



# **TRABAJO FINAL DE MASTER**

Influencia de la presión y la temperatura en las propiedades ópticas de (nano)materiales dopados con tierras raras y/o metales de transición

**Presentado por: Diego Pérez Francés** 

**Realizado en: Universidad de Cantabria** 

**Bajo la dirección de:** Rafael Valiente Barroso Rosa Martín Rodríguez

Santander, 6 de septiembre del 2024

## Agradecimientos

Este trabajo se ha llevado a cabo gracias a que unas cuantas personas me han cedido parte de su tiempo y de sus conocimientos. Desde aquí agradezco enormemente...

A Rafa, mi director, por la confianza que ha depositado en mí desde que medí la constante elástica de un muelle en mi primer laboratorio de Física, hace ya 10 años. Sólo espero que, después de todo, ya no dudes de que ese informe lo escribí yo. Gracias por hacerme un sitio en el pasillo de Física Aplicada, no te haces una idea de lo que agradezco estar tan bien arropado. A Rosa, mi codirectora, por ser el gran descubrimiento de este año. Gracias por tus ideas y tus consejos, y por tener la paciencia suficiente como para explicarme tres veces seguidas cómo usar los filtros correctos en el espectrofluorímetro. A Fernando Aguado, por darle el chute de rayos X a mis muestras hasta que dimos con la buena. A Marina, por su ayuda y compañía durante los días de las medidas a altas presiones y baja temperatura. A Jesús González, por hacer que no tuviera que pasar por la odisea de cargar de nuevo la ---nada complicada--- celda modelo MALTA. A Toño, por enseñarme que entre los diamantes cuanta más muestra mejor, y por hacerme los momentos de carga infinitamente más amenos con su anecdotario. A Fernando Rodríguez, tanto por sus clases en la asignatura de altas presiones como por sus charlas los viernes al terminar la semana. Siempre es un placer escucharte tanto dentro como fuera del aula. A Fidel Madrazo, por su ayuda con la toma de imágenes TEM y su infinita hospitalidad cada vez que he ido de visita al IDIVAL. A MALTA Consolider, por hacer posible la presentación del póster con los resultados de este TFM en la Escuela Española de Altas Presiones en el verano de 2024. Y a Luis, por estar ahí cada día durante este máster, por ser el compañero de clase ideal y por tu profundo conocimiento sobre el erbio. Estoy seguro de que tienes un gran futuro por delante, siempre y cuando controles la dinamométrica.

«Imagine experimental physicists must often look with envy at men like Kamerlingh Onnes, who discovered a field like **low temperature**, which seems to be bottomless and in which one can go down and down. Such a man is then a leader and has some temporary monopoly in a scientific adventure. Percy Bridgman, in designing a way to obtain **higher pressures**, opened up another new field and was able to move into it and to lead us all along. The development of ever higher vacuum was a continuing development of the same kind.

»I would like to describe a field, in which little has been done, but in which an enormous amount can be done in principle. This field is not quite the same as the others in that it will not tell us much of fundamental physics (in the sense of, "What are the strange particles?") but it is more like solid-state physics in the sense that it might tell us much of great interest about the strange phenomena that occur in complex situations. Furthermore, a point that is most important is that it would have an enormous number of technical applications.

»What I want to talk about is the problem of manipulating and controlling things on a small scale.»

Richard Feynman at the annual American Physical Society meeting (Caltech, 1959)

## Resumen

Se ha llevado a cabo la síntesis, la caracterización estructural y morfológica y el posterior análisis espectroscópico detallado de nanocristales de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopados con Mn<sup>2+</sup>, o lantánidos trivalentes (Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>). En particular, se ha explorado su comportamiento bajo diferentes condiciones experimentales, incluidas altas presiones y bajas temperaturas. Se ha optimizado la síntesis solvotermal asistida por microondas de estos nanocristales variando la temperatura, el tiempo y la proporción de disolventes. Se ha encontrado que una proporción de agua y etanol de 1:1 a 170 °C y con un tiempo de síntesis de 30 minutos produce una fase pura cúbica  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> con una forma homogénea y un tamaño de partícula inferior a 100 nm, corroborado por difractogramas de rayos X y microscopía electrónica de transmisión.

El análisis espectroscópico de los nanocristales dopados con  $Mn^{2+}$  ha permitido estimar parámetros espectroscópicos. La metodología utilizada, apoyada en el diagrama de Tanabe-Sugano, ha servido para determinar valores consistentes de la fuerza del campo cristalino, 10Dq, y el parámetro *B* de Racah. Además, se ha medido el tiempo de vida de la emisión del  $Mn^{2+}$ , identificando distintas componentes atribuidas a diferentes entornos de coordinación en el  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>. La energía de emisión del  $Mn^{2+}$  asignada a la transición  ${}^{4}T_{1} \rightarrow {}^{6}A_{1}$  muestra una disminución con el aumento de presión, alineándose con el comportamiento esperado, de acuerdo con el diagrama de Tanabe-Sugano.

Para los nanocristales dopados con  $\text{Er}^{3+}$  e Yb<sup>3+</sup>, se ha observado el fenómeno de *upconversion*, donde la emisión de luz ocurre a energías mayores que la energía de excitación. Bajo excitación láser en el infrarrojo (980 nm), se han detectado emisiones en el rango visible, facilitadas por la transferencia de energía del Yb<sup>3+</sup> al  $\text{Er}^{3+}$ . El estudio de los picos de emisión en el verde del  $\text{Er}^{3+}$  ha mostrado que esta energía de emisión es prácticamente independiente de la presión, pero significativamente afectada por la temperatura, destacando su potencial como nanotermómetro. Su relación de intensidades de fluorescencia (*FIR*) y su sensibilidad relativa demuestran la capacidad de estos nanocristales para funcionar como nanotermómetros ópticos en el rango de 25 a 300 K, con una sensibilidad relativa máxima de  $\partial FIR/\partial T \simeq 3.5 \,\% \text{K}^{-1}$  a 40 K, lo que los posiciona como una opción prometedora para aplicaciones en detección térmica de alta resolución espacial y en bioimagen.

### Abstract

The synthesis, structural and morphological characterization, and subsequent detailed spectroscopic analysis of  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> nanocrystals doped with Mn<sup>2+</sup> or trivalent lanthanides (Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>) have been carried out. In particular, their behavior under different experimental conditions, including high pressures and low temperatures, has been explored. The microwave-assisted solvothermal synthesis of these nanocrystals has been optimized by varying temperature, time, and solvent ratio. It was found that a 1:1 water-to-ethanol ratio at 170°C with a synthesis time of 30 minutes produces a pure cubic  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> phase with homogeneous shape and particle size below 100 nm, corroborated by X-ray diffractograms and transmission electron microscopy.

The spectroscopic analysis of  $Mn^{2+}$ -doped nanocrystals allowed for the estimation of spectroscopic parameters. The methodology used, supported by the Tanabe-Sugano diagram, enabled the determination of consistent values for the crystal field strength, 10Dq, and the Racah p arameter *B*. Additionally, the lifetime of  $Mn^{2+}$  emission was measured, identifying different components attributed to various coordination environments in  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>. The emission energy of  $Mn^{2+}$ , assigned to the  ${}^{4}T_{1} \rightarrow {}^{6}A_{1}$  transition, decreases with increasing pressure, in line with expected behavior according to the Tanabe-Sugano diagram.

For the nanocrystals doped with  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$ , the upconversion phenomenon was observed, where light emission occurs at higher energies than the excitation energy. Under infrared laser excitation (980 nm), emissions in the visible range were detected, facilitated by energy transfer from  $Yb^{3+}$  to  $Er^{3+}$ . The study of green emission peaks of  $Er^{3+}$  showed that this emission energy is practically independent of pressure but significantly affected by temperature, highlighting its potential as a nanothermometer. Its fluorescence intensity ratio (*FIR*) and relative sensitivity demonstrate the capability of these nanocrystals to function as optical nanothermometers in the 25 to 300 K range, with a maximum relative sensitivity of  $\partial FIR/\partial T \simeq 3.5 \% K^{-1}$  at 40 K, positioning them as a promising option for high-resolution spatial thermal detection and bioimaging applications.

# Índice general

1.	Intr	oduccio	ón	1	
2.	Mar	co Teó	rico	5	
	2.1.	Comp	lejo de coordinación	5 6	
	2.2.	Lumii	niscencia.		
	2.3.	Iones ópticamente activos bajo un campo cristalino.			
		2.3.1.	Iones de metales de transición ( $3d^n$ ). Diagramas de Tanabe-Sugano	8	
		2.3.2.	Iones de tierras raras ( $4f^n$ ). Diagrama de Dieke	10	
3.	Mét	odos		13	
	3.1.	Síntes	is de NCs de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup> ,Yb <sup>3+</sup> y $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup>	13	
	3.2.	Carac	terización estructural y morfológica	14	
	3.3.	Espec	troscopía óptica.	14	
	3.4.	Técnie	cas de altas presiones y baja temperatura	16	
4.	Res	ultados	s	17	
	4.1. Caracterización estructural y morfológica de NCs de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub>			17	
	4.2.	2. Espectroscopía de fluorescencia de NCs de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> dopados con iones de tierras			
raras o de metales de transición.		o de metales de transición.	19		
		4.2.1.	Espectroscopía de emisión-excitación de NCs de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup> a presión y		
			temperatura ambiente. Tiempo de vida y estimación de 10 <i>Dq</i>	19	
		4.2.2.	Efectos de la presión en NCs de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup>	21	
		4.2.3.	Espectroscopía de emisión-excitación de NCs de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup> ,Yb <sup>3+</sup> a pre-		
			sión y temperatura ambiente. Fenómeno de <i>upconversion</i>	23	
		4.2.4.	Efectos de la presión y la temperatura en NCs de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup> ,Yb <sup>3+</sup>	25	
			Aplicación: $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup> ,Yb <sup>3+</sup> como nanotermómetro de baja temperatura	25	
5.	Con	clusior	nes	29	
Bi	bliog	rafía		31	

# Índice de figuras

1.1.	Seis nanomateriales comunes y sus principales características y aplicaciones.	2
1.2.	<i>Quantum Dots</i> vs. Nanomateriales dopados con iones ópticamente activos	2
1.3.	Fases cúbica y hexagonal del NaYF $_4$	3
1.4.	Propiedades de los espectros de luminiscencia dependientes de la presión y la tempe-	
	ratura	4
2.1.	Ejemplos de complejo de coordinación	5
2.2.	Sobre la (foto)luminiscencia: desplazamientos Stokes y anti-Stokes.	7
2.3.	Fuerza del campo cristalino en metales de transición $3d^n$	9
2.4.	Diagramas de Tanabe-Sugano para los iones de metales de transición	10
2.5.	Diagrama de Dieke de niveles de energía en los lantánidos trivalentes.	12
3.1.	Métodos: Espectroscopía de emisión y excitación con espectrofluorímetro	15
3.2.	Métodos: Espectroscopía con técnicas de altas presiones y baja temperatura	16
4.1.	Resultados de la síntesis solvotermal de NCs de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> asistida por microondas.	18
4.2.	Espectro de excitación de NCs de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup>	20
4.3.	Tiempo de vida de la emisión del $Mn^{2+}$ en $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : $Mn^{2+}$	21
4.4.	Influencia de la presión en NCs de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup>	22
4.5.	Espectros de emisión y excitación de NCs de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup> ,Yb <sup>3+</sup>	24
4.6.	Espectro de <i>upconversion</i> de NCs de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup> ,Yb <sup>3+</sup>	24
4.7.	Influencia de la presión y la temperatura en NCs de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup> ,Yb <sup>3+</sup>	26
4.8.	Propuesta de $\alpha$ – NaYF <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup> ,Yb <sup>3+</sup> como nanotermómetro de baja temperatura	27

# Lista de acrónimos

NCs	Nanocristales
IOA	Iones Ópticamente Activos
ТМ	Metal de transición (del inglés, <i>Transition Metal</i> ) $^1$
RE	Tierra rara (del inglés, <i>Rare Earth</i> )
GS	Estado fundamental (del inglés, Ground State)
ES	Estado excitado (del inglés, Excited State)
GSA	Absorción desde el estado fundamental (del inglés, Ground State Absorption)
ESA	Absorción desde el estado excitado (del inglés, Excited State Absorption)
NRT	Transiciones no radiativas (del inglés, Non-Radiative Transitions)
ETU	Upconversion por transferencia de energía (del inglés, Energy Transfer Upconversion)
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (del inglés, Transmission Electron Microscopy)
XRD	Difracción de Rayos X (del inglés, X-Ray Diffraction)
DAC	Celda de yunques de diamante (del inglés, Diamond Anvil Cell)
FWHM	Anchura a media altura (del inglés, Full Width at Half Maximum)
FIR	Relación de intensidad de fluorescencia (del inglés, Fluorescence Intensity Ratio)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Se ha optado por mantener los acrónimos de las expresiones en inglés debido a que son ampliamente utilizados en la literatura científica.

### Capítulo 1

### Introducción

No es algo original que un trabajo relacionado con la nanociencia contenga una cita a la conferencia [1] de la *American Physical Society*, que tuvo lugar un diciembre de 1959 en el Caltech, en la que Richard Feynman animó a la comunidad científica presente a mirar hacia un nuevo campo que tendría multitud de aplicaciones técnicas:

«What I want to talk about is the problem of manipulating and controlling things on a small scale.»

#### Richard Feynman (Caltech, 1959) [1]

Sin embargo, por lo que sí puede resultar oportuno citarlo en este trabajo es porque lo hizo tras dar crédito a los últimos descubrimientos en el campo de las **bajas temperaturas** (K. Onnes) y las **altas presiones** (P. Bridgman), y el presente trabajo aúna los dos campos que Feynman alababa en su famosa charla con el campo que soñó que llegaríamos a conquistar: la **nanoescala**.

También es cierto que, actualmente, la nanociencia ya no es una novedad: es el presente. Se coloca el prefijo *nano* a todo material que sea nanométrico en al menos una de sus tres dimensiones. Es por ello que hay *nano*ciencia en los procesadores de nuestros dispositivos, impresos con litografía de precisión nanométrica, los test de antígenos que utilizan nanopartículas de oro, las cremas solares que contienen nanocristales que actúan como filtros físicos absorbiendo la radiación ultravioleta, la manipulación átomo a átomo con las técnicas de microscopía de efecto túnel<sup>1</sup> o la obtención de imágenes biomédicas de alta resolución con nanopartículas que emiten luz, entre otros muchos —y muchos— ejemplos.

Concretamente, la lista de aplicaciones de las nanopartículas es interminable, por lo que se recoge en la Fig. 1.1 la fantástica infografía propuesta por Huang *et al.* [3] (2024) como un buen resumen visual dividido en seis tipos de nanopartículas y donde el presente trabajo encuentra su lugar en el estudio de las **propiedades ópticas** de nanopartículas aislantes, concretamente del fluoruro de sodio e itrio (NaYF<sub>4</sub>) dopado con iones ópticamente activos, como iones de metales de transición (en este caso,  $Mn^{2+}$ ) o de tierras raras trivalentes (como  $Er^{3+}$  e Yb<sup>3+</sup>).

Los nanomateriales aislantes dopados con iones ópticamente activos (IOA) no son los únicos con interesantes propiedades ópticas. El Premio Nobel de Química 2023 [6] fue otorgado a Aleksey I. Ekimov, Louis E. Brus y Moungi G. Bawendi por el descubrimiento y la síntesis de nanocristales (NCs) semiconductores, también llamados *quantum dots*, que exhiben propiedades fisicoquímicas dependientes del tamaño del nanocristal (que emergen por los efectos del confinamiento cuántico), como el cambio en el color de la luz emitida. En la Fig. 1.2 se ilustra la principal diferencia entre los *quantum dots* y los nanomateriales dopados con IOA. La Fig. 1.2a muestra como, bajo la excitación con luz

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Fue en 1982 cuando Binnig *et al.* [2] *observaron* por primera vez superficies con precisión atómica. Es en este hito donde muchos sitúan el comienzo real de la nanociencia (cuando la idea propuesta en el Caltech dejó de ser una fantasía y se hizo realidad).



FIGURA 1.1: Seis nanomateriales comunes y sus principales características y aplicaciones. Figura adaptada de [3] bajo licencia Creative Commons.



FIGURA 1.2: *Quantum Dots* vs. Nanomateriales dopados con iones ópticamente activos. (a) Suspensiones coloidales de *quantum dots* de CdSe excitadas bajo luz ultravioleta. El color depende del tamaño del nanocristal. (b) Suspensiones coloidades de NCs de (NaYF<sub>4</sub>) dopados con iones ópticamente activos (combinaciones de  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  e Yb<sup>3+</sup>) excitados en el infrarrojo cercano (*upconversion*). Figura (a) adaptada de [4] y (b) adaptada de [5].

ultravioleta, las suspensiones coloidales de *quantum dots* emiten un color diferente dependiendo del tamaño del nanocristal. Esto es debido a la dependencia de la energía del *gap* (la mínima diferencia entre la banda de valencia y la banda de conducción) con el diámetro del nanocristal de semiconductor. Por otro lado, algunos nanomateriales dopados con IOA, en particular, iones trivalentes de lantánidos, (Fig. 1.2b) emiten luz visible cuando son excitados en el infrarrojo (fenómeno de *upconversion*). En este caso, la emisión de un tipo u otro depende de los IOA dopantes que se introducen en la matriz y sus concentraciones.

Actualmente, el material aislante dopado con IOA más eficiente que se conoce es, precisamente, el NaYF<sub>4</sub> dopado con 2 % de  $\text{Er}^{3+}$  y 20 % de Yb<sup>3+</sup> [7]. La matriz se puede encontrar en dos fases (Fig. 1.3), siendo la hexagonal,  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>, la más estudiada [8] debido a su gran eficiencia en la emisión *upconversion*. La fase cúbica,  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>, está mucho menos estudiada, siendo el objeto de estudio de este trabajo.

Aunque sus propiedades excepcionales como fósforo de *upconversion* se conocen desde la década de 1970 [9], fue a partir de 2004 cuando su interés comenzó a crecer, con la síntesis de suspensiones coloidales de estos NCs por S. Heer *et al.* [5]. Bajo excitación con luz infrarroja, observaron la emisión roja y verde del  $\text{Er}^{3+}$  en NaYF<sub>4</sub>:20 %Yb<sup>3+</sup>,2 %Er<sup>3+</sup> y la emisión azul del Tm<sup>3+</sup> en NaYF<sub>4</sub>:20 %Yb<sup>3+</sup>,2 %Tm<sup>3+</sup> (Fig. 1.2b). En ambos casos, el ion Yb<sup>3+</sup> actúa como donor, absorbiendo la luz incidente y transfiriendo la energía al ion que emite la luz visible.

Desde entonces, este y otros nanomateriales dopados con IOA han sido extensamente estudiados para aplicaciones tanto industriales: fibras ópticas [10], detectores de campo magnético [11], mejora de células solares [12, 13]; como biomédicas: en imagen [14, 15], inmunoensayos [16] o como nano-termómetro [17], entre otras.



FIGURA 1.3: Estructura cristalina de las fases cúbica ( $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>, grupo espacial *Fm*3*m* [18]) y hexagonal ( $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>, grupo espacial *P*6 [19]). En la fase  $\alpha$  los sitios cúbicos están ocupados al 50 % por un sodio o un itrio.

#### Nanomateriales luminiscentes como sensores ópticos de presión y temperatura.

Una de las tantas aplicaciones que tienen estos materiales es la de actuar como sondas. Tanto la presión como la temperatura son magnitudes físicas fundamentales, funciones de estado que afectan las propiedades fisicoquímicas de los materiales, y su medida y determinación precisa y exacta son cruciales tanto para aplicaciones científicas como industriales. Los métodos convencionales para determinarlas se basan en el uso de diferentes tipos de manómetros en el caso de la presión, y termómetros metálicos/líquidos, termopares, etc., en el caso de las medidas de temperatura. Sin embargo, ambos métodos requieren contacto físico con el objeto medido y/o no pueden usarse para la determinación exacta de presión/temperatura local en áreas de tamaño submicrométrico. Estos problemas pueden resolverse mediante el uso de nanomanómetros y nanotermómetros ópticos [20], que funcionan basándose en las medidas remotas de la **luminiscencia** dependiente de la presión/temperatura de nanomateriales dopados con IOA actuando como **nanosensores ópticos** de presión y temperatura.

La Fig. 1.4 muestra las propiedades de los espectros de luminiscencia dependientes de la presión y la temperatura: el desplazamiento espectral, la intensidad, la relación entre bandas, el ancho de banda y los tiempos de vida, que pueden utilizarse en nanomanometría y nanotermometría.



FIGURA 1.4: **Propiedades de los espectros de luminiscencia dependientes de la presión y la temperatura.** Representación esquemática de las propiedades espectrales dependientes de la presión y la temperatura que pueden usarse para nanomanometría y nanotermometría. Figura adaptada de [20].

#### Objetivos

El presente trabajo trata sobre el estudio de algunas de las propiedades ópticas mostradas anteriormente (Fig. 1.4) en NCs de la fase cúbica  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopados, por un lado, con Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> y, por otro, con iones Mn<sup>2+</sup>. Los objetivos concretos son: *i*) Sintetizar los NCs de NaYF<sub>4</sub> dopados. *ii*) Estudiar la emisión del Mn<sup>2+</sup> en la matriz NaYF<sub>4</sub>, tanto en condiciones de presión y temperatura ambiente como bajo alta presión, con el fin de determinar el desplazamiento de la banda de emisión en función de la presión y medir el tiempo de vida luminiscente en condiciones normales. *iii*) Investigar la emisión, incluyendo procesos de *upconversion*, en NCs de NaYF<sub>4</sub> dopados con Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> en condiciones ambiente, evaluando los cambios en la emisión del Er<sup>3+</sup> bajo condiciones de alta presión y baja temperatura. *iv*) Caracterizar los cambios observados en las propiedades espectroscópicas de estos NCs para su posible aplicación en nanomanometría y/o nanotermometría.

### Capítulo 2

### Marco Teórico

Estudiar el comportamiento de las propiedades ópticas de los (nano)materiales luminiscentes dopados con IOA requiere algunas nociones fundamentales que se recogen a continuación, como la idea de complejo de coordinación, la influencia del campo cristalino y el acoplamiento espínórbita en las propiedades ópticas de los IOA, en particular, iones de metales de transición (TM) o de tierras raras (RE), y la predicción del comportamiento de los espectros luminiscentes mediante los diagramas de Tanabe-Sugano y el diagrama de Dieke. Un desarrollo más extenso de cada tema puede encontrarse en los capítulos 5 y 6 de García-Solé *et al.* [21], en el capítulo 8 de Griffith [22] para el caso de los metales de transición y en los capítulos 9 y 10 de Wybourne y Smentek [23] para el de las tierras raras.

#### 2.1. Complejo de coordinación.

La teoría moderna de la química de coordinación está basada en el trabajo de A. Werner (1866-1919; Premio Nobel de Química en 1913). La teoría establece que las propiedades ópticas y magnéticas de las impurezas en un material aislante pueden entenderse sobre la base de la idea de **complejo de coordinación**: un ion central y sus primeros vecinos (ligandos).

La Fig. 2.1 muestra ejemplos de complejos de coordinación que se clasifican de acuerdo al grupo de simetría puntual [24]. Los dos grupos recogidos ( $O_h$  y  $T_d$ ) son especialmente importantes en la teoría para los TM que se expondrá más tarde.



FIGURA 2.1: Tres ejemplos de complejo de coordinación.

#### 2.2. Luminiscencia.

Los átomos interaccionan con la luz (campo electromagnético), absorbiendo y emitiendo en forma de paquetes denominados fotones. La energía de estos fotones viene dada por la relación de Planck:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \tag{2.1}$$

donde *h* es la constante de Planck, *c* es la velocidad de la luz,  $\nu$  es su frecuencia,  $\lambda$  es su longitud de onda o, en su caso,  $1/\lambda$  el número de ondas<sup>1</sup>. Una vez absorbido un fotón desde el estado fundamental (GS), el átomo promociona a un estado excitado (ES) desde el que podrá decaer al GS mediante la emisión espontánea de un fotón<sup>2</sup> (Fig. 2.2a). Este proceso de desexcitación se denomina **(foto)luminiscencia**.

En un principio, se esperaría que la energía de la absorción y la emisión fuera la misma (como en la Fig. 2.2a). Normalmente, esto no ocurre en los sólidos. La emisión suele desplazarse a menores energías (e.g. si el material absorbe en el ultravioleta, emite en el visible). Este proceso se denomina *desplazamiento Stokes* (Fig. 2.2b) y puede explicarse considerando que el sistema de dos niveles de la Fig. 2.2a corresponde a un IOA en un complejo de coordinación dentro de un cristal [21]. Estos dos niveles de energía serían consecuencia del IOA y los ligandos permaneciendo en posiciones fijas (red rígida).

Sin embargo, los átomos en los sólidos están vibrando alrededor de posiciones de equilibrio, de modo que el IOA ve a los vecinos a diferentes distancias, oscilando alrededor de posiciones de equilibrio. Cada estado de la Fig. 2.2a debe considerarse ahora como un continuo de estados, relacionado con las posibles distancias IOA-ligando. Asumiendo esta distancia como coordenada Q (**modelo de coordenada configuracional** [21]), y que los ligandos siguen un movimiento armónico, los dos niveles de energía se convierten en parábolas, como en la Fig. 2.2b (según la energía potencial del oscilador armónico), cada una con su posición de equilibro  $Q_0$  y  $Q'_0$ .

El proceso de absorción-emisión de la Fig. 2.2b puede entenderse partiendo de que el ion se ve promocionado a un nivel excitado mediante la energía absorbida de un fotón,  $E_{abs}$ , y transita de  $0 \rightarrow 1$  sin cambio en la posición de equilibrio  $Q_0$  del GS (principio de Franck-Condon). Después, el ion en el ES se relaja hasta la posición de equilibrio de ese estado,  $Q'_0$ . Esta relajación se da por procesos no radiativos, emitiendo fonones<sup>3</sup> (i.e. cediendo *calor* a la red). Desde el mínimo  $Q'_0$ , se produce la desexcitación  $1 \rightarrow 0$  en una línea vertical, emitiéndose un fotón de energía  $E_{em} < E_{abs}$ . El *desplazamiento Stokes* se cuantifica, entonces, como la diferencia  $E_{Stokes} = E_{abs} - E_{em}$ .

Sin embargo, también es posible obtener luminiscencia a energías mayores que la del fotón absorbido (e.g. se absorbe en el infrarrojo y se emite en el visible). Es el llamado *desplazamiento anti-Stokes* o proceso *upconversion* y ocurre en sistemas con varios estados excitados metaestables, desde los que puede tener lugar la emisión (Fig. 2.2c). De entre los mecanismos existentes, que se comentarán en detalle al discutir los *Resultados*, el más simple se da cuando dos fotones con energía  $E_{abs}$  son absorbidos secuencialmente desde  $0 \rightarrow 1$  (*Ground State Absorption* o GSA) y luego desde  $1 \rightarrow 3$  (*Excited State Absorption* o ESA). Posteriormente, el electrón decae de  $3 \rightarrow 2$  mediante procesos no radiativos (*Non-Radiative Transition* o NRT). Por último se produce la desexcitación de  $2 \rightarrow 0$  emitiendo un fotón con  $E_{em} > E_{abs}$ .

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Normalmente, la frecuencia se cuantifica en hertzs (Hz o  $s^{-1}$ ), la longitud de onda en nanómetros (nm) y el número de ondas en ondas por centímetro (cm<sup>-1</sup>). En espectroscopía, se suele denotar como *energía* al número de ondas (en cm<sup>-1</sup>) debido a que ambas magnitudes son proporcionales. En este trabajo se asume esta licencia y podrán encontrarse gráficas y resultados en los que la *energía* se expresa en cm<sup>-1</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>No siempre sucede así, existen tanto transiciones cuyo estado final no es el fundamental y transiciones no radiativas por interacción con las vibraciones de la red.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Cuantos de vibración de la red cristalina.



FIGURA 2.2: **Sobre la (foto)luminiscencia: desplazamientos Stokes y anti-Stokes. (a)** Diagrama de dos estados/niveles, el fundamental (GS) y el excitado (ES) en el que un fotón absorbido de energía  $E_{abs}$  es reemitido con la misma energía  $E_{em}$ . **(b)** Diagrama de coordenada configuracional que tiene en cuenta el IOA en el complejo de coordinación. Cada estado se representa con una parábola (aprox. armónica) y el proceso de absorción-emisión resulta en un *desplazamiento Stokes* ( $E_{em} < E_{abs}$ ) debido a la interacción del IOA con las vibraciones de la red. **(c)** Diagrama multinivel mostrando el origen del desplazamiento anti-Stokes ( $E_{em} > E_{abs}$ ) a partir de la absorción secuencial de dos fotones. Figura adaptada de [21].

#### 2.3. Iones ópticamente activos bajo un campo cristalino.

En la Teoría del Campo Cristalino [25], el efecto de la red cristalina sobre el IOA se considera a través del campo electrostático creado por iones ligando circundantes en la posición del IOA. Este campo electrostático se denomina **campo cristalino**. Se asume que los electrones de valencia están localizados en el IOA y que la carga de los ligandos no penetra en la región ocupada por estos electrones de valencia. Así, el hamiltoniano del sistema (complejo de coordinación) se puede escribir como [21]

$$H = H_{FI} + H_{CF} \tag{2.2}$$

donde  $H_{FI}$  es el hamiltoniano relacionado con el ion libre (una situación ideal en la que el IOA está aislado) y  $H_{CF}$  es el hamiltoniano de campo cristalino, que explica la interacción de los electrones de valencia del IOA con el campo cristalino electrostático creado, en primera aproximación, por los ligandos. El hamiltoniano de campo cristalino se puede escribir como [21]

$$H_{CF} = \sum_{i=1}^{N} eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$$
(2.3)

donde  $eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$  es la energía potencial creada por los ligandos en la posición  $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$  (dado en coordenadas esféricas) del *i*-ésimo electrón de valencia del IOA. El sumatorio se extiende sobre el número total de electrones de valencia (*N*). Para aplicar la teoría de perturbaciones, el término del

ion libre generalmente se escribe como [21]

$$H_{FI} = H_0 + H_{ee} + H_{SO}$$
(2.4)

donde  $H_0$  es el hamiltoniano del campo central (un término que refleja el campo eléctrico que actúa sobre los electrones de valencia debido al núcleo y a los electrones de las capas interna y externa),  $H_{ee}$  es un término que tiene en cuenta cualquier perturbación debida a las interacciones de Coulomb entre los otros electrones (de valencia), y  $H_{SO}$  representa la interacción de acoplamiento espín-órbita sumada sobre estos electrones [23]:

$$H_{SO} = \sum_{i} \zeta(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \tag{2.5}$$

donde  $\zeta(r_i)$  es la fuerza de acoplamiento espín-órbita (que crece con la cuarta potencia del número atómico,  $\propto Z^4$ ) para un electrón en la posición  $r_i$  con momento angular orbital  $\mathbf{l}_i$  y momento angular de espín  $\mathbf{s}_i$ .

Dependiendo de la magintud del término de campo cristalino  $H_{CF}$  en comparación con estos tres términos de ion libre, se pueden considerar diferentes escenarios para la solución de la ecuación de Schrödinger mediante métodos perturbativos [21]:

- Campo cristalino débil:  $H_{CF} \ll H_{SO}$ ,  $H_{ee}$ ,  $H_0$ . En este caso, los niveles de energía del ion libre solo están ligeramente perturbados (desplazados y desdoblados) por el campo cristalino. Las funciones de onda del ion libre se utilizan como funciones base para aplicar la teoría de perturbaciones, siendo  $H_{CF}$  el hamiltoniano de perturbación sobre los estados  ${}^{2S+1}L_J$  (donde **S** y **L** son los momentos angulares totales de espín y orbital y **J** = **L** + **S**). Este enfoque se aplica generalmente para describir los niveles de energía de los **iones de tierras raras**, ya que, para estos iones, los electrones de valencia 4f están apantallados por los electrones externos 5s y 5p, limitando el efecto del campo cristalino creado por los iones ligando.
- Campo cristalino intermedio: H<sub>SO</sub> « H<sub>CF</sub> < H<sub>ee</sub>. En este caso, el campo cristalino es más fuerte que la interacción espín-órbita, pero sigue siendo menos importante que la repulsión interelectrónica. Aquí, el campo cristalino se considera una perturbación sobre los términos <sup>2S+1</sup>L. Este enfoque se aplica para complejos de iones de metales de transición 3*d* en algunos cristales.
- Campo cristalino fuerte: H<sub>SO</sub> < H<sub>ee</sub> < H<sub>CF</sub>. En este escenario, el término de campo cristalino domina tanto sobre la interacción espín-órbita como la interacción electrón-electrón. Esto se aplica a iones de metales de transición en algunos entornos cristalinos.

#### 2.3.1. Iones de metales de transición (3*d*<sup>*n*</sup>). Diagramas de Tanabe-Sugano.

Los iones de metales de transición (TM) se emplean con frecuencia como dopantes ópticamente activos en fósforos comerciales y láseres de estado sólido sintonizables ( $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Mn^{6+}$ , etc.). Los TM del tercer periodo de la tabla períodica (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu) tienden a perder los electrones 4s externos y, en algunos casos, también pueden perder o ganar electrones 3*d* para formar diferentes tipos de cationes estables. Así, estos iones de TM presentan una configuración electrónica [Ar]3*d*<sup>n</sup>, donde *n* (1 <*n* <10) representa el número de electrones 3*d*. Estos electrones son los responsables de las propiedades ópticas [21].

Cuando estos iones son introducidos en una matriz cristalina, los 5 orbitales *d* que en el ion libre están degenerados<sup>4</sup>, se desdoblan (i.e. se levanta la degeneración) dependiendo de la simetría del complejo de coordinación (Fig. 2.3). En el caso del grupo de simetría octaédrico,  $O_h$ , se define la fuerza del campo cristalino octaédrico, 10Dq, o también denominado  $\Delta_O$ , como la diferencia de energía entre los orbitales desdoblados [22]:



$$10Dq = E_{\rm eg} - E_{\rm t_{2g}} \tag{2.6}$$

FIGURA 2.3: **Fuerza del campo cristalino en metales de transición**  $3d^n$ . (a) Diferentes desdoblamientos de los orbitales *d* del ion libre (e.g.  $d^5$ ) cuando es introducido en un cristal formando un complejo de coordinación con una simetría determinada ( $O_h$  o  $D_{4h}$ ). (b) Participación de los orbitales del ion en un orbital  $e_g$  (degeneración 2) y un  $t_{2g}$  (degeneración 3), cuando la simetría del complejo es octaédrica ( $O_h$ ).

Tanabe y Sugano [26] calcularon la energía de los estados multielectrónicos que derivan de los iones  $3d^n$  (desde n = 2 hasta n = 8) en función de 10Dq (i.e. en complejos  $O_h$ ) y de los parámetros B y C de Racah<sup>5</sup>. Los cálculos se representan en los llamados diagramas de Tanabe-Sugano<sup>6</sup>, que son extremadamente útiles en la interpretación de los espectros de los iones de TM. Estos diagramas muestran cómo los niveles de energía<sup>7</sup> del ion libre, <sup>2S+1</sup>L, se desdoblan a medida que aumenta la relación entre la fuerza del campo cristalino y la interacción interelectrónica (10Dq/B).

La Fig. 2.4a muestra el diagrama de Tanabe-Sugano para un metal de transición  $3d^3$  (como Cr<sup>3+</sup>, V<sup>2+</sup> o Mn<sup>4+</sup>). Los niveles de energía de los iones libres, <sup>4</sup>F, <sup>4</sup>P, <sup>2</sup>G y <sup>2</sup>F, se muestran en el eje *y*, a campo cristalino cero (ion libre), medidos en unidades de energía *E/B*. Los estados desdoblados de cada nivel de energía del ion libre bajo un campo cristalino 10Dq creciente se representan con líneas continuas. Por ejemplo, se puede ver cómo el estado fundamental <sup>4</sup>F se desdobla en siete niveles de energía; el nivel fundamental <sup>4</sup>A<sub>2g</sub> y dos niveles excitados con triple degeneración, <sup>4</sup>T<sub>2g</sub> y <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>. También es importante mencionar que se da un diagrama de Tanabe-Sugano para un valor particular

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Se dice que dos o más estados están degenerados cuando tienen la misma energía. Típicamente, esta degeneración se rompe con el descenso en la simetría del entorno de coordinación del ion.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Estos parámetros describen la fuerza de las interacciones electrostáticas entre los electrones y su variación respecto al ion libre da idea de la covalencia del enlace [27].

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Los diagramas también son válidos para complejos con simetría tretraédrica ( $T_d$ ), conociendo la equivalencia  $d^n(O_h) = d^{10-n}(T_d)$ .

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Sobre la notación espectroscópica para los iones de TM: los términos multielectrónicos del ion libre se denotan por  $^{2S+1}L$  (e.g. <sup>3</sup>F, <sup>1</sup>D, <sup>1</sup>S, etc.). Los niveles a un electrón (los orbitales) se etiquetan de acuerdo a la *irrep* del grupo de simetría puntual en minúsculas (e.g.  $b_{1g}$ ,  $a_g$ ,  $t_{2g}$ , etc.). Los estados multielectrónicos del ion en el complejo se etiquetan análogamente pero en mayúsculas, con la multiplicidad de espín 2S + 1 como superíndice (e.g. <sup>1</sup>A<sub>g</sub>, <sup>4</sup>T<sub>2g</sub>, etc.).

de *C*/*B*, que depende principalmente del ion específico y ligeramente de la matriz. Entre los iones libres de TM, el valor de *C*/*B* varía desde 3.5 para el  $Mn^{2+}$  a 4.5 para el  $Ni^{2+}$  [28]. En la Fig. 2.4b se muestran los diagramas calculados para otras configuraciones electrónicas  $3d^n$ .

Es interesante comentar el efecto de la **presión** en los espectros de iones de TM. Volviendo a la Fig. 2.4a, se muestra con una línea vertical la posición 10Dq/B del rubí (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>). A la derecha se muestran los niveles resultantes para el Cr<sup>3+</sup> en esta matriz y se marcan las transiciones de absorsión (excitación) y emisión que se suelen observar. El caso paradigmático del rubí radica en que es el sensor de presión más utilizado en los experimentos de altas presiones. Esto es debido a que la luminiscencia que se da desde el estado excitado <sup>2</sup>E al fundamental <sup>4</sup>A<sub>2</sub> tiene un desplazamiento con la presión muy bien conocido [29, 30]. Si la fuerza del campo cristalino depende con la distancia IOA-ligando como  $10Dq \propto R^{-5}$  [30], y la Termodinámica establece que la variación del volumen con la presión a temperatura constante es **siempre** negativa, entonces el volumen del complejo de coordinación disminuye con la presión y, por ende, 10Dq aumenta. Esto es, la posición del complejo se desplaza a la derecha en el diagrama de Tanabe-Sugano (asumiendo que *B* varía más lentamente que 10Dq) y, por tanto, la energía de las transiciones se ve afectada.



FIGURA 2.4: **Diagramas de Tanabe-Sugano para los iones de metales de transición.** (a) Diagrama calculado para un ion  $3d^3$  y C/B = 4.5. El diagrama muestra el desdoblamiento en la energía de los términos del ion libre,  ${}^{2S+1}L$ , cuando el ion forma parte de un complejo de coordinación con simetría  $O_h$ , en función del cociente entre la fuerza del campo cristalino 10Dq y el parámetro *B* de Racah. La línea discontinua vertical marca como ejemplo la posición del rubí (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>) y a la derecha se muestran los estados finales del Cr<sup>3+</sup> en el complejo  $O_h$ . (b) Colección de diagramas de Tanabe-Sugano para otras configuraciones electrónicas de metales de transición  $3d^n$ , con  $n = \{2, ..., 8\}$ .

#### **2.3.2.** Iones de tierras raras $(4f^n)$ . Diagrama de Dieke.

Los iones trivalentes de tierras raras ( $\mathbb{RE}^{3+}$ ) y, concretamente, los lántanidos, tienen una configuración electrónica externa  $5s^25p^64f^n$ , donde *n* varía de 1 ( $\mathbb{Ce}^{3+}$ ) a 13 ( $\mathbb{Yb}^{3+}$ ) e indica el número de electrones en la capa 4f. Los electrones  $4f^n$  son, de hecho, los electrones de valencia responsables de las transiciones ópticas y las propiedades magnéticas. Estos electrones de valencia están apantallados por los electrones externos 5*s* y 5*p*. Debido a este efecto de apantallamiento, los electrones de valencia de los iones de RE se ven débilmente afectados por los ligandos; una situación que corresponde al caso de un campo cristalino débil. Esto se traduce en que no se observan grandes efectos de la **presión** sobre los espectros de absorción y luminiscencia de estos iones [21].

En estos iones el término de interacción  $H_{SO}$  de ion libre es dominante sobre el término del campo cristalino  $H_{CF}$ . Esto provoca que los estados  ${}^{2S+1}L_J$  de los iones  $RE^{3+}$  se vean ligeramente perturbados cuando estos iones se incorporan en cristales. El efecto del campo cristalino es producir un ligero desplazamiento en la energía de estos estados y causar un desdoblamiento adicional de los nive-les [21]. Sin embargo, la magnitud de este desplazamiento y la energía de la separación son mucho menores que la separación espín-órbita, y, por lo tanto, los espectros ópticos de los iones  $RE^{3+}$  son similares a los esperados para iones libres. De hecho, la interpretación de los espectros de absorción y luminiscencia de los iones  $RE^{3+}$  en cristales se basa en medidas espectrales sistemáticas realizadas en una matriz concreta, el cloruro de lantano (LaCl<sub>3</sub>). Estos espectros fueron obtenidos por Dieke y Crosswhite [31] y proporcionan un famoso diagrama de niveles de energía, el llamado diagrama de Dieke (Fig. 2.5a). Este diagrama representa la energía de los estados  ${}^{2S+1}L_J$  para los iones  $RE^{3+}$  en LaCl<sub>3</sub>, mostrando a energía cero el estado fundamental de cada ion. El ancho de cada multiplete<sup>8</sup> indica la magnitud del desdoblamiento por el campo cristalino, mientras que el centro de gravedad proporciona la ubicación aproximada del correspondiente nivel de energía del ion libre.

De acuerdo a su degeneración, el número máximo de niveles desdoblados para cada multiplete es (2J + 1) para J entero, o  $(J + \frac{1}{2})$  para J semi-entero<sup>9</sup>. Sin embargo, el número real de componentes está determinado por la simetría del complejo de coordinación del ion en el cristal.

En la Fig. 2.5a se muestran, a modo de ejemplo, algunas transiciones relevantes de diferentes iones [4]: la transición  ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$  del Nd<sup>3+</sup> a 1064 nm (flecha roja oscura) es la transición del láser YAG:Nd<sup>3+</sup> ampliamente utilizado. La luz roja de la mayoría de las lámparas fluorescentes proviene de la transición  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$  del Eu<sup>3+</sup> en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> a 610 nm (flecha roja). La transición  ${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$  del Tb<sup>3+</sup> a 540 nm (flecha verde) es la emisión más fuerte del fósforo verde LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>Tb<sup>3+</sup> comúnmente utilizado en lámparas fluorescentes. La transición  ${}^{1}G_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$  del Tm<sup>3+</sup> a 480 nm (flecha azul) proporciona la emisión *upconversion* azul del  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>Tm<sup>3+</sup> al excitar en la transición  ${}^{2}F_{7/2} \rightarrow {}^{2}F_{5/2}$  del Yb<sup>3+</sup> (980 nm; flecha ascendente roja oscura).

En cuanto a la influencia de la **temperatura**, estos iones presentan un comportamiento sumamente interesante. La presencia de niveles energéticos próximos entre sí (ver Fig. 2.5a) con separaciones del orden de la energía térmica  $k_BT \sim 200 \text{ cm}^{-1}$  hace que las poblaciones de algunos estados se vean afectadas por la temperatura y, por tanto, también las emisiones desde dichos estados. Esto se comentará en más detalle en la discusión de los *Resultados* de este trabajo. Como ejemplo, en la Fig. 2.5b se muestra la variación en la intensidad de luminiscencia del  $\text{Er}^{3+}$  desde los estados excitados  ${}^{4}\text{S}_{3/2}$  y  ${}^{2}\text{H}_{11/2}$  al estado fundamental, cuyos autores Geitenbeek *et al.* [32] proponen como nanosensor de alta temperatura ya que, al estar los estados acoplados térmicamente, la intensidad relativa de la emisión depende del factor de Boltzmann.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Estado multielectrónico que se denota con la etiqueta <sup>2S+1</sup>L<sub>I</sub>.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Esto se debe al llamado teorema de Kramers, que establece que todos los niveles de energía electrónica que contienen un número impar de electrones son al menos doblemente degenerados, en ausencia de campo magnético externo aplicado [23].



FIGURA 2.5: **Diagrama de Dieke de niveles de energía en los lantánidos trivalentes.** Niveles de energía de la configuración  $4f^n$  de los iones  $Ln^{3+}$ , con n aumentando de izquierda a derecha desde 1 en  $Ce^{3+}$  hasta 13 en  $Yb^{3+}$ . El ancho de las líneas horizontales representa el grado en que el nivel  ${}^{2S+1}L_J$  correspondiente puede desdoblarse en un campo cristalino. Las áreas grises contienen niveles de energía que en el clásico diagrama de Dieke no están representados. Se destacan algunos ejemplos de transiciones relevantes. (b) Ejemplo de la influencia de la temperatura en la luminiscencia del  $Er^{3+}$  (flechas verdes) en NCs de NaYF<sub>4</sub>: $Er^{3+}Yb^{3+}/SiO_2$ . Figura (a) adaptada de [4] y (b) de [32].

### Capítulo 3

### Métodos

En este capítulo se recogen los detalles de la síntesis solvotermal asistida por microondas llevada a cabo para obtener los NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopados con un 1 % de Er<sup>3+</sup> y un 10 % de Yb<sup>3+</sup> y, por otro lado, otra muestra con un 5 % de Mn<sup>2+</sup>. También se exponen los métodos para su posterior caracterización estructural (difracción de rayos X) y morfológica (microscopía electrónica de transmisión). Se comentan los detalles experimentales de la espectroscopía de emisión y excitación, así como una breve descripción de las técnicas de altas presiones y bajas temperaturas que se han utilizado.

### 3.1. Síntesis de NCs de $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> y $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>.

La síntesis de NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> se ha inspirado en el procedimiento publicado previamente por Mi *et al.* [33], que se trata de una **síntesis solvotermal asistida por microondas**. Se realizó en diferentes condiciones variando temperatura, tiempo y proporción de los disolventes. Los precursores utilizados se recogen en la Tab. 3.1. Primero, los nitratos de tierras raras o manganeso se disuelven en una solución compuesta de 10 ml de agua y 10 ml de etilenglicol<sup>1</sup>. Luego, se añade NH<sub>4</sub>F y NaNO<sub>3</sub>, también en proporciones estequiométricas (e.g. 4 mmol de NH<sub>4</sub>F por cada mmol de NaNO<sub>3</sub>). Se agita hasta formar una solución homogénea y se transfiere a un autoclave, que posteriormente se cierra con un septum y se trata bajo radiación de microondas en un reactor Monowave 400 (Anton Paar), siendo la temperatura y el tiempo de síntesis variables controlables. Con el fin de optimizar la calidad de la muestra final, se realizó una batería de síntesis a tres temperaturas (150, 170 y 200 °C), en tres tiempos diferentes (15, 30 y 45 min) y con cuatro proporciones distintas de disolventes: agua con etilenglicol al 1:1 y al 0.3:1, y agua con etanol al 1:1 y al 0.3:1.

Fórmula	Nombre	Nº CAS	PM (g/mol)	Pureza
NH <sub>4</sub> F	Fluoruro de amonio	12125-01-8	37.04	99%
NaNO <sub>3</sub>	Nitrato de sodio	7631-99-4	84.99	99 %
$Y(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	Nitrato de itrio(III) hidrato	140191-40-8	274.92	99.99%
Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Nitrato de iterbio(III) pentahidrato	35725-34-9	449.13	99.99%
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Nitrato de erbio(III) pentahidrato	10031-51-3	443.35	99.99%
$MnN_2O_6 \cdot xH_2O$	Nitrato de manganeso(II) hidrato	15710-66-4	178.95	99.99%

TABLA 3.1: Lista de precursores utilizados en la síntesis de NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> y  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>. PM: Peso Molecular.

Después de la reacción, el autoclave se enfría por ventilación forzada a temperatura ambiente. Las nanopartículas resultantes se recogen mediante centrifugación a 5000 rpm durante 10 minutos.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Tras la primera ronda de síntesis, al no obtener la fase  $\alpha$  pura, se experimentó con otros disolventes como etanol (ver *Resultados*).

El precipitado obtenido se lava con agua una vez y con etanol otras dos veces, obteniéndose el precipitado final por centrifugación para su última resuspensión en etanol y posterior secado a 70 °C. El material obtenido son los NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:1 %Er<sup>3+</sup>10 %Yb<sup>3+</sup> y  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:5 %Mn<sup>2+</sup> preparados para el estudio espectroscópico.

Mientras que una síntesis convencional de NCs realizada en autoclaves de acero con camisa de teflón y con hornos convencionales suele requerir tiempos de reacción prolongados, a menudo de varias horas o incluso días, y una tasa de calentamiento lenta debido a la transferencia térmica limitada, la síntesis asistida por microondas presenta algunas ventajas: una reducción significativa en el tiempo de reacción, y un calentamiento más uniforme y controlado, representando por tanto una clara apuesta por la *química verde* [34, 35].

#### 3.2. Caracterización estructural y morfológica.

#### Difracción de Rayos X (XRD).

Para la caracterización estructural (comprobación de la obtención de la fase  $\alpha$  deseada) se ha utilizado un **difractómetro** Bruker D2 con una fuente de rayos X de Cu con  $\langle \lambda \rangle = 1.5419$  Å y que trabaja en la geometría de Bragg-Brentano. Una vez obtenido el difractograma de la muestra en polvo se procede al análisis mediante el método de Rietveld [36] a través del software TOPAS, que permite tanto comprobar la fase obtenida y el parámetro de red como obtener una estimación del tamaño promedio de los dominios nanocristalinos, entre otras magnitudes.

#### Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La comprobación de la morfología y el tamaño de los NCs sintetizados, se ha realizado con un **microscopio electrónico de tranmisión** (TEM) modelo JEOL JEM1011 disponible en el IDIVAL (Instituto de Investigación Sanitaria de Valdecilla). El TEM permite tomar proyecciones 2D de la densidad electrónica de los materiales, de forma que se puede obtener una estimación de la distribución de tamaños así como observar cualitativamente la homogeneidad en el tipo de NCs formados.

#### 3.3. Espectroscopía óptica.

#### Espectroscopía de emisión y excitación.

La espectroscopía de emisión/excitación es fundamental en la caracterización de los NCs luminiscentes. Se ha utilizado un espectrofluorímetro FLSP920 (Edinburgh Instruments) (Fig. 3.1c), equipado con dobles monocromadores y que es capaz tanto de fijar como de hacer un barrido de las longitudes de onda que inciden sobre la muestra.

Para la **espectroscopía de emisión** (Fig. 3.1a) se fija la longitud de onda que excita la muestra y en la detección se hace un barrido de longitudes de onda de emisión, obteniéndose una gráfica de intensidad emitida para distintas longitudes de onda de emisión,  $I_{em}(\lambda_{em})$ , denominada espectro de emisión.

Para la **espectroscopía de excitación** (Fig. 3.1b) se fija la longitud de onda de detección a una emisión conocida del material y se hace un barrido de longitudes de onda que inciden en la muestra,  $\lambda_{ex}$ , obteniéndose una curva de intensidad emitida  $I_{em}(\lambda_{ex})$ , pero en función de la longitud de onda de excitación  $\lambda_{ex}$ , con los picos (transiciones) que consiguen excitar la muestra. La gráfica resultante se denomina espectro de excitación.

#### Medida del tiempo de vida luminiscente.

El fenómeno de la fotoluminiscencia se debe al mecanismo de **emisión espontánea**, por el que la población de un estado excitado decrece exponencialmente con el tiempo [21]:

$$N(t) = N(0) \exp\left(-t/\tau\right) \tag{3.1}$$

siendo N(0) la población del nivel excitado en el instante inicial y  $\tau$  el **tiempo de vida del estado excitado**. La intensidad de la luz emitida en función del tiempo, I(t), es proporcional al número de fotones emitidos, que decaerá al mismo ritmo de desexcitación dado por la Ec. (3.1):

$$I(t) = I(0) \exp(-t/\tau)$$
(3.2)

En nuestro caso, se mide el tiempo de vida de la emisión de una muestra excitándola con una fuente pulsada a una longitud de onda centrada en el máximo de excitación y detectando en una emisión conocida. La fuente genera pulsos de luz (rango de  $\mu$ s), de forma que la emisión es detectada tras la excitación, cuando la fuente se encuentra apagada. El tiempo de vida  $\tau$  se estima mediante una representación gráfica de las medidas y su posterior ajuste por mínimos cuadrados.



FIGURA 3.1: **Espectroscopía de emisión y excitación con espectrofluorímetro. (a)** Esquema de la espectroscopía de emisión en la que se fija la longitud de onda de excitación y se hace un barrido en las longitudes de onda de emisión. De forma complementaria, en la espectroscopía de excitación (b) se fija la longitud de onda de emisión para hacer un barrido en la excitación y comprobar qué longitudes de onda provocan la emisión luminiscente fijada en la detección. **(c)** Esquema del espectrofluorímetro FLSP920 (Edinburgh Instruments). Figuras (a) y (b) adaptadas de [4] y (c) del catálogo comercial de Edinburgh Instruments.

#### 3.4. Técnicas de altas presiones y baja temperatura.

Para el estudio de la influencia de la presión y la temperatura en las propiedades ópticas de los NCs se ha dispuesto de un espectrómetro T64000 (Horiba) que incluye un microscopio confocal acoplado. La generación de altas presiones se lleva a cabo con las denominadas celdas de yunque de diamante (*Diamond Anvil Cell* o DAC) [30]. Se trata de un dispositivo (Fig. 3.2a) formado por dos diamantes truncados enfrentados entre los que se introduce una junta o *gasket* a la que se le ha realizado un agujero (cavidad hidrostática) donde se introduce la muestra objeto de estudio, un líquido transmisor de presión (e.g. parafina) para conseguir condiciones de hidrostaticidad<sup>2</sup> y un sensor de presión (microesferas de rubí, cuyo desplazamiento de las líneas de emisión  $R_1$  y  $R_2$  con la presión es bien conocido [29]). Para las medidas a temperatura ambiente se ha utilizado una DAC tipo Boehler-Almax (Fig. 3.2b) y, para las medidas a baja temperatura, una DAC de tamaño reducido modelo MALTA que se puede introducir dentro de un criostato de ciclo cerrado para el estudio en presión en el rango de 15 a 300 K (Fig. 3.2c).



FIGURA 3.2: Espectroscopía con técnicas de altas presiones y baja temperatura. (a) Principio del método de generación de presión en una celda de yunques de diamante (DAC). A la derecha se muestra el orificio central de la junta con la muestra, un medio transmisor de presión y los rubíes que típicamente actúan como sensor de presión. (b) Experimento de espectroscopía de emisión con una DAC tipo Boehler-Almax en un espectrómetro T64000 (Horiba). (c) Adaptación del dispositivo anterior para medidas a baja temperatura mediante criostato de ciclo cerrado que contiene en su interior una DAC modelo MALTA. Figura (a) adaptada de [37].

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>En los experimentos de altas presiones es fundamental que la presión ejercida sobre el material sea *hidrostática*, es decir, igual en todas las direcciones [30].

### Capítulo 4

### Resultados

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en el estudio espectroscópico de NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopados con Mn<sup>2+</sup> (ion de TM) o con Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> (iones de RE). Para el caso de los NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> se ha estudiado la influencia de las altas presiones en la posición de la banda de emisión del Mn<sup>2+</sup>. Para los NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>Yb<sup>3+</sup>, además del estudio bajo presión, se ha estudiado, simultáneamente, la influencia de la temperatura.

#### 4.1. Caracterización estructural y morfológica de NCs de $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>.

Las síntesis de los NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> se realizó modificando variables como la temperatura, el tiempo y la proporción de los disolventes. De entre las síntesis realizadas y analizadas, se recogen en la Fig. 4.1 los difractogramas de rayos X y las imágenes TEM de las cuatro síntesis que se llevaron a cabo a 170 °C, durante 30 minutos y con cuatro proporciones distintas de disolventes: agua con etilenglicol al 1:1 y al 0.3:1, y agua con etanol al 1:1 y al 0.3:1. Estas variaciones en los disolventes se realizaron tras seguir la síntesis propuesta por Mi *et al.* [33], en la que se utiliza agua y etilenglicol a partes iguales, y comprobar que no se obtenía una fase pura de NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> (quedando compuestos orgánicos o incluso favoreciéndose una estequiometría diferente a la esperada). En las tres primeras mezclas (Figs. 4.1a,b,c) el difractograma muestra picos de otros compuestos y fases. Se ha encontrado que la fase  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> (cúbica) pura se consigue únicamente cuando se disuelven los precursores en agua y etanol a partes iguales (Fig. 4.1d).

Las imágenes TEM de los NCs obtenidos con las tres primeras mezclas de disolventes apoyan los difractogramas, mostrando inhomogeneidad en los cristales (algunos más esféricos y otros en forma de aguja) además de tamaños mayores de 100 nm. En cambio, las imágenes TEM de la Fig. 4.1d muestran un aspecto claramente diferente, con una homogeneidad morfológica de los NCs y tamaños de partícula inferiores a 100 nm.

Para demostrar que, efectivamente, se obtiene la fase  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> pura en la síntesis de la Fig. 4.1d, se ha realizado el refinamiento Rietveld [36] del difractograma. Se trata de minimizar la diferencia entre la intensidad medida experimentalmente,  $I_{exp}$ , y la calculada a partir de la estructura conocida,  $I_{calc}$ , ajustando una colección de parámetros como el parámetro de red, el grupo espacial, las posiciones atómicas dentro de la celda unidad, entre otros. El refinamiento se ha realizado utilizando el grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  (el del  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>) y la función pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings para el perfil de los picos. En sucesivas iteraciones, se llevó a cabo el refinamiento de los parámetros, teniendo en cuenta las recomendaciones [38, pág. 607]. Los resultados arrojan que la estructura obtenida es compatible con un grupo espacial con parámetro de red a = 5.49 Å y el tamaño promedio de los dominios cristalinos es de ( $35 \pm 15$ ) nm.



FIGURA 4.1: **Resultados de la síntesis solvotermal de NCs de**  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> **asistida por microondas.** Se muestran los difractogramas de Rayos X y las imágenes TEM de cuatro muestras cuya síntesis se llevó a cabo a 170 °C durante 30 min y proporciones diferentes de disolventes: agua con etilenglicol al 0.3:1 (a) y al 1:1 (b), y agua con etanol al 0.3:1 (c) y al 1:1 (d). En la parte inferior del difractograma se muestran las reflexiones de Bragg correspondientes a la fase cúbica  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>, pudiéndose comprobar que solamente en la muestra (d) se ha obtenido la fase deseada. El refinamiento Rietveld verifica que la fase obtenida es cúbica con grupo espacial *Fm*<sup>3</sup>*m* y con parámetro de red *a* = 5.49 Å. El tamaño promedio de los dominios cristalinos es de (35 ± 15) nm.

# 4.2. Espectroscopía de fluorescencia de NCs de $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopados con iones de tierras raras o de metales de transición.

# 4.2.1. Espectroscopía de emisión-excitación de NCs de $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> a presión y temperatura ambiente. Tiempo de vida y estimación de 10Dq.

El Mn<sup>2+</sup> tiene configuración electrónica  $3d^5$ . El parámetro *B* de Racah del ion libre es  $B_0 = 860$  cm<sup>-1</sup> y su cociente C/B = 3.5 [24], siendo *C* otro de los parámetros de Racah. Con estos datos puede calcularse su diagrama de Tanabe-Sugano asociado diagonalizando las matrices electrostáticas para la configuración  $d^5$  [22, pág. 414]. Una vez obtenidos los autoestados en función del cociente 10Dq/B, se representan las curvas y se obtiene el conocido diagrama. Este paso es realmente importante para la espectroscopia de metales de transición que se ha realizado, pues permite comparar el espectro de excitación experimental con los valores de las curvas del diagrama, de forma que se puedan obtener buenas estimaciones del campo cristalino asociado a una red cristalina en la que el ion actúe como dopante.

Dado que el entorno de coordinación de los sitios disponibles en el  $\alpha$ –NaYF<sub>4</sub> es cúbico (8 flúor en los vértices y el ion en el centro del cubo, Fig. 1.3a), se cumple que la simetría puntual del complejo es  $O_h$  y, por tanto, el desarrollo de Tanabe-Sugano puede aplicarse para los iones de Mn<sup>2+</sup> incorporados en NCs de  $\alpha$ –NaYF<sub>4</sub>.

La Fig. 4.2a recoge el diagrama de Tanabe-Sugano para el ion  $Mn^{2+}$ . Se observa que el estado fundamental es de alto espín, un sextete  ${}^{6}A_{1}$ , S = 5/2, y los sucesivos estados excitados evolucionan con curvas muy diferentes en función del cociente 10Dq/B. Se han indicado con color los estados excitados cuartetes de espín (espín total S = 3/2), ya que las transiciones desde el estado fundamental a estos estados excitados son las más probables, aun estando todas prohibidas tanto por paridad, pues son transiciones  $d \rightarrow d$ , como por espín, ya que no se cumple que  $\Delta S = 0$ . Esta ruptura de las reglas de selección, debida a la interacción de canje, al acoplamiento espín-órbita y al de los estados electrónicos con las vibraciones de la red, hace que la emisión del  $Mn^{2+}$  tenga tiempos de vida notablemente largos (desde  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$  s) [39]. Las líneas grises corresponden a estados de espín total S = 1/2, que no serán de interés en este experimento, puesto que las transiciones con  $|\Delta S| = 2$  son mucho más débiles que aquellas con  $|\Delta S| = 1$  [22].

La Fig. 4.2b muestra el espectro de excitación medido para la emisión a 600 nm (16670 cm<sup>-1</sup>), asociada a la transición  ${}^{4}T_{1} \rightarrow {}^{6}A_{1}$ . Se ha realizado el ajuste a seis bandas correspondientes con las transiciones desde el estado fundamental,  ${}^{6}A_{1}$ , a los estados excitados que son cuartete de espín: al  ${}^{4}T_{1}$  proveniente del término de ion libre ( ${}^{4}G$ ), al  ${}^{4}T_{2}({}^{4}G)$ , a los estados degenerados  ${}^{4}A_{1}{}^{4}E({}^{4}G)$ , al  ${}^{4}T_{2}({}^{4}D)$ , al  ${}^{4}E({}^{4}D)$  y al  ${}^{4}T_{1}({}^{4}P)$ . La contribución correspondiente al área marcado en rojo, perteneciente a las transiciones a los estados  ${}^{4}A_{1}{}^{4}E({}^{4}G)$  no es simétrica, lo que da cuenta de un ligero desdoblamiento en los niveles y, por ende, una pequeña pérdida en la simetría local de coordinación del Mn<sup>2+</sup> debida a la compensación de carga que se induce al introducir el ion en la red. Con los valores experimentales de las energías de las transiciones (máximos de las bandas), se ha obtenido la posición correspondiente en el diagrama de Tanabe-Sugano (Fig. 4.2a), obteniéndose una estimación de 10 $Dq/B = (7.1 \pm 0.4)$ . La mejor forma (con menos incertidumbre asociada) de obtener el parámetro *B* de Racah, en este caso, es observar que existen estados excitados cuya energía (*E/B*) es independiente del campo cristalino 10Dq (son líneas horizontales en el diagrama), como lo son los estados  ${}^{4}A_{1}{}^{4}E({}^{4}G)$  (rojo) y el estado  ${}^{4}E({}^{4}D)$  (morado). Con el valor experimental de la energía de excitación del estado  ${}^{4}A_{1}{}^{4}E({}^{4}G)$ , (25300 ± 100) cm<sup>-1</sup>, y el valor *E/B* = 32.4 calculado, se tiene el

valor del parámetro *B* de Racah para el  $Mn^{2+}$  en esta red,  $B = (780 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$ , similar a lo encontrado en la literatura: 770 cm<sup>-1</sup> para el  $Mn^{2+}$  8-coordinado en la fluorita (CaF<sub>2</sub>) [40] e inferior al ion libre ( $B_0 = 860 \text{ cm}^{-1}$ ), lo cual da idea de la covalencia del enlace. Con ello, la estimación del campo cristalino,  $10Dq = (5500 \pm 400) \text{ cm}^{-1}$ , también del orden del valor de 4250 cm<sup>-1</sup> en la fluorita y de 5000 cm<sup>-1</sup> en el CdF<sub>2</sub> [40], que presenta la misma simetría de coordinación.



FIGURA 4.2: **Espectro de excitación de NCs de**  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>.(a) Diagrama de Tanabe-Sugano calculado para el Mn<sup>2+</sup> (configuración  $d^5$ ). El estado fundamental es un sextete (<sup>6</sup>A<sub>1</sub>) y los estados excitados cuartetes de espín están señalados con color y los dobletes son líneas grises. La línea vertical discontinua se corresponde con la posición del espectro de excitación medido en el diagrama calculado, obteniéndose una estimación para  $10Dq/B = (7.1 \pm 0.4)$ . (b) Espectro de excitación del Mn<sup>2+</sup> en  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> para la emisión a 600 nm (16670 cm<sup>-1</sup>), asociada a la transición <sup>4</sup>T<sub>1</sub>  $\rightarrow$  <sup>6</sup>A<sub>1</sub>. El buen ajuste del espectro a 6 bandas coincide con las transiciones desde el estado fundamental con espín (<sup>6</sup>A<sub>1</sub>) a la colección de estados excitados.

La Fig. 4.3 recoge la medida de la emisión  ${}^{4}T_{1} \rightarrow {}^{6}A_{1}$  del Mn<sup>2+</sup> y su decaimiento en función del tiempo. El decaimiento se ajusta bien a la suma de dos exponenciales decrecientes:

$$I(t) = I_1(0) \exp(-t/\tau_1) + I_2(0) \exp(-t/\tau_2)$$
(4.1)

con dos tiempos recogidos en la Tab. 4.1 que se pueden asociar a variaciones en los entornos de coordinación del  $Mn^{2+}$  dentro de la matriz  $\alpha$ –NaYF<sub>4</sub>, ya que puede ocupar tanto los sitios del Na<sup>+</sup> como del Y<sup>3+</sup>, produciéndose, además, compensación de carga en ambos casos. El orden de magnitud de la emisión está en los milisegundos (ms) como es habitual en los compuestos de Mn<sup>2+</sup> [41, 42].

TABLA 4.1: Tiempos de vida del ion  $Mn^{2+}$  en  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> obtenidos mediante el ajuste de la Fig. 4.3 a la suma de dos exponenciales decrecientes.

	Peso, $I_i(0)$	$\tau_i$ (ms)
Sitio 1	0.59	$65\pm1$
Sitio 2	0.41	$14\pm1$



FIGURA 4.3: **Tiempo de vida de la emisión del**  $Mn^{2+}$  **en**  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>: $Mn^{2+}$ . (a) Espectro de emisión del  $Mn^{2+}$  en  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> ( $\lambda_{ex} = 395$  nm (25315 cm<sup>-1</sup>)). (b) Medida de la intensidad de la emisión de la transición  ${}^{4}T_{1} \rightarrow {}^{6}A_{1}$  en función del tiempo.

#### **4.2.2.** Effectos de la presión en NCs de $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>.

La Fig. 4.4a muestra los espectros de emisión del  $Mn^{2+}$  correspondientes a la transición  ${}^{4}T_{1} \rightarrow {}^{6}A_{1}$ , medidos entre la presión ambiente y 14 GPa a temperatura ambiente. En torno a 19160 cm<sup>-1</sup> se observa la señal Raman del diamante<sup>1</sup> de la DAC, así como a unos 14400 cm<sup>-1</sup> (694 nm) se puede ver la emisión del rubí, utilizado como sensor de presión. La banda de emisión, centrada en 18130 cm<sup>-1</sup> (550 nm) a presión ambiente, se desplaza a menores energías al aumentar la presión, como puede comprobarse en la Fig. 4.4b que recoge la energía del máximo de emisión en función de la presión y que decae en dos regímenes lineales diferenciados con coeficientes de presión:

$$\frac{\partial E_{\text{em}}}{\partial P} = (-241 \pm 10) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa} \text{ o, equivalentemente, } \frac{\partial \lambda_{\text{em}}}{\partial P} = (7.9 \pm 0.3) \text{ nm/GPa}$$

hasta 2.5 GPa, y

$$\frac{\partial E_{\text{em}}}{\partial P} = (-67 \pm 4) \text{ cm}^{-1}/\text{GPa} \text{ o, equivalentemente, } \frac{\partial \lambda_{\text{em}}}{\partial P} = (2.28 \pm 0.13) \text{ nm/GPa}$$

entre 2.5 y 14 GPa. El valor negativo (i.e. la energía del máximo de la emisión disminuye con la presión) concuerda con lo esperado en el diagrama de Tanabe-Sugano calculado (Fig. 4.4c), en el que se puede observar cómo la energía del estado excitado  ${}^{4}T_{1}$  decae a media que aumenta el campo cristalino 10Dq, es decir, a medida que aumenta la presión en los NCs, asumiendo una dependencia  $10Dq \propto R^{-5}$ , siendo *R* la distancia de enlace metal-ligando.

La Fig. 4.4d recoge la luminiscencia del rubí (líneas  $R_1 ext{ y } R_2$ ) que se ha utilizado como sensor de presión. La Fig. 4.4e muestra la relación entre la posición espectral de la línea  $R_1 ext{ y }$  la presión, calculada con las ecuaciones  $P(\lambda_{R_1})$  de Dewaele *et al.* [29]. En el intervalo estudiado, el desplazamiento de la emisión de las líneas  $R_1 ext{ y } R_2$  permanece en el régimen lineal [29]. La Fig.4.4f representa la evolución de la anchura a media altura (FWHM) de la línea  $R_1$ , que da idea de las condiciones de hidrostaticidad en el experimento.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>La diferencia entre la excitación a 20491 cm<sup>-1</sup> y la línea estrecha observada a 19159 cm<sup>-1</sup> es de 1332 cm<sup>-1</sup>, que coincide con el desplazamiento Raman del diamante [43].



FIGURA 4.4: **Influencia de la presión en NCs de**  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>. (a) Emisión de la banda <sup>4</sup>T<sub>1</sub>  $\rightarrow$  <sup>6</sup>A<sub>1</sub> del Mn<sup>2+</sup> desde presión ambiente hasta 14 GPa. Se observan las *huellas* de la luminiscencia del rubí y el Raman del diamante de la DAC. (b) Energía del máximo de la banda en función de la presión, que decrece en dos regímenes lineales con cambio de pendiente en 2.5 GPa. (c) Diagrama de Tanabe-Sugano mostrando de forma cualitativa cómo la energía de la emisión de la banda <sup>4</sup>T<sub>1</sub>  $\rightarrow$  <sup>6</sup>A<sub>1</sub> se reduce al aumentar la presión (i.e. aumentar 10*Dq*). (d) Luminiscencia del rubí para cada punto de presión medido en la DAC. (e) Presión en el interior de la DAC en función de la posición espectral de la línea *R*<sub>1</sub> del rubí (régimen lineal). (f) Evolución de la anchura a media altura (FWHM) de la línea *R*<sub>1</sub> del rubí con la presión.

# **4.2.3.** Espectroscopía de emisión-excitación de NCs de $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> a presión y temperatura ambiente. Fenómeno de *upconversion*.

Las medidas espectroscópicas de emisión-excitación de los iones de  $Er^{3+}$  e Yb<sup>3+</sup> en los NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>: $Er^{3+}$ ,Yb<sup>3+</sup> a temperatura ambiente se han realizado con el fin de observar la luminiscencia de los NCs en el rango visible, tanto excitando en el ultravioleta (emisión directa) como en el infrarrojo (emisión *upconversion*).

La Fig. 4.5a recoge los espectros de emisión y excitación de los NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> y las Figs. 4.5b y 4.5c los diagramas de niveles de energía (diagrama de Dieke) asociando las transiciones observadas. En primer lugar, se ha medido el **espectro de emisión**, fijando la excitación en  $\lambda_{ex} = 377$  nm (26525 cm<sup>-1</sup>), provocando la absorción desde el estado fundamental (GS) <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> al estado excitado <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> (Fig. 4.5b). El fenómeno observado es la luminiscencia con emisión de luz a menores energía que la excitación. En el espectro obtenido (Fig. 4.5a, en morado) se observan las transiciones desde los estados excitados <sup>2</sup>H<sub>9/2</sub> (banda violeta), <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> y <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> (ambas en la banda verde), y <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> (banda roja) al estado fundamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> del Er<sup>3+</sup>.

En segundo lugar, se ha medido el **espectro de excitación** (Fig. 4.5a, en rojo), para una detección fijada en la emisión a  $\lambda_{\rm em} = 550$  nm ( ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ ). El resultado se muestra en la Fig. 4.5c, donde se tiene la colección de transiciones asignando los picos observados en el espectro de excitación. Destacando una en concreto: la excitación en el azul al nivel  ${}^{4}F_{7/2}$ , a ~ 488 nm (~ 20500 cm<sup>-1</sup>), será de especial interés en este trabajo, pues se trata de la línea utilizada (ya que coincide con una de las líneas de emisión del láser de Ar<sup>+</sup>) en el estudio de los NCs bajo altas presiones y a bajas temperaturas.

La Fig. 4.6a muestra el espectro de emisión de los NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> bajo excitación láser en el infrarrojo,  $\lambda_{ex} = 980$  nm (10204 cm<sup>-1</sup>). La principal diferencia con el espectro de emisión mostrado anteriormente es que esta se produce a energías mayores que la excitación. Se tiene un desplazamiento anti-Stokes, característica clave del fenómeno de upconversion [44]. Para ilustrar el espectro y comprender el mecanismo, en la Fig. 4.6b se muestran los niveles de energía (diagrama de Dieke) tanto del Yb<sup>3+</sup> como del Er<sup>3+</sup> con los diferentes mecanismos señalados. Por un lado, al excitar con el láser se producen absorciones desde el estado fundamental (GSA) en ambos iones. En el Yb $^{3+}$ existe una competición entre la emisión desde su único estado excitado ( ${}^{2}F_{5/2}$ ) o la transferencia de energía no radiativa a un Er<sup>3+</sup> vecino. El Er<sup>3+</sup> presenta dos mecanismos que permiten observar la emisión a mayores energías [5, 8]: una vez ha poblado el nivel  ${}^{4}I_{11/2}$  mediante GSA, pueden poblarse niveles superiores ( ${}^{4}F_{7/2}$ ) tanto por absorción desde el mismo estado excitado (ESA) o por transferencia de energía (Energy Transfer Upconversion o ETU) no radiativa desde el Yb<sup>3+</sup> excitado o desde un ion  $Er^{3+}$  excitado vecino. En la emisión de *upconversion* se han observado la banda verde del  $Er^{3+}$ , formada por dos transiciones desde los niveles  ${}^{2}H_{11/2}$  y  ${}^{4}S_{3/2}$  al fundamental  ${}^{4}I_{15/2}$ , y la banda roja  $({}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2})$ . Ambas transiciones se producen tras la desexcitación no radiativa (NRT) por el mecanismo de relajación multifonónica [8] desde el estado de mayor energía anteriormente poblado  $({}^{4}F_{7/2})$  a los estados desde los que se producen las transiciones observadas en el espectro de emisión.

El fenómeno de *upconversion* está ampliamente estudiado en la literatura [32, 44] y tiene especial interés debido a la creciente demanda de nuevos nanosensores ópticos que se puedan utilizar en aplicaciones biológicas [45]. La excitación del Yb<sup>3+</sup> en el infrarrojo (980 nm) cae en una de las tres ventanas biológicas, de forma que se evitan los daños potenciales que se pueden provocar a las células vivas con una excitación típica en el azul o el ultravioleta [46].



FIGURA 4.5: **Espectros de emisión y excitación de NCs de**  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>. (a) Espectro de excitación (en rojo) para una emisión con  $\lambda_{em} = 550$  nm (18181 cm<sup>-1</sup>) y espectro de emisión (en morado) excitando con  $\lambda_{ex} = 377$  nm (26525 cm<sup>-1</sup>). (b, c) Niveles de energía (diagrama de Dieke) del Er<sup>3+</sup> asociados a las transiciones observadas en sendos espectros de la figura (a). En (b) se señala en morado la excitación <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>  $\rightarrow$  <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub> y las transiciones observadas (bandas violeta, verde y roja). En (c) se muestran los niveles de energía excitados (y las transiciones al estado fundamental) desde los que se ha comprobado una emisión roja (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>  $\rightarrow$  <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>).



FIGURA 4.6: **Espectro de** *upconversion* **de** NCs **de**  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>. (a) Espectro de emisión (en azul) bajo excitación con láser infrarrojo  $\lambda_{ex} = 980$  nm (10204 cm<sup>-1</sup>). Observar que la emisión se produce a mayores energías que la excitación, característica principal del fenómeno de *upconversion*. (b) Niveles de energía (diagrama de Dieke) tanto del Yb<sup>3+</sup> como del Er<sup>3+</sup>, mostrando el proceso de transferencia de energía entre los iones.

#### 4.2.4. Effectos de la presión y la temperatura en NCs de $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>.

Se ha llevado a cabo el estudio de la influencia de la presión y la temperatura en la emisión de la banda verde ( ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ ) del  $Er^{3+}$  en  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>: $Er^{3+}$ ,Yb<sup>3+</sup>. Se ha medido la emisión excitando el material con la línea azul de 488 nm (20491 cm<sup>-1</sup>) del láser de Kr<sup>+</sup>-Ar<sup>+</sup>. Se han realizado cuatro colecciones de medidas a diferentes presiones, desde presión ambiente a 2.9 GPa, y para cada una se ha variado la temperatura entre 13 K y temperatura ambiente (300 K). De todas ellas, la Fig. 4.7a recoge los espectros de emisión medidos a temperatura ambiente y a 13 K. Se observa que, a baja temperatura, la región de más alta energía de la emisión desaparece. Esta dependencia de la emisión con la temperatura proporciona una posible aplicación del material como nanotermómetro que se discutirá en detalle más adelante.

Los **efectos de la presión** se han cuantificado ajustando el espectro medido a bandas en los picos observados. La Fig. 4.7b recoge la evolución de la posición de los picos en función de la presión a 13 K y, de forma análoga, la Fig. 4.7c a temperatura ambiente, incluyendo este último caso los dos picos que emergen por el efecto de la temperatura. Hay que observar que la variación de la energía de los picos es pequeña, con un valor máximo para los picos de menor energía que se desplazan a razón de  $\sim 10 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  ( $\sim 0.30 \text{ nm}/\text{GPa}$ ) y, valores prácticamente cero en el resto, lo que está relacionado con el apantallamiento de los orbitales 4*f* por los 5*s* y 5*p*.

#### Aplicación: $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> como nanotermómetro de baja temperatura.

La Fig. 4.8a recoge el espectro de emisión (normalizado al pico de menor energía) de la banda verde del  $\text{Er}^{3+}$  ( ${}^{4}\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^{4}\text{I}_{15/2}$ ) en función de la temperatura (13-300 K). A medida que aumenta la temperatura crece paulatinamente la emisión a mayores energías. Que algunas transiciones luminiscentes se vean activadas por la temperatura (transiciones termalizadas) es un fenómeno bien conocido y que tiene lugar cuando existen dos niveles excitados cuya separación es del orden de la energía térmica  $k_BT \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ , de forma que con la temperatura los electrones que ocupan el nivel inferior pueden promocionar al nivel superior gracias a la energía de activación térmica [20].

Esta característica se cumple en el estado excitado  ${}^{4}S_{3/2}$  origen de la emisión, y la Fig. 4.8b trata de ejemplificarlo de forma cualitativa. El diagrama muestra el desdoblamiento de niveles del  $Er^{3+}$  en función del campo cristalino. A diferencia de los diagramas de Tanabe-Sugano para los iones de metales de transición, en las tierras raras trivalentes los valores de la energía de los estados no se ven tan seriamente afectados. Es por esto que, en el diagrama de Dieke (Fig. 2.5), el desdoblamiento de los niveles por el efecto del campo cristalino se refleja con la una ligera anchura de las líneas.

Para conocer el número de niveles en que se desdobla cada estado, en este caso concreto, hay que partir del conocimiento de que el  $\text{Er}^{3+}$ , cuyo estado fundamental es un  ${}^{4}\text{I}_{15/2}$ , con J = 15/2 semientero, es un ion Kramers [21]. Esto significa que el máximo desdoblamiento de cada multiplete debido a la interacción con el campo cristalino del entorno de coordinación del ion es en J + 1/2 dobletes Stark (que únicamente podrán ser desdoblados por la acción de un campo magnético externo) [23]. El estado excitado  ${}^{4}\text{S}_{3/2}$  se desdobla en máximo J + 1/2 = 2 dobletes Stark cuya separación es del orden de la energía térmica  $k_BT \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ . Esto provoca que a baja temperatura únicamente se observen transiciones desde el doblete de menor energía y, a medida que aumenta la temperatura, el doblete superior se vea poblado y se observen transiciones de mayor energía ( $\Delta E \approx 150 \text{ cm}^{-1}$ ). Por su parte, el estado fundamental (J = 15/2) se desdobla en un máximo de J + 1/2 = 8 dobletes Stark<sup>2</sup>. En el experimento a baja temperatura, sólo se han diferenciado seis picos (Fig. 4.7a), lo cual puede deberse a que el  $\text{Er}^{3+}$  se encuentra 8-coordinado ( $O_h$ ) en la matriz cúbica  $\alpha$ –NaYF4.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Se trata de un valor máximo dependiente del grado de simetría del entorno del ion. El número máximo se da para entornos de baja simetría, mientras que para entornos de alta simetría el desdoblamiento puede ser menor.



FIGURA 4.7: Influencia de la presión y la temperatura en NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>. (a) Emisión ( $\lambda_{ex} = 488$  nm) de la banda verde del Er<sup>3+</sup> ( ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ ) a temperatura ambiente (300 K) y a baja temperatura (13 K). La emisión a cada temperatura se ha medido para cuatro puntos de presión, desde ambiente (AP) a 2.9 GPa. Se han ajustado los picos del espectro con el fin de observar su evolución con la presión tanto a (b) baja temperatura como a (c) temperatura ambiente.

La forma de cuantificar el proceso de termalización está bien establecida [47-49]. Cuando el nivel de energía superior poblado térmicamente ( $I_2$ ) se encuentra aproximadamente 200 – 2000 cm<sup>-1</sup> por encima del nivel de energía inferior ( $I_1$ ), el proceso de termalización, que es favorecido a una temperatura más alta, ocurre de acuerdo a la distribución de Boltzmann [50]. Se define el *Fluorescence Intensity Ratio* o *FIR* como:

$$FIR \equiv \frac{I_2}{I_1} = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$
(4.2)

que es el cociente entre las intensidades  $I_2$ , que es la intensidad de la transición de energía más alta, e  $I_1$ , que es la intensidad de la transición de energía más baja;  $\Delta E$  es la diferencia de energía entre los



FIGURA 4.8: **Propuesta de**  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> **como nanotermómetro de baja temperatura. (a)** Emisión ( $\lambda_{ex} = 488$  nm) de la banda verde del Er<sup>3+</sup> ( ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ ) en función de la temperatura (13-300 K), normalizada al pico de menor energía. (b) Diagrama cualitativo mostrando el desdoblamiento de niveles del Er<sup>3+</sup> en función del campo cristalino del entorno de coordinación del ion. El estado excitado  ${}^{4}S_{3/2}$  se desdobla en un máximo de J + 1/2 = 2 dobletes Stark cuya separación es del orden de la energía térmica  $k_BT \sim 10^2$  cm<sup>-1</sup>. (c) *Fluorescence Intensity Ratio* (*FIR*) o cociente entre la intensidad del pico de emisión de menor energía ( $I_1$ ) y el de mayor energía ( $I_2$ ), en función del Boltzmann. (d) Sensibilidad relativa ( $S_r$ , Ec. (4.5)) de los NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> propuestos como nanotermómetro. Indica la variación porcentual del *FIR* por cada kelvin de temperatura (ver discusión).

centroides de esas dos transiciones;  $k_B$  es la constante de Boltzmann; T es la temperatura absoluta; y B es la constante que depende de las degeneraciones de los estados, tasas de emisión espontáneas totales y fuerza del oscilador de las transiciones [47]. La *FIR* de dos transiciones de este tipo se utiliza como un parámetro termométrico, ya que está directamente relacionada con la temperatura del material luminiscente y se ajusta a la distribución de Boltzmann [48, 49]. Los valores de  $\Delta E$  se derivan generalmente del espectro de emisión o mediante un proceso de ajuste. En la Fig. 4.8c se muestra el *FIR* de los NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> medidos, así como el ajuste a la Ec. (4.2), que ha arrojado los parámetros ajustados

$$B = (2.1 \pm 0.2) \tag{4.3}$$

$$\Delta E = (84 \pm 5) \text{ cm}^{-1}. \tag{4.4}$$

Otro parámetro utilizado en termometría de luminiscencia es la sensibilidad relativa,  $S_r$  (en %K<sup>-1</sup>), que se define como [48]:

$$S_r = 100 \% \times \frac{1}{\text{FIR}} \frac{\partial \text{FIR}}{\partial T} = 100 \% \times \frac{\Delta E}{k_B T^2}$$
(4.5)

y muestra cómo cambia porcentualmente el *FIR* por cada kelvin de temperatura absoluta. La Fig. 4.8c muestra el cálculo de la sensibilidad relativa  $S_r$ , Ec. (4.5).

En la literatura, se tiene que el sistema  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> se ha propuesto como nanosensor de alta temperatura [32] (Fig. 2.5b) por el proceso de termalización entre los estados excitados <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> y <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> (la banda verde completa), que se da a partir de 300 K. En este caso, utilizan la excitación infrarroja aprovechando el fenómeno de *upconversion*. En el presente trabajo, a la vista de los resultados expuestos, se propone que los NCs pueden usarse también como nanotermómetro a bajas temperaturas, a través de la banda <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>  $\rightarrow$  <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> estudiada, desde los 25 a los 300 K. Por debajo de 25 K el ruido complica una buena medida de la intensidad *I*<sub>2</sub> termalizada.

En cuanto a una comparación cuantitativa con otros nanomateriales propuestos como sensores de baja temperatura, se tiene que la fase hexagonal  $\beta$ –NaYF<sub>4</sub> dopada con Pr<sup>3+</sup>, estudiada por Zhou *et al.* [51], puede ser utilizada en el rango 120-300 K con buena sensibilidad relativa ( $S_r \sim 5 \% K^{-1}$  a 120 K). Si se quieren medir menores temperaturas habría que optar por NCs de LaF<sub>3</sub> : Pr<sup>3+</sup>, que presentan una  $S_r \sim 2.3 \% K^{-1}$  a 110 K según Pudovkin *et al.* [52]. Los NCs de  $\alpha$ –NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> propuestos en el presente trabajo disminuyen todavía más la temperatura mínima de trabajo (25 K) con una sensibilidad máxima  $S_r \sim 3.5 \% K^{-1}$  a 40 K.

Una de las principales ventajas del uso de la nanotermometría es su capacidad para alcanzar una resolución espacial extremadamente alta, incluso hasta unos pocos nanómetros [50]. Esto hace que los sean especialmente útiles tanto en aplicaciones biológicas, como la detección térmica, la bioimagen y el tratamiento de hipertermia [47-49]. Además, pueden emplearse en otros escenarios que requieren una resolución muy fina, como la medida precisa de temperaturas locales bajo condiciones de alta presión dentro de una celda de yunque de diamante (DAC) [53].

### Capítulo 5

### Conclusiones

En este trabajo se ha realizado la síntesis, caracterización y estudio espectroscópico de NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>, dopados con Mn<sup>2+</sup> o con Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>, y se ha llevado a cabo el estudio espectroscópico en diferentes condiciones experimentales (tanto a presión y temperatura ambiente como bajo altas presiones y/o bajas temperaturas). De los resultados obtenidos, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Síntesis y caracterización estructural: La síntesis solvotermal asistida por microondas de NCs (α-NaYF<sub>4</sub>) se realizó bajo diferentes condiciones, variando la temperatura y la proporción de disolventes. Se ha encontrado que la síntesis a 170 °C con una proporción de agua y etanol de 1:1 ha sido la única que ha producido una fase pura de α-NaYF<sub>4</sub> con una estructura homogénea y un tamaño de partícula inferior a 100 nm. Esto ha sido corroborado tanto por difractogramas de rayos X como por imágenes TEM.
- Influencia de los disolventes y condiciones de síntesis: Otras mezclas de disolventes, en particular agua con etilenglicol, han resultado en la formación de fases no deseadas y una inhomogeneidad en la forma y tamaño de los cristales. Este resultado subraya la importancia de la proporción de disolventes en la síntesis de NCs.
- 3. Estimación del campo cristalino y parámetros espectroscópicos: La espectroscopía de emisiónexcitación de NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopados con Mn<sup>2+</sup> ha permitido obtener una estimación del campo cristalino (10*Dq*) y del parámetro *B* de Racah. El análisis del diagrama de Tanabe-Sugano, junto con el espectro de excitación medido, ha determinado que  $10Dq/B = (7.1 \pm 0.4)$ , con  $B = (780 \pm 3)$  cm<sup>-1</sup> y  $10Dq = (5500 \pm 400)$  cm<sup>-1</sup>. Estos valores son consistentes con datos previos de compuestos similares, lo que valida la metodología utilizada.
- 4. Tiempo de vida de la emisión del  $Mn^{2+}$ : El decaimiento de la emisión de la transición  ${}^{4}T_{1} \rightarrow {}^{6}A_{1}$  del  $Mn^{2+}$  en los NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>: $Mn^{2+}$  se ha ajustado a una suma de dos exponenciales decrecientes con tiempos de vida de (65 ± 1) ms y (14 ± 1) ms. Estas diferencias se atribuyen a variaciones en los entornos de coordinación del  $Mn^{2+}$  dentro de la matriz  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>. Los tiempos de vida medidos están en el rango esperado para compuestos de  $Mn^{2+}$ .
- 5. **Desplazamiento de la emisión del** Mn<sup>2+</sup> **bajo presión:** El estudio de la influencia de la presión en los NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> ha revelado que la energía de la emisión de la banda <sup>4</sup>T<sub>1</sub>  $\rightarrow$  <sup>6</sup>A<sub>1</sub> del Mn<sup>2+</sup> disminuye con el aumento de presión, en dos regímenes lineales con una tasa de  $(-241 \pm 10)$  cm<sup>-1</sup>/GPa hasta 2.5 GPa y de  $(-67 \pm 4)$  cm<sup>-1</sup>/GPa entre 2.5 y 14 GPa. Esto es consistente con el comportamiento esperado según el diagrama de Tanabe-Sugano, donde el incremento del campo cristalino 10*Dq* y de la covalencia (reducción de *B*) bajo presión reduce la energía del estado excitado <sup>4</sup>T<sub>1</sub> (disminución de la distancia de enlace).

- 6. **Fenómeno de** *upconversion* en NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>: La espectroscopía de emisiónexcitación en NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> ha mostrado el fenómeno de *upconversion*, donde la emisión de luz se produce a mayores energías que la excitación. Bajo excitación láser en el infrarrojo (980 nm), se ha observado la emisión en el rango visible, incluyendo las bandas verde y roja del Er<sup>3+</sup>.
- 7. Efectos de la presión y temperatura en la emisión del  $Er^{3+}$ : El estudio de la banda verde  $({}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2})$  del  $Er^{3+}$  en NCs  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>: $Er^{3+}Yb^{3+}$  ha mostrado que la energía de la emisión es casi independiente de la presión, con un desplazamiento máximo de  $\sim 10 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  hasta 2.9 GPa. Esta ligera dependencia corrobora el apantallamiento de los orbitales 4f del  $Er^{3+}$  por los orbitales 5s y 5p, lo que minimiza el efecto de la presión. La temperatura, sin embargo, tiene un efecto significativo, especialmente a baja temperatura, donde la región de alta energía de la emisión desaparece, sugiriendo posibles aplicaciones como nanotermómetro.
- 8. Aplicación como nanotermómetro de baja temperatura: La emisión de los NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er, Yb ha mostrado una clara termalización entre niveles Stark a medida que aumenta la temperatura. El *Fluorescence Intensity Ratio* (*FIR*) y la sensibilidad relativa (*S<sub>r</sub>*) han demostrado que este material puede funcionar como un nanotermómetro efectivo en el rango de 25 a 300 K, con una sensibilidad máxima de  $\sim 3.5 \%$ K<sup>-1</sup> a 40 K. Esto posiciona a  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>Yb<sup>3+</sup> como una opción prometedora para aplicaciones en detección térmica de alta resolución espacial en áreas que requieren una medición precisa de la temperatura local.

## Bibliografía

- 1. Feynman, R. There's plenty of room at the bottom. Science 254, 1300-1301 (1991).
- 2. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. y Weibel, E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters* **49**, 57 (1982).
- 3. Huang, Y. *et al.* Nanotechnology's frontier in combatting infectious and inflammatory diseases: prevention and treatment. *Signal Transduction and Targeted Therapy* **9**, 34 (2024).
- 4. Rabouw, F. T. *Before there was light: Excited state dynamics in luminescent (nano)materials.* PhD Thesis (Utrecht University, 2015).
- Heer, S., Kömpe, K., Güdel, H.-U. y Haase, M. Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub> nanocrystals. *Advanced Materials* 16, 2102-2105 (2004).
- 6. Wegner, K. D. y Resch-Genger, U. The 2023 Nobel Prize in Chemistry: Quantum dots. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **416**, 3283-3293 (2024).
- 7. Suyver, J. F. *et al.* Upconversion spectroscopy and properties of NaYF<sub>4</sub> doped with Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> and/or Yb<sup>3+</sup>. *Journal of Luminescence* **117**, 1-12 (2006).
- Renero-Lecuna, C. *et al.* Origin of the high upconversion green luminescence efficiency in β-NaYF<sub>4</sub>: 2 % Er<sup>3+</sup>, 20 % Yb<sup>3+</sup>. *Chemistry of Materials* 23, 3442-3448 (2011).
- 9. Burns, J. H. Crystal structure of hexagonal sodium neodymium fluoride and related compounds. *Inorganic Chemistry* **4**, 881-886 (1965).
- 10. Blasse, G. y Grabmaier, B. A general introduction to luminescent materials. (Springer, 1994).
- 11. Valiente, R. *et al.* Er<sup>3+</sup> luminescence as a sensor of high pressure and strong external magnetic fields. *High Pressure Research* **29**, 748-753 (2009).
- 12. Van Der Ende, B. M., Aarts, L. y Meijerink, A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 11081-11095 (2009).
- 13. Aarts, L., Van der Ende, B. y Meijerink, A. Downconversion for solar cells in NaYF<sub>4</sub>: Er, Yb. *Journal of Applied Physics* **106** (2009).
- 14. Vetrone, F. *et al.* Intracellular imaging of HeLa cells by non-functionalized NaYF<sub>4</sub>:  $Er^{3+}$ , Yb<sup>3+</sup> upconverting nanoparticles. *Nanoscale* **2**, 495-498 (2010).
- 15. Nyk, M., Kumar, R., Ohulchanskyy, T. Y., Bergey, E. J. y Prasad, P. N. High contrast in vitro and in vivo photoluminescence bioimaging using near infrared to near infrared up-conversion in Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> doped fluoride nanophosphors. *Nano Letters* **8**, 3834-3838 (2008).
- 16. Niedbala, R. S. *et al.* Detection of analytes by immunoassay using up-converting phosphor technology. *Analytical Biochemistry* **293**, 22-30 (2001).
- 17. Vetrone, F. *et al.* Temperature sensing using fluorescent nanothermometers. *ACS Nano* **4**, 3254-3258 (2010).

- 18. Roy, D. M. y Roy, R. Controlled massively defective crystalline solutions with the fluorite structure. *Journal of the Electrochemical Society* **111**, 421 (1964).
- 19. Grzechnik, A. *et al.* Hexagonal Na<sub>1.5</sub>Y<sub>1.5</sub>F<sub>6</sub> at high pressures. *Journal of Solid State Chemistry* **165**, 159-164 (2002).
- 20. Runowski, M. Pressure and temperature optical sensors: luminescence of lanthanide-doped nanomaterials for contactless nanomanometry and nanothermometry. *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry*, 227-273 (2020).
- 21. García-Solé, J., Bausá, L. y Jaque, D. *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids* (John Wiley & Sons, 2005).
- 22. Griffith, J. S. The theory of transition-metal ions (Cambridge University Press, 1961).
- 23. Wybourne, B. G. y Smentek, L. *Optical spectroscopy of lanthanides: magnetic and hyperfine interactions* (CRC press, 2007).
- 24. Atkins, P. W. y Friedman, R. S. *Molecular quantum mechanics* (Oxford University Press, USA, 2011).
- 25. Bethe, H. Termaufspaltung in kristallen. Annalen der Physik 395, 133-208 (1929).
- 26. Tanabe, Y. y Sugano, S. On the absorption spectra of complex ions II. *Journal of the Physical Society of Japan* **9**, 766-779 (1954).
- 27. Racah, G. Theory of complex spectra. II. *Physical Review* 62, 438 (1942).
- 28. Sugano, S., Tanabe, Y. y Kamimura, H. Transition-Metal Ions in Crystals. 1970.
- 29. Dewaele, A., Torrent, M., Loubeyre, P. y Mezouar, M. Compression curves of transition metals in the Mbar range: Experiments and projector augmented-wave calculations. *Physical Review B* **78**, 104102 (2008).
- 30. Recio, J. M., Menéndez, J. M. y De la Roza, A. O. *An introduction to high-pressure science and technology* (CRC Press, 2016).
- 31. Dieke, G. H. y Crosswhite, H. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. *Applied Optics* **2**, 675-686 (1963).
- 32. Geitenbeek, R. G. *et al.* NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/SiO<sub>2</sub> core/shell upconverting nanocrystals for luminescence thermometry up to 900 K. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 3503-3510 (2017).
- 33. Mi, C. *et al.* Novel microwave-assisted solvothermal synthesis of NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er upconversion nanoparticles and their application in cancer cell imaging. *Langmuir* **27**, 14632-14637 (2011).
- 34. Gabano, E. y Ravera, M. Microwave-assisted synthesis: can transition metal complexes take advantage of this "green" method? *Molecules* **27**, 4249 (2022).
- 35. Manjunatha, C., Ashoka, S. y Krishna, R. H. Microwave-assisted green synthesis of inorganic nanomaterials. *Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials*, 1-39 (2021).
- 36. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Applied Crystallography* **2**, 65-71 (1969).
- 37. Tröster, T. Optical studies of non-metallic compounds under pressure. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **33**, 515-589 (2003).
- Pecharsky, V. K. y Zavalij, P. Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials (Springer, 2003).
- 39. McClure, D. S. Electronic spectra of molecules and ions in crystals (Part II). *Solid State Physics* **9**, 399-525 (1959).

- 40. Alonso, P. y Alcala, R. Excitation spectra and fluorescent lifetime measurements of  $Mn^{2+}$  in CaF<sub>2</sub> and CdF<sub>2</sub>. *Journal of Luminescence* **22**, 321-333 (1981).
- 41. Lanver, U. y Lehmann, G. Luminescence spectra of Mn (II) in different symmetries. *Journal of Luminescence* **17**, 225-235 (1978).
- 42. Stevels, A. Red Mn<sup>2+</sup>-luminescence in hexagonal aluminates. *Journal of Luminescence* **20**, 99-109 (1979).
- 43. Solin, S. y Ramdas, A. Raman spectrum of diamond. *Physical Review B* 1, 1687 (1970).
- 44. Auzel, F. Upconversion and anti-Stokes processes with *f* and *d* ions in solids. *Chemical Reviews* **104**, 139-174 (2004).
- Hernández-Rodríguez, M., Lozano-Gorrín, A., Martín, I., Rodríguez-Mendoza, U. R. y Lavín, V. Comparison of the sensitivity as optical temperature sensor of nano-perovskite doped with Nd<sup>3+</sup> ions in the first and second biological windows. *Sensors and Actuators B: Chemical* 255, 970-976 (2018).
- 46. Cortelletti, P. *et al.* Tuning the sensitivity of lanthanide-activated NIR nanothermometers in the biological windows. *Nanoscale* **10**, 2568-2576 (2018).
- 47. Brites, C., Millán, A. y Carlos, L. Lanthanides in Luminescent Thermometry. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **49**, 339-427 (2016).
- 48. Brites, C. D. et al. Thermometry at the nanoscale. Nanoscale 4, 4799-4829 (2012).
- 49. Carlos, L. D. y Palacio, F. *Thermometry at the nanoscale: Techniques and selected applications* (Royal Society of Chemistry, 2015).
- 50. Jaque, D. y Vetrone, F. Luminescence nanothermometry. Nanoscale 4, 4301-4326 (2012).
- 51. Zhou, S. *et al.*  $Pr^{3+}$ -doped  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> for temperature sensing with fluorescence intensity ratio technique. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **14**, 3739-3742 (2014).
- 52. Pudovkin, M. S. *et al.* Physical background for luminescence thermometry sensors based on Pr<sup>3+</sup>: LaF<sub>3</sub> crystalline particles. *Journal of Nanomaterials* **2017**, 3108586 (2017).
- 53. Runowski, M. *et al.* Multifunctional optical sensors for nanomanometry and nanothermometry: high-pressure and high-temperature upconversion luminescence of lanthanide-doped phosphates LaPO<sub>4</sub>/YPO<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>. *ACS Applied Materials & Interfaces* **10**, 17269-17279 (2018).