

## INTRODUCCIÓN

La luminiscencia conocida como *Up-conversion* (UC) es un fenómeno óptico no lineal a partir del cual se emiten fotones de una mayor energía (UV-Vis) a partir de la absorción secuencial de dos o más fotones de menor energía, usualmente en el (NIR). Este comportamiento se contrapone a la luminiscencia convencional en donde la luz emitida posee una longitud de onda mayor a la de la luz incidente. La emisión de luz por UC comprende aplicaciones que van desde láseres de estado sólido y conversión de energía solar hasta imágenes de tejidos biológicos, entre otras. La excitación en el NIR presenta ventajas tales como la no existencia de fotodaño en organismos vivos con alta profundidad de penetración en tejidos biológicos, acompañado por un mínimo fondo de fluorescencia.<sup>1,2</sup> Las características únicas de los iones lantánidos de poseer niveles de energía escalonados, y tiempos de vida muy largos ( $\mu$ s - ms) provenientes de las transiciones prohibidas intra f-f ( $Ln^{3+}:[Xe]4f^n n=0-14$ ) han dado lugar a una nueva clase de sondas ópticas y hacen de los iones de tierras raras los candidatos naturales para llevar a cabo procesos UC. Los materiales inorgánicos dopados con iones de tierras raras han adquirido gran interés por sus características químicas y fisicoquímicas, recientemente se han implementado para su obtención rutas de "química blanda", como por ejemplo la descomposición térmica de Redes de Coordinación (CN) y MOFs, que ofrece una manera eficiente de controlar la morfología, tamaño, distribución de metales y composición de las plataformas resultantes.<sup>3,4</sup>

En el presente trabajo se utilizan CN bidimensionales, de composición multimetalica variable, diseñadas como "materiales de sacrificio" para la obtención de óxidos con propiedades de emisión antistokes o UC. En todas las muestras se utilizó  $Yb^{3+}$  como ion sensibilizador,  $Er^{3+}$  como ion emisor/activador analizándose a su vez la incidencia de  $Gd^{3+}$  dentro de la red.

## OBTENCIÓN DE LAS PLATAFORMAS LUMINISCENTES

Las CN empleadas en este trabajo, cuya síntesis y estructura fueron reportadas anteriormente por nuestro grupo de trabajo,<sup>5</sup> se sintetizaron por vía hidrotérmica a 105° durante 18 h, utilizando ácido salicílico y succínico como ligandos orgánicos y iones metálicos  $Y^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  y  $Gd^{3+}$  en diferentes proporciones. Los óxidos de tierras raras se obtuvieron mediante proceso de calcinación simple, utilizando las CN como materiales de sacrificio: atmósfera de aire, velocidad de calentamiento de 2.5°C/min, temperatura final 800°C durante 12 h. La serie de compuestos obtenidos, cuyas estequiometrías se determinaron por análisis EDS, se muestran a continuación:

Tabla 1: Estequiometría de las CN y residuos de calcinación determinadas por EDS. Fracción molar de los iones de tierras raras en cada muestra. Relación de señales de emisión luminiscente integradas R/G (Red/Green).

Muestra	Estequiometría CN	Estequiometría óxidos	Fracción molar Y:Yb:Er:Gd	R/G
Yb/Er-1	$[Y_{0.22}Yb_{0.68}Er_{0.10}(C_7H_4O_3)(C_4H_4O_4)_{0.5}(H_2O)]$	$Y_{0.44}Yb_{1.36}Er_{0.20}O_3$	0.22 : 0.68 : 0.10 : 0	17.09
Yb/Er-2	$[Y_{0.43}Yb_{0.50}Er_{0.07}(C_7H_4O_3)(C_4H_4O_4)_{0.5}(H_2O)]$	$Y_{0.86}Yb_{1.00}Er_{0.14}O_3$	0.43 : 0.50 : 0.07 : 0	19.43
Yb/Er-3	$[Y_{0.71}Yb_{0.26}Er_{0.03}(C_7H_4O_3)(C_4H_4O_4)_{0.5}(H_2O)]$	$Y_{1.42}Yb_{0.52}Er_{0.06}O_3$	0.71 : 0.26 : 0.03 : 0	18.25
Yb/Er/Gd-1	$[Y_{0.07}Yb_{0.46}Er_{0.07}Gd_{0.40}(C_7H_4O_3)(C_4H_4O_4)_{0.5}(H_2O)]$	$Y_{0.14}Yb_{0.92}Er_{0.14}Gd_{0.80}O_3$	0.07 : 0.46 : 0.07 : 0.40	30.64
Yb/Er/Gd-2	$[Y_{0.49}Yb_{0.28}Er_{0.02}Gd_{0.21}(C_7H_4O_3)(C_4H_4O_4)_{0.5}(H_2O)]$	$Y_{0.98}Yb_{0.56}Er_{0.04}Gd_{0.42}O_3$	0.49 : 0.28 : 0.02 : 0.21	30.46

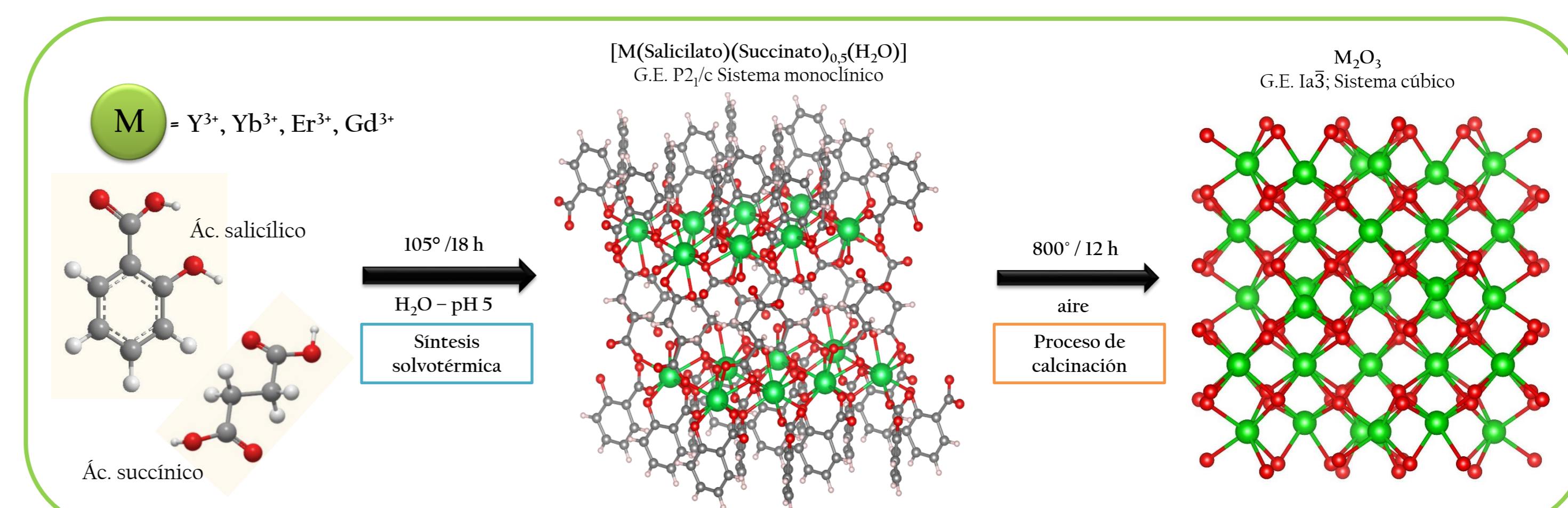


Fig. 1: Esquema de reacción para la obtención de las CN bidimensionales y tratamiento de calcinación para la obtención de los óxidos multimetalicos. Código de colores: oxígeno-rojo; carbono-gris; hidrógeno-blanco; itrio/terbio/erbio/gadolino-verde.

## CARACTERIZACIONES

Las estructuras cristalinas de las CN y óxidos fueron determinadas mediante difracción de rayos X de polvos por comparación con patrones de polvos simulados a partir de datos de monocristal. Se corroboró el carácter isoestructural de los sólidos obtenidos antes (CN) y después del proceso de calcinación (óxidos). La estructura de las CN, de fórmula  $[M(\text{Salicilato})(\text{Succinato})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]$  (M=Y, Yb, Er, Gd), pertenece al sistema monoclinico y cristaliza en el G.E. P2<sub>1</sub>/c, mientras que los óxidos resultantes corresponden al sistema cúbico, G.E. Ia $\bar{3}$  (Fig. 2). Análisis por Espectroscopia Infrarroja (FTIR) se realizaron tanto en CN como en los óxidos. Se confirmó mediante esta técnica la naturaleza isoestructural de los sólidos al presentar las mismas bandas en el rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , indicando la presencia de grupos funcionales con entornos comparables (Fig. 3). La estequiometría de cada sólido fue determinada por Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), los valores obtenidos se muestran en la Tabla 1. El proceso de descomposición térmica fue estudiado mediante Análisis Termogravimétrico (TGA), simulando las condiciones de calcinación para la obtención de los óxidos (atmósfera aire, velocidad de calentamiento 2.5°C/min, temperatura final 800°C) (Fig. 4), se determinó una concordancia aceptable entre los porcentajes de pérdida de masa teóricos y experimentales tras alcanzar los 800°C. El valor teórico fue calculado en base a las estequiometrías obtenidas por EDS para CN y óxidos, la diferencia entre los pesos moleculares de las estequiometrías propuestas (que para el sólido Yb/Er/Gd-2 corresponde a una pérdida de masa de 55,62%) presentaron valores muy próximos a la pérdida de masa experimental determinada por TGA (53,64% para Yb/Er/Gd-2). Se muestra a modo de ejemplo la descomposición térmica de Yb/Er/Gd-2 en la Figura 4.

## LUMINISCENCIA UP-CONVERSION

Se evaluaron las propiedades fotofísicas de los óxidos obtenidos por calcinación de las CN por irradiación a 980 nm a temperatura ambiente. En todos los casos se observan las bandas de emisión típicas de los iones  $Er^{3+}$  en la zona del (verde, 525-564 nm) y del rojo (655-684 nm) de la región visible del espectro electromagnético (Figura 5a).<sup>6</sup>

La dependencia de la intensidad de la señal de fotoluminiscencia con la concentración de iones activadores fue analizada para cantidades de mmol%  $Er^{3+}$  = 3%, 7% y 10% (Yb/Er-3, Yb/Er-2 y Yb/Er-1, respectivamente). El valor de intensidad de emisión máxima en la banda del verde se observó para la muestra con 3% de  $Er^{3+}$ , mostrando una disminución en la intensidad de emisión con el aumento de  $Er^{3+}$  debido al efecto de desactivación por concentración, el cual surge como consecuencia de la transferencia de energía entre centros emisores cercanos (Figura 5b).<sup>7</sup>

Se incorporaron iones  $Gd^{3+}$  a las redes con el objetivo de evaluar su incidencia sobre las propiedades fotoluminiscentes y por su conocido uso como agente de contraste en MRI (Magnetic Resonance Imaging).

Debido a que los sólidos Yb/Er-*n* (*n*=2 y 3) presentaron las señales de emisión más intensas, se prepararon muestras similares en concentración de  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$  con el agregado de  $Gd^{3+}$ , observándose en ambos casos un aumento en la intensidad de las señales para un mismo porcentaje de activador.

La muestra Yb/Er/Gd-1 mostró una intensidad superior a Yb/Er-2 (ambas con 7%  $Er^{3+}$ ) mientras que la muestra Yb/Er/Gd-2 mostró una intensidad superior a Yb/Er-3 (ambas con 2% y 3% de  $Er^{3+}$ , respectivamente) (Figuras 5c y 5d). El efecto de desactivación por concentración se mantuvo, obteniendo una mayor señal en la muestra Yb/Er/Gd-2 que es la más diluida en Er (Figura 5e).

Además de incrementar la intensidad de emisión en el verde, la presencia de  $Gd^{3+}$  produjo un marcado aumento en la relación de señal integrada rojo/verde (R/G). Mientras que las muestras de la serie Yb/Er-*n* (*n*=1,2,3) revelaron valores de R/G menores a 20 (entre 17,09-19,43), aquellas que contenían  $Gd^{3+}$  presentaron valores en torno a 30 (ver Tabla 1). Estos resultados podrían sugerir una modificación en el mecanismo de excitación y transferencia de energía entre los iones lantánidos a causa de la presencia de  $Gd^{3+}$ .

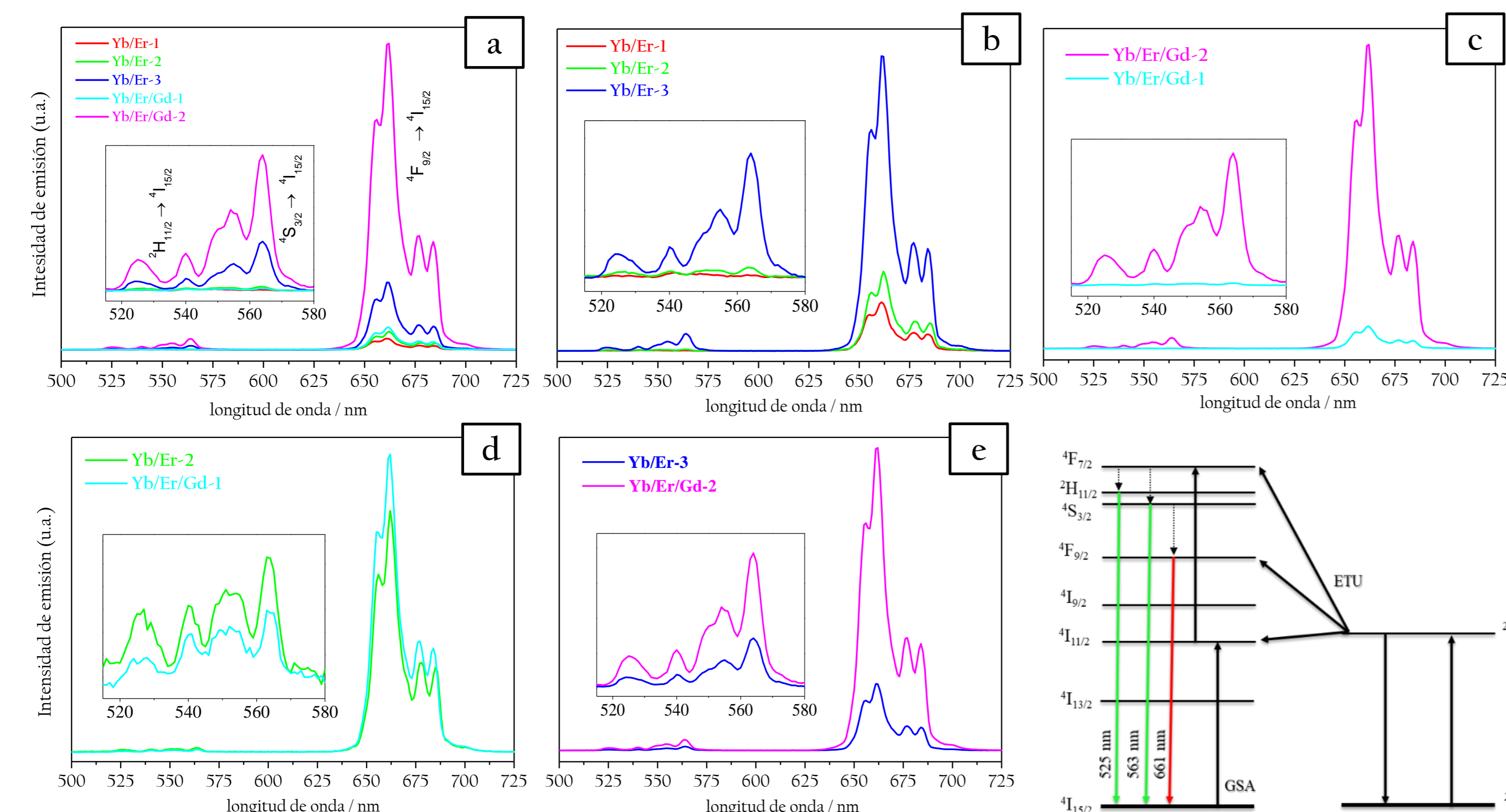


Fig. 5: Espectros de luminiscencia UC de la serie de óxidos de tierras raras al ser irradiados a 980 nm a temperatura ambiente. a) serie de compuestos analizados, b) serie de óxidos codopados con  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$  en distintas concentraciones, c-d) comparación entre las señales de emisión de óxidos con y sin el agregado de  $Gd^{3+}$  dentro de la red, e) comparación entre las señales de emisión a dos concentraciones diferentes de  $Gd^{3+}$ .

REFERENCIAS  
1) Zhu, X. et al., *Adv. Sci.*, 2019, 6, 22, 1901358. 2) Wang, F. et al., *Nat. Mat.*, 2011, 20, 968-973. 3) Gai, S. et al., *Chem. Rev.*, 2014, 114, 2343-2389. 4) Pei, W.-B., et al., *Inorg. Chem.*, 2018, 57, 17, 10511-10517. 5) Godoy, A. A. et al., *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5, 12409-12421. 6) Janani, S. et al., *Solid State Science*, 2019, 91, 119-125. 7) Xiao, W. et al., *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 7, 3189-3195. 8) Tan, R. H. C. et al., *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 24476-24479.

AGRADECIMIENTOS: PROICO 2-2016(UNSL) PIP-CONICET 0812CO.

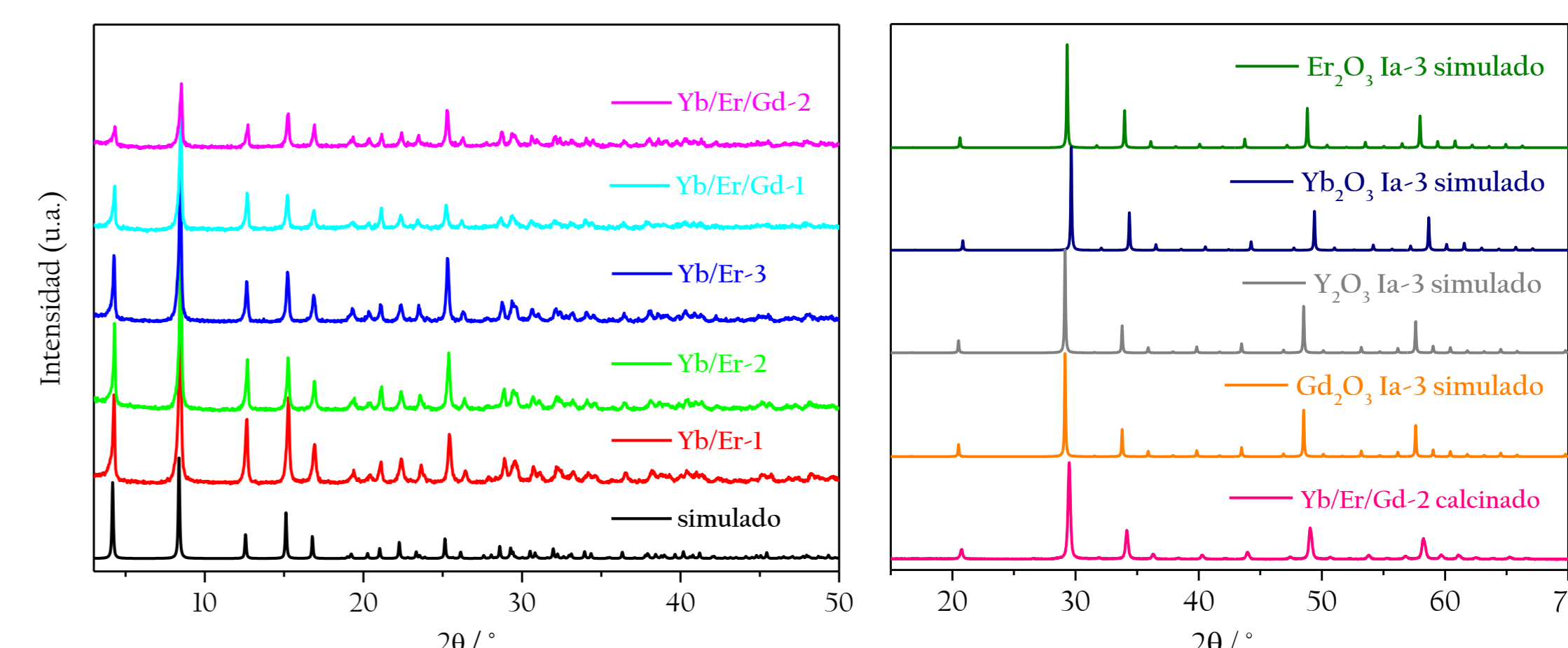


Fig. 2: Patrones de Difracción de Rayos X. Serie completa de CN y patrón de polvos simulado a partir de datos de monocristal (izq.). Se muestra a modo representativo el Patrón de Polvos del sólido Yb/Er/Gd-2 calcinado, isoestructural con el resto de la serie de óxidos, en comparación con los patrones simulados de los óxidos de tierras raras constituyentes (der.).

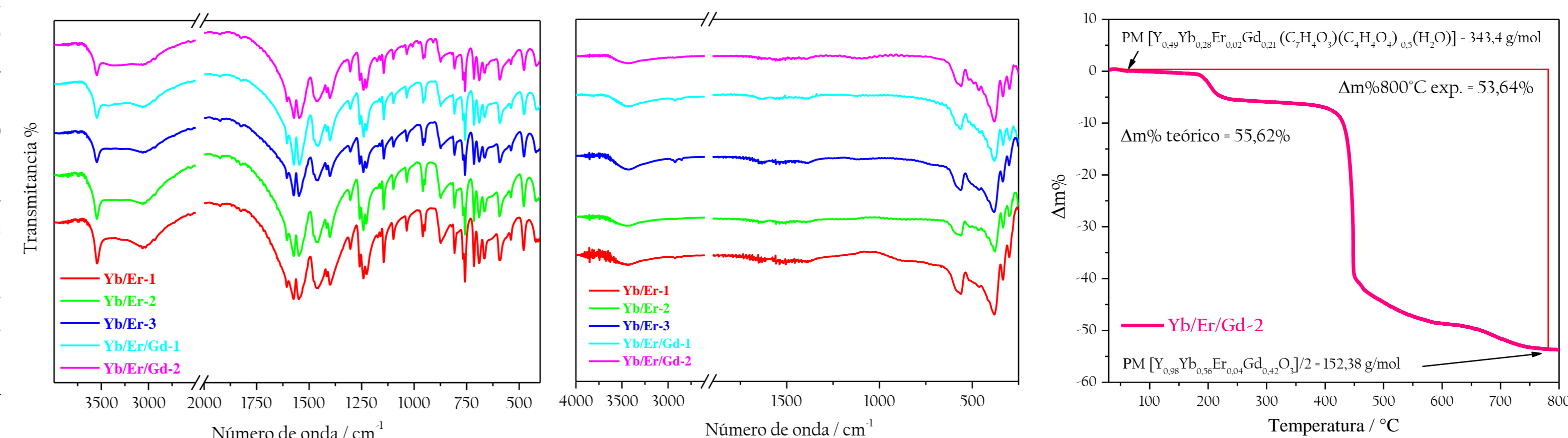


Fig. 3: Espectro IR de las CN (izquierda) y óxidos (derecha) en el rango 4000-350  $\text{cm}^{-1}$ . Fig. 4: TGA del sólido Yb/Er/Gd-2 en atmósfera de aire, hasta 800°C.

## MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA PROPUESTO

El ion sensibilizador  $Yb^{3+}$  absorbe un fotón de 980 nm excitándolo desde el estado fundamental  $^2F_{7/2}$  al estado excitado  $^2F_{5/2}$ . Dado que el nivel de energía  $^2F_{5/2}$  del ion  $Yb^{3+}$  y el nivel de energía  $^4I_{11/2}$  de un ion  $Er^{3+}$  poseen una energía muy próxima, se produce el proceso de transferencia de energía por *up-conversion* (ETU) entre estos niveles. Como resultado, el ion  $Er^{3+}$  puebla el estado excitado  $^4I_{11/2}$  desde el estado fundamental  $^4I_{15/2}$  mientras que simultáneamente en un proceso concertado el ion  $Yb^{3+}$  cae desde el nivel de energía  $^2F_{5/2}$  al estado fundamental  $^2F_{7/2}$ . La absorción de un segundo fotón por  $Yb^{3+}$  da lugar a un nuevo proceso de ETU provocando la excitación del  $Er^{3+}$  desde el nivel  $^4I_{11/2}$  al  $^4F_{7/2}$ . De manera simultánea iones  $Er^{3+}$  también pueden excitarse desde el estado fundamental  $^4I_{15/2}$  al estado excitado  $^4I_{11/2}$  a través de un proceso de absorción del estado fundamental (GSA).

A través de un proceso de absorción de estado excitado (ESA) o ETU, el ion  $Er^{3+}$  ahora puebla el nivel de energía excitada  $^4F_{7/2}$ , desde el cual puede relajarse a los niveles  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  por emisión no radiativa. De manera similar, la relajación del nivel  $^4S_{3/2}$  del ion  $Er^{3+}$  puede ocurrir al siguiente nivel  $^4F_{9/2}$ . Finalmente, el ion  $Er^{3+}$  relaja hasta el estado fundamental, emitiendo luz visible a través de dos transiciones radiativas en el verde (transiciones  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) y en el rojo (transición  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ). Los mecanismos de transferencia de energía entre los niveles se encuentran esquematizados en la Figura 6.

## CONCLUSIONES

Se presentó la síntesis y caracterización de una serie de Redes de Coordinación basadas en los ligandos salicílico y succínico, y los iones lantánidos  $Y^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  y  $Gd^{3+}$ . Las redes híbridas fueron empleadas como "materiales de sacrificio" para la obtención de plataformas inorgánicas con propiedades *Up-conversion* mediante un proceso de calcinación simple a 800°C durante 12 hs.

Las cantidades de los iones metálicos se ajustaron de manera precisa con el objetivo de analizar la incidencia de distintas variables sobre las propiedades fotofísicas tras ser irradiados a 980 nm.

La relación entre la concentración de los iones activadores y la señal fotoluminiscente fue analizada para tres composiciones (mmol%  $Er^{3+}$ : 3%, 7% y 10%), obteniendo un valor máximo de emisión en la muestra con 3% de  $Er^{3+}$ , este comportamiento puede ser atribuido al fenómeno de desactivación por concentración a causa de la transferencia de energía entre centros emisores cercanos.

Como consecuencia del agregado de  $Gd^{3+}$  a la red, se observa claramente en los espectros que la emisión en el rojo centrada en 670 nm se intensifica marcadamente favoreciendo la relación R/G en un 58% y 67% para el par (Yb/Er/Gd-1, Yb/Er-2) y (Yb/Er/Gd-2, Yb/Er-3) respectivamente. Este efecto podría deberse a un mayor contenido de  $Yb^{3+}$ , ya que se conoce de bibliografía que un aumento de  $Yb^{3+}$ , genera más emisión en el rojo aumentando la relación R/G. Sin embargo, de comparar Yb/Er/Gd-2 con Yb/Er-3 vemos que aun a cantidades similares de  $Yb^{3+}$  (del orden de 27%) el efecto se mantiene, siendo entonces el agregado de  $Gd^{3+}$  el responsable de llevar la relación R/G desde 18,25 a 30,46. Esto puede indicar que este ion está favoreciendo el mecanismo de desactivación no radiativa mediada por la matriz entre los niveles  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$  originando una mayor emisión en el rojo.

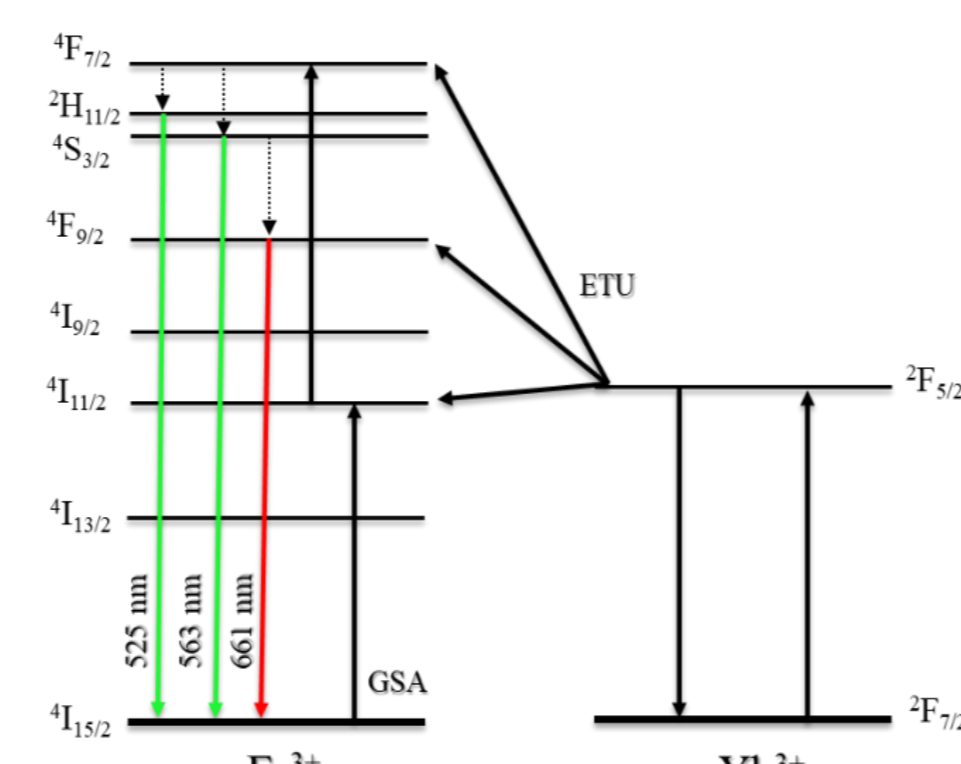


Fig. 6: Diagrama de niveles de energía para los iones  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$ . Muestra el mecanismo de UC propuesto para las emisiones en el rango de luz visible verde y rojo.