CaF_2 : 1 % Mn ²⁺ (Ca _{0,99} Mn _{0,01} F ₂)	60
B6	$CaF_2: 1 \% Mn^{2+} (Ca_{0,99}Mn_{0,01}F_2)$	90
B7	CaF_2 : 1% Eu^{3+} 1% Mn^{2+} ($Ca_{0,98}Eu_{0,01}Mn_{0,01}F_2$)	30
B8	CaF ₂ : 1% Eu ³⁺ 1% Mn ²⁺ (Ca _{0,98} Eu _{0,01} Mn _{0,01} F ₂)	60
B9	CaF ₂ : 1 % Eu ³⁺ 1 % Mn ²⁺ (Ca _{0,98} Eu _{0,01} Mn _{0,01} F ₂)	90

2.2. Caracterización estructural

2.2.1. Difracción de Rayos X

Para analizar la estructura cristalina de las NPs sintetizadas, así como para estimar el tamaño promedio se llevaron a cabo medidas de difracción de rayos X [25]. Para ello, se ha utilizado un difractómetro compacto D2 Phaser (Bruker) con un detector detector único LYNXEYE XE-T con una resolución de energías capaz de eliminar de manera eficiente la radiación no deseada [26].

La Figura 2.3 muestra una imagen del equipo, así como un esquema del funcionamiento del difractómetro utilizado. La muestra, previamente molida en un mortero de ágata de forma que el tamaño de todas las partículas sea homogéneo, se coloca en el portamuestras, que se introduce en el dispositivo. Un tubo de rayos X de Cu actúa a modo de fuente y emite radiación en una longitud de onda conocida mediante la aceleración de electrones. Dicha radiación pasa a través de un colimador, cuya función consiste en conseguir que los rayos X que reciba la muestra sean lo más coherentes y paralelos posible, a fin de obtener resultados más precisos [27]. La muestra se coloca, generalmente, en un goniómetro, que permite modificar la orientación de la muestra, de forma que pueda estudiarse desde distintos ángulos. La ley de Bragg (ec. 2.1) relaciona la longitud de onda (λ) y el orden máximo de difracción (n) con el espaciado entre los planos de red (d) y el seno del ángulo de incidencia (θ). Al variar dicho ángulo de incidencia, las condiciones de máximos se satisfacen para diferentes valores de espaciado entre los planos de red del material, dando lugar a los máximos del patrón de difracción. Una vez la muestra recibe la radiación y se produce la difracción, estos rayos son recogidos por un detector. Finalmente, estos datos se convierten a señales que puedan ser analizadas con un ordenador, donde se mostrará el patrón de difracción resultante [28].



Figura 2.3: Imagen del dispositivo de difracción de rayos X. (a) Imagen del dispositivo D2 empleado [29]. (b) Representación esquemática del funcionamiento de un difractómetro [30].

De hecho, cada sustancia produce un patrón de difracción de rayos X único que, al depender directamente de su estructura interna, es característico de cada sustancia. Es por ello que se lo conoce como "huella dactilar", puesto que permite la identificación unívoca de la composición de un determinado material.

Asimismo, la difracción de rayos X permite conocer más información estructural del compuesto estudiado. La posición de los picos determina el tamaño de la celda primitiva y las distancias interatómicas, mientras que su intensidad denota la concentración de materia en cada plano cristalino. Además, el factor de escala permite cuantificar la cantidad relativa de cada fase cristalina presente en la muestra.

En definitiva, se ha estudiado la composición del compuesto sintetizado, buscando verificar que el patrón resultante se correspondiera con el de CaF_2 .

Por último, para estimar el tamaño medio de las partículas de la población se utiliza la ecuación de Scherrer (ec. 2.2), donde λ es la longitud de onda, θ el ángulo de Bragg, β es la anchura a media altura del pico (en radianes), D es el tamaño del cristal en la dirección perpendicular a los planos de difracción, y K es la constante de Scherrer, que depende de la forma del cristal. Considerando que toda la anchura del pico se deba al tamaño de partícula, despreciando las tensiones y la anchura instrumental, es posible estimar el valor del tamaño de las partículas D sustituyendo los parámetros conocidos [31].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{2.2}$$

2.2.2. TEM

Se ha utilizado la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para determinar el tamaño, la morfología y el estado de agregación de las NPs. El microscopio utilizado es el JEOL JEM-1011 Electron Microscope que se encuentra en el IDIVAL (Instituto de Investigación Valdecilla). El dispositivo, mostrado en la Figura 2.4, basa su funcionamiento en el uso de electrones para la formación de imágenes de muestras. Se compone de un cañón de electrones que actúa a modo de fuente. Los electrones son emitidos por un filamento de W y acelerados por una diferencia de potencial ($V_{max} = 80 \text{ kV}$), y dirigidos hacia la muestra mediante un sistema de lentes magnéticas y electrones puedan atravesar la muestra, de pequeño espesor. Tras atravesar la muestra, los electrones pasan a través de un objetivo electrónico, que ayuda a enfocarlos y formar por tanto una imagen ampliada de la muestra, que es proyectada en una pantalla fluorescente o capturada mediante una cámara CCD, lo cual permite el análisis de la muestra.



Figura 2.4: Conjunto de esquemas relativos al TEM. (a) Esquema del proceso de proyección de la imagen en la pantalla. El sistema mostrado está simplificado y solo presenta tres lentes. La apertura de las rendijas permite controlar la intensidad de la luz, que debe incrementarse con los aumentos [32]. (b) Representación del dispositivo TEM empleado. En base al estudio a realizar, se ha configurado con un voltaje de 80 kV. El aparato dispone de un máximo de 600000 aumentos, pues su uso principal es para muestras biológicas.

2.3. Espectroscopía

Para llevar a cabo la caracterización de las propiedades ópticas se han obtenido los espectros de emisión, excitación y se midieron los tiempos de vida de los estados excitados. Se ha utilizado el espectrofluorímetro Edinburgh FLS920 (Figura 2.5), que cuenta con diferentes fuentes de luz y detectores. En particular, la lámpara utilizada para medir los espectros de emisión y excitación fue una lámpara de Xe continua de 450 W. Por otro lado, las medidas de tiempo de vida y espectroscopia resuelta en tiempo se han realizado con una lámpara de Xe pulsada de 60 W. En todos los casos, para la detección en el rango visible se ha usado un fotomultiplicador Hamamatsu R980P. El funcionamiento del espectrofluorímetro consiste en la excitación de una muestra. Se recoge la luz emitida y se analiza mediante un segundo monocromador, denominado de emisión. Finalmente, el dispositivo consta de un detector conectado a un ordenador, donde se muestran los espectros. Esto se representa en la Figura 2.6.



Figura 2.5: Imagen del espectrofluorímetro utilizado. El dispositivo es el model FLS920 (Edinburgh Instruments) [33].



Figura 2.6: Representación de la cámara de la muestra del espectrofluorímetro. La excitación puede ser producida por un láser en lugar de una lámpara y un monocromador de excitación [34].

En definitiva, este dispositivo y las técnicas empleadas presentan una alta sensibilidad, que permite detectar bajas concentraciones de materiales fluorescentes en las muestras. Asimismo, permite caracterizar el material en base a las transiciones electrónicas observadas.

2.3.1. Espectroscopía de excitación y emisión

Las transiciones entre niveles energéticos (estados) son características de cada catión luminiscente. Su estudio mediante los espectros de excitación y emisión permite la identificación de sus componentes y asignación de las bandas observadas.

En la espectroscopía de emisión, la longitud de onda de excitación está fijada para el valor en el que se espera absorción de la muestra. Se mide la intensidad de luz emitida en fotones por segundo a distintas longitudes de onda, escaneando el monocromador de emisión. La técnica se basa en el hecho de que cuando la muestra absorbe energía, sus electrones pueden excitarse y saltar a niveles más energéticos. Cuando dichos electrones regresan al estado fundamental, pueden hacerlo emitiendo luz en forma de fotones [35].

El procedimiento para la espectroscopía de emisión consiste en la excitación de la muestra mediante una lámpara, que permite a los electrones acceder a niveles más energéticos. Se detecta entonces la intensidad en las distintas longitudes de onda en las que emiten los iones al regresar a su estado fundamental. Si se representa gráficamente la intensidad de emisión frente a la longitud de onda se obtiene el espectro de emisión.

La espectroscopía de excitación consiste en la medida de la emisión fluorescente de la muestra en función de la longitud de onda de excitación. En este caso, el monocromador de emisión está fijado a una longitud de onda para la que la muestra presenta emisión, mientras que la longitud de onda de excitación se analiza para un determinado rango espectral. Se ilumina la muestra, cuyos electrones absorben la energía y se excitan a niveles de energía superiores al estado fundamental. Tras un breve período de tiempo, estos electrones se desexcitan, regresando a su estado de energía fundamental, emitiendo luz en el proceso, lo cual se conoce como fluorescencia. Es necesario mencionar que tras la excitación de los electrones con luz, éstos decaen emitiéndose luz menos energética que la absorbida. Este hecho se debe a relajación multifonónica. Finalmente, se representa gráficamente la intensidad de la fluorescencia emitida frente a la longitud de onda de excitación. Este es el espectro de excitación.

2.3.2. Tiempo de vida y espectroscopía resuelta en tiempo

Cuando se excita un ion ópticamente activo, el tiempo de vida observado (τ_{obs}) de una muestra es el tiempo que éste permanece en un estado excitado antes de regresar a su estado fundamental bien mediante la emisión de luz o por procesos no radiativos, tal como estipula la (ec. 2.3).

$$\frac{1}{\tau_{obs}} = \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_r} \tag{2.3}$$

Para poder estimar el tiempo de vida de un determinado estado excitado en un ion luminiscente, se mide la intensidad de la luz emitida en función del tiempo. En este caso, se emplea la lámpara en modo pulsado, y se excita la muestra mediante pulsos de luz muy cortos.

En definitiva, a partir de la evolución temporal de la intensidad de emisión, es posible conocer el tiempo de vida en base a la ec. 2.4, que relaciona estos parámetros mediante el ajuste de los puntos experimentales a una función de decaimiento exponencial.

$$I(t) = b + a \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{2.4}$$

El principal interés del tiempo de vida, τ , además de conocer el tiempo de desexcitación de la muestra, es la comparación de la calidad de las muestras entre sí. En caso de tener un mayor tiempo de vida, se espera que esa muestra sea mejor que aquella con un menor tiempo de vida, para la misma concentración nominal de impurezas.

Por otro lado, la espectroscopía de emisión resuelta en tiempo es una técnica que permite estimar el tiempo de vida de una muestra. Su funcionamiento es análogo al mencionado anteriormente, midiendo la emisión de luz de la muestra tras ser excitada, con el matiz de que en esta ocasión se estudia dicha emisión para cada longitud de onda en un rango dado. Esta técnica es de gran utilidad en la caracterización de materiales luminiscentes o en ámbitos como el estudio de procesos biológicos y reacciones químicas. En particular, en lo relativo a este trabajo este método se considera de interés para el estudio de muestras codopadas con dos iones ópticamente activos, pero con tiempos de vida significativamente diferentes entre sí. Esto implica la posibilidad de separar y discernir las contribuciones a la emisión de ambos iones. Asimismo, este sistema permite determinar si existe transferencia de energía entre iones, lo cual influye en la duración del tiempo de vida. Finalmente, la información que aporta esta técnica posibilita un futuro diseño de materiales con propiedades ópticas mejoradas.

Resultados y Discusión

En el presente capítulo se expone la relación de resultados experimentales de las muestras correspondientes a ambos procesos de síntesis de NPs de CaF_2 . A modo explicativo, se incluye la Figura 3.1, que se trata de un mapa conceptual que presenta los resultados obtenidos.



Figura 3.1: Mapa conceptual que muestra los resultados obtenidos.

3.1. Primera síntesis

3.1.1. Caracterización estructural. TEM, difracción de rayos X

En primer lugar, se presentan los resultados correspondientes a la caracterización estructural de las NPs sintetizadas, utilizando $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, NH_4F y EDTA como precursores, para una temperatura de reacción de 175 °C, recogidos en la Tabla 2.1. Para ello, se estudian las muestras más representativas mediante TEM y difracción de rayos X.

La Figura 3.2 muestra imágenes TEM de NPs de CaF_2 , codopadas con Eu^{3+} y Mn^{2+} para diferentes tiempos de reacción. En particular, la Figura 3.2(a) corresponde a la muestra A9 (tiempo de síntesis 15 min), en la que la población observada presenta un tamaño promedio de 35 nm. La Figura 3.2(b) corresponde a la muestra A10 (tiempo de síntesis 30 min) y en ella es posible distinguir dos poblaciones claramente diferenciadas. Esto sugiere dos posibilidades, una correlación entre el tiempo de síntesis y el tamaño de las partículas formadas, o bien la existencia de dos poblaciones diferenciadas de partículas dentro de la muestra. Una de ellas presenta tamaños de aproximadamente 100 nm, mientras que la segunda se compone de partículas de aproximadamente 35 nm. Asimismo, la Figura 3.2(c) se corresponde con la muestra A11, en la que se observa una población de partículas de unos tamaños de en torno a 100 nm de diámetro. Finalmente, la Figura 3.2(d) corresponde a la muestra A12, y en ella se observan nuevamente NPs de dos tamaños diferentes, tal como ocurre en la Figura 3.2(b). Esto demuestra la segunda de las hipótesis, es decir, que coexisten partículas de dos tamaños diferentes en las muestras obtenidas.



Figura 3.2: Imágenes TEM de NPs de CaF_2 codopadas con Eu^{3+} y Mn^{2+} obtenidas en la primera síntesis utilizando diferentes tiempos de reacción. (a) Muestra A9 (tiempo de síntesis de 15 min). (b) Muestra A10 (tiempo de síntesis de 30 min). (c) Muestra A11 (tiempo de síntesis de 45 min). (d) Muestra A12 (tiempo de síntesis de 60 min).

La Figura 3.3 representa los diagramas de difracción de las muestras A10 y A12, siendo éstas las únicas que han podido estudiarse debido a la poca cantidad de muestra obtenida en el resto de síntesis. La Figura 3.3(a) presenta el diagrama de difracción obtenido experimentalmente para la muestra A10, en contraste con los difractogramas asociados al CaF₂ (PDF 35-0816) y al EDTA (PDF 33-1672). Por otro lado, la Figura 3.3(b) muestra el diagrama de difracción obtenido para la muestra A12, en contraste con los difractogramas asociados al CaF₂ (PDF 35-0816) y al EDTA (PDF 33-1672). Se observa que los picos de las muestras se corresponden con los del fluoruro de calcio, aunque la mayoría de los picos de los difractogramas no están asociados a este compuesto. De hecho, se observa que los picos más intensos se encuentran a ángulos inferiores a 30° , lo cual sugiere que se trata, mayoritariamente, de muestras orgánicas. En el caso del difractograma asociado al EDTA, se observa que los diagramas son ampliamente coincidentes, lo cual lleva a la conclusión de que las muestras están fundamentalmente compuestas por EDTA, con una presencia minoritaria de CaF₂.



Figura 3.3: Diagramas de difracción relativos a la primera síntesis. (a) Comparación del difractograma de la muestra A10 con los de CaF_2 y EDTA, cuyas reflexiones (hkl) se muestran en rojo y verde, respectivamente. (b) Comparación del difractograma de la muestra A12 con los de CaF_2 y EDTA, cuyos picos se muestran en rojo y verde, respectivamente.

A partir del ensanchamiento de los picos en los diagramas de difracción es posible estimar el tamaño promedio de las partículas del compuesto a partir de la ecuación de Scherrer (ec. 2.2), suponiendo que toda la anchura de los picos es debida al tamaño de partícula. Para ello, se toma el pico más intenso del difractograma y se obtiene su anchura a media altura en radianes, que equivaldrá al parámetro β . Seguidamente, se toma el valor 2θ del pico y, a partir del mismo, se obtiene θ expresado en radianes. Sustituyendo entonces en la ecuación de Scherrer es posible obtener el valor del tamaño de partícula. Estos resultados se recogen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Valores obtenidos para el tamaño promedio de partícula a partir de los difractogramas y la ecuación de Scherrer relativos a la primera síntesis.

Muestra	Tamaño partícula / nm
A10	54
A12	51

Estos resultados sugieren la necesidad de llevar a cabo una nueva síntesis, eliminando el uso de EDTA como precursor, para obtener NPs puras de CaF_2 dopadas con Eu^{3+} y Mn^{2+} .

3.1.2. Caracterización de propiedades ópticas. Espectroscopía de emisión y excitación, tiempo de vida

La Figura 3.4(a) muestra los espectros de emisión y excitación de la muestra A3, NPs dopadas con Eu^{3+} . En esta primera síntesis se ha estudiado solo esta muestra, a modo de ejemplo, ya que se ha observado que, mayoritariamente, todas las NPs estaban compuestas por EDTA.

Las transiciones entre niveles se asignan haciendo uso del diagrama de Dieke (Figura 1.9). Los espectros de emisión y excitación representan la intensidad en función de la longitud de onda, medida en nanómetros. Sin embargo, los estados representados en el diagrama de Dieke tienen

unidades de energía (cm⁻¹), por lo que es necesario convertir los valores de los picos de sendos espectros a unidades de energía. Una vez hecho esto, se toma el diagrama de Dieke y se buscan las transiciones cuyas energías se correspondan con las obtenidas experimentalmente a partir de los espectros. Para asociar las transiciones, se toman los valores de los picos de los espectros de emisión y excitación y se determina la diferencia entre la energía de cada pico y el estado fundamental desde el que se produce la transición. Se acude entonces al diagrama y se busca una línea que implique una diferencia de energías entre el estado fundamental y el excitado similar a la calculada. Este procedimiento se muestra en la Figura 3.4(b), realizado a modo explicativo para el pico de $\lambda = 589$ nm, presente en ambas muestras.

Las transiciones obtenidas se encuentran en la Tabla 3.2. Se observan picos correspondientes a transiciones a distintos multipletes del estado ${}^{7}F_{J}$. Como cabría esperar, se observa la transición al estado ${}^{7}F_{1}$. Esta es una transición de dipolo magnético y su intensidad es, en gran medida, independiente del entorno del ion Eu³⁺. Se trata de la transición más intensa en los espectros de emisión. Si existen más de tres líneas para esta transición, indica que hay más de un sitio no equivalente para el Eu³⁺, y puede emplearse para su detección cuando la transición al estado ${}^{7}F_{0}$ está prohibida. El desdoblamiento del nivel ${}^{7}F_{1}$ observado en la transición puede emplearse como una medida directa del parámetro de campo cristalino B₀², que es directamente proporcional a la anisotropía magnética. En definitiva, puede utilizarse como prueba del carácter anisótropo magnético del compuesto [4].

Asimismo, se observa la transición al estado ${}^{7}F_{2}$, conocida como una transición hipersensible. Esto quiere decir que su intensidad está influenciada en mayor medida por la simetría local de los iones Eu^{3+} y por la naturaleza de los ligandos que por las intensidades de otras transiciones de dipolo eléctrico. Obedece a las mismas reglas de selección que un cuadrupolo, razón por la que se las califica como pseudo-cuadrupolares. Sin embargo, sus intensidades son varios órdenes de magnitud mayores que las de los cuadrupolos. La intensidad de esta transición hipersensible suele utilizarse como estimador de la asimetría de los sitios del Eu^{3+} , y presenta grandes variaciones en función del tipo de compuesto de Eu^{3+} estudiado. Esta transición es la responsable de la luminiscencia roja, típica de compuestos como los fosfatos de Eu^{3+} . En caso de que esta transición sea débil, el espectro está dominado por la transición ${}^{7}F_{1}$, lo cual dota a la muestra de actividad luminiscente naranja. La transición al estado ${}^{7}F_{3}$ es, generalmente, muy débil. Esto se debe a que esta prohibida según la

teoría de Judd - Ofelt, y solo puede aumentar su intensidad mediante la mezcla de multipletes. La presencia de esta transición indica que los multipletes están muy mezclados, además de que existe una fuerte perturbación del campo cristalino [9].

Por otro lado, se debe ser cuidadoso con la interpretación de la intensidad de la transición al estado ${}^{7}F_{4}$, pues se localiza en una región espectroscópica en la que la mayoría de los fotomultiplicadores tienen poca sensibilidad, por lo que requieren de la corrección de los espectros de luminiscencia. Esta transición no debe considerarse hipersensible, pues no sigue las reglas de selección para transiciones cuadrupolares.

Sin embargo, también se observa lo que parece ser una transición al estado ${}^{7}F_{0}$, estrictamente prohibida por la teoría estándar de Judd - Ofelt [4]. Este es un ejemplo de la ruptura de dichas reglas de selección, ya conocido en la investigación, que dice que las transiciones $J = 0 \longrightarrow J'$ = 0 están prohibidas. Las teorías que tratan de explicar este fenómeno incluyen la ruptura de la aproximación de cierre en la teoría de Judd - Ofelt y la teoría de perturbación de tercer orden. Sin embargo, la explicación más obvia es asumir que esta transición se debe a la mezcla de multipletes, causada por una perturbación en el campo cristalino; o a la mezcla de estados de transferencia de carga de baja energía en las funciones de onda de la configuración 4f⁶. La observación de esta transición indica que los iones Eu³⁺ están ocupando sitios con simetrías C_{nv}, C_n o C_s, en las cuales esta transición puede explicarse mediante las reglas de selección, pues para las simetrías en las que está permitida, siempre aparece [36]. Por lo tanto, esto lleva a pensar que la simetría de la muestra no es la esperada. Esto puede estar motivado por el entorno orgánico que constituye la mayor parte de la muestra, el EDTA, sea el que determine la simetría del compuesto. De hecho, este razonamiento sigue la línea de los resultados obtenidos para difracción de rayos X, donde se constató que las muestras estaban mayoritariamente compuestas por EDTA.



Figura 3.4: (a) Espectros de emisión (rojo) y excitación (azul) de la muestra A3 (dopada con 1% Eu^{3+} y tiempo de síntesis de 45 min), obtenidos excitando a 389 nm y detectando la emisión a 589 nm, respectivamente. (b) Diagrama de niveles de energía simplificado para el Eu^{3+} . Se muestran en color rojo las transiciones observadas en el espectro de emisión, entre ellas la del estado ${}^{5}D_{0} \longrightarrow {}^{7}F_{1}$ (verde), correspondiente al pico $\lambda = 589$ nm. El valor de la energía para cada uno de los estados es ${}^{5}D_{0} = 17227 \mathrm{ cm}^{-1} \mathrm{ y} {}^{7}F_{1} = 379 \mathrm{ cm}^{-1}$, de acuerdo con la bibliografía [24].

Tabla 3.2: Transiciones asociadas a la muestra A3 en función de la posición de los picos en su espectro de emisión. Las transiciones se han determinado en base al diagrama de Dieke (Figura 1.9).

λ / nm	$E \ / \ { m cm}^{-1}$	$\begin{array}{c} \text{Transición} \\ {}^5D_0 \longrightarrow \end{array}$
570	17544	$^{7}F_{0}$
589	16957	${}^{7}F_{1}$
614	16287	${}^{7}F_{2}$
647	15456	$^{7}F_{3}$
688	14535	${}^{7}F_{4}$

Por último, se ha medido la evolución temporal de la luminiscencia del Eu³⁺ en la muestra A3, excitando a 389 nm, y detectando la emisión a 589 nm, lo cual corresponde a la transición ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$. Generalmente, este decaimiento puede ajustarse por una exponencial simple (ec. 2.4). Esto permite la obtención directa del valor del tiempo de vida a partir de los parámetros dados por el ajuste de los puntos experimentales a la exponencial. Una vez representado el decaimiento de la muestra A3 (Figura 3.4), se observa que el tiempo de vida es muy pequeño, inferior a 0,1 μ s. Sin embargo, al presentar Eu³⁺, el orden esperado para el tiempo de vida es de ms, lo cual indica que en las muestras sintetizadas existe algún factor que reduce drásticamente este tiempo de vida. Puesto que las muestras se componen fundamentalmente de EDTA, el tiempo de vida está probablemente afectado por el entorno orgánico en el que se encuentra, lo cual contribuye también al acortamiento de su tiempo de vida.



Figura 3.5: Representación en escala semilogarítmica de la evolución temporal de la emisión del Eu³⁺ en la muestra A3 ($\lambda_{exc} = 389 \text{ nm y } \lambda_{em} = 589 \text{ nm}$).

3.2. Segunda síntesis

3.2.1. Caracterización estructural. TEM, difracción de rayos X

Se presentan los resultados correspondientes a la caracterización estructural y morfológica de las NPs obtenidas en la segunda síntesis, resumidas en la Tabla 2.4, tanto en TEM como en difracción de rayos X.

La Figura 3.6(a) presenta una vista general de la muestra B1 (NPs dopadas con Eu^{3+} , y tiempo de síntesis 30 min) tomada por TEM, en la que se observa una población uniforme de partículas en escala nanométrica. Las Figuras 3.6(b), 3.6(c) y 3.6(d) son imágenes TEM para tres muestras con diferentes tiempos de síntesis entre sí. En particular, se representan las muestras B1, B5 y B9, en cuya síntesis se han empleado tiempos de reacción de 30, 60 y 90 min, respectivamente. Se observa que no parece haber correlación alguna entre el tiempo de síntesis y el tamaño de las partículas de las muestras, pues todas están en torno a los 35 nm de tamaño. Esto implica que podrían haberse obtenido resultados muy similares con el menor de los tiempos de síntesis (30 min) que con el mayor de ellos (90 min), por lo que se concluye que 30 min son más que suficientes para obtener las partículas buscadas, logrando además un ahorro de tiempo y recursos.



Figura 3.6: Imágenes TEM de NPs de CaF_2 dopadas obtenidas en la segunda síntesis a diferentes tiempos. (a) Panorámica general de la muestra B1, sometida a un tiempo de síntesis de 30 min. (b) Muestra B1, sometida a un tiempo de síntesis de 30 min. (c) Muestra B5, sometida a un tiempo de síntesis de 60 min. (d) Muestra B9, sometida a un tiempo de síntesis de 90 min.

La Figura 3.7 presenta los diagramas de difracción de las muestras de B4, B5 y B6, dopadas con Mn^{2+} , para los tres tiempos de síntesis. La Figura 3.7(a) se corresponde con la comparación del difractograma de las muestras frente al propio del CaF₂, mientras que la Figura 3.7(b) representa el difractograma de las muestras frente al de EDTA. Se presentan estos espectros en contraposición con el del CaF₂, tal como se realizó en el apartado 3.1.1. para comprobar si, efectivamente, se ha logrado la fase pura del compuesto. Se observa que, en este caso, los picos de sendos espectros se corresponden, lo que indica que se ha logrado sintetizar la fase cúbica pura de CaF₂. Se observa en esta ocasión que, a diferencia de lo ocurrido en esa primera síntesis, en este caso los picos relativos a las NPs no se corresponden con los de EDTA, puesto que se ha eliminado el uso de este compuesto como precursor en la segunda síntesis. Además, es posible observar que los diagramas de difracción de las tres muestras son idénticos en forma, lo que permite deducir que el tiempo de síntesis no afecta a la fase resultante de CaF₂ de las NPs ni a su tamaño. Asimismo, se han representado estos difractogramas frente al correspondiente al EDTA, precursor utilizado en la primera síntesis.



Figura 3.7: Difractogramas para las muestras B4, B5 y B6 relativas a la segunda síntesis, dopadas con Mn^{2+} . La muestra B4 se corresponde con la línea azul, la B5 con la línea roja y la B6 con la línea verde. Se ha introducido un offset para las dos últimas muestras, de forma que las tres puedan observarse simultáneamente. Estos difractogramas están representados frente a las posiciones de los picos de CaF₂ (PDF 35-0816), representadas en color morado; y del precursor EDTA (PDF 33-1672), cuyas posiciones se representan en color naranja.

Una vez obtenidos los patrones de difracción es posible estimar el tamaño de las partículas haciendo uso de la ec. 2.2 (ecuación de Scherrer), siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.1.1. Los resultados para el tamaño de partícula se recogen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3: Valores obtenidos para el tamaño de partícula a partir de los difractogramas y la ecuación de Scherrer relativos a la segunda síntesis.

Muestra	Tamaño partícula / nm
B4	39
B5	41
B6	43

3.2.2. Caracterización de propiedades ópticas. Espectroscopía de emisión y excitación, tiempo de vida y espectroscopía de emisión resuelta en tiempo

Se presentan a continuación los espectros de emisión y excitación de distintas muestras, organizadas en tres grandes grupos: B1, B2 y B3, NPs de CaF_2 dopadas con Eu^{3+} y distintos tiempos de síntesis; B4, CaF_2 dopado con Mn^{2+} ; y B7, muestra codopada con Eu^{3+} y Mn^{2+} . En definitiva, esto permite el estudio por un lado, de las propiedades ópticas inferidas por la presencia de cada uno de los iones y, por otro, de las posibles transferencias energéticas producidas entre ambos tipos de iones.

En primer lugar, la Figura 3.8 representa los espectros de emisión y excitación de las tres muestras dopadas con Eu^{3+} . Se observa que las formas de dichos espectros son similares, lo cual refuerza la idea de que el tiempo de síntesis no afecta en las propiedades de las NPs resultantes. Es posible asignar, en base a estos picos, las transiciones observadas experimentalmente mediante el uso del diagrama de Dieke (Figura 1.9), siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.1.2. En particular, en todos los espectros de emisión se observan bandas que pueden asignarse a transiciones desde el estado excitado 5D_0 a los diferentes multipletes de menor energía 7F_J . Estas transiciones se recogen en la Tabla 3.4 y coinciden con los valores obtenidos en la bibliografía para Eu^{3+} en NPs de CaF₂ [14].

Tabla 3.4: Asignación de los espectros de emisión de las muestras B1, B2 y B3. La asignación se ha determinado en base al diagrama de Dieke (Figura 1.9).

λ / nm	$E\ /\ {\rm cm}^{-1}$	${\rm Transición} \\ {}^5D_0 \longrightarrow$
588, 59	16990	$^{7}F_{1}$
$613,\!06$	16312	${}^{7}F_{2}$
$647,\!43$	15446	$^{7}F_{3}$
686, 41	14569	$^{7}F_{4}$

En la Figura 3.9 se presenta la evolución de la intensidad en función del tiempo para las muestras B1, B2 y B3 (NPs de CaF_2 dopadas con Eu^{3+} , obtenida excitando a 393 nm y detectando a 689 nm). Esto permite determinar el tiempo de vida de cada muestra, y correlacionarlo con el tiempo de reacción empleado en cada síntesis.



Figura 3.8: Espectros de emisión y excitación de las NPs de CaF_2 dopadas únicamente con Eu^{3+} . Los espectros de excitación (azul) se han obtenido detectando la emisión a 689 nm y usando un filtro de corte de 550 nm. Los espectros de emisión (rojo) se han medido excitando a 393 nm y usando un filtro de corte de 455 nm. (a) Espectro de excitación y emisión de la muestra B1. (b) Espectro de excitación y emisión de la muestra B3.



Figura 3.9: Evolución temporal de la luminiscencia de las muestras B1, B2 y B3, dopadas con Eu^{3+} . Los puntos experimentales se ajustan por una exponencial doble en los tres casos.

En base a la Figura 3.9, y desarrollando la ec. 2.4 es posible estimar el tiempo de vida de la muestra mediante la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \tag{3.1}$$

para una exponencial de forma I(t) = C + A · e^{$-\frac{t}{\tau_1}$} + B · e^{$-\frac{t}{\tau_2}$}. En particular, para la muestra B1 (tiempo de síntesis 30 min) la ecuación de ajuste es I(t) = 0,1 + 2996 · e^{$-\frac{t}{1,7974}$} + 3004 · e^{$-\frac{t}{8,3087}$}; la muestra B2 (tiempo de síntesis 60 min) se ajusta mediante la expresión I(t) = 0,1 + 2222,7 · e^{$-\frac{t}{0,86299}$} + 3777,3 · e^{$-\frac{t}{6,57}$}; y la muestra B3 se ajusta por la ecuación I(t) = 0,1 + 3129,6 · e^{$-\frac{t}{0,23516}$} + 2870,4 · e^{$-\frac{t}{7,4011}$}.

La Tabla 3.5 recoge los valores obtenidos para las muestras dopadas con Eu^{3+} . Se observa que los tiempos de vida son similares para las tres muestras. De hecho, son del mismo orden de magnitud, luego no hay correlación con el tiempo de reacción. Además, su discrepancia relativa es del orden del ms, lo cual refuerza la idea de que el tiempo de síntesis no ha influido en las propiedades de las NPs.

Tabla 3.5: Resultados obtenidos para el tiempo de vida de las muestras B1, B2 y B3, relativas a la segunda síntesis.

Muestra	τ_1 / ms	$\tau_2 \ / \ { m ms}$	τ / ms	$\Delta \tau \ / \ { m ms}$
B1	1,80	8,31	7,20	0,12
B2	$0,\!86$	$6,\!57$	$6,\!20$	$0,\!03$
B3	$0,\!24$	$7,\!40$	$7,\!20$	$0,\!02$

En segundo lugar, la Figura 3.10 se corresponde con los espectros de emisión y excitación de la muestra B4, dopada con Mn^{2+} . El espectro de excitación se ha medido detectando la emisión a 515 nm, mientras que el espectro de emisión se ha obtenido excitando a 440 nm. Se observa que el espectro de excitación presenta tres picos, es decir, tres transiciones. Por otro lado, el espectro de emisión presenta una única banda ancha en torno a los 500 nm. El pico de mayor intensidad relativo al espectro de excitación se localiza a 400 nm, y es de forma alargada y estrecha, tal como es característico del Mn^{2+} de acuerdo con la bibliografía [37].



Figura 3.10: Espectros de emisión (rojo) y excitación (azul) con $\lambda_{exc} = 440$ nm y $\lambda_{em} = 515$ nm de la muestra B4, CaF₂ dopado únicamente con Mn²⁺.

Para poder asignar las bandas de excitación y emisión observadas experimentalmente a las transiciones del Mn^{2+} involucradas, se utilizan los diagramas de Tanabe - Sugano, tal como se muestra en la Figura 3.11. Al ser una muestra con presencia de iones de Mn^{2+} se toma el diagrama correspondiente a iones de configuración electrónica d⁵. En el diagrama se representan las energías (cm⁻¹) frente al valor del parámetro Dq (cm⁻¹), tomado del estimado por A. Lira y colaboradores [16]. Para asociar las transiciones, se toman los valores de los picos convertidos a unidades de energía y se traza una línea horizontal en el diagrama con cada uno de dichos valores. Se traza también una línea vertical correspondiente al valor del parámetro Dq. Se buscan los puntos donde cada una de las líneas horizontales corta perpendicularmente a la línea vertical y se observa a qué transición pertenecen.

En particular, la banda de emisión de la muestra B4, centrada en 485 nm, se asigna a la transición ${}^{4}T_{1g} \longrightarrow {}^{6}A_{1g}$. Asimismo, en la Tabla 3.6 se muestran los valores del espectro de excitación, así como su valor en unidades de energía y la transición correspondiente, extraída del diagrama de Tanabe - Sugano.



Figura 3.11: Diagrama de Tanabe - Sugano para iones d⁵. La línea vertical para el valor de Dq se encuentra representada en color rojo. Las líneas correspondientes a los valores de los picos experimentales se encuentran representadas en azul, verde, malva y naranja, respectivamente. Los puntos donde las líneas se cortan se encuentran marcados en blanco. El valor estimado para Dq es Dq = 377,1 cm⁻¹.

Tabla 3.6: Transiciones asociadas a la muestra B4 en función de la posición de los picos en su espectro de excitación. Las transiciones se han determinado en base al diagrama de Tanabe - Sugano para iones d^5 .

λ / nm	$E \ / \ { m cm}^{-1}$	$\begin{array}{c} Transición \\ {}^{6}A_{1g} \longrightarrow \end{array}$
320	31250	4E_g (D)
335	29851	${}^{4}T_{2g}$ (D)
395	25316	${}^{4}E_{g}^{\prime}(\mathrm{G})$
440	22727	${}^{4}T_{1g}$ (G)

En la Figura 3.12 se recoge la representación gráfica de la intensidad en función del tiempo para la muestra dopada únicamente con Mn^{2+} . Estos resultados se utilizan para la estimación del tiempo de vida de la muestra.



Figura 3.12: Evolución temporal de la luminiscencia relativa a la muestra B4. Los puntos experimentales se ajustan por una exponencial simple de ecuación $I(t) = 16,901 + 1780,6 \cdot e^{-\frac{t}{0,0759}}$.

En base a estos resultados es posible estimar el tiempo de vida de la muestra considerando la ec. 2.4.

$$\tau = (0,0759 \pm 0,0003)$$
 s = $(75,9 \pm 0,3)$ ms

Si se comparan los tiempos de vida resultantes para las muestras dopadas únicamente con Eu³⁺ (B1, B2, B3) con las dopadas con Mn²⁺ (B4, B5, B6) es posible observar que los iones de Mn²⁺ presentan un τ un orden de magnitud más largo que las muestras dopadas con Eu³⁺. De hecho, comparando con la bibliografía publicada, los resultados para el tiempo de vida de las muestras dopadas con Eu³⁺ son del mismo orden de magnitud [38]. Sin embargo, no hay estudios previos para el tiempo de vida del Mn²⁺ en NPs de CaF₂, únicamente para *bulks* de CaF₂. No obstante, tal como cabría esperar, el tiempo de vida resultante para las NPs es más corto que el obtenido para el *bulk* del material [37].

La diferencia entre el tiempo de vida de sendos iones permite su identificación y separación de sus contribuciones en el caso de las muestras codopadas.

Por último, la Figura 3.13 se corresponde con los espectros de emisión y excitación de la muestra B7, codopada con Eu³⁺ y Mn²⁺. En este caso, el objetivo fue excitar en una longitud de onda para la que hubiera emisión de uno de los dos iones, pero no del otro, de forma que se pudiera determinar la existencia o no de transferencia de energía entre iones. Este hecho se traduce en que se realizan dos procedimientos. Primeramente, se busca una longitud de onda para la que exista emisión del Mn²⁺, pero no del Eu³⁺. Se elige $\lambda = 516$ nm. En particular, se observan caídas en algunas zonas cercanas a los picos, que se corresponden con Eu³⁺ que absorben antes de que la excitación llegue a los iones Mn²⁺ y actúan a modo de barrera, provocando las caídas observadas, tal como se observa en la Figura 3.13(b). En definitiva, los iones de Eu³⁺ actúan a modo de filtro. Para verificar si existe transferencia de energía, se busca seguidamente una λ que se corresponda con una banda del Eu³⁺ y se recoge en $\lambda = 689$ nm. Esto se corresponde con la Figura 3.13(b). Si se observaran las bandas asociadas al Mn²⁺, implicaría la existencia de transferencia. Sin embargo, el resultado no es concluyente, pues prácticamente se observa nuevamente el espectro de excitación del Eu³⁺. Se

observa en esta figura el espectro de excitación correspondiente a la muestra B1 invertido, de forma que es posible comprobar que las posiciones de las bajadas coinciden con las de los picos del Eu^{3+} .



Figura 3.13: Conjunto de espectros de emisión y excitación relativos a la muestra B7, codopada con Eu^{3+} y Mn^{2+} . Los espectros de excitación se encuentran representados en color azul y los de emisión en rojo. (a) Espectro de excitación a 516 nm y de emisión a 394 nm. Se ha excitado en una longitud de onda para la que hay emisión del Mn^{2+} pero no del Eu^{3+} , con el objetivo de verificar si existe transferencia de energía. (b) Espectro de excitación a 689 nm y de emisión a 439 nm. Se ha excitado en una longitud de onda para la que hay emisión del Eu^{3+} pero no del Mn^{2+} , con el objetivo de verificar si existe transferencia de energía. En color verde está representado el espectro de excitación de la muestra B1, dopada únicamente con Eu^{3+} .

La Tabla 3.7 recoge las transiciones observadas para la muestra codopada B7. Es posible determinar en base a la longitud de onda a la que se encuentran y al estudio previo de las muestras dopadas con un único ion, cuál de ellos corresponde a cada transición.

Tabla 3.7: Transiciones	asociadas a la	a muestra B7	en funciór	ı de las	posicione	s de los	3 picos en	sus
espectros de excitación	y emisión. La	as transicione	es se han e	determir	nado en l	base al	diagrama	a de
Tanabe - Sugano el ion	Mn^{2+} y en ba	se al diagram	a de Dieke	e para el	Eu^{3+} .			

λ / nm	$E \ / \ { m cm}^{-1}$	$\begin{array}{c} Transición \\ {}^{6}A_{1g} \longrightarrow (\mathrm{Mn}^{2+}) \\ {}^{5}D_{0} \longrightarrow (\mathrm{Eu}^{3+}) \end{array}$	Ion
318	31446	${}^{4}E_{g}$ (D)	Mn^{2+}
395	25316	${}^{4}E_{q}$ (G)	Mn^{2+}
592	16892	${}^{\check{7}}F_1$	Eu^{3+}
614	16282	${}^{7}F_{2}$	Eu^{3+}
650	15384	$^{7}F_{3}$	Eu^{3+}
692	14450	$^{7}F_{4}$	Eu^{3+}

En la Figura 3.14 se recoge la representación gráfica de la espectroscopía de emisión resuelta en tiempo para la muestra codopada B7. En este caso el objetivo es el verificar si la presencia de ambos iones surte algún efecto en el tiempo de vida global de la muestra. Este estudio surge del contraste observado entre el tiempo de vida de las muestras dopadas con Eu^{3+} y con Mn^{2+} . Como aquellas dopadas con Mn^{2+} presentan un tiempo de vida un orden de magnitud mayor que las de Eu^{3+} , el tiempo de vida de la muestra codopada debería verse afectado por este hecho, y ser menor que el de las muestras dopadas con Mn^{2+} . Sin embargo, este no es el resultado más importante respecto del tiempo de vida de esta muestra. En particular, lo que se busca es poder separar y distinguir la contribución de cada uno de los iones, de forma que pueda observarse la diferencia entre sus tiempos de vida. Para ello, se utiliza la espectroscopía de emisión resuelta en tiempo, de donde se deduce que los iones de Mn^{2+} poseen un tiempo de vida mucho mayor que los de Eu^{3+} , pues se observa que algunos de estos últimos ya han completado su desexcitación para un tiempo de 80 ms, mientras que todos los de Mn^{2+} siguen presentando una intensidad de un orden de 10^2 hasta más allá de 1 s. En definitiva, se ha logrado separar ambas contribuciones y se ha confirmado la suposición establecida sobre la diferencia entre sus tiempos de vida.



Figura 3.14: (a) Imagen 3D de la espectroscopía de emisión resuelta en tiempo de la muestra B7. En el eje de abscisas se encuentran las longitudes de onda medidas en nm. En los ejes de ordenadas se tiene el tiempo medido en ms, y la intensidad en unidades arbitrarias. Un color más azulado indica una mayor intensidad, mientras que un color más rosado indica menor actividad. (b) Mapa de contorno de espectroscopía de emisión resuelta en tiempo de la muestra B7. En el eje de abscisas se encuentran las longitudes de onda medidas en nm. En los ejes de ordenadas se tiene el tiempo medido en ms, y el logaritmo de la intensidad en unidades arbitrarias. Un color más rojizo indica una mayor intensidad, mientras que un color más azulado indica menor actividad.

Conclusiones

En este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis, mediante un proceso solvotermal asistido por microondas, y caracterización de NPs de CaF₂ dopadas con iones ópticamente activos de tierras raras y metales de transición (1 % mol Eu^{3+} , 1 % mol Mn^{2+} , 1 % mol Eu^{3+} y 1 % mol Mn^{2+}). Se ha estudiado su estructura cristalina, morfología, tamaño y propiedades luminiscentes. Para ello, se han preparado dos series de NPs sintetizadas, de 12 y 9 muestras respectivamente, sometidas a diferentes tiempos de síntesis y concentraciones de dopantes con distintos surfactantes. Se ha demostrado, mediante su estudio en difracción de rayos X, que las NPs obtenidas en la segunda síntesis presentaban la fase cúbica F_{m-3m} deseada, al contrario que la primera síntesis, que utilizaba EDTA como precursor. La técnica TEM ha permitido identificar el tamaño y morfología de las NPs. En particular, se ha obtenido un tamaño promedio de 35 nm de forma redondeada en una disposición uniforme. Por otro lado, se han verificado sus propiedades luminiscentes mediante el estudio de espectros de excitación y emisión. En los espectros de emisión de las muestras dopadas con Eu^{3+} , se han asignado las bandas observadas desde el estado excitado 5D_0 hacia varios de los multipletes ${}^{7}F_{J}$, así como de su tiempo de vida. Las NPs dopadas con Mn²⁺ presentan transiciones desde el estado ${}^{6}A_{1g}$ hacia los estados ${}^{4}E_{g}$ y ${}^{4}T_{g}$. Por otro lado, la emisión se corresponde con la transición desde el estado ${}^{4}T_{1g}$ al estado ${}^{6}A_{1g}$. De los resultados obtenidos, es posible extraer varias conclusiones. En primer lugar, se ha observado que los tiempos de síntesis empleados no afectan a las propiedades de las NPs de CaF₂ sintetizadas, ni en morfología o estructura, ni en cuanto a propiedades ópticas. Por otro lado, se ha obtenido un tiempo de vida del Mn^{2+} en el CaF₂ de unos 80 ms, mientras que para el ion Eu^{3+} fue de 7 ms, es decir, un orden de magnitud menor. En base a esta diferencia, ha sido posible separar la contribución de los iones de Eu³⁺ y Mn²⁺ para la muestra codopada. Además, se ha observado que los iones de Eu³⁺ absorben antes de que la excitación alcance a los iones Mn^{2+} , actuando a modo de filtro o barrera, en el caso de la muestra codopada.

A continuación se recogen ciertas consideraciones a tener en cuenta de cara al futuro. Dado que el tiempo de síntesis no ha afectado a las propiedades de las NPs sintetizadas, lo idóneo sería reducir este tiempo al mínimo, siempre que no se modifiquen sus propiedades ni la calidad cristalina. Esto se traduciría en un ahorro de recursos y de energía, manteniendo la misma eficiencia y resultados. En definitiva, un posible objetivo futuro sería la búsqueda de ese tiempo mínimo de síntesis para el que no se vean alteradas las propiedades de las NPs sintetizadas.

Para mejorar la estimación del tamaño de partícula, podría realizarse un análisis más exhaustivo, introduciendo el uso de otras técnicas como, por ejemplo, el método de Rietveld, además de la estimación ya realizada mediante la ecuación de Scherrer. A la hora de obtener los valores obtenidos para el tamaño de partícula no se ha buscado tanto la precisión exacta, sino conocer el orden de magnitud del tamaño, es decir, determinar si se trataba de NPs o no. Es por ello que un posible ámbito de mejora sería el determinar con mayor exactitud el tamaño de las NPs sintetizadas. Finalmente, un buen objetivo futuro sería el estudio de las posibles aplicaciones de las NPs de CaF₂ sintetizadas, analizando varias imágenes de TEM con las NPs más diluidas. Uno de los ámbitos en los que podría analizarse su posible inclusión es la biomedicina. En particular, este tipo de NPs pueden ser de gran utilidad en tareas de bioimagen, así como en terapia fotodinámica. De hecho, también se ha publicado sobre su uso en teranóstica para el tratamiento contra enfermedades como el cáncer.

Referencias

- N. Joudeh and D. Linke. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. *Journal of Nanobiotechnology*, 20(1):262, June 2022.
- [2] Wikipedia contributors. Copa de Licurgo, 2024. Accedido: 8-jun-2024.
- [3] S. E. McNeil et al. Characterization of nanoparticles intended for drug delivery, volume 697. Springer, 2011.
- [4] K. Binnemans. Interpretation of europium(iii) spectra. Coordination Chemistry Reviews, 295:1– 45, 2015.
- [5] Wikimedia Commons contributors. Quantum dots with emission maxima in a 10-nm step are being produced at plasmachem in a kg scale, 2024. Accedido: 8-jun-2024.
- [6] F. P. García de Arquer, D. V. Talapin, V. I. Klimov, Y. Arakawa, M. Bayer, and E. H. Sargent. Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges. *Science*, 373(6555):eaaz8541, 2021.
- [7] L. Leon, E. J. Chung, and C. Rinaldi. A brief history of nanotechnology and introduction to nanoparticles for biomedical applications. In *Nanoparticles for Biomedical Applications*, Micro and Nano Technologies, pages 1–4. Elsevier, 2020.
- [8] Y. Huang, X. Guo, Y. Wu, X. Chen, L. Feng, N. Xie, and G. Shen. Nanotechnology's frontier in combatting infectious and inflammatory diseases: prevention and treatment. *Signal Transduction and Targeted Therapy*, 9(1):34, February 2024.
- [9] E. Márquez Durán, D. Hernández Moreno, M. P. Míguez Santiyán, F. Soler Rodríguez, and M. Pérez López. Las nanopartículas y sus aplicaciones. Universidad de Extremadura, Servicio de Publicaciones, 2021.
- [10] A. Diego-Rucabado, M. T. Candela, F. Aguado, J. González, F. Rodríguez, R. Valiente, R. Martín-Rodríguez, and I. Cano. A comparative study on luminescence properties of Y_2O_3 : Pr^{3+} nanocrystals prepared by different synthesis methods. *Nanomaterials*, 10(8):1574, 2020.

- [11] D. F. Hincapié, S. P. Rojas Hernández, F. Castaño González, K. N. Parra Castaño, and L. R. Giraldo Torres. Obtención, funcionalización y aplicaciones biomédicas de las nanopartículas de sílice mesoporosa: una revisión. DYNA, 87(215):239–253, 2020.
- [12] S. L. Estrada-Flores, C. Garcias-Morales, C. M. Pérez Berumen, and L. Cantu-Sifuentes. Nanomateriales: conceptos, aplicación en nanoterapia y regulaciones. *Revista de Ciencias Químicas*, 2023.
- [13] M. Fox. Optical properties of solids. Oxford University Press, second edition, 2010.
- [14] L. P. Singh, S. K. Srivastava, R. Mishra, and R. S. Ningthoujam. Multifunctional hybrid nanomaterials from water dispersible CaF₂: Eu³⁺, Mn²⁺ and Fe₃O₄ for luminescence and hyperthermia application. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(31):18087–18096, 2014.
- [15] V.G. Ilves, S.Y. Sokovnin, M.G. Zuev, M.A. Uimin, D.V. Privalova, J. Kozlova, and V. Sammelselg. Multimodal upconversion CaF₂: Mn/Yb/Er/Si nanoparticles. *Journal of Fluorine Chemistry*, 231:109457, 2020.
- [16] A. Lira et al. Optical spectroscopy of Mn^{2+} ions in CaF₂. *Physica Status Solidi B*, 212(1):199–205, 1999.
- [17] Crystallography Open Database. Cod entry 9007064, 2024. Accessed: 2024-06-11.
- [18] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. *Appl. Opt.*, 2(7):675–686, Jul 1963.
- [19] M. Wu, Q. Zhou, L. Dolgov, R. Srivastava, L. Zhou, Z. Wang, J. Shi, M. Dramicanin, and M. Brik. Mn²⁺ and mn⁴⁺ red phosphors: Synthesis, luminescence and applications in wleds. a review. *Journal of Materials Chemistry C*, 6, 02 2018.
- [20] X. Zhao, Z. Yang, X. Yang, R. Wang, M. Yuan, K. Han, Z. Jiang, H. Wang, and X. Xu. Controlling the multicolor upconversion luminescence in caf₂ nanocrystals doped with yb³⁺;, er³⁺; and nd³⁺; ions under the excitation of a 808 nm laser. *Opt. Mater. Express*, 9(12):4578– 4587, Dec 2019.
- [21] V. Marino, A. Borsatto, F. Vocke, K.W. Koch, and D. Dell'Orco. CaF₂ nanoparticles as surface carriers of GCAP1, a calcium sensor protein involved in retinal dystrophies. *Nanoscale*, 9(32):11773–11784, 2017.
- [22] Z. Li, Y. Zhang, L. Huang, Y. Yang, Y. Zhao, G. El-Banna, and G. Han. Nanoscale "fluorescent stone": Luminescent calcium fluoride nanoparticles as theranostic platforms. *Theranostics*, 6(13):2380–2393, 2016.
- [23] Anton Paar Monowave 450. https://www.medicalexpo.es/prod/anton-paar/ product-94325-729389.html.
- [24] Imagen del Monowave 450. https://www.anton-paar.com/fileadmin/_processed_/d/e/ csm_monowave_450_2e302a5727.jpg.
- [25] W. David, K. Shanklnad, L. B. McCusker, and Ch. Baerlocher. Structure Determination from Powder Diffraction Data. Oxford University Press, 2002.

- [26] J. X. Meng, M. F. Zhang, Y. L. Liu, and S. Q. Man. Hydrothermal preparation and luminescence of LaF₃: Eu³⁺ nanoparticles. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 66(1):81–85, 2007.
- [27] C. Suryanarayana and M. Grant Norton. X-Ray Diffraction: A Practical Approach. Plenum Press, New York, 1998.
- [28] B. D. Cullity and S. R. Stock. *Elements of X-Ray Diffraction*. Prentice Hall, Upper Saddle River, 2001.
- [29] Bruker D2 Phaser Diffractometer. https://www.ims.uconn.edu/ bruker-d2-phaser-diffractometer/. Accedido: 8 de junio de 2024.
- [30] Bruker D2 Phaser. https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/ diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/d2-phaser.html. Accedido: 8 de junio de 2024.
- [31] F. T. Muniz, M. A. Miranda, C. Morilla Dos Santos, and J. M. Sasaki. The Scherrer equation and the dynamical theory of x-ray diffraction. Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances, 72(Pt 3):385–390, 2016.
- [32] D. B. Williams and C. B. Carter. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Springer US, 2013.
- [33] M. M. Santamaría-Solves. Calibración de un espectrofluorímetro multi-funcional para la medida de la evaluación (visual) de colores fluorescentes. Trabajo fin de máster, 2010. Optometría Avanzada y Ciencias de la Visión.
- [34] Edinburgh Photonics Instrument. FLSP 920 Series User Guide, 2012.
- [35] J. G. Solé, L. Bausà, and D. Jaque. An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Wiley, 1.a edition, 2005.
- [36] R. Martín-Rodríguez, F. Aguado, M. D. Alba, R. Valiente, and A. C. Perdigón. Eu³⁺ luminescence in high charge mica: An in situ probe for the encapsulation of radioactive waste in geological repositories. ACS Applied Materials & Interfaces, 11(7):7559–7565, 2019.
- [37] P.J. Alonso and R. Alcalá. Excitation spectra and fluorescent lifetime measurements of Mn²⁺ in CaF₂ and CdF₂. *Journal of Luminescence*, 22(3):321–333, 1981.
- [38] VE Bozhevolnov, LN Ivanov, VK Kozlov, Yu V Voronov, Yu P Timofeev, and VV Karelin. Energy transfer in CaF₂: Gd, Mn crystals. *physica status solidi* (b), 78(2):483–487, 1976.