

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS  
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD ZACATENCO**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN NANOCIENCIAS Y  
NANOTECNOLOGÍA**

**“Nanoestructuras híbridas de óxidos metálicos  
dopados con tierras raras y sus nanocompuestos.”**

**T E S I S**

Que presenta

**JESÚS URIEL BALDERAS AGUILAR**

Para obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

Director de la tesis: Dr. Ciro Falcony Guajardo

Ciudad de México

Noviembre, 2018



Con todo mi amor, para mi familia...

*Fabiola, Alfredo, Ana, Ulises, Aarón, Yanet, Carlos y Armando.*



## Mi más profundo agradecimiento...

A mi director de tesis, gran maestro y amigo incondicional, el Dr. Ciro Falcony.

A mi familia, Fabiola, Alfredo, Ana , Ulises, Aarón, Yanet, Armando, Carlos, Tere, Alan, Josué, Pueblito, Luis, Adela, Ventura, Rosa, Claudia, Alejandra, Alma, Marlene, Mayra, Alexis, Nataly, Samantha, Brayan, Mayte, Guadalupe, Alfonso, Liliana, Antonio, Javier, Francisco, Juan y Jimena.

A mis amigos, Claudia, Ana, Paco, Moisés, Alberto, Óscar, León, Roberto, Norma, Miriam, Adrián, Evelyn, Vicente, Iván, Zacarías, Diana, Marcela, Jessica, Rafael, Salvador, Luis, Valeria, Yasmín y Anastasiya.

A los Dres. Gerardo Cabañas, Dámaso Navarro, Miguel Aguilar y Miguel García.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico.

Al CINVESTAV, por la oportunidad más valiosa que, hasta el momento, me ha dado la vida.



# Contenido

1.	Introducción .....	1
1.1.	Principios de luminiscencia .....	1
1.2.	Tierras raras .....	3
1.2.1.	Fósforos dopados con tierras raras.....	5
1.2.2.	Complejos metal-orgánicos de tierras raras .....	6
1.3.	Ion europio .....	10
1.3.1.	Óxido de itrio dopado con europio ( $Y_2O_3:Eu$ ).....	12
1.3.2.	1-2tenoiltrifluoroacetona como sensibilizador del Eu .....	14
1.4.	Fósforos híbridos .....	16
1.4.1.	Fósforos laminados .....	19
1.5.	Justificación .....	21
1.6.	Objetivo.....	21
1.6.1.	Objetivos específicos .....	22
2.	Materiales y métodos .....	23
2.1.	Síntesis de fósforos de $Y_2O_3$ por evaporación de solventes .....	23
2.2.	Técnicas de caracterización. ....	24
3.	Resultados y discusión.....	27
3.1.	Síntesis de óxido de itrio laminar dopado con europio ( $L-Y_2O_3:Eu$ ).....	27
4.	Funcionalización del $L-Y_2O_3:Eu$ ( $HL-Y_2O_3:Eu$ ). ....	37
4.1.	Morfología del $L-Y_2O_3:Eu^{3+}$ y del $HL-Y_2O_3:Eu$ .....	41
4.2.	Incorporación del $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$ en PMMA. ....	45
5.	Conclusiones .....	59
6.	Trabajo a futuro y perspectivas.....	61
6.1.	Downshifting (de visible a NIR).....	61
6.2.	Upconversion (de NIR a visible) .....	62
6.3.	Downconversion (de UV-Vis a NIR).....	62
7.	Anexo de trabajos publicados .....	63
8.	Referencias.....	67



## Resumen

Los fósforos basados en lantánidos han probado ser candidatos excelentes para aplicaciones en áreas diversas como iluminación, colección de la energía solar y biomedicina. No obstante, la modulación del rango en el que estos materiales pueden ser excitados para satisfacer las necesidades específicas de cada aplicación sigue siendo un reto tecnológico importante.

En esta tesis se presenta la síntesis de una nueva clase de nanofósforo híbrido laminado con propiedades de longitud de onda de excitación modulable debido a la formación de agregados. Para ello, los resultados obtenidos en este trabajo se dividen en tres:

Primero, se reportan las propiedades estructurales y luminiscentes de los polvos laminados de óxido de itrio (L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu), sintetizados por el método de evaporación de solventes y un posterior tratamiento térmico, variando la temperatura de 500 – 1100 °C. La concentración final de europio en los polvos fue de 4.3% atómico, determinada por espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDS). La emisión de luminiscencia de estos materiales está asociada con las transiciones intra-electrónicas del ion europio. La muestra tratada a 1100°C presentó las mejores propiedades de luminiscencia, con el pico de emisión dominante centrado en  $\lambda = 611$  nm y correspondiente a la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , la excitación, por otra parte, presenta un máximo en  $\lambda = 254$  nm y es debida a la transferencia de carga del O<sup>2-</sup> al Eu<sup>3+</sup>. En la muestra óptima se observó una estructura cristalina cúbica, característica del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una morfología laminar por microscopías de barrido electrónico (SEM) y electrónica de transmisión (TEM).

Segundo, los polvos L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu fueron sensibilizados con el ligando 2-tenoiltrifluoroacetona (TTA) investigando el impacto del pH y de la concentración de TTA en la luminiscencia, estructura y morfología de los fósforos híbridos resultantes (H<sub>x</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu) mediante FTIR, SEM, WAXD y espectroscopía de luminiscencia. En general, al agregar el TTA, aparece una banda ancha en el espectro de excitación de fotoluminiscencia que abarca desde ~300 nm hasta 415 nm con un máximo en 390 nm, atribuida a la absorción directa del TTA en forma

de agregados evidenciando el efecto antena gracias a la coordinación efectiva del ligando con los iones de europio y la banda atribuida a la transferencia de carga del  $O^{2-}$  al  $Eu^{3+}$  decrece, y eso ocurre muy probablemente a que su mecanismo de transferencia compite con el del TTA.

Tercero, los fósforos híbridos  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$  ( $pH = 7$  y proporción 3:1 en peso de TTA con respecto al  $L-Y_2O_3:Eu$ ) fueron dispersados en una solución de PMMA en cloroformo utilizando diferentes concentraciones de  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$ . Las soluciones fueron depositadas en sustratos de vidrio por centrifugado y por vaciado. Todas las películas resultantes presentaron la emisión característica roja del europio. Los espectros de excitación, por otra parte, evidenciaron el efecto antena del TTA y, dependiendo de la técnica de depósito y la concentración de los fósforos híbridos, se favorecía la agregación entre partículas y con ello la extensión en la longitud del sistema conjugado- $\pi$  incrementaba, modificando en gran medida las propiedades espectrales de excitación.

## Abstract

Lanthanide-based phosphors have proven to be excellent candidates for applications in many areas such as lighting, solar energy collection and biomedicine. However, the modulation of the range in which these materials can be excited to meet the specific needs of each application is still an important technological challenge.

In this thesis, the synthesis of a new class of layered hybrid nanophosphor with tunable excitation range owing to aggregate formation is reported. The results obtained in this work are divided into three sections:

First, the structural and luminescent properties of the layered yttrium oxide powders (L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu), synthesized by the method of solvents evaporation and a subsequent thermal treatment, are reported, varying the temperature from 500 - 1100 ° C. The final concentration of europium in such powders was 4.3at.%, determined by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The luminescence emission from these materials is associated with the intra-electronic transitions of the europium ion. The sample treated at 1100 ° C showed the best luminescence properties, with the dominant emission peak centered at  $\lambda = 611$  nm, corresponding to the  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  transition, on the other hand, the excitation spectrum has a maximum at  $\lambda = 254$  nm due to the charge transfer from O<sup>2-</sup> to Eu<sup>3+</sup>. In the optimal sample, a cubic crystalline structure was observed, characteristic of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and a layered morphology as evidenced by scanning electronic (SEM) and transmission electronic microscopy (TEM).

Second, the L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu powders were sensitized with the ligand 2-tenoyltrifluoroacetone (TTA) to evaluate the impact of pH and concentration of TTA on the luminescence, structure and morphology of the resulting hybrid phosphors (H<sub>x</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu) by FTIR, SEM, WAXD and luminescence spectroscopy. In general, when TTA is added, a broad band appears in the photoluminescence excitation spectrum that ranges from ~ 300 nm to 415 nm with a maximum at 390 nm, attributed to the direct absorption of TTA in the form of aggregates, evidencing the antenna effect thanks to the effective ligand-europium ions coordination and the

band attributed to the charge transfer from O<sup>2-</sup> to Eu<sup>3+</sup> decreases, and this most likely happens because its transfer mechanism competes with that of TTA.

Third, the hybrid phosphors H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu (pH = 7 and ratio 3: 1 by weight of TTA with respect to L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu) were redispersed in PMMA chloroform solutions using different H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu concentrations. The solutions were then deposited on top of glass substrates by spin coating and drop casting. All the resulting films presented the characteristic “europium red” emission. The excitation spectra, on the other hand, evidenced the antenna effect of the TTA and, depending on the deposition technique and the concentration of the hybrid phosphors, the aggregation between particles was favored and with it the extension in the length of the  $\pi$ -conjugated system, greatly modifying the excitation spectral characteristics.

# 1. Introducción

## 1.1. Principios de luminiscencia

Se le llama luminiscencia a la emisión radiativa espontánea desde una especie vibracional o electrónicamente excitada que se encuentre en desequilibrio con el medio en el que se encuentra. Este fenómeno es tan complejo que las especies excitadas pueden ser generadas en un gran número de maneras distintas: mediante esfuerzos mecánicos (triboluminiscencia), reacciones químicas (quimioluminiscencia), haz de electrones (catodoluminiscencia), corriente eléctrica (electroluminiscencia), reacciones biológicas (bioluminiscencia), fotones (fotoluminiscencia), entre otras. Es importante mencionar que los mecanismos detallados involucrados en la fotoluminiscencia difieren en ciertos puntos específicos entre sistemas inorgánicos y orgánicos, pero de manera general, la luminiscencia implica la absorción de un fotón para con ello, promover a un electrón desde su estado basal hasta su estado excitado, el cual finalmente regresará a su estado basal emitiendo otro fotón<sup>1</sup> (Fig. 1.1).



Figura 1.1. mecanismos generales de fotoluminiscencia en sistemas inorgánicos y orgánicos.

Por mucho tiempo, después de que el científico G. G. Stokes introdujera el término “fluorescencia” a mediados del siglo XIX, la distinción entre los fenómenos de fluorescencia y fosforescencia se basaba en el tiempo que permaneciera la emisión después de haber cesado la fuente de excitación: se consideraba que, en la fluorescencia, la emisión de luz desaparecía simultáneamente al retirar la excitación, mientras que en la fosforescencia, la luz emitida persistía después de retirar la excitación. Sin embargo, tal criterio era insuficiente debido a que existen especies fluorescentes de vida larga y fosforescentes de vida corta, cuyas duraciones son comparables. En 1929, Francis Perrin demostró que una condición para el fenómeno de fosforescencia es que las especies excitadas atraviesen por un estado intermedio entre la excitación y la emisión. De manera más concisa, podemos decir que la multiplicidad del espín se mantiene en el caso de la fluorescencia, mientras que en la fosforescencia está implicado un cambio en la multiplicidad del espín, esto es, del singlet ( $S_1$ ) al triplet ( $T_1$ ) o viceversa<sup>2</sup> (Fig. 1.2).

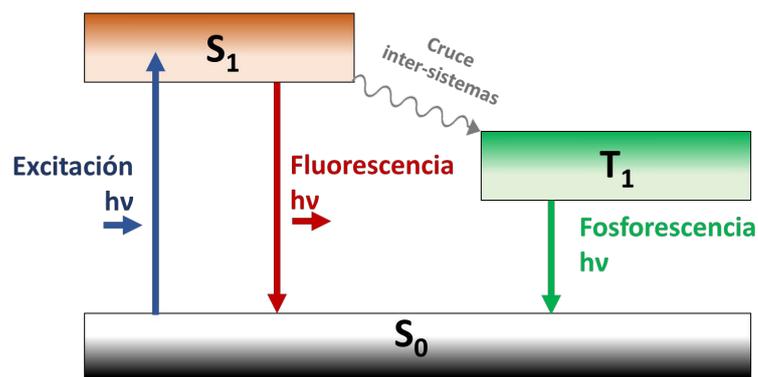


Figura 1.2. Mecanismos de luminiscencia: fenómenos de fluorescencia y fosforescencia

En fotoluminiscencia, existen diversos procesos de conversión espectral<sup>3</sup>, y se clasifican de acuerdo con la manera en la que la energía (fotones) entra y sale del sistema (Fig. 1.3):

- Down-shifting es el proceso más común y consiste en la absorción de un fotón de alta energía y la emisión de un fotón de menor energía.

- Down-conversion o quantum cutting, es aquel en el que se absorbe un fotón de alta energía y la emisión de dos fotones de energía menor.
- Up-conversion, en el que dos fotones de baja energía (menores al ancho de banda) se combinan para al final, emitir un solo fotón de mayor energía

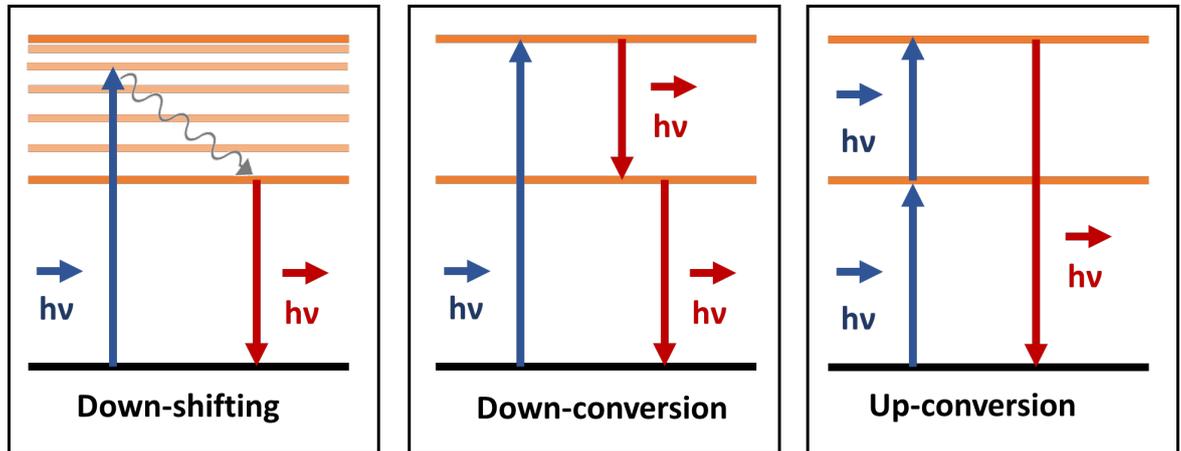


Figura 1.3. Diversos procesos de conversión espectral luminiscente.

## 1.2. Tierras raras

El grupo de elementos cuyos números atómicos van del 57 al 71 constituye lo que comúnmente se conoce como elementos de tierras raras (RE) o lantánidos, no obstante, gracias a sus similitudes químicas con este grupo de elementos, el itrio también es considerado dentro de esta clasificación. Estos elementos usualmente se clasifican en dos subgrupos: los ligeros, que incluye al lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm) y europio (Eu); y los pesados, compuestos por gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb), lutecio (Lu) e itrio (Y). A diferencia de los otros elementos cuyo radio iónico generalmente incrementa con su número atómico, en los lantánidos presentan una reducción en su radio iónico conforme sus números atómicos incrementan, a esta condición se le denomina contracción lantánida (Fig. 1.4) y se explica por el hecho de que al incrementar la carga en el núcleo (asociada con un incremento en número atómico) las capas de electrones tienden a ser “jaladas” con más fuerza hacia el núcleo atómico<sup>4</sup>.

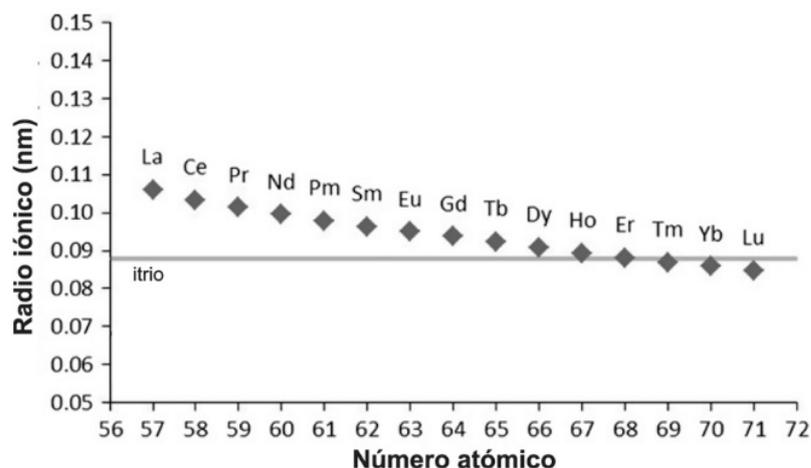


Figura 1.4. Contracción lantánida en función del número atómico.

La conversión de longitudes de onda mediante materiales fotoluminiscentes ha sido durante mucho tiempo un tema de alto interés científico y tecnológico. De entre todos los materiales luminiscentes, aquellos basados en RE son probablemente de los candidatos más atractivos e importantes, se caracterizan por tener la capa 4f parcialmente llena, de modo que los orbitales 4f están protegidos por orbitales  $5s_2$  y  $5p_6$  llenos y por ello, la influencia del medio químico que los rodea, es baja<sup>5</sup>. Como se muestra en la figura 1.5, gracias a sus abundantes configuraciones de orbitales f, los iones lantánidos pueden exhibir luminiscencia en una amplia variedad de longitudes de onda con características de emisión muy localizadas vía transiciones intra- $4f$  o  $4f-5d_6$  y por ello son utilizados como emisores en muchos fósforos en innumerables aplicaciones. No obstante, debido a la naturaleza de sus transiciones  $4f$  prohibidas, la excitación directa de los iones de RE es un proceso relativamente ineficiente<sup>7</sup> como resultado de sus características pobres de absorción. Por ello, se han implementado diversos métodos para mejorar sus características luminiscentes, entre los más importantes y directos están: la incorporación de estos iones en cristales inorgánicos (fósforos) y la formación de complejos metal-orgánicos de tierras raras utilizando ligandos orgánicos coordinados a los iones.

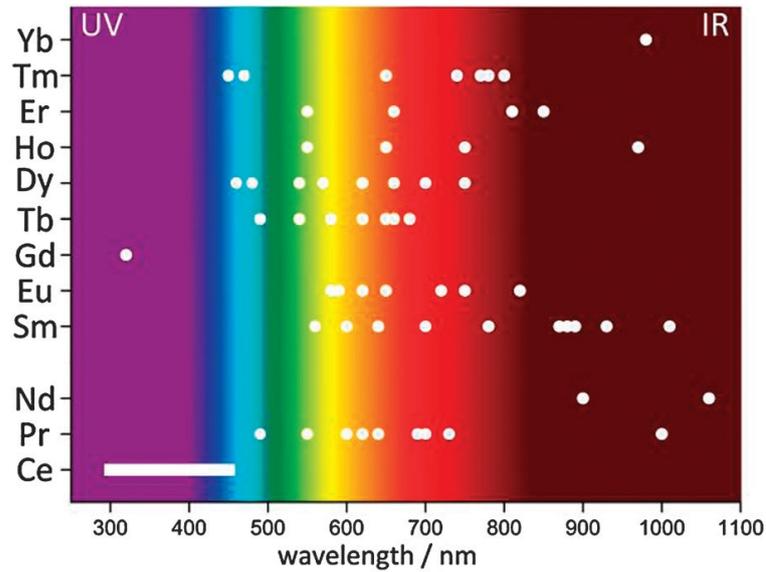


Figura 1.5. Diferentes transiciones luminiscentes de los iones trivalentes de tierras raras.

### 1.2.1. Fósforos dopados con tierras raras.

Los fósforos son materiales inorgánicos que son luminiscentes porque presentan una pequeña cantidad de activadores (impurezas) distribuidos homogéneamente en la matriz<sup>8</sup> y es precisamente la estabilidad de la luminiscencia en los iones de RE la que los hace activadores muy atractivos. Cuando los iones de RE son dopados en la red inorgánica, los contraiones de la matriz logran cambiar la simetría alrededor del ion lantánido. Entre mayor sea la penetración del contraión en la esfera de coordinación del lantánido, mayor será la asimetría del sistema y eventualmente la luminiscencia se verá favorecida. Dado que las transiciones involucradas están prohibidas por la regla de selección de Laporte, éstas dependen en gran medida del grado de asimetría del medio. Por ello, la formación de un ambiente asimétrico alrededor del ion podría permitir un incremento notable en la luminiscencia, principalmente por el incremento en la probabilidad de las transiciones que ahora ya no son prohibidas, pero también debido a la mayor eficiencia de bombeo por el incremento en la capacidad de absorción<sup>9</sup>.

Los fósforos con un tamaño de grano homogéneo y de orden micrométrico son deseables para aplicaciones comunes, no obstante, el tamaño de grano puede ser menor y en ese caso, son llamados nanofósforos. Conforme el tamaño de grano disminuye, los nanofósforos presentan nuevas propiedades que dependen del

tamaño y la morfología debido a sus dimensiones tan reducidas y su gran área superficial. Los fósforos han probado ser sumamente útiles en aplicaciones como iluminación fluorescente, en la que los fósforos convierten la radiación ultravioleta en luz visible y en los tubos de rayos catódicos con fósforos que emiten luz al ser bombardeados por el haz de electrones. No obstante, motivados por esas propiedades únicas en un futuro próximo, los nanofósforos dopados con RE pueden jugar un rol excepcional en aplicaciones tecnológicas de última generación como pantallas, fotónica, láseres, biomarcadores y concentradores solares, entre otras. En este sentido, el desarrollo de nuevos métodos de síntesis que permitan la obtención de nanofósforos dopados con RE con características controlables de tamaño y forma parece ser la clave para explorar nuevos campos de investigación y aplicación para estos materiales<sup>10</sup>.

A la fecha, se han desarrollado una gran variedad de técnicas para sintetizar fósforos dopados con iones de RE, incluidas la descomposición térmica, hidrotermal, solvotermal, coprecipitación, sol-gel, líquidos iónicos, rocío pirolítico, poliol y microondas. En estos métodos, la optimización de los parámetros de síntesis y fabricación son críticos para lograr fósforos con tamaño, morfología y composición química controlables para los propósitos antes mencionados, pero además propiedades como funcionalización superficial y modulación de las propiedades ópticas son cruciales.

Los fósforos con una estructura laminar presentan una mayor concentración crítica a la de los fósforos de geometrías convencionales (esféricas) debido a que la transferencia de energía entre los activadores está restringida a dos dimensiones<sup>11</sup>, por esa razón, los fósforos laminares son excelentes candidatos para diversas aplicaciones, como dispositivos inorgánicos electroluminiscentes<sup>12</sup>

### **1.2.2. Complejos metal-orgánicos de tierras raras**

Como ya se mencionó anteriormente, la intensidad de luminiscencia en los lantánidos es baja debido a su baja capacidad de absorción de luz: no importa que la eficiencia cuántica de un sistema sea alta, si la absorción de luz para excitar al sistema es baja, la luminiscencia resultante será invariablemente baja. Sin embargo, una manera de solucionar este problema es mediante la sensibilización de los iones

de tierras raras mediante su coordinación con ligandos orgánicos. En estos arreglos moleculares metal-orgánicos (i.e. complejos), es posible lograr una intensa luminiscencia centrada en el metal al excitar la banda de absorción del ligando orgánico y fue descubierta por Weissman. Gracias a las bandas tan intensas de absorción de los ligandos, es posible mejorar la absorción del sistema. Posteriormente, la energía de excitación es transferida desde los ligandos hacia el ion lantánido por transferencia de energía intramolecular, proceso popularmente conocido como “efecto antena”.

El mecanismo más aceptado de transferencia de energía de ligando a lantánido por efecto antena fue propuesto por Crosby y Whan y se muestra en la figura 1.6. Tras irradiar con luz UV al sistema metal-orgánico, los ligandos orgánicos son excitados de un nivel basal  $S_0$  a un nivel vibracional  $S_1$ . A continuación, la molécula orgánica se somete a un proceso rápido de relajación interna (R) hacia el subnivel más bajo vibracional en  $S_1$ . El estado excitado singlet puede volver a su estado basal  $S_0$  desactivándose radiativamente (fluorescencia) o se somete a un proceso no radiativo de cruce intersistema (CIS) del estado  $S_1$  al  $T_1$ . El estado excitado triplet puede regresar al estado basal  $S_0$  radiativamente (fosforescencia) o puede someterse a una transición no radiativa hacia un estado excitado del ion lantánido mediante transferencia de energía (TE). En este punto, después de la excitación indirecta por transferencia de energía, el lantánido puede relajarse mediante una transición radiativa hacia niveles  $4f$  y emitiendo luz en su longitud de onda característica, o puede desactivarse de manera no radiativa. La luminiscencia de los lantánidos sólo es posible a partir de determinados niveles energéticos llamados “niveles de resonancia” ( $5D_0$  para el europio situado a  $17250\text{ cm}^{-1}$ ). Si el ion es excitado hacia un nivel no-emisor, ya sea por excitación directa o por transferencia de energía, la energía de excitación será disipada por procesos de desactivación no radiativos hasta alcanzar el nivel resonante. Por ello, para lograr una transferencia de energía eficiente desde el ligando hacia el ion, es necesario que el nivel triplet de la parte orgánica del complejo esté situada a una energía próxima superior a la energía del nivel resonante del lantánido. La eficiencia de transferencia de energía de estos sistemas es proporcional al solapamiento entre el espectro de fosforescencia del ligando y el espectro de absorción del ion lantánido, sin embargo,

un solapamiento exacto no es deseable porque puede generar que la energía regrese al ligando antena<sup>13</sup>.

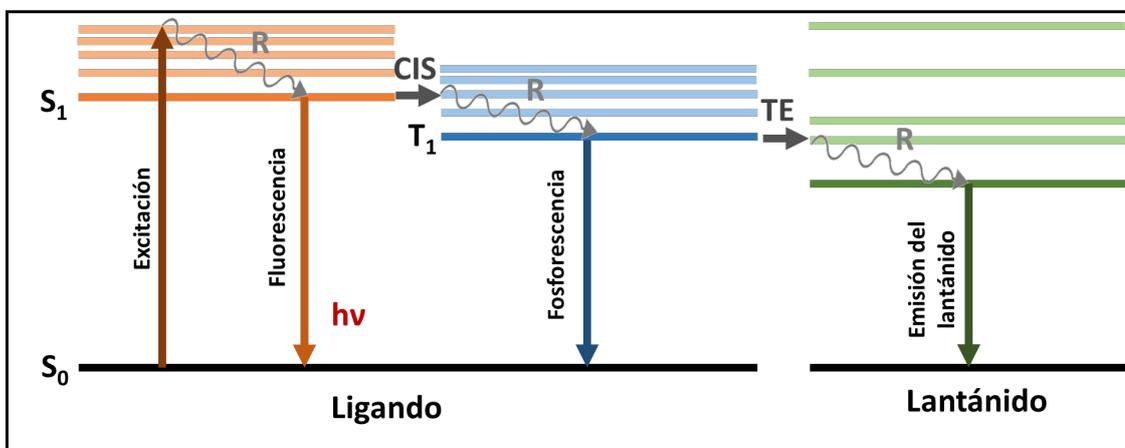


Figura 1.6. Diagrama de mecanismos de excitación, fluorescencia, fosforescencia del ligando y transferencia de energía hacia el ion lantánido.

La síntesis de complejos de tierras raras se realiza mediante reacciones químicas de coordinación. Usualmente, primero se sintetiza el ligando orgánico y después se realiza la reacción mezclándolo en solución con los iones lantánidos. La formación del complejo en solución sucede en un tiempo corto y puede ser llevada a cabo mediante un vasto número de reacciones químicas.

La arquitectura básica de un complejo se muestra en la figura 1.7. Una parte del ligando está especialmente diseñada para enlazarse fuertemente al lantánido y envolverlo. Los iones RE poseen un número de coordinación elevado (8-9) y entre más de ellos se ocupen con un enlace coordinado proveniente de un ligando, mayor será la protección del sistema ante el “quencheo” (i.e. decaimiento no radiativo). La mayoría de los ligandos poseen un cromóforo orgánico para aumentar la absorción de luz y se coordinan mediante grupos carboxílicos, amidas, piridinas, etc. La eficiencia de transferencia de energía entre el ligando y el ion es altamente dependiente a la distancia entre ambos, por lo que, para una óptima sensibilización, la antena debe estar directamente enlazada al ion<sup>14</sup>.

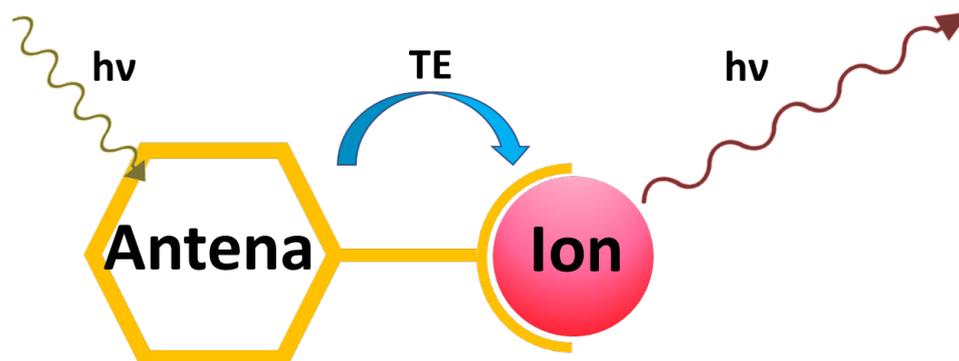


Figura 1.7. Arquitectura básica y transferencia de energía (TE) por efecto antena de un complejo con ligandos orgánicos

Ahora bien, si el ligando antena se tratara de una molécula policarboxílica, esto es, un ligando que pudiera servir como enlace entre dos iones o más, el sistema complejo dejaría de ser mononuclear y tendría la capacidad de extenderse infinitamente, formando redes de iones metálicos actuando como nodos, interconectados por ligandos orgánicos. Dependiendo en cuántas dimensiones sea el crecimiento de la estructura, se pueden obtener polímeros de coordinación (PCs) (estructuras 1D) o estructuras metal-orgánicas (MOFs) (2D y 3D)<sup>15</sup> como se aprecia en la figura 1.8.

Como ya se mencionó, el ligando utilizado para la generación de PCs y MOFs debe servir como enlace entre dos o más iones. Esto requiere ligandos multidentados con dos o más átomos donadores. Los ligandos multidentados rígidos son de especial importancia debido a que ellos permiten tener cierto control de las consecuencias estéricas durante el proceso de ensamblado. La gran diversidad de componentes orgánicos es la base para la gran variedad estructural y topológica de los materiales resultantes<sup>16</sup>. Mediante la selección adecuada de los ligandos se pueden modular las propiedades físicas para eficientar no solo las propiedades luminiscentes, también propiedades como compatibilidad con otros materiales, conductividad eléctrica, magnetismo, hidrofobicidad, etc.

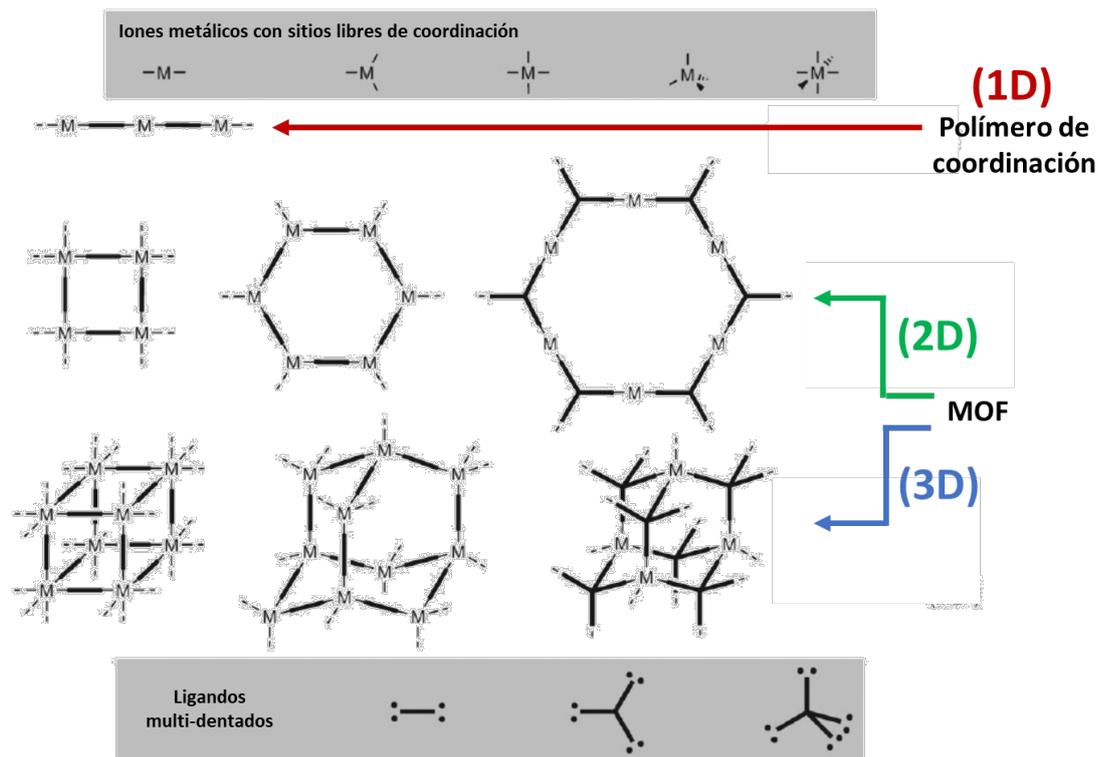


Figura 1.8. Tipos de estructuras metal-orgánicas a partir de iones metálicos con sitios libres de coordinación y ligandos multi-dentados

### 1.3. Ion europio

El ion trivalente de europio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) exhibe fotoluminiscencia roja cuando se irradia con luz UV. Esta fotoluminiscencia es más intensa tanto en los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  dopados en fósforos inorgánicos como en complejos con ligandos orgánicos. Los complejos de  $\text{Eu}^{3+}$  suelen ser excelentes marcadores para aplicaciones bioquímicas o biomédicas, sin embargo, la aplicación más importante de este ion es el fósforo emisor en rojo  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , utilizado ampliamente en lámparas fluorescentes. La emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  puede ser lograda mediante fotoluminiscencia, catodoluminiscencia, triboluminiscencia, electroluminiscencia, radioluminiscencia o quimioluminiscencia.

El ion  $\text{Eu}^{3+}$  tiene 60 electrones: 54 de ellos en la misma capa que el xenón y 6 electrones más en la capa 4f. Esta configuración electrónica puede ser escrita como  $[\text{Xe}]4f^6$ . La capa 4f, como en los demás lantánidos, está bien protegida del ambiente exterior por las capas cercanas superiores 5s2 y 5p6. Los 6 electrones de la capa 4f

pueden formar 3003 acomodos diferentes en las 7 capas orbitales 4f, cada acomodo electrónico se llama “microestado”. La ruptura de la degeneración de la configuración 4f<sup>6</sup> (fig. 1.9) es parcial o totalmente propiciada por muchas perturbaciones actuando sobre el ion: repulsión interelectrónica (terms), acoplamiento espín-orbital (levels) y la perturbación de campo cristalino (sublevels), siendo ésta ultima la causa del desdoblamiento de los “niveles de campo cristalino” (i.e. niveles Stark). El estado basal 7F<sub>0</sub> y el estado excitado más importante 5D<sub>0</sub>, son no-degenerados, por lo que no se desdoblan por efectos del campo cristalino.

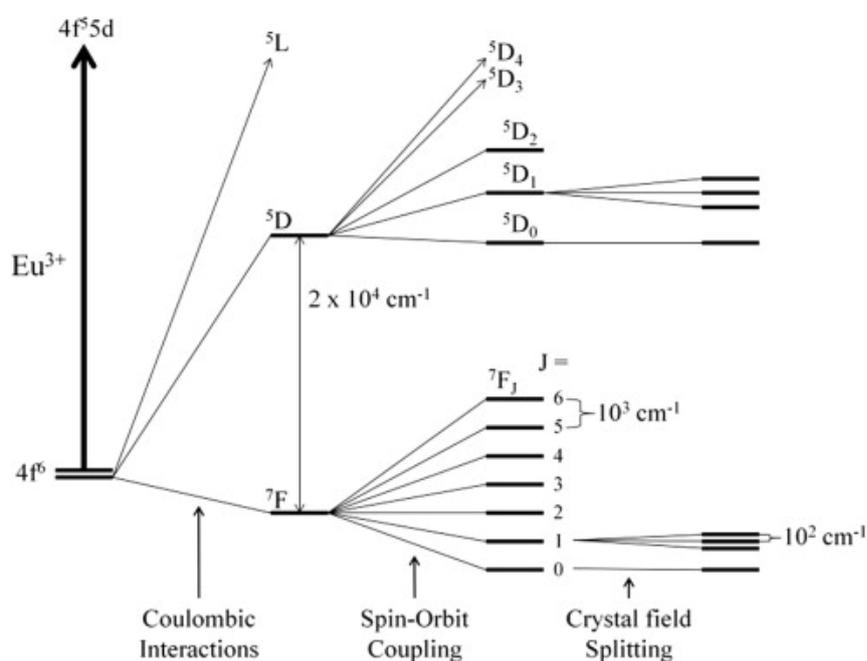


Figura 1.9. Ruptura de la degeneración de la configuración 4f<sup>6</sup> en el ion europeo por distintas perturbaciones<sup>17</sup>.

Las transiciones más importantes  $5D_0 \rightarrow 7F_J$  (para  $J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) en el ion de Eu, mostradas en la figura 9, son las responsables de la emisión roja. En la Tabla 1.1 se muestran las características generales espectrales de luminiscencia del ion de Eu. Similarmente, el espectro de absorción se compone de las transiciones  $7F_0 \rightarrow 5D_J$  (para  $J=0, 1, 2, 3$ ). El ion de Eu muestra transiciones vibrónicas leves cuando se encuentra en un sitio no-centrosimétrico<sup>18</sup>.

Tabla 1.1 Características generales espectrales de luminiscencia del ion de Eu.

Transición	Origen dipolar <sup>a</sup>	Longitud de onda (nm)	Intensidad relativa <sup>b</sup>	Observaciones
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	ED	570-585	a-d	Observable únicamente en determinadas geometrías
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	MD	585-600	d	Intensidad altamente dependiente del ambiente
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	ED	610-630	d-e	Intensidad hipersensible al ambiente
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	ED	640-660	a-b	Transición prohibida
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	ED	680-710	c-d	Dependiente del ambiente
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	ED	740-770	c	Transición prohibida
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	ED	810-840	c-e	Raramente medida u observable

<sup>a</sup>ED= Transición dipolo-magnético inducida; MD=transición dipolo-magnético.

<sup>b</sup>a=muy débil; b=débil; c=moderada; d=intensa; e=muy intensa.

### 1.3.1. Óxido de itrio dopado con europio ( $Y_2O_3:Eu$ )

El  $Y_2O_3:Eu$  es un fósforo emisor de luz roja que ha atraído mucho la atención del medio científico porque es uno de los sistemas basados en óxidos metálicos más prometedores gracias a su excelente eficiencia de luminiscencia, pureza de color y estabilidad. El  $Y_2O_3:Eu$  es además un material que ha servido para estudiar el efecto de los procesos de decaimiento radiativos y no radiativos que están involucrados en la eficiencia de los fósforos.

El  $Y_2O_3$  tiene una estructura cúbica y es un excelente material matriz para los iones RE en general, sin embargo, cuando se dopa con Eu, los iones ocupan los dos sitios simétricos C2 y S6 del  $Y^{3+}$  (Fig. 1.10). El  $Y_2O_3:Eu$  exhibe una fuerte emisión característica de las transiciones del nivel  $^5D_0$  al  $^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ) del Eu en el que el pico dominante se ubica a 612 nm, esto implica que la emisión se origina a partir del Eu localizado en el sitio sin inversión de simetría. Esta condición excluye de la contribución luminiscente a los iones incorporados en los sitios S6, sin embargo, estudios recientes han demostrado que existen mecanismos eficientes de

transferencia de energía de los iones de Eu en sitios con simetría  $S_6$  a iones de Eu en sitios con simetría  $C_2$ <sup>19</sup>. Al ser excitado por luz UV y por rayos catódicos el  $Y_2O_3$  puede alcanzar eficiencias cercanas al 100%, lo cual es muy útil en aplicaciones como lámparas fluorescentes, televisiones, pantallas de emisión de campo, dispositivos láser, etc. Por su parte, el espectro de excitación muestra la banda característica de transferencia de carga (CT) Eu-O en el rango de 220-280nm (con un máximo en 250 nm)<sup>20</sup>. Gracias a que se trata de un óxido, su estabilidad es superior a la de los fósforos basados en sulfuro, los cuales presentan cambios químicos superficiales al ser bombardeados por el haz de electrones, degradando seriamente el brillo y desprendiendo gases que pueden dañar las puntas de emisión de campo de los dispositivos<sup>21</sup>.

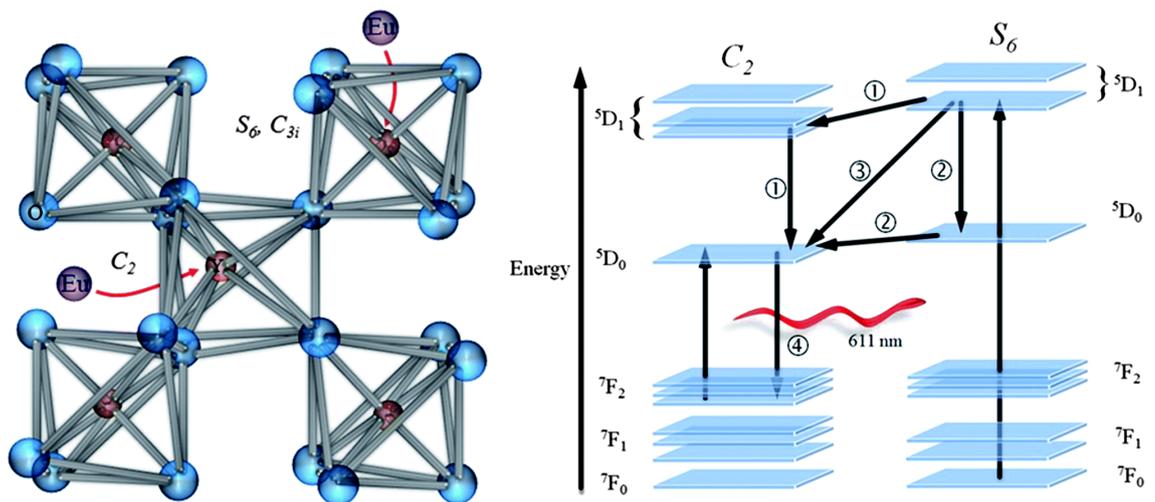


Figura 1.10. Sitios de simetría en el  $Y_2O_3:Eu$  y mecanismo de transferencia de energía del sitio  $S_6$  al  $C_2$ <sup>22</sup>

Las propiedades luminiscentes del  $Y_2O_3:Eu$  son estrechamente dependientes de la cristalinidad, del tamaño de grano, de la concentración de europio, de la distribución del ion en la matriz de la morfología y tamaño de las partículas, etc.

De manera comercial, el  $Y_2O_3:Eu$  se presenta en forma de micropartículas (3-10 $\mu$ m) irregulares preparadas por reacciones de estado sólido a altas temperaturas, ocasionando que las partículas sean grandes y aglomeradas. El tamaño de los polvos es usualmente reducido mediante molienda/dispersión, lo anterior genera una serie

de impurezas y defectos en la superficie de los polvos que se traducen en medios para decaimientos no-radiativos que merman las propiedades luminiscentes finales de los polvos. Por otro lado, los fósforos de  $Y_2O_3:Eu$  pueden ser sintetizados a partir de soluciones que disminuyen la posibilidad de los defectos e impurezas ocasionados durante la molienda. Adicionalmente, al ser sintetizados en solución, se alcanza un mayor grado de homogeneidad dado que los precursores son mezclados a un nivel molecular. El dopaje de fósforos, y en especial del  $Y_2O_3$  con Eu en solución es un proceso directo, fácil y efectivo.

Sin embargo, conforme el tamaño de partícula disminuye hasta el rango nanométrico, el área superficial tan grande de los nanofósforos hace que los defectos restantes en el material representen nuevamente un decremento en la luminiscencia del  $Y_2O_3$ <sup>23</sup>.

### 1.3.2. 1-2tenoiltrifluoroacetona como sensibilizador del Eu

Los complejos de tierras raras con  $\beta$ -diquetonatos (1,3-diquetonas) (Fig. 1.11) son los más investigados de entre todos los complejos de tierras raras conocidos a la fecha. Esta popularidad es en parte, gracias a la disponibilidad comercial de un gran número de ligandos del tipo  $\beta$ -diquetonatos y en parte debido a la facilidad de síntesis de complejos basados en ellos. Sin embargo, la principal motivación para tan intensa investigación alrededor de estos materiales es que, a la fecha, poseen un alto potencial de uso en incontables aplicaciones.

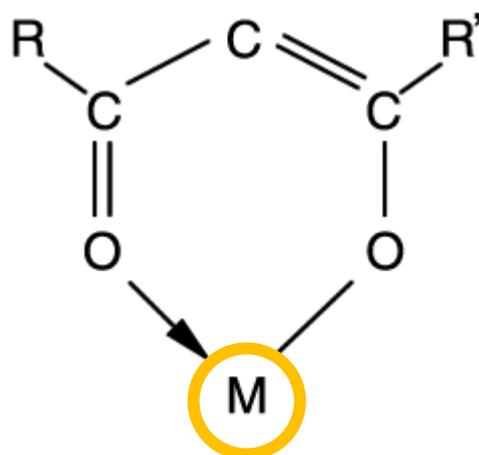


Figura 1.11. Estructura básica de un  $\beta$ -diquetonato coordinado a un ion metálico.

Existen tres principales tipos de complejos de tierras raras con  $\beta$ -diquetonatos: complejos-tris, complejos-tris aductos a una base de Lewis y complejos-tetrakis. Los complejos-tris poseen tres ligandos  $\beta$ -diquetonato por cada ion de RE y se pueden representar por la fórmula general  $[\text{RE}(\beta\text{-diquetonato})_3]$ . Debido a que la esfera de coordinación no está saturada en estos complejos hexa-coordinados, el ion puede expandir su esfera de coordinación mediante la formación de un oligómero (con ligandos interconectores), pero también formando un aducto con una base de Lewis, como agua, 1,10-fenantrolina, 2,2-bipiridina u óxido-tri-n-octilfosfina. También es posible coordinar cuatro  $\beta$ -diquetonatos a un ion RE y de esta manera se forman los complejos-tetrakis con fórmula general  $[\text{RE}(\beta\text{-diquetonato})_4]$ . Al ser aniónicos, estos últimos complejos se neutralizan eléctricamente mediante un ion alcali-metálico ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc.), una base orgánica protonada o un ion cuaternario de amonio. Trabajos previos han demostrado que el ligando 2-tenoiltrifluoroacetona (Fig. 1.12) es una antena altamente eficiente para sensibilizar al ion europeo.

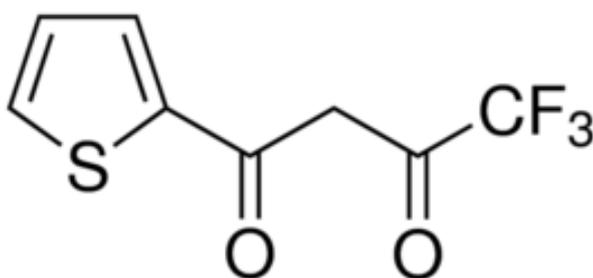


Figura 1.12. Estructura química del TTA.

Aunque al día de hoy, cientos de complejos de RE con TTA han sido reportados, pocos son los que han sido extensivamente estudiados. El más popular es, sin duda, el complejo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ , en el que TTA es la base conjugada del 2-tenoiltrifluoroacetona (HTTA) y phen representa 1,10-fenantrolina.

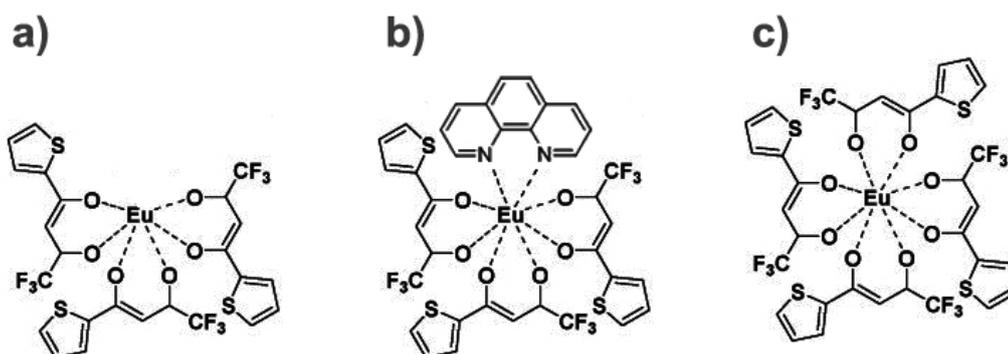


Figura 1.13. Estructura de los complejos de TTA con europio en forma tris a), aducto b) y tetrakis c).

#### 1.4. Fósforos híbridos

Una manera de conciliar las ventajas y desventajas entre los tipos de materiales luminiscentes basados en tierras raras mencionadas hasta el momento (enlistadas en la Tabla 1.2), es mediante la generación de estructuras jerárquicas basadas en nanofósforos de óxidos metálicos con tierras raras con ligandos orgánicos coordinados a su superficie.

Esta aproximación ha demostrado resultados prometedores en los que los ligandos tienen tres efectos principales en las características finales del material: a) blindo a la nanopartícula pasivando su superficie y evitando quencheo de luminiscencia por defectos b) mejora notablemente su dispersabilidad en matrices orgánicas al aumentar la compatibilidad con los polímeros<sup>24</sup> y c) la transferencia de energía del ligando hacia los iones en los nanofósforos por efecto antena propicia un ensanchamiento y corrimiento de los rangos de excitación hacia longitudes de onda de menor energía<sup>25</sup>, lo cual es sumamente conveniente para aplicaciones de colección y concentración de energía solar<sup>26</sup>. Esta interacción entre los componentes orgánicos e inorgánicos, así como la gran cantidad de combinaciones entre iones, óxidos metálicos y ligandos disponibles, permite la generación de estructuras luminiscentes “por diseño”, sin embargo, se sabe que dependiendo de la combinación de materiales elegidos dominan ciertos mecanismos de excitación diferentes, por lo que el estudio y determinación de esos mecanismos es crucial para el diseño de materiales que satisfagan las características deseadas.

Tabla 1.2. Comparación entre las propiedades de los materiales en compuestos luminiscentes

<b>Tipos de materiales luminiscentes basados en tierras raras</b>			
<i>Inorgánicos</i>		<i>Híbridos Orgánico-Inorgánico</i>	
<b>Fósforos de estado sólido</b>		<b>Polímeros de coordinación y MOFs</b>	<b>Complejos moleculares</b>
<b>Ventajas</b>	Estabilidad química y térmica.	Síntesis modular.	Buena solubilidad.
	Reducción de efectos de quencheo por co-dopaje	Estructuras rígidas alrededor de los centros luminiscentes	Control de propiedades mediante la proporción y combinación de ligandos
	Bajo quencheo por vibraciones.	Multifuncionalidad.	su dilución disminuye el quencheo por concentración
<b>Desventajas</b>	Incompatibilidad con matrices poliméricas	Poca solubilidad	Poca estabilidad química y térmica
	Defectos superficiales que quenchean la luminiscencia	Su estabilidad depende del medio en el que se encuentren	Fotoreactividad.
	Rango de excitación limitado y poco accesible	Varios mecanismos de quencheo posibles	Baja resistencia mecánica

Desde que Wang et al. Reportaron hace 7 años la efectiva sensibilización de nanopartículas de  $\text{CaF}_2:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  o  $\text{Tb}$ ) con ácido benzoico, diversos trabajos se han centrado en la funcionalización con ligandos antena de fósforos (óxidos, hidróxidos y fluoruros) dopados con tierras raras.<sup>27</sup> Por ejemplo, Tang et al<sup>28</sup>. reportaron la síntesis de nanocristales de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  (10-15 nm) sensibilizados con TTA. Como era de esperarse, la coordinación del ligando antena ayudo a mejorar en gran medida la luminiscencia de los cristales gracias a la transferencia de energía del TTA al Eu en los nanofósforos, evidenciada por la banda de excitación en un rango de 320 -380 nm (Fig. 1.13).

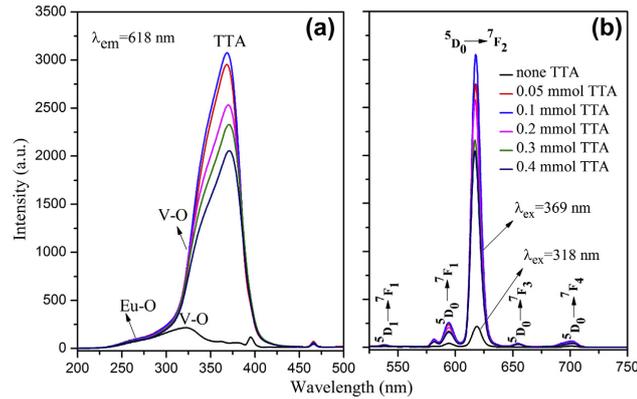


Figura 1.13. Espectros de excitación (a) y emisión (b) de los fósforos híbridos de YVO4:Eu con diferentes concentraciones de TTA.

Ji et al<sup>29</sup>. Sintetizaron nanopartículas de Y2O3:Eu (32 nm) por hidrotérmico y posterior tratamiento térmico. Estas partículas presentaban la banda de excitación característica del fósforo y al ser funcionalizadas con TTA, la nueva estructura híbrida presentaba una nueva banda intensa de excitación de 280 – 390 nm con un máximo en 368 nm. Esta nueva banda fue atribuida al mecanismo de transferencia de energía del TTA hacia el Y2O3:Eu. Interesantemente, este mecanismo de transferencia de energía tenía una fuerte interacción con la excitación del fosforo debido a la banda de transferencia de carga Eu-O, la cual tendía a disminuir conforme incrementaba el contenido de TTA deduciendo que ambos mecanismos de excitación competían simultáneamente (Fig. 1.14).

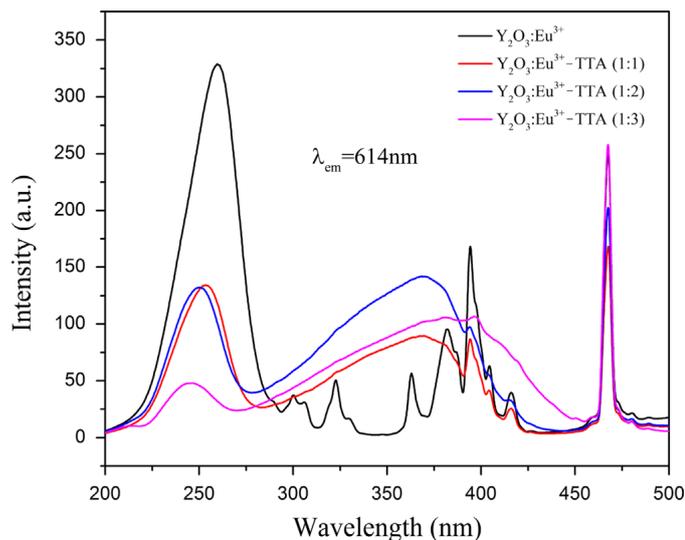


Figura 1.14. Espectro de excitación del Y2O3:Eu funcionalizado con distintas cantidades de TTA.

### 1.4.1. Fósforos laminados

Los nanofósforos laminados son una nueva clase de estructuras emisoras de luz y son excelentes candidatos para la intercalación de aniones y sensibilizadores orgánicos que pueden ser intercambiados superficialmente mientras la estructura laminar de los fósforos se mantiene intacta. Gracias a su anisotropía estructural y la química de sus galerías interlaminares con propiedades interesantes de expansión y exfoliación, propias de los materiales laminados<sup>30</sup>, los fósforos laminares híbridos resultantes han surgido como materiales funcionales altamente atractivos en los que las interacciones entre el fósforo laminar y la molécula orgánica huésped están ampliamente influenciadas por pequeños cambios en la conformación de los componentes orgánicos.

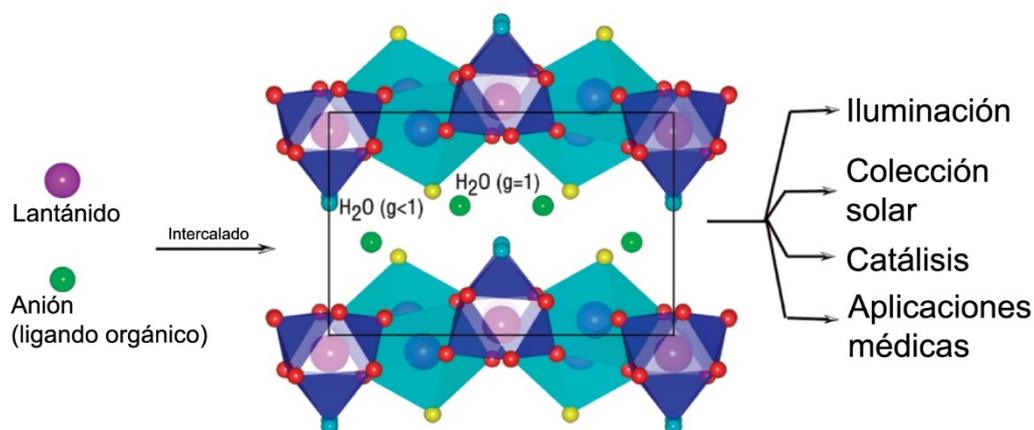


Figura 1.15 Representación de la química interlaminar al interior de una estructura de un hidróxido doble laminado de lantánido.

Por otra parte, la funcionalización de nanocristales de formas variadas, incluidas nanoláminas, con ligandos orgánicos aromáticos ha sido empleada como una aproximación sofisticada y novedosa para controlar su autoensamble en configuraciones periódicas. El autoensamblaje en geometrías controladas en estos sistemas se lleva a cabo mediante las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los ligandos en la superficie de las partículas. Desde 2012, se esperaba que las posibilidades que ofrece esta aproximación abra camino a la síntesis de nuevos ensambles de supercristales con nuevas estructuras y propiedades<sup>31</sup>.

La tabla 1.3 muestra el estado del arte de fósforos dopados con lantánidos y sensibilizados con ligandos antena para mejorar las características luminiscentes.

Tabla 1.3 Reportes de la sensibilización de fósforos con moléculas orgánicas

Año	Autor	Fósforo	Laminar	Antena	Detalles resaltables
2011	Wang et al. <sup>32</sup>	CaF <sub>2</sub> :Ln <sup>3+</sup> (Ln=Eu o Tb)		Ácido benzoico	El ligando sensibiliza efectivamente a los iones en los fósforos, sin embargo, las partículas no son dispersables en solventes orgánicos, por lo que se requiere probar nuevos ligandos.
2011	Gao et al. <sup>33</sup>	Zn/Al LDH:Eu	X	Naftaleno disulfonato, naftaleno dicarboxilato, benzoato y tereftalato	Los materiales hidróxidos doblemente laminados dopados con Eu, mostraron ser candidatos excelentes para la intercalación de aniones y de esta manera, sensibilizar efectivamente e los iones de europio. Los carboxílicos, presentaron un mejor desempeño que los sulfonatos.
2012	Chu et al. <sup>34</sup>	LEuH	X	Bifenilcarboxilato y tereftalato	Demostraron el efectivo intercalado de ligandos en materiales hidróxidos laminados de lantánidos puros (Eu), enfatizando la importancia de la selección del ligando para una correcta transferencia de energía.
2013	Sun et al. <sup>35</sup>	LYH:Eu	X	Tereftalato	Estudiaron el comportamiento de intercalación usando H <sub>2</sub> O y DMF como solventes, encontraron que para ese caso, el DMF ayuda a mejorar las propiedades luminiscentes.
2013	Chen et al. <sup>36</sup>	YPO <sub>4</sub> xH <sub>2</sub> O:Eu		Tenoiltrifluoroacetona	La sensibilización de las partículas resultó en un incremento en el rendimiento cuántico externo de 4700x y una disminución dramática en la simetría alrededor del ion sin afectar la estructura cristalina de los fósforos.
2014	Zhang et al. <sup>37</sup>	YEu(OH)5	X	Tenoiltrifluoroacetona	Los fósforos laminados fueron exfoliados con ayuda de ultrasonido y gracias a su naturaleza mono laminar, el incremento en la luminiscencia fue mayor. Los fósforos híbridos resultantes fueron depositados por electroforesis en forma de películas luminiscentes.
2014	Li et al. <sup>38</sup>	LaF <sub>3</sub> :Tb		Salicilato y sulfosalicilato	Los carboxilatos utilizados extendieron las longitudes de onda de excitación, mejorando la eficiencia de excitación y aumentando la emisión de luminiscencia del Tb.
2014	Ji et al. <sup>39</sup>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu		Tenoiltrifluoroacetona	Reportaron que los mecanismos de transferencia de carga del O-Eu compiten con el mecanismo de excitación desde el ligando orgánico, por lo que el incremento en la cantidad de TTA resulta en un decremento en la excitación desde la matriz.
2014	Chen et al. <sup>40</sup>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu		Tenoiltrifluoroacetona	Encontraron que al dopar al Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con Eu mediante la técnica de intercambio de iones, la concentración de Eu al exterior de la nanopartícula era mayor, mejorando las propiedades luminiscentes del híbrido resultante.
2014	Tang et al. <sup>41</sup>	YVO:Eu		Tenoiltrifluoroacetona	Hallaron que la cantidad de Eu dopante y de TTA sensibilizando a las nanopartículas presentan una luminiscencia óptima en determinadas cantidades, debajo y encima de las cuales, la luminiscencia disminuye.
2015	Ghosh et al. <sup>42</sup>	SrF <sub>2</sub> :Eu		Tenoiltrifluoroacetona	Resaltaron que en las nanopartículas sensibilizadas con TTE, el mecanismo de 'quencheo' en la luminiscencia es debido a la coordinación de grupos OH y agua en la superficie de las nanopartículas.
2015	Stagi et al. <sup>43</sup>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tb		Melamina	Al ser formado a altas temperaturas (500 °C) para prevenir la polimerización del ligando, la sensibilización del fósforo híbrido resultante está acompañada de un decremento en la cantidad de grupos OH-
2016	Goetz et al. <sup>44</sup>	LaF <sub>3</sub> :Tb		Once ligandos derivados de ácido dipicolínico	La absorción promedio, el brillo y tamaño de los híbridos resultantes los hacen mejores candidatos que los puntos cuánticos y polímeros conjugados, debido a su gran corrimiento stokes y sus tiempos de vida prolongados.
2016	Agbo et al. <sup>45</sup>	NaGdF <sub>4</sub> :Ln (Ln=Eu o Tb)		Hidroxipiridina	La funcionalización de las nanopartículas ayuda a disminuir los decaimientos no-radiativos asociados a los complejos de lantánidos disueltos en solventes, debido a que, en el sistema híbrido, los centros luminiscentes se encuentran protegidos por la matriz inorgánica.
2016	Wang et al. <sup>46</sup>	LEuH	X	Tenoiltrifluoroacetona	Las nanoláminas funcionalizadas y sus depósitos en forma de películas semi transparentes mostraron un incremento remarcable en la luminiscencia.
2017	Tuhin et al. <sup>47</sup>	LiYF <sub>4</sub> :Eu		Trifluorofenilbutanodina	Demostraron la aplicabilidad de los fósforos híbridos resultantes para mejorar la eficiencia de una celda solar de Si en alrededor de 9%.
2018	Artizzu et al. <sup>48</sup>	SiO <sub>2</sub> :Eu		Biquinolona dicarboxílica	Por primera vez, se demostró la sensibilización remota de iones de Eu en una matriz de SiO <sub>2</sub> logrando un incremento en la emisión de dos órdenes de magnitud.

## 1.5. Justificación

El abastecimiento y consumo de energía eléctrica es hoy en día un problema de índole internacional y por eso, existe una urgencia en el desarrollo de tecnologías emergentes de bajo consumo y producción más limpia. En este tenor, los fósforos (i.e. materiales que absorben y emiten luz) basados en elementos lantánidos son candidatos extraordinarios para su aplicación en la solución de dos principales problemas concernientes al consumo energético: a) Como materiales emisores de luz con alta eficiencia para ser utilizados en dispositivos de iluminación, y de este modo, lograr un ahorro en consumo energético. b) Como materiales que absorban la radiación solar que no es bien aprovechada por las celdas solares y que la conviertan en luz que sí sea aprovechable, mejorando la eficiencia de las celdas solares que actualmente se encuentran disponibles comercialmente.

El óxido de itrio dopado con europio ( $Y_2O_3:Eu$ ) es un fósforo ampliamente utilizado y disponible de manera comercial, no obstante, este material comercial presenta dos inconvenientes principales:

-A pesar de su alta eficiencia, para lograr emitir luz roja ( $\lambda=611$  nm), requiere ser excitado con energías muy altas ( $\lambda=250$  nm). Esta longitud de onda de excitación es fija en los materiales comerciales y no puede ser modulada de acuerdo con la necesidad específica en cuestión.

-Su compatibilidad con matrices poliméricas es muy pobre, por lo que su integración en dispositivos funcionales o recubrimientos para colección solar está muy limitada.

Como ya se discutió anteriormente en la presente tesis, la funcionalización de estos fósforos podría representar una solución viable para modular las propiedades luminiscentes y de procesabilidad. Por otra parte, aunque los trabajos reportados acerca de hibridización de fósforos para mejorar la eficiencia de captación de energía (i.e. área bajo la curva de excitación) y disminuir los requerimientos energéticos (los rangos de longitudes de onda de excitación) representan un avance importante en la materia, la síntesis de materiales por diseño para satisfacer necesidades específicas sigue siendo un reto tecnológico. Aunado a que los reportes de fósforos laminados dopados con tierras raras y sensibilizados con ligandos antena son escasos, la mayor parte de esos trabajos tratan acerca de la sensibilización de hidróxidos laminares, por lo que es importante analizar qué sucede en el caso de los óxidos laminares.

## 1.6. Objetivo

El objetivo general de esta tesis es la síntesis de nanofósforos laminares de  $Y_2O_3:Eu$  realizando una ingeniería detallada del material para lograr obtener un material eficiente, cuya longitud de onda de excitación sea modulable y que además sea altamente compatible con matrices poliméricas.

### **1.6.1. Objetivos específicos**

Los objetivos específicos del trabajo son:

1. Sintetizar nanofósforos de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  en forma laminar (láminas de unas decenas de nanómetros de espesor), mediante una técnica limpia, barata y escalable a nivel industrial.
2. Encontrar las condiciones óptimas de sensibilización de los nanofósforos laminares con moléculas orgánicas que permitan captar energía en rangos de menor energía y transferirla al fósforo (pH durante la síntesis y concentración de ligandos).
3. Obtener películas de los nanofósforos híbridos con poli (metilmetacrilato) (PMMA) con propiedades de alta transparencia, alto brillo de emisión y lo más importante, con propiedades de longitud de onda de excitación modulable en el rango ultravioleta.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Síntesis de fósforos de $Y_2O_3$ por evaporación de solventes

La técnica de evaporación de solventes es probablemente el modo más simple de obtener fósforos de óxidos metálicos dopados con tierras raras<sup>49</sup>. El óxido de itrio normalmente se prepara en solución acuosa con una mezcla estequiométrica de sales de itrio y europio. El agua en la solución es evaporada, el polvo resultante es secado y tratado térmicamente. Entre las ventajas de este método, comparado con la síntesis de fósforos por reacción en estado sólido se encuentran: un mejor control en la dispersión del dopante en la matriz, mejor control de tamaño de la partícula y bajo costo<sup>50</sup>.

**Síntesis de los nanofósforos laminares de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (L- $Y_2O_3:Eu$ ).** Una mezcla inicial de 1.915 g de  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y 0.235 g de  $EuCl_3 \cdot 6H_2O$  se disolvió en 3 ml de agua desionizada (18  $\Omega$  cm), posteriormente el agua se evaporó a 100°C y el polvo resultante se sometió a un tratamiento térmico a 1100°C en aire por dos horas. La concentración final de  $Eu^{3+}$  en el  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  fue de 4.3 at.%, es decir, 17at.% en relación a la cantidad de  $Y^{3+}$  presente en la solución precursora.

**Síntesis de los nanofósforos híbridos laminares de  $Y_2O_3:Eu^{3+}/TTA$  (HL- $Y_2O_3:Eu$ ).** Se suspendieron 0.5 g de los polvos L- $Y_2O_3:Eu$  en agua desionizada mediante agitación ultrasónica por 5 horas. Después se agregó una cantidad apropiada de TTA (50, 100, 300 y 500 % en peso con respecto al L- $Y_2O_3:Eu$ ) predisoluto en etanol durante agitación magnética vigorosa y ajustado el pH a 7 con  $NaHCO_3$  [16]. Se agregaron 100ml de agua desionizada a la solución y ésta se mantuvo a 60°C en agitación leve durante una hora. Los polvos precipitados se centrifugaron, se enjuagaron con etanol y se secaron en vacío a 60° por 24 h.

#### **Síntesis del PMMA.**

Se disolvieron 20 ml de monómero metil metacrilato (MMA) en 80 ml de tolueno y se agregaron 0.048 g de peróxido de benzoilo como iniciador. La reacción de polimerización se llevó a cabo en un matraz de bola con tres cuellos, conectados a un suministro de nitrógeno, un condensador y un termómetro, de acuerdo con el esquema mostrado en la figura 2.1. La solución se calentó a 70°C bajo agitación

magnética por 10 horas. El material resultante fue precipitado en metanol y secado en vacío a 60°C por 24 horas.

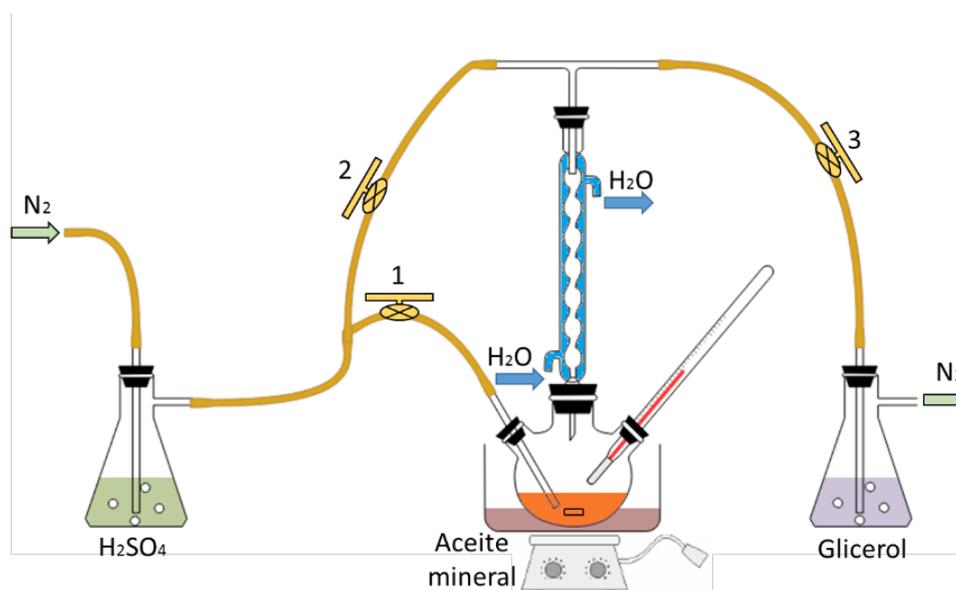


Figura 2.1 Diagrama del sistema de síntesis de PMMA.

**Síntesis de las películas compuestas de L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu/PMMA.** Se disolvió PMMA en cloroformo al 1% (relación masa/volumen). Se agregó una cantidad determinada de HL-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu (20, 50 y 100% en peso con respecto al PMMA) y se agitó magnéticamente durante una hora. Se depositaron tres películas para cada una de las concentraciones: una por drop casting (0 rpm), una por spincoating a 1000 rpm y una por spin coating a 2000 rpm.

## 2.2. Técnicas de caracterización.

**Caracterización.** Los espectros de fotoluminiscencia fueron adquiridos mediante un espectrofotómetro Edinburgh Instruments, modelo 960 S. Los espectros de catodoluminiscencia fueron obtenidos en una cámara al vacío de acero inoxidable acoplada a un cañón catódico de electrones frío marca Luminoscope, modelo ELM-2 MCA, RELION Co. Y para este caso, la emisión fue colectada con una fibra óptica y dirigida a un fluorímetro SPEX Fluoro Max-P. La morfología de los polvos fue determinada con un microscopio electrónico de barrido ZEISS Auriga 39-16 con un voltaje de aceleración de 20 kV y ampliaciones de hasta x5000. El análisis elemental fue realizado a partir de espectroscopías de dispersión de energía de

rayos-X (EDS) obtenidos en un microscopio electrónico de barrido Leica Cambridge modelo Stereoscan Electron Microscope equipado con un detector de rayos-X con ventana de berilio y utilizando un voltaje de aceleración de 20kV. Los espectros de IR fueron realizados en un 6700 FT-IR NICOLET. Los patrones de difracción de rayos X (XRD) se obtuvieron utilizando un difractómetro Siemens D5000 con una fuente de Cu K $\alpha$  (1.540 Å) operado a 30 keV. Los espesores de las películas fueron calculados en un perfilómetro KLA Tecnor Mod. D-600. Los espectros de transmisión óptica fueron adquiridos en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25 en un rango de 300 a 1100 nm. Las imágenes de confocal se adquirieron con un microscopio confocal de barrido láser ZEISS LSM 710 NLO con un objetivo de 63x inmerso en aceite.



### 3. Resultados y discusión.

#### 3.1. Síntesis de óxido de itrio laminar dopado con europio (L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu)

La Figura 3.1 muestra los difractogramas de rayos X para los nanofósforos de óxido de itrio sin dopar (L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (a) y dopados con Eu<sup>3+</sup> (L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu) (b), recocidos en aire a 300, 600, 900 y 1100 ° C. También se muestran en esta figura los patrones para un hidróxido de itrio laminado (LRH, por sus siglas en inglés) y para la fase de óxido de itrio cúbico según el “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS) cartas No. 01-079-1352 (ICSD # 66343)<sup>51</sup> y 03-065-3178 (NIST #N AL4311), respectivamente. Los patrones de difracción a 300 ° C son más cercanos a los esperados para una estructura laminar (en capas) que para la fase cristalina cúbica de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A temperaturas mayores a 600 ° C, las líneas de difracción presentan picos en los ángulos 2θ = 20.42, 29.04, 33.64, 35.88, 39.86, 43.34, 48.44 y 57.5, correspondientes a los planos de la estructura cúbica del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,1,1), (2,2,2), (4,0,0), (4,1,1), (3,3,2), (1,3,4), (4,4,0) y (6,2,2), respectivamente. La alta intensidad de los picos de difracción indica la excelente cristalinidad de los polvos tratados entre 900 – 1100 °C.

La tabla 3.1 enumera el parámetro reticular, el volumen de la celda y los valores promedio de los tamaños de cristalito calculados para tres diferentes ángulos de difracción ((222), (400) y (440)), tanto para el L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como para el L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, ambos recocidos a temperaturas por encima de 600 °C, según la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

En la que λ = 1.5406 Å es la longitud de onda de la radiación de rayos-X utilizada, β es el ancho a media altura (FWHM, del inglés Full Width at Half Maximum) del pico de difracción, medido de los patrones de difracción en radianes, y θ es el ángulo de difracción de Bragg. Se puede notar que el tamaño de cristalito aumenta con la temperatura de recocido (Tabla 3.1) El parámetro de red y el volumen de la celda del L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y del L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu tratados térmicamente a 1100, 900 y 600 ° C se calcularon utilizando el programa UnitCell<sup>52</sup> y se muestran en la Tabla 3.1. De

acuerdo con esos resultados, el volumen de celda del L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu incrementa ligeramente como resultado del dopaje con Eu<sup>3+</sup>, esto a su vez, podría deberse a la diferencia en los radios iónicos del Eu<sup>3+</sup> (1,07 Å) y el del ion Y<sup>3+</sup> (1,02 Å). Como es bien sabido, la sustitución de Y<sup>3+</sup> por iones Eu<sup>3+</sup> en la red del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> causa una reorganización entre los átomos vecinos, que da lugar a una deformación de la red que produce tensiones por la diferencia en los radios iónicos<sup>53</sup>.

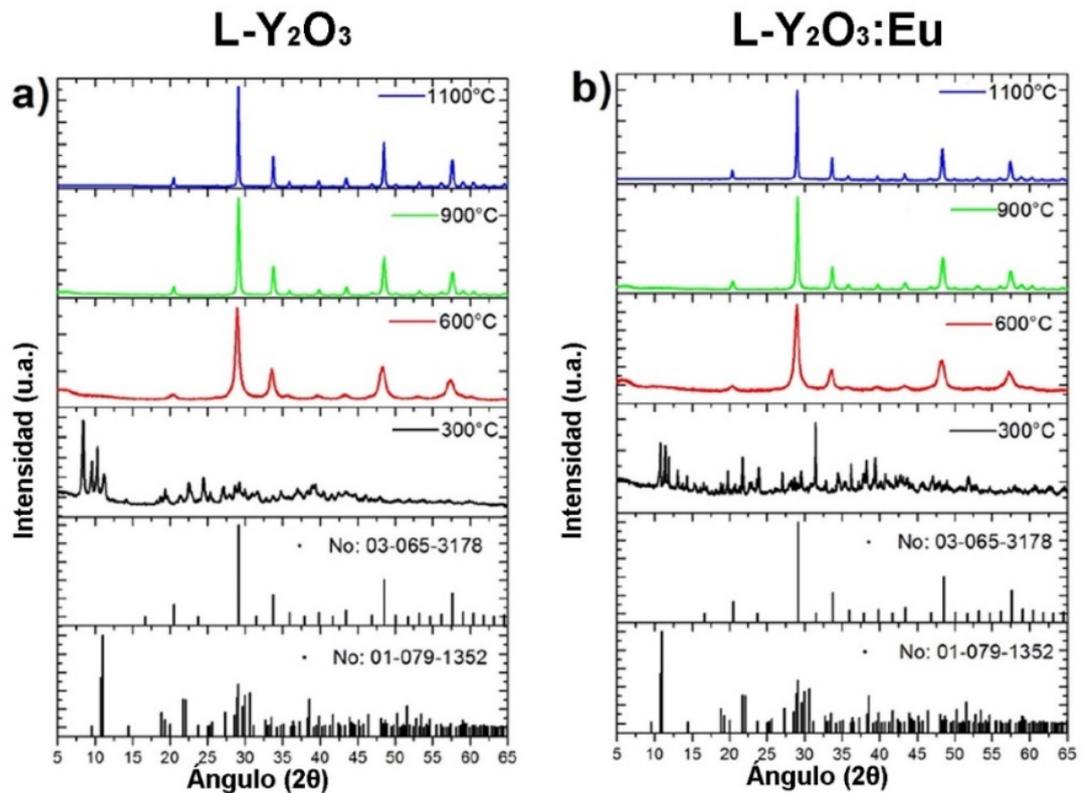


Figura 3.1 Difractogramas XRD de los fósforos sin dopar (a) y los fósforos dopados con Eu (b), acomodados en función de la temperatura de tratamiento térmico junto con sus respectivas cartas JCPDS (Nos. 01-079-1352 y 03-065-3178).

Tabla 3.1 Valores promedio de los tamaños de grano, parámetro de red y volumen de celda para los polvos L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, tratados térmicamente a 600, 900 y 1100 °C.

Método de Scherrer						
Temperatura	L-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			L-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu		
	Tamaño de grano (nm)	Parámetro de red (Å)	Volúmen de celda (Å <sup>3</sup> )	Tamaño de grano (nm)	Parámetro de red (Å)	Volúmen de celda (Å <sup>3</sup> )
1100 °C	39.28 ± 1.34	a = 10.61	1192.78	37.82 ± 1.24	a = 10.63	1202.65
900 °C	27.38 ± 1.08	a = 10.61	1191.35	26.80 ± 0.83	a = 10.63	1200.07
600 °C	13.01 ± 1.02	a = 10.62	1196.97	13.18 ± 0.85	a = 10.65	1207.78

La Figura 3.2 muestra las imágenes SEM del óxido de itrio dopado y sin dopar recocidos a 1100°C; se observa una estructura laminar rectangular con agujeros rectangulares ocasionales debido a la geometría multicapa de los agregados formados en el material..

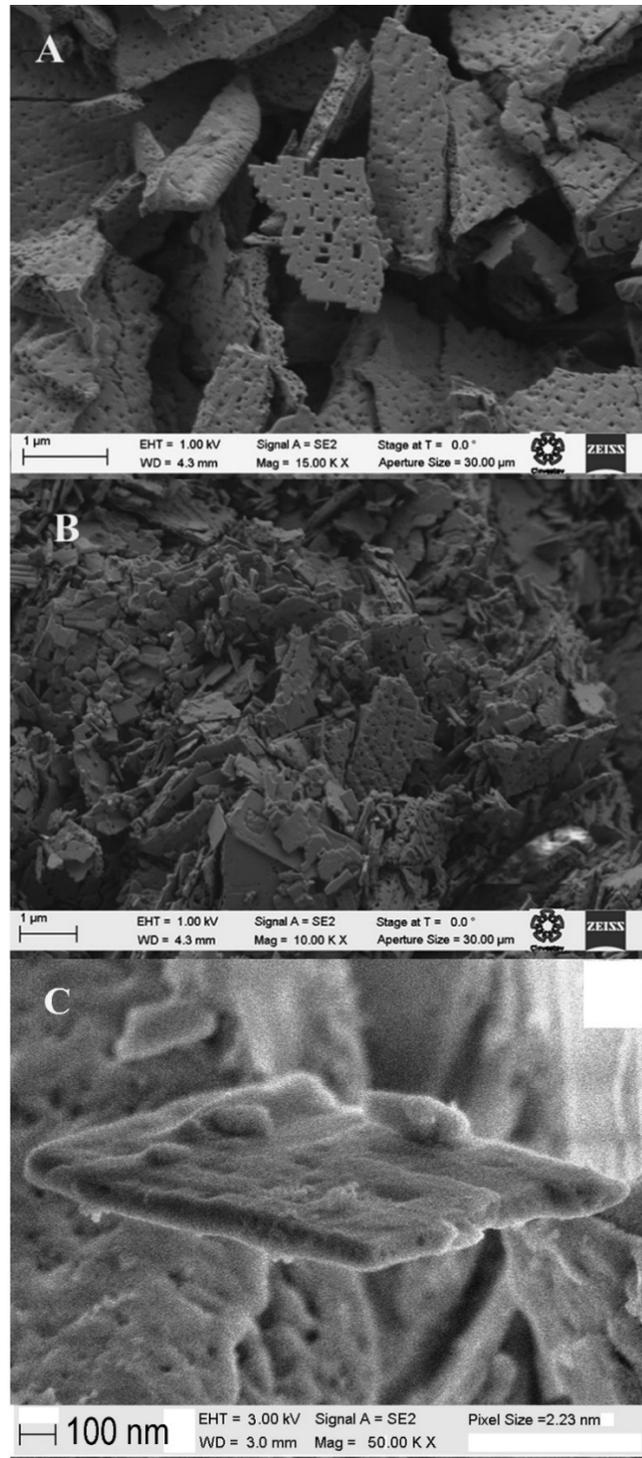


Figura 3.2. Imágenes SEM de los polvos L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) y L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu a magnificaciones de 10,000x (b) y 60,000x (c), tratados térmicamente a 1100 °C.

Como se mencionó anteriormente, las estructuras de los nanofósforos laminares podrían ser ventajosas en la operación de dispositivos FED porque tienen una gran área superficial, que podría ser utilizada para mejorar la interacción entre el fósforo y la excitación electrónica. La Tabla 3.2 enumera los resultados de EDS para el L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu. Los polvos de L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin dopar presentan valores estequiométricos de 60% de oxígeno y 40% de itrio, y en la muestra dopada, el contenido de oxígeno es aproximadamente el mismo (60%) pero el contenido de itrio se reduce a medida que la cantidad de europio incrementa, por lo tanto, se mantiene la estequiometría (Y+Eu) / O. Por lo tanto, se estima que los iones de europio se introducen en sustitución de los iones de Y en la matriz de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 3.2 Análisis elemental de los polvos L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu.

	<b>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu</b>
<b>Elemento</b>	<b>% atómico</b>	<b>% atómico</b>
O	60	59.1
Y	40	36.6
Eu	-	4.3

La figura 3.3 muestra las imágenes TEM a tres diferentes aumentos de un aglomerado de nanopartículas de L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu recocida a 1100 °C, la morfología semi-rectangular de las partículas es coherente con la estructura cristalina cúbica de estos fósforos como se muestra en la Fig. 3.1. La imagen tomada a la mayor ampliación muestra clara evidencia de la naturaleza laminada de este material.

La Figura 3.4 muestra los resultados de XPS para los fósforos de L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, en la Fig. 3.4a se muestra el pico cuya energía de enlace en 156,28 eV corresponde al Y<sup>3</sup>d<sub>5/2</sub> y el pico en 1158,18 eV que corresponde al Y<sup>3</sup>d<sub>3/2</sub>. La Figura 3.4b presenta los picos asociados con los enlaces de O1s a 528.88 eV y 531.28eV<sup>54,55</sup>, y la Fig. 3.4c muestra el pico XPS correspondiente al Eu<sup>3+</sup> 3d<sub>5/2</sub>, ubicado a 1134.08 eV<sup>56</sup>. Las energías de enlace entre el Y<sup>3+</sup> y el O<sup>2-</sup> se encuentran ligeramente corridas a energías más altas para el fósforo dopado, este cambio está asociado con una disminución en la densidad electrónica<sup>57</sup> y a su vez, esta variación en la densidad electrónica podría estar íntimamente relacionada con la densidad de defectos en el Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>58</sup>. La aparición de estos defectos es ocasionada por dos razones principales: a) la deformación en la red cristalina del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al reemplazar iones de

$Y^{3+}$  por iones  $Eu^{3+}$ , causando una reorganización entre los iones vecinos más cercanos (la fuerza del campo cristalino, las vibraciones en la red y los estados electrónicos del  $Y_2O_3$  están altamente afectados por el dopaje con  $Eu^{3+}$ ) y b) como se muestra en las imágenes SEM, la incorporación de europio ocasiona la disminución en el tamaño de partículas (es bien sabido que entre mayor sea la relación área volumen, la generación de defectos superficiales es proporcionalmente mayor)<sup>59</sup>.

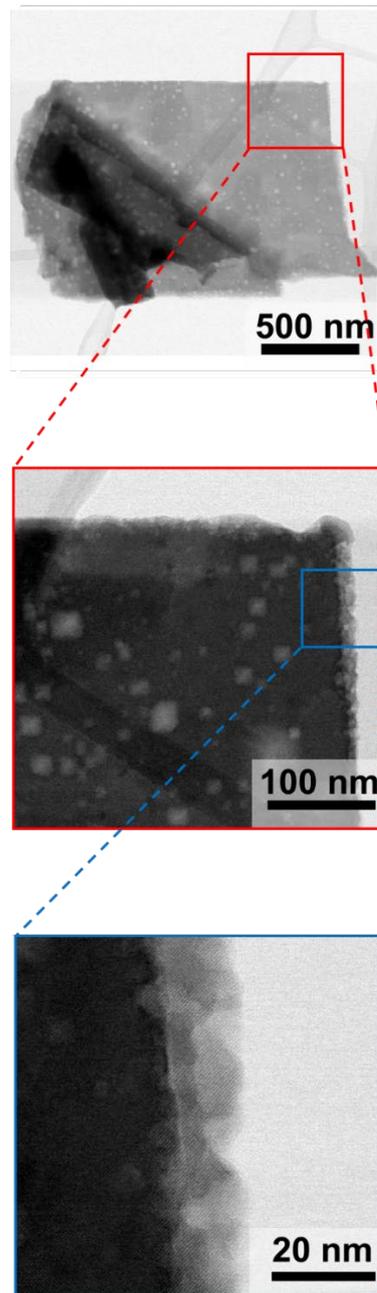


Figura 3.3. Imágenes TEM de una partícula de L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu tratada a 1100 °C a tres aumentos distintos.

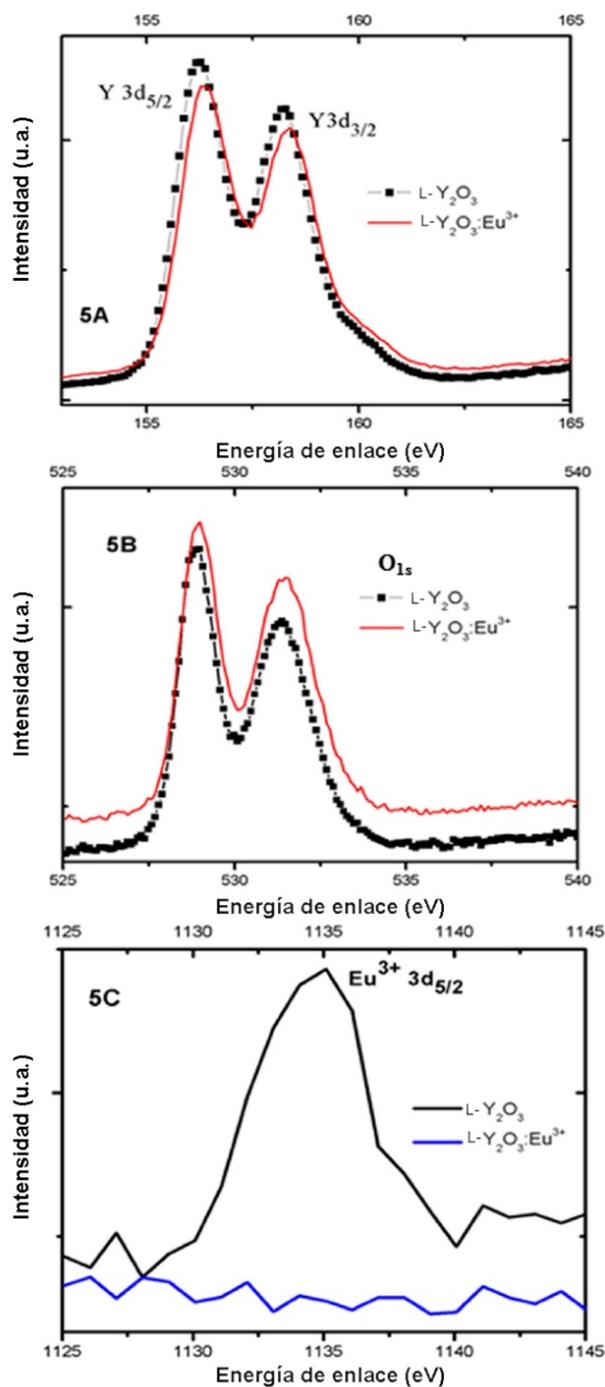


Figura 3.4. Espectros XPS de las energías de enlace 3d<sub>5/2</sub>, 3d<sub>3/2</sub> del Y<sup>3+</sup> (a), O<sub>1s</sub> (b) y 3d<sub>5/2</sub> del Eu<sup>3+</sup> (c).

Para conocer más acerca de la estructura de los materiales, se obtuvieron los espectros Raman de los polvos L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu (Figura 3.5) el pico principal a 382.86 cm<sup>-1</sup> es característico del óxido de itrio, los otros picos menores en 132.7, 165.9, 199.0, 320.2, 333.2, 434.2, 468.6 y 606.6 cm<sup>-1</sup> están asociados a los modos F<sub>g</sub>, F<sub>g</sub> + E<sub>g</sub>, o F<sub>g</sub> + A<sub>g</sub> del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>60</sup> como se marca en la figura. Los picos

ubicados en 434.2, 496.6 y 606.6 son claramente más intensos en la muestra dopada con  $\text{Eu}^{3+}$  que en la muestra sin dopar; adicionalmente, la línea marcada con asterisco en  $714.8 \text{ cm}^{-1}$  aparece sólo en la muestra dopada y ocurre debido al  $\text{Eu}^{3+}$ . De acuerdo con reportes previos, la banda en 434.2 está asociada con el modo que involucra al estiramiento en el enlace  $\text{Eu-O}^{61}$  y las bandas en 496.6, 606.6 y  $714.8 \text{ cm}^{-1}$  son también debidas a la presencia de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$ , el cual se enlaza con átomos de oxígeno y nitrógeno para formar especies oxinitrato de europio<sup>62</sup>. Finalmente, el ligero corrimiento en los espectros Raman del  $\text{L-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  es también efecto de la sustitución de iones de  $\text{Y}^{3+}$  por iones de  $\text{Eu}^{3+}$ .

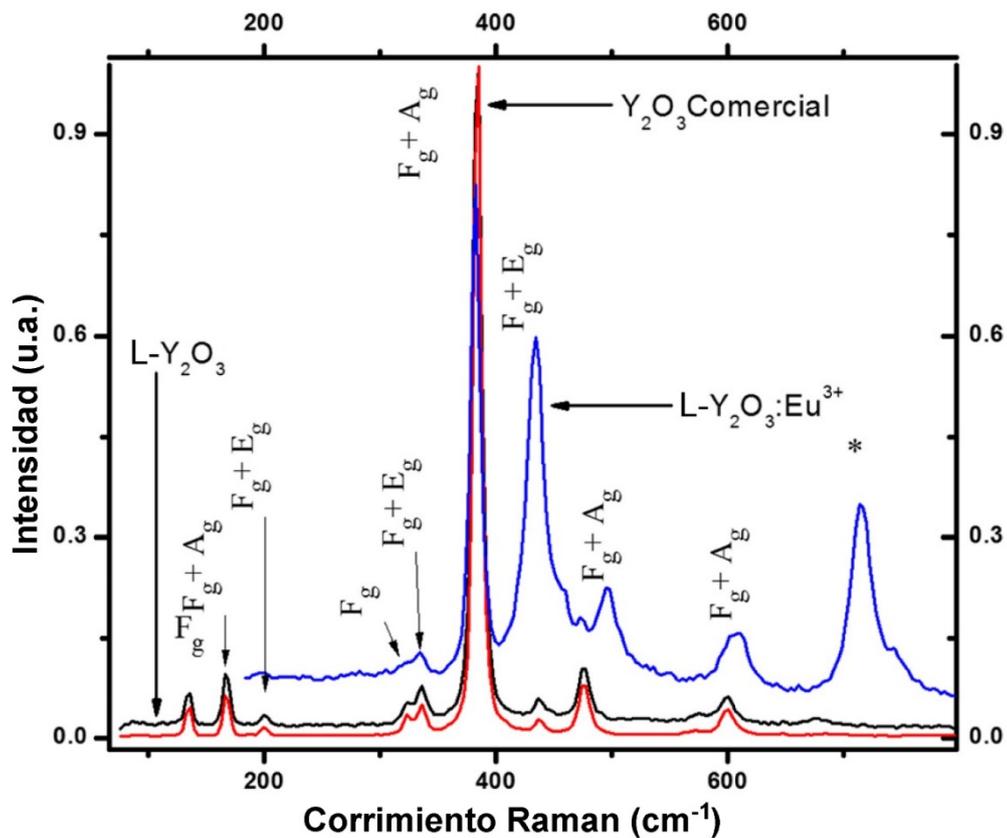


Figura 3.5 Espectroscopías Raman de los polvos  $\text{L-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{L-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  y  $\text{L-Y}_2\text{O}_3$  y de un fósforo  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  comercial.

La figura 3.6 muestra los espectros de excitación de los polvos  $\text{L-Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  tratados térmicamente a 300, 600, 900 y 1100 °C. Estos espectros presentan cambios drásticos tanto en la intensidad como en la longitud de onda de los picos máximos de excitación. Los espectros de excitación fueron obtenidos monitoreando la emisión a  $\lambda = 617 \text{ nm}$  para la muestra tratada a 300 °C y a  $\lambda = 611 \text{ nm}$  para las

muestras tratadas a 600, 900 y 1100 °C. Es fácil apreciar que, a 300°C, los fósforos presentan únicamente una serie de bandas de absorción muy débiles asociadas con las transiciones  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_2$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_3$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$  y  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  del europio (excitación directa) ubicadas en el rango de  $\sim 325$  a 396 nm. Conforme incrementa la temperatura de tratamiento térmico, una nueva banda aparece asociada a la transferencia de carga del  $O^{2-}$  hacia el  $Eu^{3+}$  centrada en 239, 231 y 245 nm para 600, 900 y 1100 °C, respectivamente. La intensidad de esta banda incrementa con el aumento en la temperatura, teniendo un máximo a los 1100 °C. Es importante mencionar que 1100°C fue la máxima temperatura evaluada debido a las limitaciones de los hornos disponibles, sin embargo, no se esperan cambios importantes por encima de esta temperatura.

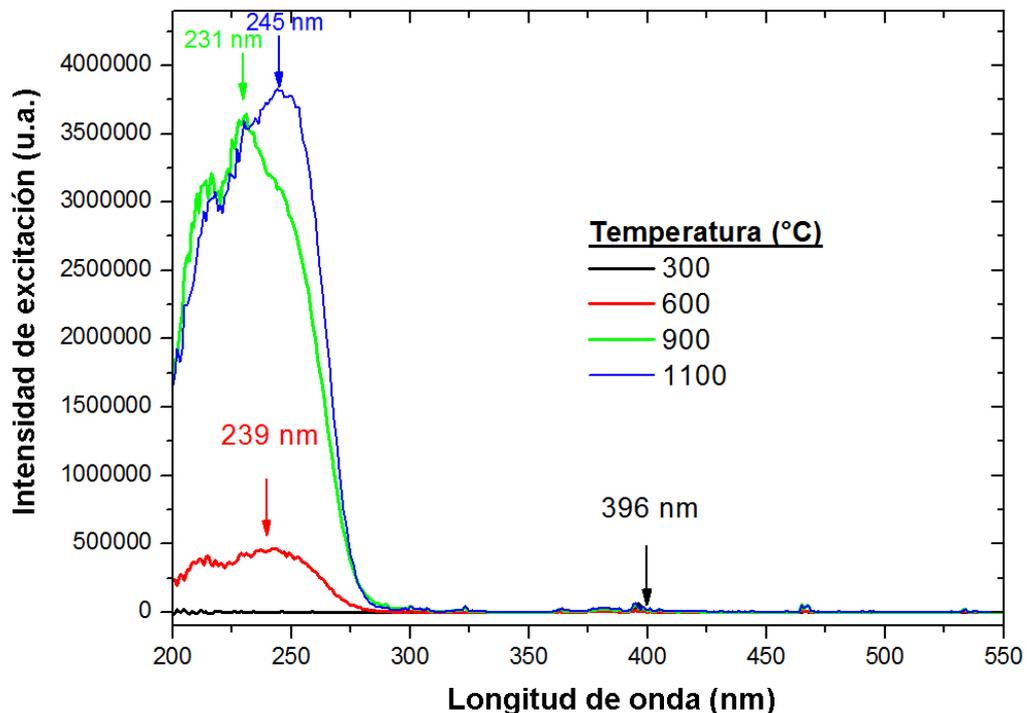


Figura 3.6. Espectros de excitación de los polvos L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu tratados térmicamente a 300, 600, 900 y 1100 °C.

La figura 3.7 muestra los espectros de emisión de los polvos L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu tratados térmicamente a 300, 600, 900 y 1100 °C, usando una longitud de onda de excitación  $\lambda = 396, 239, 231$  y 245 nm, respectivamente. En general, los espectros de emisión para todas las muestras tratadas a diferentes temperaturas presentan los picos característicos debidos a las transiciones interelectrónicas  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=0, 1, 2, 3, 4$ )

del ion  $\text{Eu}^{3+}$  <sup>63,64</sup>. La transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  es conocida por ser del tipo dipolo magnético, mientras que la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  es del tipo dipolo eléctrico.

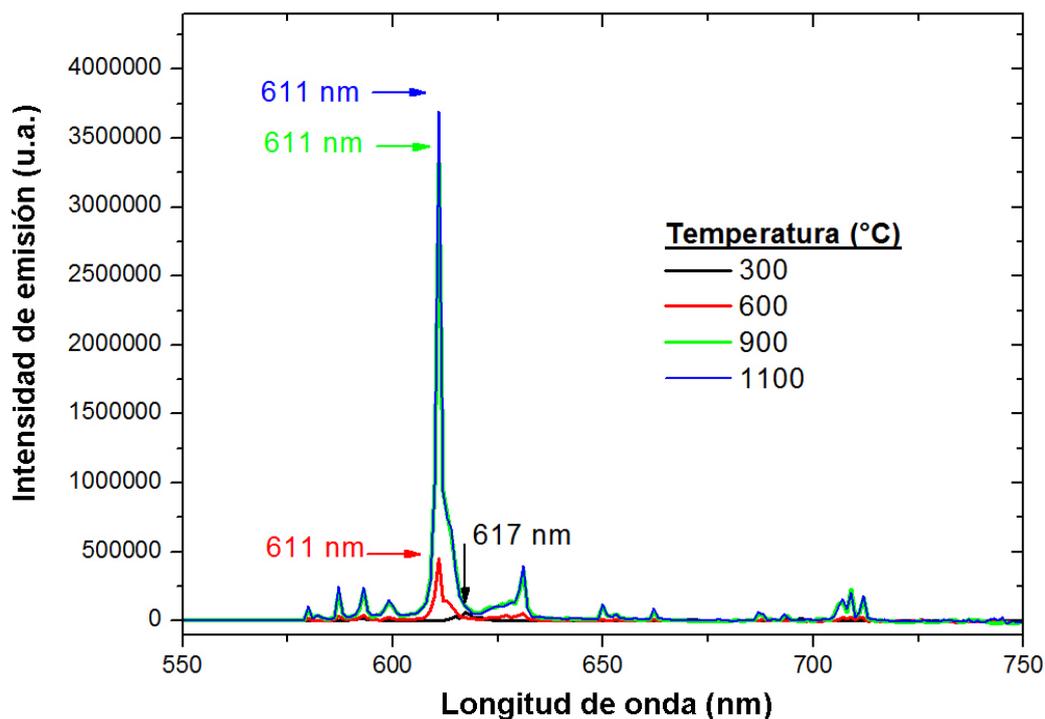


Figura 3.7. Espectros de emisión de los polvos L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu tratados térmicamente a 300, 600, 900 y 1100 °C.

Los iones  $\text{Eu}^{3+}$  incorporados en la red del L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu pueden ocupar dos sitios de simetría, uno en un sitio de simetría bajo C<sub>2</sub> y otro con una alta simetría C<sub>3i</sub>; cuando los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  ocupan el sitio C<sub>3i</sub>, la emisión asociada a la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  es una transición prohibida por paridad, mientras que si el ion ocupa el sitio de simetría C<sub>2</sub>, las transiciones  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  (J= 0, 1, 2, 3, 4) ahora son transiciones permitidas; la emisión roja ocurre principalmente por la contribución de la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  debido a que, para este sitio de simetría, esta es una transición permitida del tipo dipolo eléctrico. Para el caso de catodoluminiscencia, se obtuvieron resultados muy similares.

La figura 3.8 muestra un espectro de catodoluminiscencia representativo del L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu en el que la emisión está compuesta por las transiciones esperadas  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  (J= 0, 1, 2, 3, 4), con mayor contribución de la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ .

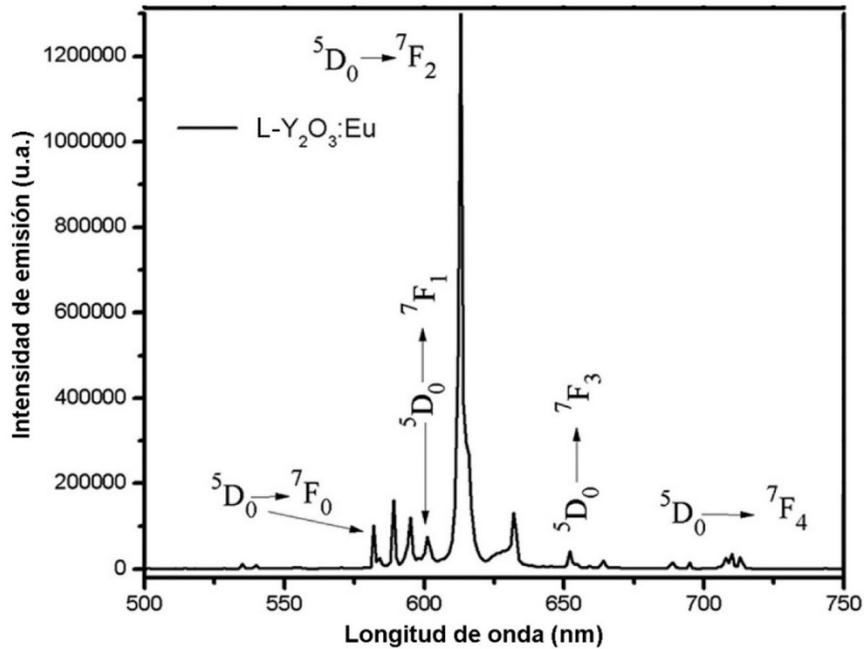


Figura 3.8 Espectro de catodoluminiscencia del del L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu

Las características catodoluminiscentes del L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, lo convierten en un excelente candidato para aplicaciones luminiscentes. El análisis de cromaticidad fue realizado usando el diagrama CIE (Commission internationale an l'eclairage). Este diagrama define, mediante el uso de los tres colores primarios (azul, verde y rojo), las coordenadas (x, y) en un diagrama que abarca los colores de emisión posibles en el espectro visible<sup>65</sup>. En este caso las coordenadas CIE son (x = 0.66, y = 0.34) las cuales son muy cercanas a los valores estándar para el color rojo (x = 0.67, y = 0.33) NTSC (National Television Standard Committee).

La eficiencia cuántica de los polvos fue medida en una esfera integradora, y el valor alcanzado fue de ~80%. Esta propiedad es especialmente importante hoy en día porque, para algunas aplicaciones como iluminación, la eficiencia esperada de los fósforos utilizados en los dispositivos debe ser mayor a 65%<sup>66</sup>.

#### 4. Funcionalización del L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu (HL-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu).

Una vez analizadas las condiciones de síntesis de los polvos L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, se decidió utilizar la muestra tratada a 1100 °C para funcionalizarla con el TTA, debido a que presenta la mayor intensidad de emisión a una longitud de onda de excitación ligeramente menor ( $\lambda = 245$  nm). Como es bien sabido, el valor de pH en la solución durante la reacción es un parámetro crucial para la luminiscencia del material resultante<sup>67</sup>, por lo que el primer paso de la sensibilización consistió en determinar el valor de pH de la solución óptimo durante el proceso de funcionalización. A continuación, se presentan los resultados de fotoluminiscencia para las muestras de L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu funcionalizadas con TTA en una proporción 1:1 variando los valores de pH (4-8).

La figura 4.1a muestra los espectros de excitación de los polvos L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu funcionalizados con TTA (1:1 en peso de ligandos con respecto al L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu) monitoreando la emisión en  $\lambda = 611$  nm. Antes de la adición de TTA, el espectro de excitación consiste en una banda de excitación con un máximo en 245 nm atribuida a la transferencia de carga del O<sup>2-</sup> al Eu<sup>3+</sup> y un hombro posiblemente asociado con las transiciones de banda a banda del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como se discutió en la sección anterior. En general, al agregar el TTA, aparece una banda ancha que abarca desde ~300 nm hasta 415 nm con un máximo en 390 nm, atribuida a la absorción directa del TTA en forma de agregados<sup>68</sup>, evidenciando el efecto antena gracias a la coordinación efectiva del ligando con los iones de europio y 2) la banda atribuida a la transferencia de carga del O<sup>2-</sup> al Eu<sup>3+</sup> decrece, y eso ocurre muy probablemente a que su mecanismo de transferencia compite con el del TTA<sup>69</sup>. El valor de pH durante la síntesis influye en gran medida la intensidad de cada una de esas bandas (situadas en ~ 245 y ~ 390 nm). La imagen 4.1b muestra las intensidades relativas entre ambas bandas de excitación. Evidentemente, cuando la muestra no está funcionalizada (L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu), la única banda presente es la de 245 nm, al añadir TTA y fijar el pH en 5 durante el proceso de funcionalización, la banda de mayor energía decrece dramáticamente y la banda de menor energía aparece. Conforme se incrementa el pH de síntesis la intensidad de la banda de baja energía incrementa hasta llegar a su máximo (pH = 7) y a partir de este punto, mayores valores de pH generan un decremento en la intensidad de la misma banda. Como ya ha sido reportado previamente, el efecto en el pH durante las reacciones de síntesis de

complejos es el de deprotonar a la molécula orgánica, y este proceso parece ser más eficiente con un valor de  $\text{pH} = 7$ . El decremento en la intensidad de excitación de la banda de baja energía a valores mayores de  $\text{pH}$  es debido a la formación de hidróxido de europio como resultado de la competencia entre los grupos hidróxidos del  $\text{NaOH}$  y el TTA por los sitios de coordinación del  $\text{Eu}^{70}$ . A partir de este punto se fijó el valor de  $\text{pH}$  a 7, debido a que la banda de excitación de baja energía que corresponde a la excitación del ligando es más intensa en este punto.

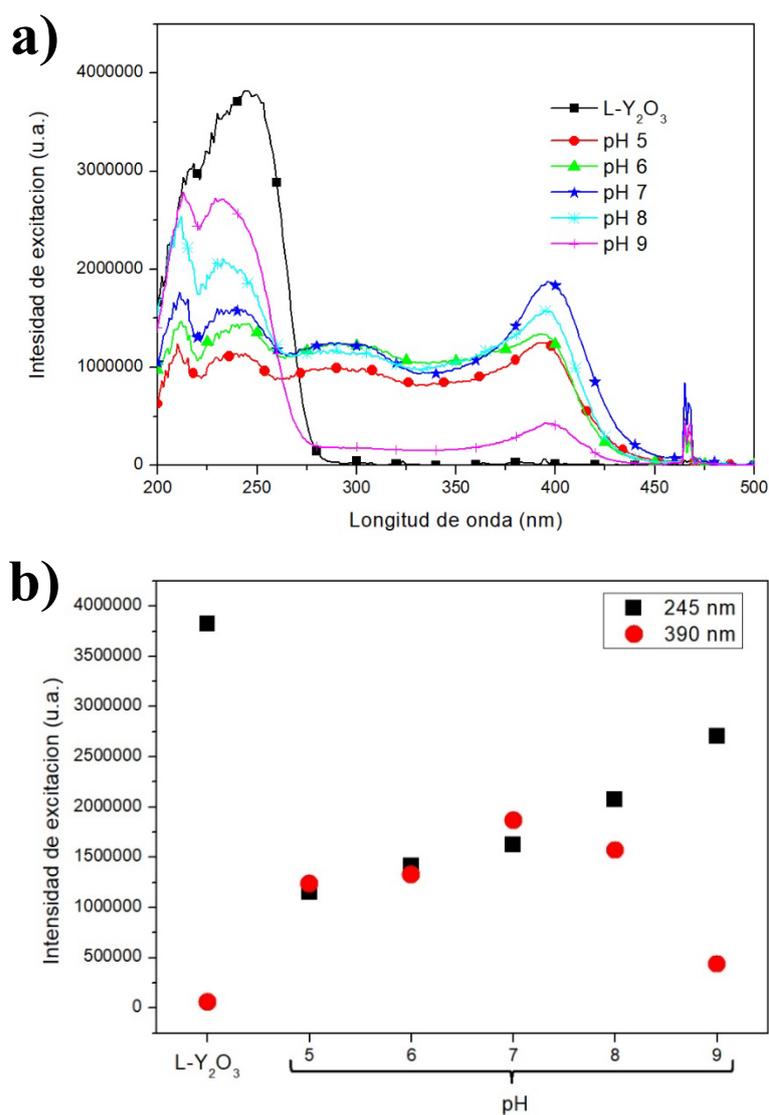


Figura 4.1 Efecto del  $\text{pH}$  durante la síntesis en los espectros de excitación de los fósforos funcionalizados (a) e intensidades relativas de las bandas de excitación situadas a 245 y 390 nm en función del  $\text{pH}$  (b).

Una vez obtenido el valor óptimo de pH en la luminiscencia de los complejos se estudió el efecto de la concentración de ligandos antena. A continuación, se presenta el estudio del impacto de la concentración de ligandos con respecto al L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu en las propiedades luminiscentes, estructurales y morfológicas del material resultante, lo anterior, utilizando las proporciones y nomenclatura indicadas en la tabla 4.1:

Tabla 4.1 Proporción en peso de ligandos con respecto al L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu

Muestra	Proporciones	
	L-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	TTA
H <sub>50</sub> L-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	2:1	
H <sub>100</sub> L-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	1:1	
H <sub>300</sub> L-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	1:3	
H <sub>500</sub> L-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	1:5	

La figura 4.2 muestra los espectros de excitación de fotoluminiscencia de los polvos L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, H<sub>50</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, H<sub>100</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu y H<sub>500</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu monitoreando la transición <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> del europio a 611 nm. Nuevamente, antes de la adición de TTA, el espectro de excitación consiste en una banda de excitación con un máximo en 245 nm y al agregar el TTA, nuevamente aparece la banda atribuida a la absorción directa del TTA en forma de agregados y la banda atribuida a la transferencia de carga del O<sup>2-</sup> al Eu<sup>3+</sup> decrece, como se esperaba. La intensidad de la banda de excitación a ~ 390 nm alcanza su máximo a una proporción de 1:3 (H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu) y en este punto, la excitación del Eu<sup>3+</sup> desde el TTA prevalece sobre la excitación desde el O<sup>2-</sup>. La imagen insertada en la figura 4.2 muestra la sección transversal integrada de la curva de excitación (ExCS o área bajo la curva de excitación) en un rango de 200 a 550 nm en función del contenido de TTA. Entre mayor sea el valor del ExCS, es más positivo el efecto de absorción de luz en este rango de longitudes de onda<sup>71</sup>. Es posible observar un incremento de aproximadamente el 100% en el ExCS de los polvos H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu comparado con el ExCS de los polvos L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu. Cuando la proporción de antenas es menor a 1:3, la cantidad de moléculas orgánicas no es suficiente para sensibilizar a todos los iones de europio y cuando la concentración excede el 1:3, ocurre un efecto de quencheo por concentración de ligandos y por ello la intensidad de luminiscencia disminuye dramáticamente<sup>72</sup>.

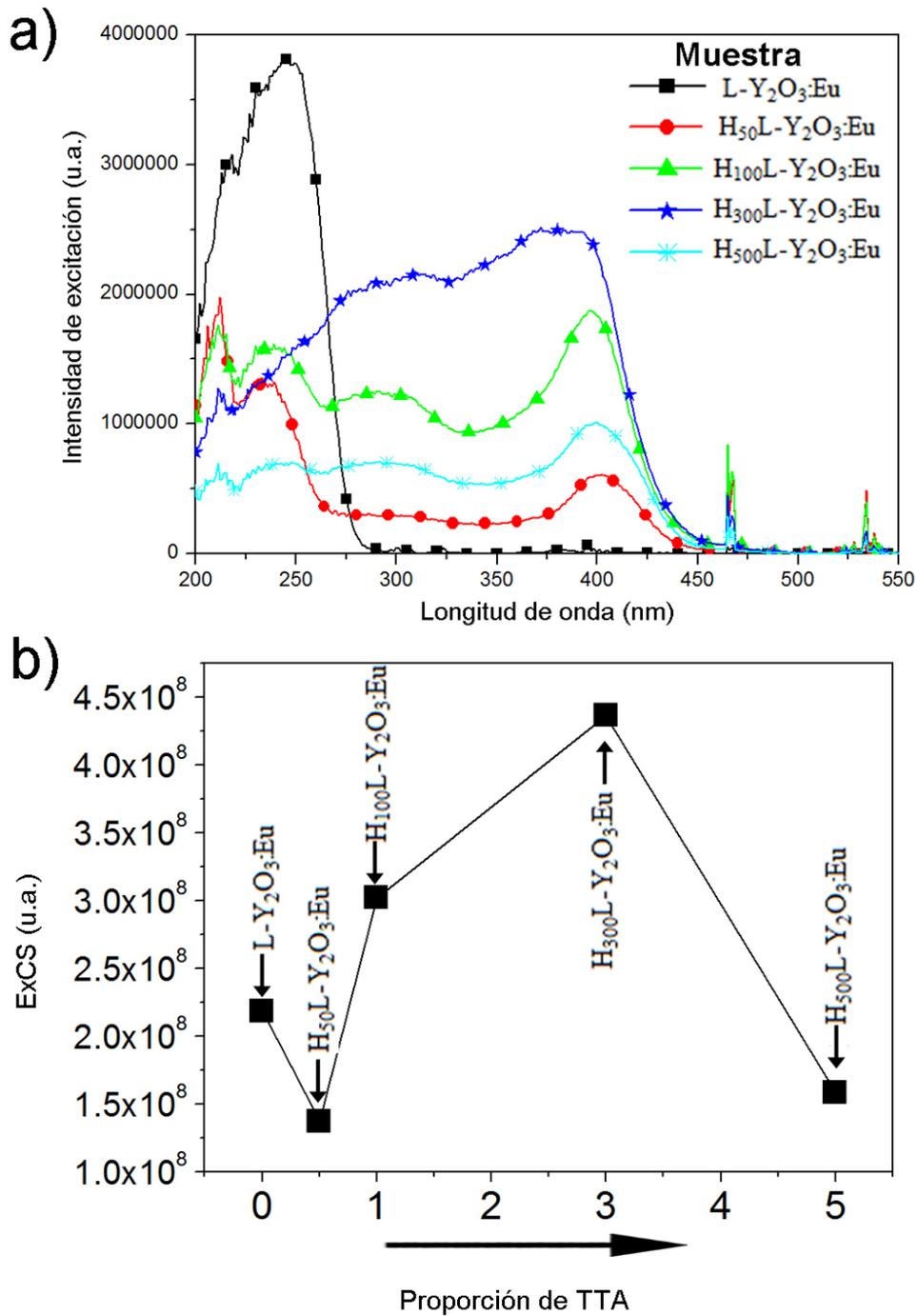


Figura 4.2 Espectros de excitación de fotoluminiscencia de los polvos L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, H<sub>50</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, H<sub>100</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu y H<sub>500</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu monitoreando la transición <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> del europio a 611 nm (a). Sección transversal integrada de la curva de excitación en función del contenido de TTA.

La figura 4.3 muestra los espectros de emisión de fotoluminiscencia de los polvos L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu y H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, adquiridos excitando con  $\lambda = 254$  y 390 nm, respectivamente. Como se discutió en la sección 3, la emisión del L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu presenta los picos característicos de las transiciones del nivel <sup>5</sup>D<sub>0</sub> al <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 0, 1, 2, 3, 4) en el que el pico dominante se ubica a 611 nm, esto indica que el ion de europio ocupa un centro de asimetría en el cristal de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otro lado, para las muestras con una proporción de 1:3 (L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu : TTA), el espectro de emisión presenta picos adicionales a 615, 617 y 620 nm. Estas diferencias notables en las intensidades relativas entre sus cinco componentes stark 1:3 podría deberse al ambiente químico disimilar que le confiere el ligando orgánico<sup>73</sup> y será discutido con mayor detalle en la sección 4.3.

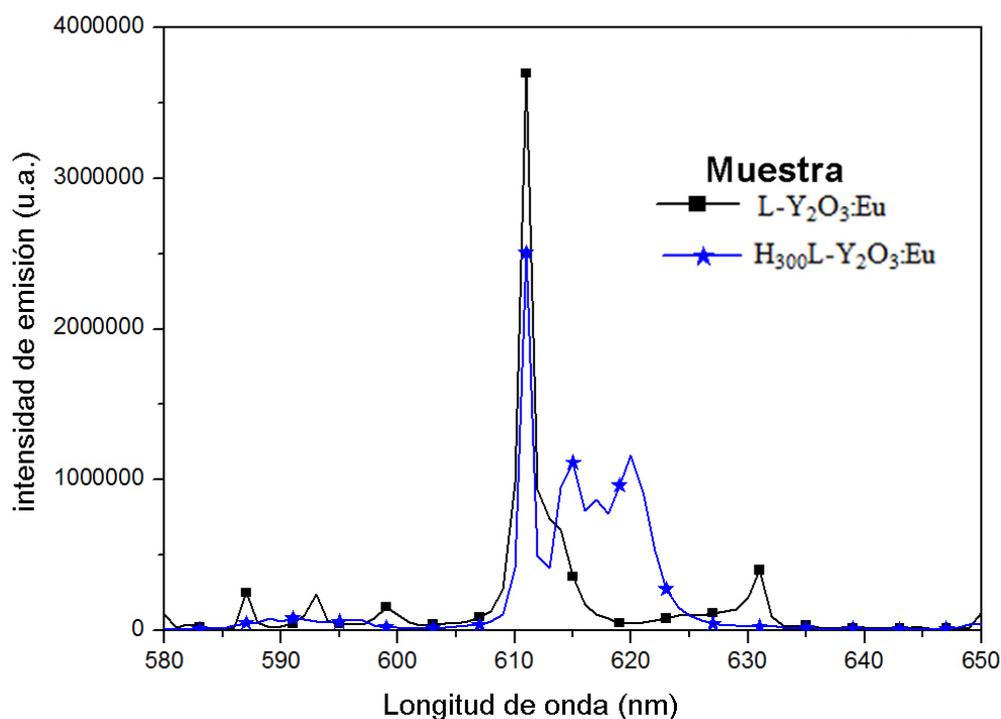


Figura 4.3 Espectros de emisión de los polvos L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu y H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu excitados con 245 y 390 nm, respectivamente.

#### 4.1. Morfología del L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> y del HL-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu.

El impacto en la morfología de los nanofósforos laminares al funcionalizarlos con TTA se puede apreciar al comparar las imágenes SEM del L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu y H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu. Cuando el material no está funcionalizado, se puede apreciar la

morfología rectangular laminar del L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, las hojuelas presentan espesores de <100nm (Fig. 4.4a). La figura 4.3b muestra que después de ser hibridizadas, las partículas de HL-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu aparentan ser de mayor tamaño como resultado de la agregación del ligando orgánico en la superficie de las partículas, sin embargo, el HL-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu mantiene su forma laminar y puede ser fácilmente redispersado en solventes orgánicos comunes. Vale la pena mencionar que esta propiedad de aumento en la compatibilidad con solventes orgánicos comunes es altamente deseable para cualquier aplicación que requiera el procesamiento de los polvos y sus nanocompuestos en solución y cuyos requerimientos incluyan homogeneidad y transparencia superiores. Las imágenes 4.3c y 4.3d muestran las fotografías de soluciones de L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu y H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, respectivamente, en cloroformo y utilizando las mismas condiciones de dispersión y concentración para ambos casos. Es evidente que la funcionalización con el TTA ayuda a compatibilizar al H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu con el medio orgánico.

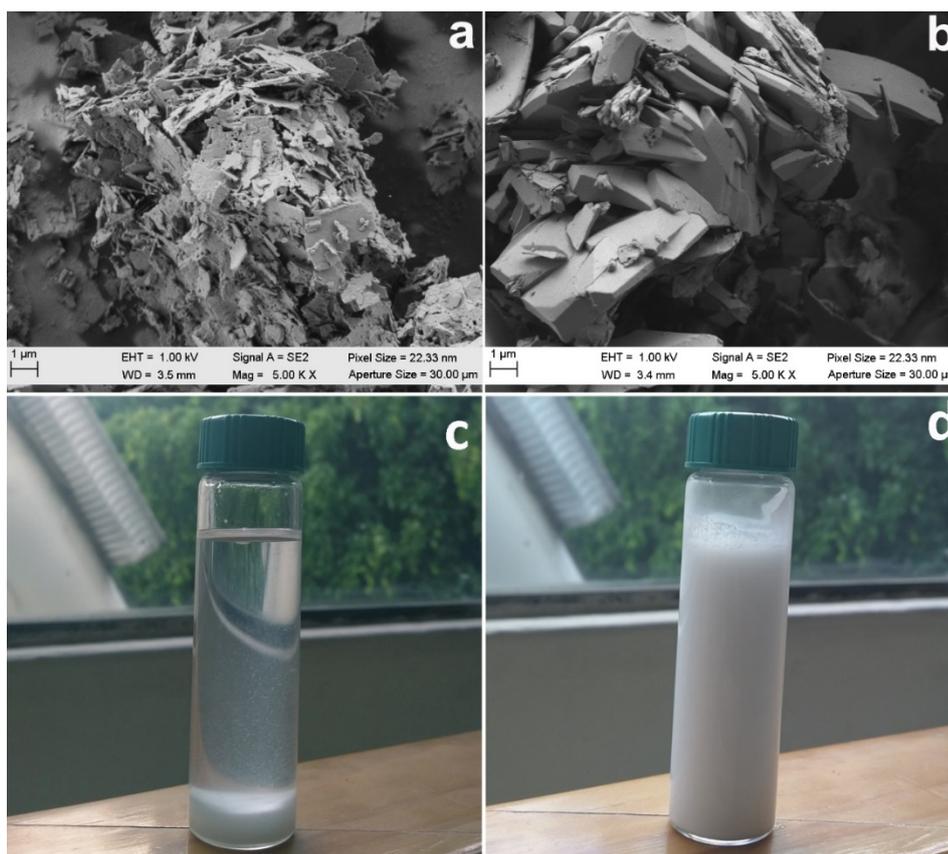


Figura 4.4 Imágenes SEM del L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu (a) y H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu (b). Soluciones del L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu (c) y H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu (d) en cloroformo tras agitación mecánica por 15 min y 15 minutos en condiciones estáticas.

Adicionalmente, se tomaron espectros de FTIR para corroborar la coordinación efectiva del TTA en la superficie de la partícula del  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$  y se compararon con los espectros FTIR del  $L-Y_2O_3:Eu$  y del TTA solo (Fig. 4.5). En el caso del  $L-Y_2O_3:Eu$ , la banda de absorción intensa situada en  $550\text{ cm}^{-1}$  está asignada al modo de vibración metal-óxido (Y-O), la amplitud de esta banda es característica del tamaño reducido de partícula<sup>74</sup>. Las dos bandas en el rango de  $1200 - 1700\text{ cm}^{-1}$  están atribuidas a las especies carbonato y la banda ancha en  $3390\text{ cm}^{-1}$  es debida a los grupos hidroxilo y al agua absorbida del ambiente<sup>75</sup>. En contraste, el  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$  presenta nuevas características en su espectro FTIR, en este escenario, la banda asociada al agua es más pequeña y las bandas de absorción del carbonato ya no están presentes, en su lugar hay nuevas bandas en el rango de  $500 - 1750\text{ cm}^{-1}$  que se pueden asociar al TTA. La banda a  $1411\text{ cm}^{-1}$ , por ejemplo, es resultado de la vibración de los enlaces dobles del anillo de tiofeno en el TTA [7]. Por otra parte, el pico que usualmente se encuentra a  $1654\text{ cm}^{-1}$  (C=O) del TTA está corrido hasta  $1604\text{ cm}^{-1}$  y esto es un fuerte indicio de la coordinación efectiva del TTA por medio de los átomos de oxígeno presentes en el carboxilo<sup>76</sup>.

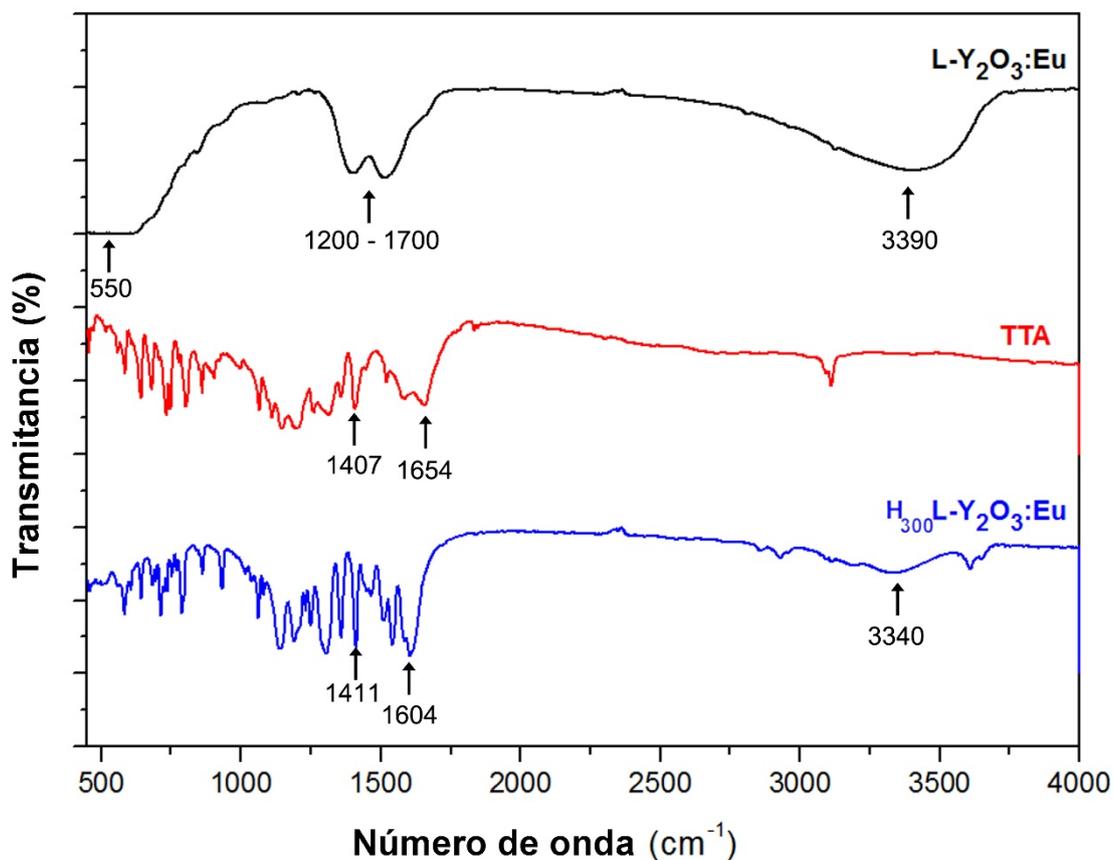


Figura 4.5 Espectros FT-IR del  $L-Y_2O_3:Eu$ , TTA y  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$

La figura 4.6 muestra los patrones WAXD<sup>77</sup> del L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu y H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu. Los patrones WAXD obtenidos para el L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu son muy similares a los resultados obtenidos en la sección 3 por XRD, en los que los patrones de difracción pueden ser indexados a la estructura cúbica del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de acuerdo con el *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) carta No. 03-065-3178 (NIST #N AL4311). Los picos WAXD del L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu se ubican en los ángulos 20.42, 29.04, 33.64, 35.88, 39.86 y 43.34, correspondientes a los planos (2,1,1), (2,2,2), (4,0,0), (4,1,1), (3,3,2) y (1,3,4). Los fósforos funcionalizados H<sub>50</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, por otra parte, evidencian la aparición de nuevos picos a ángulos  $2\theta = 5-27^\circ$ . Estas señales tienden a aumentar en intensidad con el incremento en la proporción de TTA, y para el caso del H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, los picos están mucho mejor definidos e indican que el TTA se coordina en la forma de una estructura cristalina en la superficie de los fósforos laminares, esta característica podría estar facilitando la agregación entre las partículas híbridas.

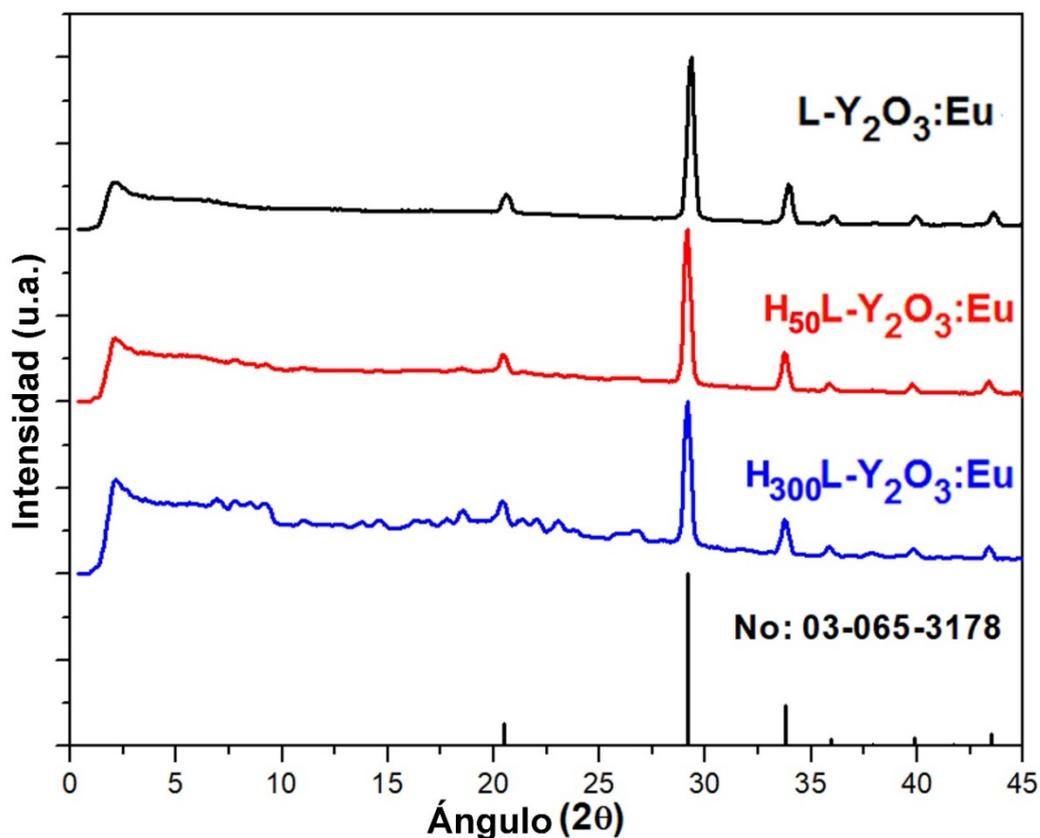


Figura 4.6 Patrones WAXD del L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, H<sub>50</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu y H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu junto con la carta JCPDS 03-065-3178.

Vale la pena hacer notar que el TTA coordinado en la superficie del HL-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu no genera ningún cambio en las posiciones de los picos en los patrones WAXD del L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu más allá de la pequeña contribución del componente amorfo (orgánico), confirmando que la estructura del L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu permanece intacta después de la funcionalización.

#### 4.2. Incorporación del H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu en PMMA.

A partir de este punto se utilizó únicamente la muestra H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu para la generación de películas nanocompuestas utilizando PMMA como matriz y cloroformo como solvente. Las películas fueron depositadas por vaciado y por centrifugado, variando la proporción de H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu con respecto al PMMA y fueron nombradas de acuerdo con la nomenclatura mostrada en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Nomenclatura de las películas H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu/PMMA

Muestra	Proporciones	
	H <sub>300</sub> L-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu	PMMA
PMMA- <i>X</i> <sub>1</sub>	1:50	
PMMA- <i>X</i> <sub>2</sub>	1:20	
PMMA- <i>X</i> <sub>3</sub>	1:10	
PMMA- <i>X</i> <sub>4</sub>	1:5	
PMMA- <i>X</i> <sub>5</sub>	1:2	
PMMA- <i>X</i> <sub>6</sub>	1:1	

Vaciado (*X* = V)  
Centrifugado (*X* = C)

La figura 4.7a muestra los espectros normalizados de excitación de fotoluminiscencia de las películas depositadas por vaciado para diferentes proporciones de H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu con respecto al PMMA (1:50, 1:20, 1:10, 1:5, 1:2 y 1:1), monitoreando la transición <sup>5</sup>D<sub>0</sub> al <sup>7</sup>F<sub>2</sub> del Eu<sup>3+</sup> centrada en 611 nm. Para la película con menor concentración de H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu con respecto al PMMA (PMMA-V<sub>1</sub>), la excitación tiene un pico máximo centrado en 344 nm que está asociado con la absorción del TTA. Conforme incrementa la proporción de H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu con respecto al PMMA, la banda máxima de excitación comienza un proceso de ensanchamiento acompañado de un corrimiento batocrómico gradual

hasta alcanzar un máximo en 387 nm para la muestra PMMA-V<sub>6</sub>. Por otra parte, los espectros de excitación de fotoluminiscencia de las películas depositadas por centrifugado a 1000 rpm (Fig. 4.7b) presenta una banda ancha centrada en 345 nm con un pequeño hombro en 275 nm. Estas características generales se mantienen aún a la máxima concentración de H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu con respecto al PMMA (PMMA-C<sub>6</sub>). Los espectros de las películas depositadas por centrifugado son muy similares a las características de la película PMMA-V<sub>1</sub> (depositada por vaciado) y esta similitud es aún mayor conforme la concentración de H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu disminuye.

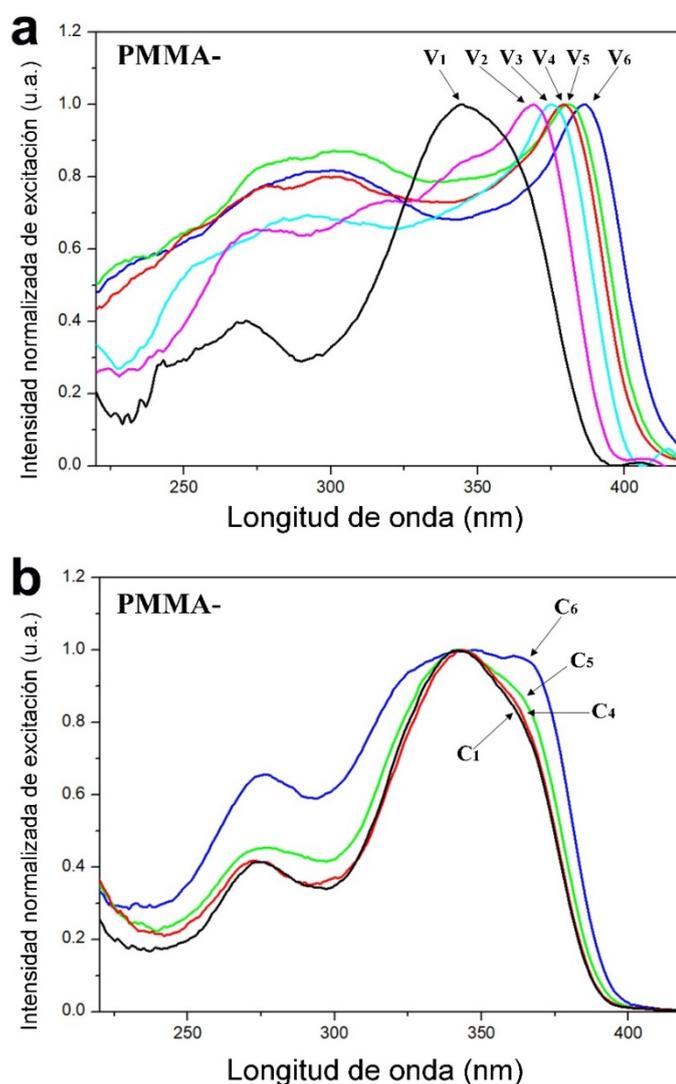


Figura 4.7 espectros normalizados de excitación de las películas depositadas por vaciado (a) y centrifugado (b) a diferentes proporciones de fósforos híbridos y monitoreando la banda de emisión en 611 nm.

Este comportamiento de modulación en la longitud de onda de excitación puede ser explicado así: de modo opuesto a lo que sucede en los complejos mononucleares de  $\text{Eu}^{3+}$  y TTA, en el  $\text{H}_{300}\text{L}-\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  las moléculas de TTA se encuentran coordinadas en el mismo plano, y por ello, las condiciones geométricas son más favorables para el solapamiento intermolecular de enlaces  $\pi$  de las moléculas de TTA entre diferentes partículas de  $\text{H}_{300}\text{L}-\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ . Como se muestra en la figura 4.8, la estructura molecular del TTA presenta una serie de características adicionales interesantes que favorecen la formación de excímeros en el sistema del  $\text{H}_{300}\text{L}-\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ :

- a) Por un extremo, el ligando posee un grupo funcional tiofenil, cuyo átomo de azufre (S) provee dos electrones para la nube electrónica  $\pi$ , ocasionando a su vez, que esta parte de la molécula esté cargada positivamente.
- b) El grupo funcional  $\text{CF}_3$  confiere una carga negativa al extremo opuesto de la molécula.

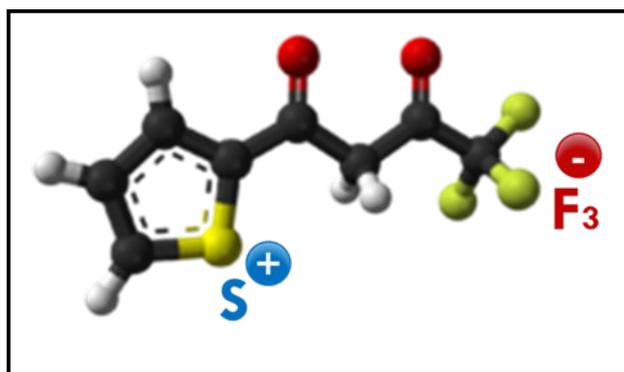


Figura 4.8 Modelo de la estructura molecular del TTA.

Los solapamientos intermoleculares usualmente se presentan en forma de agregados (especies exciméricas), estos autoensambles moleculares también forman estados electrónicos especiales y, como se muestra en la figura 4.9, dependiendo las condiciones geométricas de su ensamblaje se dividen en agregados-H y agregados-J. Los agregados-H se forman cuando las especies orgánicas se acomodan en un sistema 1D acopladas fuertemente y cuyos momentos de transición entre moléculas son perpendiculares a la línea central de cada molécula, es decir, en un arreglo paralelo cara a cara. El acoplamiento dipolar en los agregados-H ocasiona un incremento en la brecha energética hacia los niveles excitados, lo cual a su vez se traduce en un corrimiento de las bandas de

absorción/excitación hacia longitudes de onda de mayor energía (corrimientos hipsocrómicos). Por otra parte, los agregados-J se forman cuando el momento de transición de las moléculas orgánicas es paralelo y el ángulo entre el momento de transición y la línea que une los centros moleculares es igual a cero. Este tipo de arreglos se conoce coloquialmente como “de cabeza a cola” y en este caso, el acoplamiento de moléculas orgánicas genera un decremento en la brecha hacia el nivel excitado, que se traduce como un corrimiento en el espectro de absorción/excitación hacia longitudes de onda de menor energía (corrimientos batocrómicos)<sup>78</sup>. Es fácil entonces predecir que las bandas de excitación de los sistemas luminiscentes orgánicos se ven ampliamente influenciadas por la extensión del sistema conjugado- $\pi$  y en el caso específico del  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$ , conforme aumenta la proximidad entre fósforos híbridos, la formación de excímeros de tipo agregados-J se favorece, generando corrimientos en el espectro de excitación hacia longitudes de onda menores<sup>79</sup>.

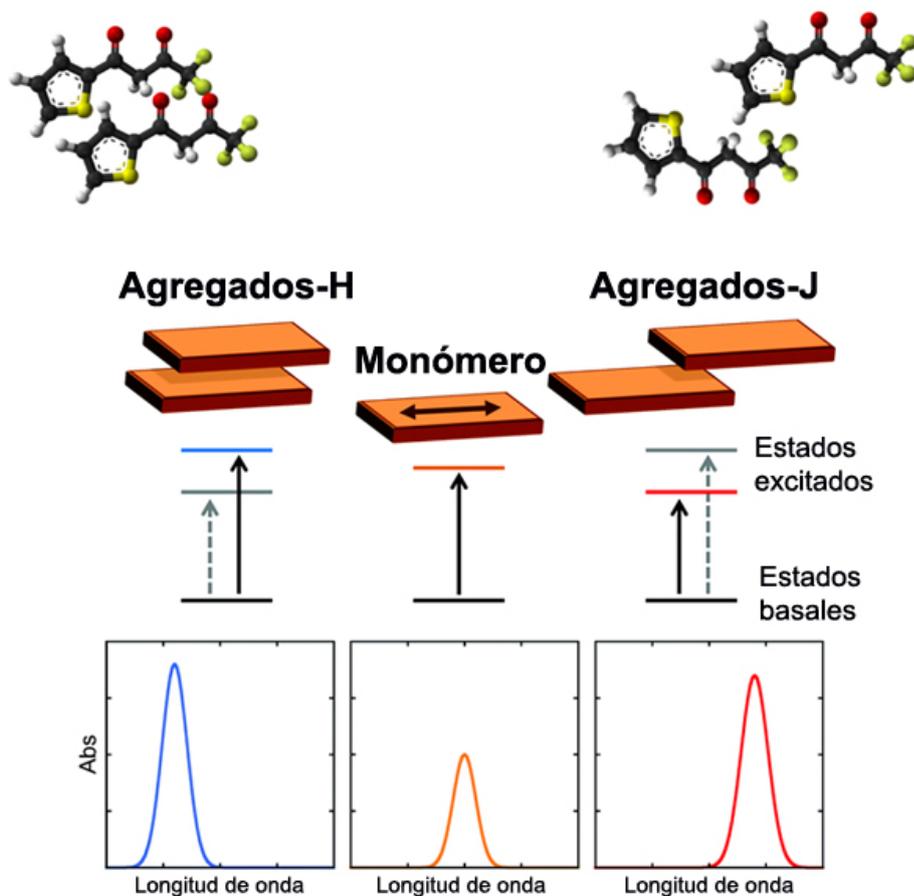


Figura 4.9 Arreglos típicos de los agregados-H y agregados-J del TTA y su respectivo efecto en el espectro de absorción<sup>80</sup>.

En este escenario, el grado de solapamiento intermolecular- $\pi$  entre las moléculas de TTA coordinadas al exterior de las partículas parece ser sensitivamente dependiente de la concentración del  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$  con respecto al PMMA y del método de procesado. Por ello, es posible asumir que para las películas depositadas por centrifugado y sin importar la concentración de  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$ , las bandas de excitación están considerablemente corridas hacia longitudes de onda de mayores energías, sugiriendo que, como en otros sistemas luminiscentes orgánicos, el fenómeno de agregación es poco probable cuando la remoción del solvente ocurre rápidamente<sup>81</sup>. En el caso contrario, las bandas de excitación pueden ser corridas hacia longitudes de onda de menores energías en las películas depositadas por vaciado conforme disminuye la concentración de  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$ . Las interacciones exciméricas se ven incrementadas cuando la remoción del solvente es lo suficientemente lenta para permitir la agregación de los fósforos híbridos, y en este contexto, concentraciones superiores de  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$  podrían estar correlacionadas con un mayor grado de ordenamiento y organización de los agregados<sup>82</sup> como se muestra en la figura 4.10.

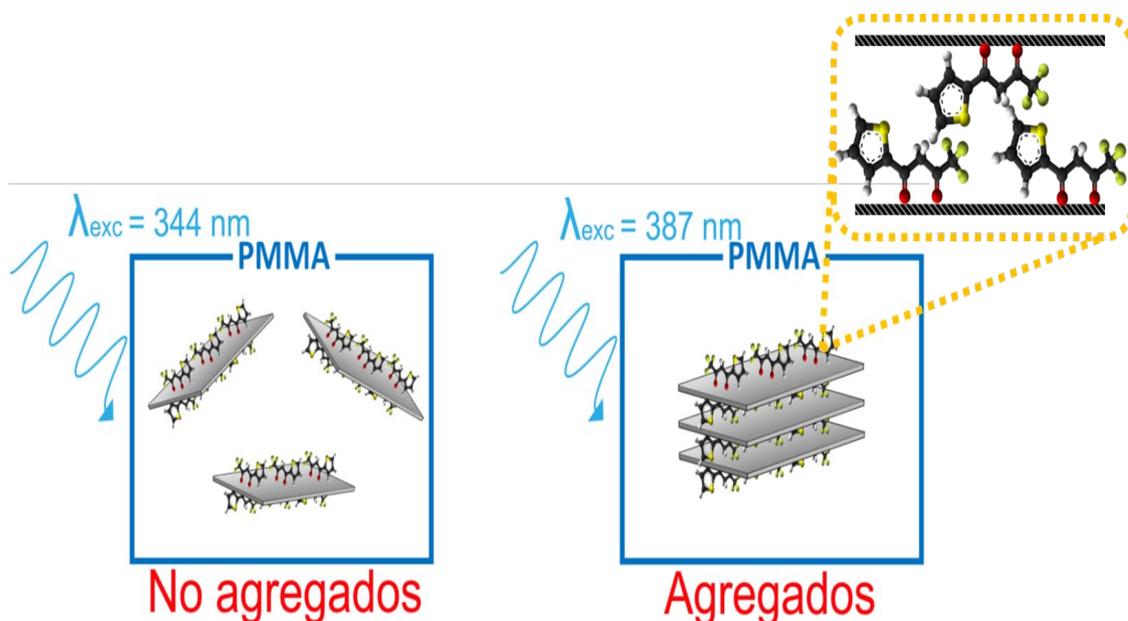


Figura 4.10 Representación gráfica de la interacción entre partículas de  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$  en películas depositadas por centrifugado (no agregados) y por vaciado (agregados).

Las micrografías confocales de fluorescencia de las películas PMMA-V<sub>3</sub> y PMMA-V<sub>6</sub> mostradas en la figura 4.11, confirman que, cuando la concentración de H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu es baja la distribución de los fósforos híbridos en la matriz de PMMA es buena y que la agregación puede ser inhibida parcialmente por la matriz (Fig. 4.10a), por otra parte, cuando la concentración incrementa (Fig. 4.10b) los fósforos híbridos confinados en la matriz de PMMA se encuentran más empacados y a una menor distancia, fortaleciendo los fenómenos de interacción entre moléculas de TTA y permitiendo el incremento en la longitud del sistema conjugado- $\pi$ <sup>83</sup>.

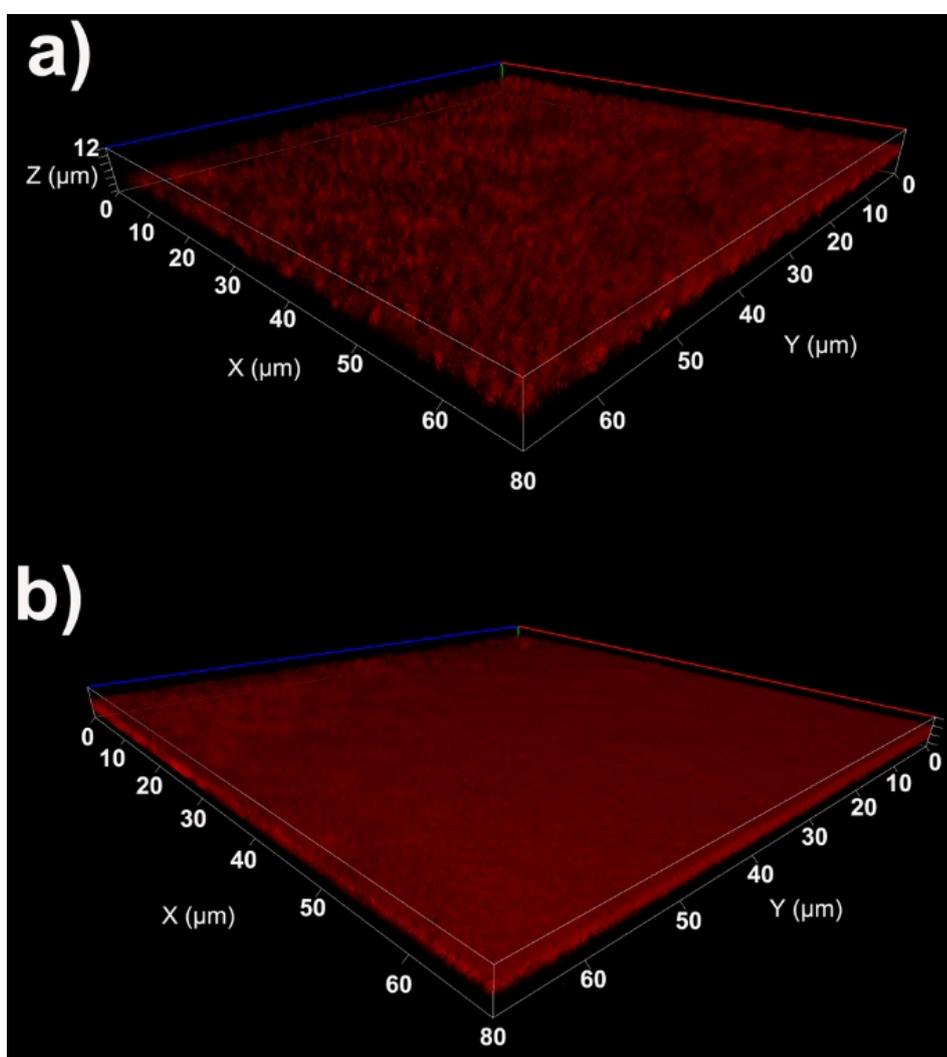


Figura 4.11 Micrografías confocales de fluorescencia de las películas PMMA-V<sub>3</sub> (a) y PMMA-V<sub>6</sub> (b).

Para corroborar que los cambios y corrimientos ocurridos en los espectros de excitación están ocasionados por el grado de agregación entre partículas de H<sub>300</sub>L-

$Y_2O_3:Eu$ , se analizó el comportamiento de los  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$  suspendidos en mezclas de “buenos solventes” y “malos solventes”. Para ello, primero se dispersó el  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$  en THF (buen solvente) utilizando una concentración del 20% (masa/volumen). Posteriormente, una cantidad controlada de la solución fue lentamente vertida en agua desionizada (mal solvente), mientras se agitaba vigorosamente. Este método es comúnmente utilizado en estudios de formación de agregados en polímeros conjugados<sup>84</sup> y colorantes orgánicos<sup>85</sup>, por lo que se realizó esperando que los resultados obtenidos en esos otros sistemas orgánicos fueran extrapolables al sistema híbrido  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$ .

La figura 4.12 muestra los espectros de excitación normalizados para los polvos  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$  suspendidos en las mezclas resultantes de THF/ $H_2O$  de acuerdo a las proporciones mostradas en la tabla 4.3. Es posible apreciar un efecto muy similar al que ocurre en las películas depositadas por centrifugado y por vaciado, en las que los espectros máximos de excitación muestran un corrimiento batocrómico gradual debido al grado de agregación entre los fósforos híbridos (por ende, en el aumento en la longitud del sistema conjugado- $\pi$ ) conforme decrece la velocidad de extracción del solvente y/o aumenta la concentración de los  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$ . Las soluciones de  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu/THF$  precipitadas en agua presentan un comportamiento fuerte de agregación conforme la concentración de  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$  aumenta, pero también conforme aumenta la proporción de THF en la mezcla de solventes. Por ejemplo, cuando se agregan 1mL de THF al agua, el THF puede mezclarse rápidamente con el exceso de agua a su alrededor, evitando una conformación del TTA que beneficie los agregados a tan bajas concentraciones de  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$ . Por otro lado, cuando se agregan 30 mL de THF al agua, le toma más tiempo al THF mezclarse completamente con el agua y abandonar al  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$ , lo que resulta en precipitados con un mayor nivel de ordenamiento y para este caso, el espectro de excitación presenta una banda máxima en  $\sim 388$  nm. Finalmente, el sistema que sólo tiene THF presenta el espectro de excitación con el corrimiento batocrómico más fuerte, muy probablemente porque en el THF, las moléculas de TTA adoptan una conformación que beneficia la formación de agregados-J.

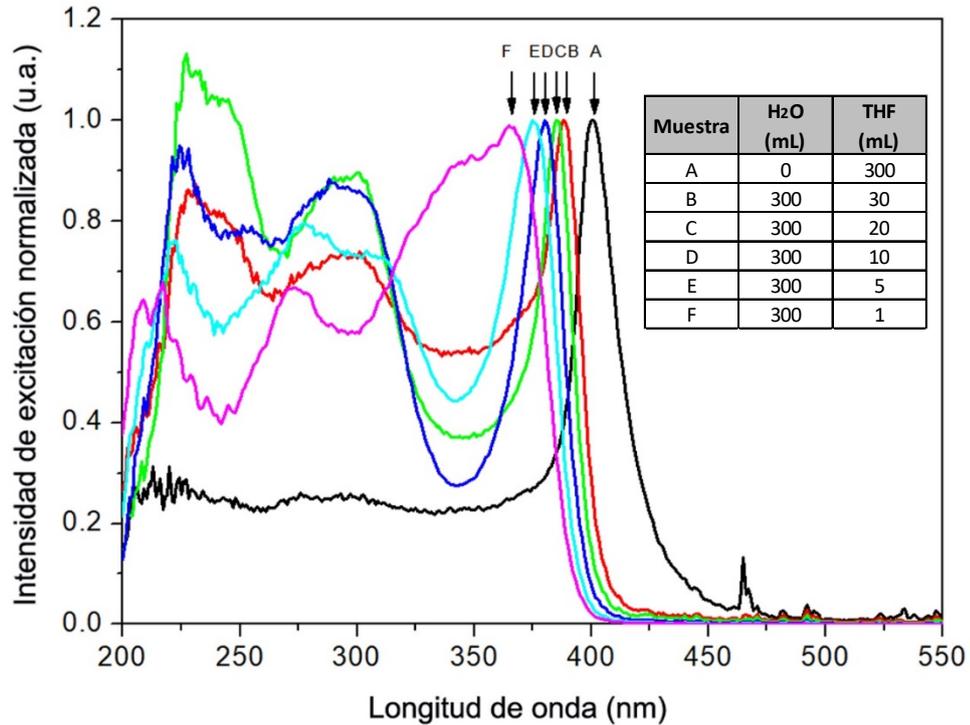


Figura 4.12 Espectros de excitación normalizados de las soluciones de THF/ $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$  precipitadas en agua desionizada en diferentes proporciones.

Por otra parte, la figura 4.13 muestra los espectros de emisión normalizados para las muestras precipitadas A y F, evidenciando que las condiciones de precipitación no generan cambios importantes en las características espectrales de excitación del  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$ .

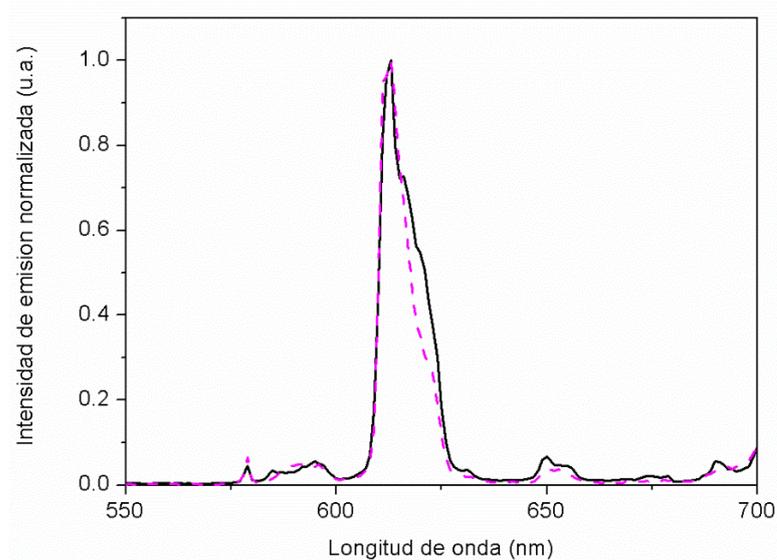


Figura 4.13 Espectros de emisión de los  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu/THF$  (solución A) y precipitados en agua (Solución F).

Las características generales de los espectros de emisión de las películas de  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu/PMMA$  mostrados en la figura 4.13, se asocian con las transiciones inter electrónicas de los niveles energéticos  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ) del ion Eu y, sin importar la técnica de depósito y la concentración de los fósforos híbridos, la estructura de estos espectros permanece sin cambios aparentes más allá de un cambio esperado en su intensidad.

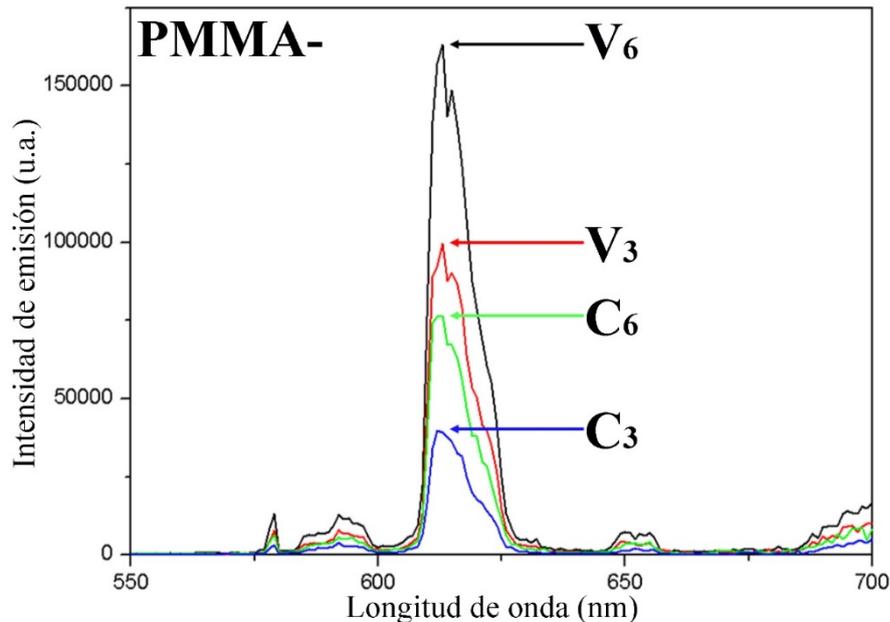


Figura 4.13 Espectros de emisión de fotoluminiscencia de las películas compuestas depositadas por centrifugado y vaciado, cada una dopada con 10% y 100% en peso de los polvos  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$  con respecto al PMMA.

Sin embargo, cuando los espectros de emisión de las películas ( $H_{300}L-Y_2O_3:Eu/PMMA$ ) se comparan con los polvos híbridos ( $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$ ) y con los polvos sin TTA ( $L-Y_2O_3:Eu$ ), se presentan algunas diferencias importantes apreciables en la figura 4.14 en la que se presentan los espectros de emisión en el rango de 605 a 630 nm (bandas asociadas a transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ). La transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  es conocida como una transición hipersensitiva, debido a que el desdoblamiento de sus bandas (stark splitting, en inglés) e intensidad relativa están ampliamente influenciados por la simetría local alrededor del ion Eu. La deconvolución de la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  del espectro de emisión en la figura 4.14 se realizó usando funciones gaussianas y en ella se puede notar que en los fósforos  $L-Y_2O_3:Eu$ , el espectro está ‘desdoblado’ en dos componentes mientras que la deconvolución de los fósforos híbridos  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$  presenta desdoblamiento en 4

múltiples, causados por el campo altamente asimétrico del ligando, la naturaleza de este desdoblamiento se corrobora por la falta de desdoblamiento en la banda ubicada a 579 nanómetros de su respectiva transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ <sup>86,87</sup> En el caso de las películas compuestas de  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu/PMMA$ , las bandas de los espectros se encuentran sustancialmente ensanchadas y su deconvolución muestra únicamente tres picos, se puede asumir que esto ocurre debido a un decremento en el ambiente cristalino alrededor del ion debido a la matriz amorfa de PMMA<sup>88,89</sup>.

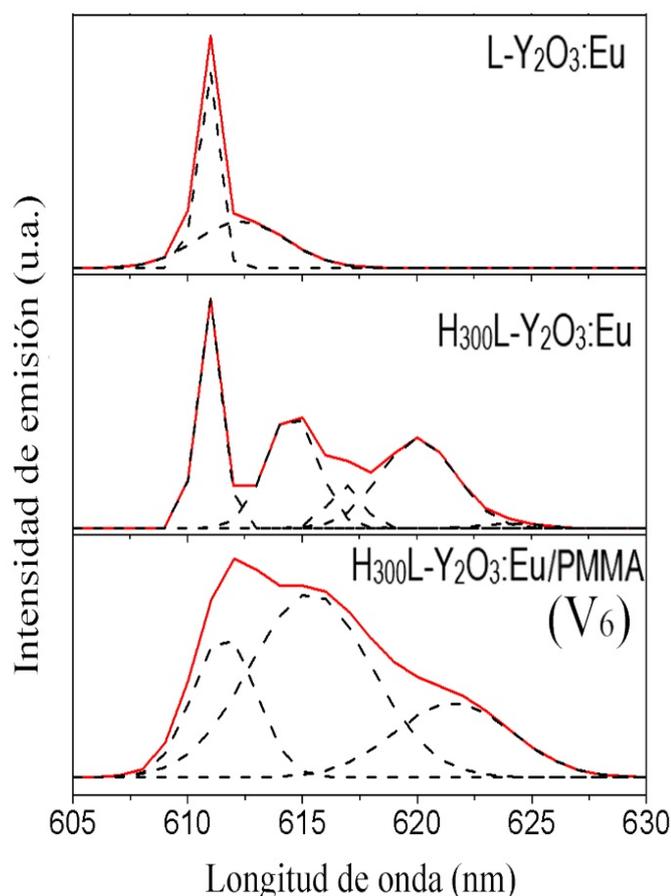


Fig. 4.14 Espectros de emisión de la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  de  $L-Y_2O_3:Eu$ ,  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$  y  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu/PMMA$  (línea roja sólida) y su respectiva deconvolución utilizando funciones gaussianas (líneas punteadas negras).

La razón entre las intensidades integradas  $R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$  se muestra en la figura 4.15 para los tres tipos de muestras. Es bien sabido que la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  es independiente del sitio de simetría gracias a su naturaleza dipolo magnético, por ello la razón  $R$  de la intensidad integrada de las razones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  y

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  fue usada como una prueba espectroscópica adicional de la simetría local alrededor de los iones de Eu<sup>90</sup>. En este escenario cuanto mayor sea el valor de R menor es la simetría menor alrededor de ion. En el caso de los fósforos híbridos H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, la interacción de coordinación entre las moléculas orgánicas y los iones de europio disminuye el campo de simetría de coordinación alrededor de los iones, incrementando el valor R de 6.4 (para los polvos L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu) a 14.1, aunque también debe de considerarse que la alta polarizabilidad de la molécula de TTA también juega un rol importante en este mecanismo<sup>3</sup>. Adicionalmente, cuando los polvos híbridos fueron incorporados en la matriz de PMMA, el valor R descendió ligeramente a 11.5 confirmando que la naturaleza no cristalina del polímero tiene una gran influencia en el ambiente local cristalino alrededor de los iones

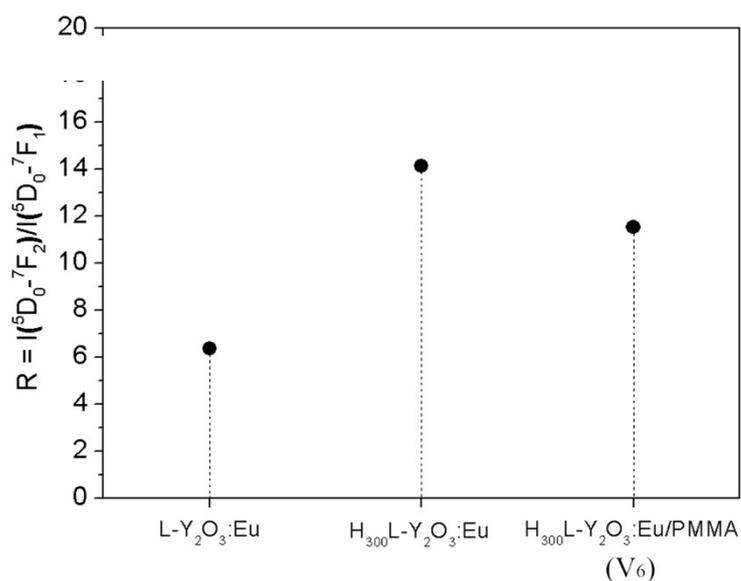


Figura 4.15 Razón integrada de la intensidad  $R = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$  para los L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu y H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu/PMMA.

La figura 4.16 muestra una fotografía digital de las películas de H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu/PMMA iluminadas con luz blanca (Fig. 4.16x) y bajo iluminación UV de 365 nm (Fig. 4.16x'). las características de cada película denotada por una letra de la a-j se indican en el pie de figura. De la imagen se puede corroborar que las películas depositadas por spin coating son las más transparentes y las depositadas por drop casting son las más luminiscentes

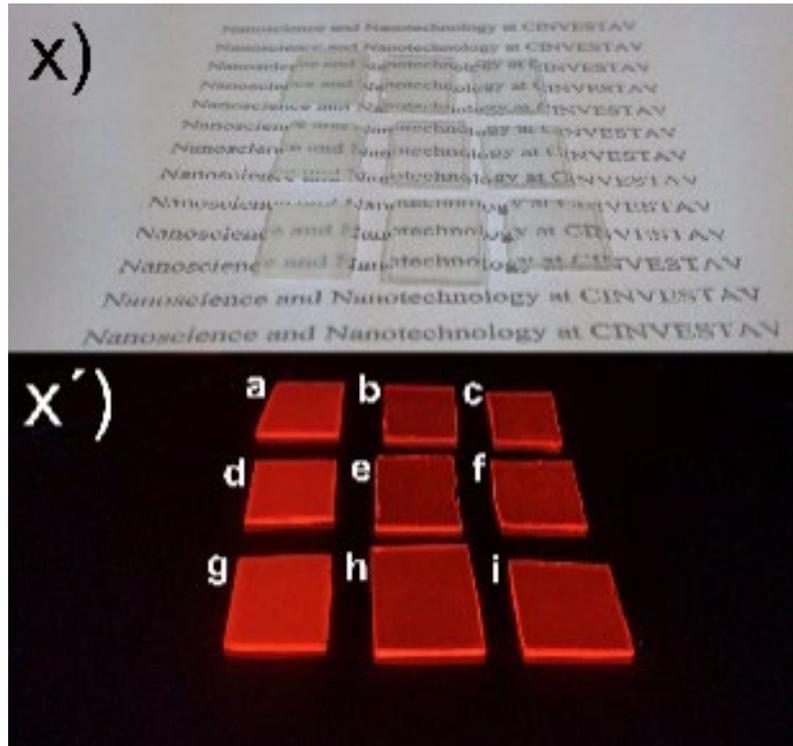


Figura 4.16. Fotografías de las películas depositadas utilizando las condiciones indicadas en la tabla 4.1 iluminadas con luz ambiental (x) y con 365 nm (x').

La figura 4.17 presenta la transmitancia óptica en el rango de 300 a 1100nm para las películas depositadas en las diferentes condiciones (donde 0 rpm corresponde a las películas depositadas por drop casting) para las concentraciones de 1:5 (a), 1:2 (b) y 1:1 (c) de  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$  con respecto al PMMA. La baja transmitancia observada para las películas depositadas por drop casting es atribuida a la diferencia en el espesor final de las películas (aproximadamente 50 veces más gruesas que sus contrapartes depositadas por spin coating) como se enlista en la tabla 1. Los valores de transmitancia mostrados en la tabla fueron calculados de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$T_{\%} = \frac{TCS}{TSR}$$

Donde  $T_{\%}$  es la transmitancia relativa en el rango estudiado, TCS es el área bajo la curva de transmitancia y TSR es el valor de una muestra con 100% de transmitancia en el rango estudiado:

$$TSR = 100 * SR$$

Donde SR es el rango de longitudes de onda estudiado en nanómetros.

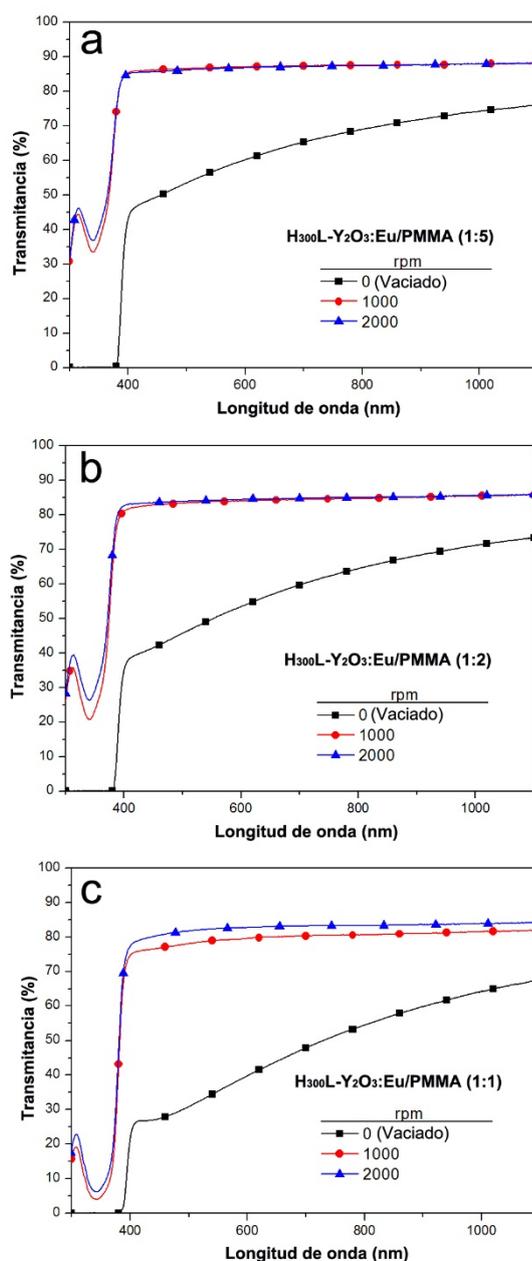


Figura 4.17 Espectros de transmitancia de las películas depositadas por vaciado (0 rpm) y centrifugado (1000 y 2000 rpm) a partir de las soluciones de  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu/PMMA$  con proporciones (1:5) (a), (1:2) (b) y (1:1) (c).

Con propósitos de comparación, en la tabla 4.3 también se calcularon los valores de la sección transversal de la emisión integrada (EmCS o área bajo la curva de emisión) en el rango de 550 – 700 nm y estos representan una medida de la fotoluminiscencia total para cada película. De estos resultados se pueden reconocer las siguientes tendencias: (i) las películas depositadas por drop casting (0 rpm) son

~50 veces más gruesas que las películas depositadas por spin coating; (ii) el espesor de las películas incrementa en función de la concentración del H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu con respecto al PMMA; (iii) entre más gruesa la película, la transmitancia es menor; (iv) la transmitancia disminuye conforme aumenta la concentración del H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu; (v) la fotoluminiscencia incrementa en función de la concentración del HL-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu y (vi) las películas depositadas por drop casting presentan mayor fotoluminiscencia total pero menor transmitancia que las películas depositadas por spin coating.

Tabla 4.3

Muestra	Concentración HL-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu a PMMA	rpm	Espesor (nm)	Transmitancia (%)	EmCS (a.u.)	EmCS/Espesor (a.u.)
A	1:5	0	6253	65.03	1325886	212.04
B		1000	130	87.17	575115	4423.96
C		2000	110	87.35	549228	4992.98
D	1:2	0	7375	59.66	1470131	199.34
E		1000	148	84.40	887733	5998.20
F		2000	125	84.75	824908	6599.26
G	1:1	0	10255	49.12	2156535	210.29
H		1000	173	80.11	1066911	6167.12
I		2000	140	82.86	1006040	7186.00

Adicionalmente, el valor del EmCS/espesor (tabla 4.3) es una normalización al volumen total de cada película a su respectiva luminiscencia y fue calculado para utilizarse como indicador de la eficiencia de conversión de luminiscencia total. Como se puede notar, las películas depositadas por spin coating presentan una razón EmCS/espesor mucho mayor que sus contrapartes depositadas por drop casting (entre 23 – 34 veces mayor) y este valor es ligeramente mayor conforme las RPM del sistema aumentan. Este incremento es atribuido a la inhibición de las interacciones  $\pi$  entre las moléculas adyacentes coplanares de TTA en las películas depositadas por spin coating y en contraste, las moléculas más empaquetadas en las películas depositadas por drop casting proveen más probabilidades de decaimientos no radiativos para la excitación. La concordancia entre estos valores y el corrimiento en el pico de excitación de las películas confirma la formación de especies exciméricas en la superficie del H<sub>300</sub>L-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu.

## 5. Conclusiones

En conclusión, se obtuvieron nanofósforos de óxido de itrio dopado con europio mediante la técnica de evaporación simple de solventes y posterior tratamiento térmico durante dos horas a 300, 600, 900 y 1100 °C. Los fósforos tratados a 300 °C presentan una estructura laminar de hidróxido de itrio, mientras que aquellos tratados a temperaturas superiores a 600 °C presentaron la estructura cúbica característica del  $Y_2O_3$ . Las imágenes SEM y TEM para las muestras sin dopar y dopadas con europio, muestran evidencia de una estructura laminar con poros rectangulares. El análisis de fotoluminiscencia mostró que la intensidad de emisión aumenta al incrementar la temperatura de tratamiento térmico y cuyo pico dominante ubicado en  $\lambda = 611$  nm, está asociado con la transición intra electrónica  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  del ion europio. El espectro de excitación se compone de una banda que también incrementa en intensidad y se corre de 234 a 254 nm al aumentar la temperatura de tratamiento térmico de 600 a 1100 °C. Esta banda está asociada con la transferencia de energía desde las especies  $O^{2-}$  hacia los iones  $Eu^{3+}$ .

Las moléculas de ligando TTA fueron coordinadas de manera exitosa en la superficie de los nanofósforos laminados de  $L-Y_2O_3:Eu$ . La correcta funcionalización de los polvos se confirmó por espectroscopias FT-IR y de luminiscencia. Después de la funcionalización, los polvos híbridos laminados  $H_{300}L-Y_2O_3:Eu$  fueron re dispersos fácilmente en cloroformo con PMMA y fueron depositados en sustratos de vidrio por centrifugado y vaciado resultando en películas luminiscentes transparentes de PMMA con un rango de excitación extendido. Se demostró que después de la hibridización con 300% de TTA, los espectros de excitación de luminiscencia de los nanofósforos se ensancharon hacia longitudes de onda más largas debido a la formación de agregados intermoleculares, por otra parte, la hibridación ocasionó el desdoblamiento de los niveles  $F_2$  de los espectros de luminiscencia por el campo de ligando y un incremento en la razón  $R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ . La estructura principal de los fósforos permaneció intacta como revelaron los análisis WAXS. La lenta remoción del solvente en las películas depositadas por vaciado permitió la agregación entre los fósforos híbridos y con ello, la extensión del sistema de conjugación  $\pi$  en las moléculas de TTA, ocasionando a su vez, un corrimiento batocrómico en los espectros de excitación y

en el margen de la banda de absorción conforme la concentración de  $\text{H}_{300}\text{L}-\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  aumentaba (y con ello la probabilidad de agregados). En contraste, la formación de agregados es suprimida en las películas depositadas por centrifugado.

## 6. Trabajo a futuro y perspectivas

La modificación espectral realizada por los fósforos dopados con tierras raras es una característica que encuentra aplicación en la colección de energía solar. Esta modificación espectral está enfocada en la conversión o corrimiento del espectro solar incidente para acoplarlo con el rango de longitudes de onda más útiles para las celdas solares. Los fósforos que convierten la longitud de onda mediante el mecanismo de downshifting, como los presentados en esta tesis, son una alternativa para minimizar las pérdidas por recombinación y mejorar su eficiencia. Debido a lo anterior, el trabajo a futuro para las películas  $\text{H}_{300}\text{L}-\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}/\text{PMMA}$  está encaminado a la evaluación de su desempeño en la colección de energía solar en celdas solares. Esta aproximación es sumamente interesante, debido a la aplicabilidad de estos materiales en tecnologías actualmente disponibles de manera comercial.

Aunque los materiales que convierten la radiación UV en luz visible son una alternativa interesante para mejorar la eficiencia de las celdas solares, no son la única opción. Adicionalmente, existen fósforos cuyos mecanismos de conversión difieren un poco de acuerdo a lo descrito en la sección 1.1 de la presente tesis: a) Downshifting de visible a NIR, b) Upconversion de NIR a visible, c) Downconversion de UV-visible a NIR. En años recientes han sido publicados trabajos de fósforos dopados con lantánidos y sensibilizados con ligandos antena para realizar los tres tipos de conversión para mejorar la eficiencia de celdas solares.

### 6.1. Downshifting (de visible a NIR)

Esta aproximación ha sido diseñada para mejorar la respuesta de las celdas solares principalmente en la región de luz azul (400-500 nm). A la fecha, únicamente un trabajo ha sido publicado acerca de fósforos sensibilizados con ligandos antena para este tipo de conversión de luz por Lu et al.<sup>91</sup> En ese trabajo se reporta la emisión NIR en 980 nm de nanopartículas (~10 nm) de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$  sensibilizadas por un colorante perfluorinado de la familia de las antraquinonas. Sorprendentemente, los

fósforos híbridos son excitables en un rango de 400 – 600 nm y la intensidad de emisión fue incrementada 300 veces.

## **6.2. Upconversion (de NIR a visible)**

La conversión de fotones del NIR al visible es una estrategia prometedora para superar el límite de eficiencia Shockley-Queisser (~32%) de las celdas solares convencionales (mono-unión) y al día de hoy, han sido publicados 3 trabajos representativos de fósforos dopados con lantánidos y sensibilizados con moléculas orgánicas para fotoconversión bajo este mecanismo. En 2012, Zou et al.<sup>92</sup> reportó por primera vez la sensibilización de nanopartículas de NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er utilizando un colorante orgánico (IR-806) para logrando un incremento en el área bajo la curva de excitación de entre 1000 – 10000 veces. En 2015, Chen et al.<sup>93</sup> introdujeron un concepto llamado “transferencia de energía en cascada en pasos múltiples” en nanopartículas core-shell de NaYbF<sub>4</sub>:Tm@NaYF<sub>4</sub>:Nd sensibilizadas con el colorante IR-808. Mediante este sistema, se logró un incremento en 14 veces la intensidad de emisión con respecto a las partículas sin funcionalizar. Similarmente en 2018, Alyatkin et al.<sup>94</sup> lograron un incremento de 20 veces en nanopartículas de NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er@NaYF<sub>4</sub>:Yb sensibilizadas con el colorante IR-806

## **6.3. Downconversion (de UV-Vis a NIR)**

La conversión de un fotón UV-azul en dos fotones NIR (por encima de la banda c-Si) es una aproximación sumamente atractiva para mejorar la eficiencia en celdas solares, no sólo para captar la parte de alta energía del espectro solar, si no para duplicar su aprovechamiento. En esta dirección sólo ha sido publicado un trabajo acerca de fósforos inorgánicos sensibilizados por ligandos orgánicos en 2018 por Wang y Meijerink<sup>95</sup>. El sistema consiste en nanopartículas de NaYF<sub>4</sub>:Pr,Yb sensibilizadas por el colorante coumarina, demostrando la factibilidad del proceso de downconversion asistido por ligandos orgánicos.

El alto impacto en los trabajos publicados hasta hoy es un indicador de la importancia de los fósforos híbridos, por lo que los conocimientos obtenidos a partir de la presente tesis podrían ser utilizados y extrapolados a sistemas que funcionen con los tres mecanismos mencionados.

## 7. Anexo de trabajos publicados

De los resultados obtenidos en esta tesis se desprende la publicación de dos artículos:

1. Mariscal-Becerra, L., Vázquez-Arreguín, R., **Balderas, U.**, Carmona-Téllez, S., Murrieta Sánchez, H., & Falcony, C. (2017). Luminescent characteristics of layered yttrium oxide nano-phosphors doped with europium. *Journal of Applied Physics*, *121*(12), 125111.
2. **Balderas, U.**, Carmona, S., Mariscal, L., Martínez, I., & Falcony, C. (2018). Tunable excitation in Eu 3+ based hybrid layered nanophosphors through aggregate formation. *Chemical Physics*, *511*, 1-6.

Adicionalmente, se publicaron 4 artículos acerca del estudio de luminiscencia en materiales híbridos:

1. **Balderas, J. U.**, Falcony, C., Jiménez, G. L., Garzón, A. S., & Mondragón, M. (2015). The Use of Nanoclays to Modify the Morphology and Photoluminescence of Electrospun Poly (9-vinylcarbazole)/Poly [2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene] Blend Fibers. *Journal of Electronic Materials*, *44*(4), 1238-1244.
2. Jiménez, G. L., **Balderas, J. U.**, Falcony, C., Caro, R., Salmerón-Quiroz, B. B., & Mondragón, M. (2015). Morphology and photoluminescence properties of electrospun microfibers of poly (9-vinylcarbazole)/tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum and poly (9-vinylcarbazole)/4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline blends. *Optical Materials*, *42*, 462-467.
3. Ávila, K. J. M., Téllez, S. C., **Aguilar, J. U. B.**, Matínez, R. M., Becerra, L. M., & Guajardo, C. F. (2018). Luminescent polymethyl methacrylate

composite films activated under infrared radiation, useful for engineering applications. *Journal of Photonics for Energy*, 8(1), 014001.

4. Mariscal-Becerra, L., Carmona, S., Alarcón-Flores, G., **Balderas-Aguilar, J.U.**, Arreguín, R. V., Murrieta, H., Falcony, C., (2018). Luminescent characteristics of Eu<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup> doped (La-Al) 2O<sub>3</sub> phosphors and PMMA films activated with them. *Revista Mexicana de Física*, 64(5), 447-455.



## Luminescent characteristics of layered yttrium oxide nano-phosphors doped with europium

L. Mariscal-Becerra,<sup>1,a)</sup> R. Vázquez-Arreguín,<sup>2</sup> U. Balderas,<sup>3</sup> S. Carmona-Téllez,<sup>1</sup> H. Murrieta Sánchez,<sup>4</sup> and C. Falcoy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico

Nacional 2508, San Pedro Zacatenco, Gustavo A. Madero CDMX 07360, Mexico

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Cómputo, Av. Juan de Dios Bátiz esq. Av. Miguel Othón de

Mendizábal, Lindavista, Gustavo A. Madero, CDMX 0773, Mexico

<sup>3</sup>Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Programa de Doctorado en Nanociencias y

Nanotecnología, Av. IPN 2508, 07360 CDMX, Mexico

<sup>4</sup>Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria Coyoacán, CDMX 04510, Mexico

(Received 17 December 2016; accepted 15 March 2017; published online 29 March 2017)

The luminescence and structural properties of layered  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  phosphors, synthesized by a simple evaporation method followed by thermal annealing at temperatures up to 1100 °C, are described for a europium doping concentration of 4.3 at. % as determined by energy dispersive spectroscopy. The intense luminescence emission spectra of these samples are associated with the characteristic intra-electronic energy levels of  $Eu^{3+}$  ion transitions. The dominant emission peak is at 611 nm, corresponding to the  ${}^3D_0$  to  ${}^7F_2$  transition, and the dominant excitation peak is at  $\lambda_{exc} = 245$  nm. A layered morphology was observed in these phosphors by both transmission and scanning electron microscopy studies. The samples have a cubic crystalline structure. Published by AIP Publishing. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4979209>]

### INTRODUCTION

Yttrium oxide ( $Y_2O_3$ ) has been intensively investigated for different technological purposes, and when doped with rare earth (RE) ions, it becomes a luminescent material with increasing attention for its important properties and potential applications in various devices, such as white light-emitting diodes (LEDs), solid-state lighting, display panels, and field emission displays (FEDs) although the operation of FEDs has a big and well known problem since the electrons cross through the phosphors and are not capable of exciting all the material surface; there are two possible ways to solve this problem, the first one is using conductive phosphors and the second one is creating a conductive effect by the structured order preferably laminar (nanostructures).<sup>1,2</sup> Triple ionized europium is one of the lanthanides that have been used as active dopants for red light emission luminescent materials because its characteristic intra-electronic levels transition, rendering a very pure red emission.  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  phosphors have been extensively studied because of its current use in display technology.<sup>3</sup> When compared with other rare earth oxide powders,  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  has the advantage of having high quantum efficiency, short decay time, and excellent chemical stability.<sup>4</sup> It is one of the most promising materials for red light sources, due to the  $Eu^{3+}$  emission spectra consisting of a series of sharp lines arising from intra-configurational  ${}^5D_0$  to  ${}^7F_J$  transitions in which  ${}^5D_0$  to  ${}^7F_1$  magnetic dipole (MD) transition around 590 nm and  ${}^5D_0$  to  ${}^7F_2$  electric dipole (ED) transition around 611 nm dominate.  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  phosphors excited with 239 nm light have a quantum efficiency in the

range of 80%–97%;<sup>5–7</sup> these materials crystallize in the cubic structure of undoped yttria with space group Ia3, and  $Y_2O_3$  has a cubic structure of type C, with 16 units in the formula of the primitive cell. There are 32 sites (six-fold coordinated) for possible replacement of lanthanide ions: eight are of centrosymmetric symmetry  $C3i$  and 24 noncentrosymmetric with symmetry  $C2$ . The sites with  $C3i$  symmetry have a smaller crystal field, so Stark splitting of the 4f orbital is smaller;<sup>8–10</sup> also the site  $C3i$  has an inversion center, and the selection rules prohibit electric-dipole transitions.

Polycrystalline yttrium oxide has been synthesized by various methods such as pulsed-laser deposition,<sup>11</sup> the hydrolysis technique,<sup>12</sup> the sonochemical method,<sup>13</sup> spray pyrolysis,<sup>14</sup> chemical vapor reactions,<sup>9</sup> the coprecipitation method,<sup>15</sup> sol-gel,<sup>16</sup> combustion synthesis,<sup>17</sup> microemulsions,<sup>18</sup> and self-assembly.<sup>19</sup> The incorporation of  $Eu^{3+}$  ions as dopants is easily achieved by any of these techniques. Synthesis of layered  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  nano-phosphors, however, requires a two-step process in which layered rare-earth hydroxides (LRHs) of  $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5(NO_3)_3 \cdot nH_2O$  (where  $x = 0-1$ ; and  $n = 0$  or 1) are first obtained by a hydrothermal technique at low temperatures and then calcinated at temperatures above 600 °C. At these temperatures, LRHs lose their water, hydroxyl, and nitrate content becoming essentially a cubic crystallite oxide structure. The collapsed LRHs leave a layered morphology to the resulting oxide nano-particles.<sup>20</sup>

In this paper, the structural, morphological, and luminescence characteristics of layered  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  nano-phosphors obtained by a simple solvent evaporation technique are reported.

<sup>a)</sup>E-mail: mariscal2005@gmail.com



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/chemphys](http://www.elsevier.com/locate/chemphys)

## Tunable excitation in $\text{Eu}^{3+}$ based hybrid layered nanophosphors through aggregate formation

Uriel Balderas<sup>a,\*</sup>, Salvador Carmona<sup>b</sup>, Luis Mariscal<sup>c</sup>, Iván Martínez<sup>b</sup>, Ciro Falcony<sup>b</sup><sup>a</sup> Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, Av. IPN 2508, 07360 CDMX, Mexico<sup>b</sup> Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, San Pedro Zacatenco, Gustavo A. Madero, CDMX 07360, Mexico<sup>c</sup> Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria Coyoacán, CDMX 04510, Mexico

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 30 January 2018

In final form 14 May 2018

## Keywords:

Luminescence

Hybrid layered phosphors

Excitation tunability

Europium

Aggregates

## ABSTRACT

A new class of  $\text{Eu}^{3+}$  based hybrid layered phosphors with tunable excitation range owing to aggregate formation is reported. The phosphors composed of layered  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  nanoparticles sensitized with 2-thenoyl-trifluoroacetone (TTA) were characterized by FTIR, SEM, WAXD and photoluminescence spectroscopy. Aggregation degree between resulting hybrid layered phosphors can be successfully modulated by the solvent extraction rate and concentration when integrated into a PMMA matrix film. These films were obtained from chloroform solutions of PMMA and the layered hybrid phosphors by either drop cast or spin coating techniques on glass substrates. All the films have the characteristic “europium red” luminescence emission. The excitation spectra, on the other hand, reflects the antenna effect from the TTA ligand and, depending on the deposition technique and the phosphor concentration, the extension in the  $\pi$ -conjugated system (i.e. aggregation) between hybrid nanoparticles can be allowed, greatly modifying the excitation spectral characteristics.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  based materials are well-known red light emitting downshifting phosphors which main excitation band is associated with the  $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{Eu}4\text{f}$  (and to higher lying  $\text{Eu}^{3+}$  ion electronic energy levels) charge transfer (CT) band at  $\lambda > 250 \text{ nm}$  [1], leading to small optical absorption cross-section with high energy requirements. Recent research efforts have been focused in the tuning and/or broadening of the absorption band of rare earth (RE) based phosphors towards longer (more accessible) wavelengths [2–5]. One attractive approach consists in improving the luminescence of these phosphors by organic ligands attached to the phosphor particle surface through an effect known as “antenna effect” [6,7]. In this process, the organic molecule absorbs the excitation energy, which is then transferred from the ligands triplet state to the  $^5\text{D}$  excited state of the RE ion. The antenna effect is expected to be followed by the radiative decay of the lanthanide to the ground state, emitting at a characteristic wavelength. Thanks to the organic molecule, the resulting system can provide a good optical absorption at broad UV regions which are superimposed to the resonance RE absorption peaks [8].

\* Corresponding author.

E-mail address: [jubaldera@cinvestav.mx](mailto:jubaldera@cinvestav.mx) (U. Balderas).

Layered phosphors are a new class of light emitting nanostructures and excellent candidates for the intercalation of organic sensitizers that can be exchanged while maintaining the host structure. Due to their structural anisotropy besides their inter-layer chemistry with interesting behavior of swelling and exfoliation [9], the resulting layered hybrid systems have emerged as very attractive functional materials in which the host-guest interactions can be dramatically influenced by the smallest changes in the molecular conformation of the organic components. Thus, in the case of layered  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  based materials, the intercalation of organic ligands, not only would help to improve and modulate the luminescence excitation features via the antenna effect [10–12], but also these organic molecules can act as surface passivation agents, preventing surface related luminescence quenching [13], enhancing the compatibility with organic solvents and/or polymers [14].

In this work, the sensitization of layered  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanophosphors obtained by simple solvent evaporation method [15] with TTA is reported. After TTA coordination, the hybrid layered  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}/\text{TTA}$  nanophosphors showed an extended excitation range associated to energy transfer from TTA molecules. Finally, the hybrid nanophosphors were dispersed in PMMA/chloroform solutions and films of this composite material were deposited by drop-casting and spin-coating techniques. The effect of the hybrid

## 8. Referencias

---

- <sup>1</sup> Heine, J., & Müller-Buschbaum, K. (2013). Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 42(24), 9232-9242
- <sup>2</sup> Valeur, B., & Berberan-Santos, M. N. (2011). A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory. *Journal of Chemical Education*, 88(6), 731-738.
- <sup>3</sup> Nozik, A. J., Conibeer, G., & Beard, M. O. C. (Eds.). (2014). *Advanced concepts in photovoltaics* (Vol. 11). Royal Society of Chemistry.
- <sup>4</sup> Jordens, A., Cheng, Y. P., & Waters, K. E. (2013). A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Minerals Engineering*, 41, 97-114.
- <sup>5</sup> Blasse, G., & Grabmaier, B. C. (2012). *Luminescent materials*. Springer Science & Business Media.
- <sup>6</sup> Wang, X., Liu, Q., Bu, Y., Liu, C. S., Liu, T., & Yan, X. (2015). Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors. *Rsc Advances*, 5(105), 86219-86236.
- <sup>7</sup> Gai, S., Li, C., Yang, P., & Lin, J. (2013). Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications. *Chemical reviews*, 114(4), 2343-2389.
- <sup>8</sup> Shionoya, S., Yen, W. M., & Yamamoto, H. (Eds.). (2006). *Phosphor handbook*. CRC press.
- <sup>9</sup> Zaitoun, M. A., & Al-Tarawneh, S. (2011). Effect of varying lanthanide local coordination sphere on luminescence properties illustrated by selected inorganic and organic rare earth complexes synthesized in sol–gel host glasses. *Journal of Luminescence*, 131(8), 1795-1801.
- <sup>10</sup> Wang, G., Peng, Q., & Li, Y. (2011). Lanthanide-doped nanocrystals: synthesis, optical-magnetic properties, and applications. *Accounts of chemical research*, 44(5), 322-332.
- <sup>11</sup> Zhu, Q., Wang, X., & Li, J. G. (2017). Recent progress in layered rare-earth hydroxide (LRH) and its application in luminescence. *Journal of Advanced Ceramics*, 6(3), 177-186.
- <sup>12</sup> Tanimaa, K., Watanabe, M., Imanaria, Y., Kameia, S., Uematsub, K., Ishigakic, T., ... & Yoond, D. H. (2013). Research on new precursor for nanosheets phosphors. *JOURNAL OF CERAMIC PROCESSING RESEARCH*, 14, S71-S73.
- <sup>13</sup> Binnemans, K. (2009). Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chemical reviews*, 109(9), 4283-4374.
- <sup>14</sup> Werts, M. H. (2005). Making sense of lanthanide luminescence. *Science progress*, 88(2), 101-131.
- <sup>15</sup> Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., ... & Reedijk, J. (2012). Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm*, 14(9), 3001-3004.
- <sup>16</sup> Janiak, C. (2003). Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Transactions*, (14), 2781-2804.
- <sup>17</sup> Chan, W. T. K., & Wong, W. T. (2014). Recent development in lanthanide coordination compounds for biomedical imaging applications. *Polyhedron*, 83, 150-158.

- 
- <sup>18</sup> Binnemans, K. (2015). Interpretation of europium (III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 1-45.
- <sup>19</sup> Smith, F. (Ed.). (1999). *Industrial applications of X-ray diffraction*. CRC Press.
- <sup>20</sup> Bünzli, J. C. G., & Chauvin, A. S. (2014). Lanthanides in solar energy conversion. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 44, 169-281.
- <sup>21</sup> Masuda, Y. (2010) Liquid Phase Patterning and Morphology Control of Metal Oxides, in *Nanostructured Materials and Systems* (eds S. Mathur, H. Shen and M. Singh), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. doi: 10.1002/9780470909812.ch9
- <sup>22</sup> Jadhav, A. P., Pawar, A. U., Pal, U., & Kang, Y. S. (2014). Red emitting Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanophosphors with > 80% down conversion efficiency. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(3), 496-500.
- <sup>23</sup> Lockwood, D. J., & Mascher, P. (2010). *Nanoscale Luminescent Materials*. The Electrochemical Society.
- <sup>24</sup> Stagi, L., Chiriu, D., Ardu, A., Cannas, C., Carbonaro, C. M., & Ricci, P. C. (2015). Luminescence enhancement by energy transfer in melamine-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tb<sup>3+</sup> nanohybrids. *Journal of Applied Physics*, 118(12), 125502.
- <sup>25</sup> Ji, L., Chen, N., Du, G., Yan, M., & Shi, W. (2014). Synthesis and luminescence of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> inorganic-organic hybrid nanostructures with thenoyltrifluoroacetone. *Ceramics International*, 40(2), 3117-3122.
- <sup>26</sup> Tong, Y., Yan, Z., Zeng, H., & Chen, G. (2014). Enhanced blue emission of SnO<sub>2</sub> doped phosphate glasses by Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-doping. *Journal of Luminescence*, 145, 438-442.
- <sup>27</sup> Wang, J., Wang, Z., Li, X., Wang, S., Mao, H., & Li, Z. (2011). Energy transfer from benzoic acid to lanthanide ions in benzoic acid-functionalized lanthanide-doped CaF<sub>2</sub> nanoparticles. *Applied Surface Science*, 257(16), 7145-7149.
- <sup>28</sup> Tang, L., Gui, W., Ding, K., Chen, N., & Du, G. (2014). Ion exchanged YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanocrystals and their strong luminescence enhanced by energy transfer of thenoyltrifluoroacetone ligands. *Journal of Alloys and Compounds*, 590, 277-282.
- <sup>29</sup> Ji, L., Chen, N., Du, G., Yan, M., & Shi, W. (2014). Synthesis and luminescence of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> inorganic-organic hybrid nanostructures with thenoyltrifluoroacetone. *Ceramics International*, 40(2), 3117-3122.
- <sup>30</sup> Geng, F., Ma, R., & Sasaki, T. (2010). Anion-exchangeable layered materials based on rare-earth phosphors: unique combination of rare-earth host and exchangeable anions. *Accounts of chemical research*, 43(9), 1177-1185.
- <sup>31</sup> Caputo, G., & Pinna, N. (2013). Nanoparticle self-assembly using  $\pi$ - $\pi$  interactions. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(7), 2370-2378.
- <sup>32</sup> Wang, J., Wang, Z., Li, X., Wang, S., Mao, H., & Li, Z. (2011). Energy transfer from benzoic acid to lanthanide ions in benzoic acid-functionalized lanthanide-doped CaF<sub>2</sub> nanoparticles. *Applied Surface Science*, 257(16), 7145-7149.

- 
- <sup>33</sup> Gao, X., Hu, M., Lei, L., O'Hare, D., Markland, C., Sun, Y., & Faulkner, S. (2011). Enhanced luminescence of europium-doped layered double hydroxides intercalated by sensitizer anions. *Chemical Communications*, 47(7), 2104-2106.
- <sup>34</sup> Chu, N., Sun, Y., Zhao, Y., Li, X., Sun, G., Ma, S., & Yang, X. (2012). Intercalation of organic sensitizers into layered europium hydroxide and enhanced luminescence property. *Dalton Transactions*, 41(24), 7409-7414.
- <sup>35</sup> Chu, N., Sun, Y., Zhao, Y., Li, X., Sun, G., Ma, S., & Yang, X. (2012). Intercalation of organic sensitizers into layered europium hydroxide and enhanced luminescence property. *Dalton Transactions*, 41(24), 7409-7414.
- <sup>36</sup> Chen, J., Meng, Q., May, P. S., Berry, M. T., & Lin, C. (2013). Sensitization of Eu<sup>3+</sup> luminescence in Eu: YPO<sub>4</sub> nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(11), 5953-5962.
- <sup>37</sup> Zhang, L., Jiang, D., Xia, J., Zhang, N., & Li, Q. (2014). Enhanced fluorescence of europium-doped yttrium hydroxide nanosheets modified by 2-thenoyltrifluoroacetone. *RSC Advances*, 4(34), 17856-17859.
- <sup>38</sup> Li, S., Li, X., Jiang, Y., Hou, Z., Cheng, Z., Ma, P., ... & Lin, J. (2014). Highly luminescent lanthanide fluoride nanoparticles functionalized by aromatic carboxylate acids. *RSC Advances*, 4(98), 55100-55107.
- <sup>39</sup> Ji, L., Chen, N., Du, G., Yan, M., & Shi, W. (2014). Synthesis and luminescence of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> inorganic-organic hybrid nanostructures with thenoyltrifluoroacetone. *Ceramics International*, 40(2), 3117-3122.
- <sup>40</sup> Chen, N., Ji, L., & Du, G. (2014). Luminescent properties of hybrid nanostructures of ion-exchanged Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanoparticles with 2-thenoyltrifluoroacetone ligands. *Journal of Luminescence*, 153, 259-263.
- <sup>41</sup> Tang, L., Gui, W., Ding, K., Chen, N., & Du, G. (2014). Ion exchanged YVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanocrystals and their strong luminescence enhanced by energy transfer of thenoyltrifluoroacetone ligands. *Journal of Alloys and Compounds*, 590, 277-282.
- <sup>42</sup> Ghosh, D., & Luwang, M. N. (2015). One-pot synthesis of 2-thenoyltrifluoroacetone surface functionalised SrF<sub>2</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanoparticles: trace level detection of water. *RSC Advances*, 5(58), 47131-47139.
- <sup>43</sup> Stagi, L., Chiriu, D., Ardu, A., Cannas, C., Carbonaro, C. M., & Ricci, P. C. (2015). Luminescence enhancement by energy transfer in melamine-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tb<sup>3+</sup> nanohybrids. *Journal of Applied Physics*, 118(12), 125502.
- <sup>44</sup> Goetz, J., Nonat, A., Diallo, A., Sy, M., Sera, I., Lecointre, A., ... & Charbonnière, L. J. (2016). Ultrabright lanthanide nanoparticles. *ChemPlusChem*, 81(6), 526-534.
- <sup>45</sup> Agbo, P., & Abergel, R. J. (2016). Ligand-Sensitized Lanthanide Nanocrystals: Merging Solid-State Photophysics and Molecular Solution Chemistry. *Inorganic chemistry*, 55(20), 9973-9980.
- <sup>46</sup> Wang, J., Li, Z., Wang, T., Yang, D., & Wang, Y. (2016). Transparent Layer Derived from Layered Europium Hydroxide Sensitized with 2-Thenoyltrifluoroacetone. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 16(5), 5058-5062.

- 
- <sup>47</sup> Samanta, T., Jana, S. K., Praveen, A. E., & Mahalingam, V. (2017). Ligand sensitized strong luminescence from Eu<sup>3+</sup>-doped LiYF<sub>4</sub> nanocrystals: a photon down-shifting strategy to increase solar-to-current conversion efficiency. *Dalton Transactions*, 46(29), 9646-9653.
- <sup>48</sup> Artizzu, F., Loche, D., Mara, D., Malfatti, L., Serpe, A., Van Deun, R., & Casula, M. F. (2018). Lighting up Eu<sup>3+</sup> luminescence through remote sensitization in silica nanoarchitectures. *Journal of Materials Chemistry C*.
- <sup>49</sup> Singh, L. R., Ningthoujam, R. S., Sudarsan, V., Srivastava, I., Singh, S. D., Dey, G. K., & Kulshreshtha, S. K. (2008). Luminescence study on Eu<sup>3+</sup> doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles: particle size, concentration and core-shell formation effects. *Nanotechnology*, 19(5), 055201.
- <sup>50</sup> Koparkar, K. A., Bajaj, N. S., & Omanwar, S. K. (2015). Synthesis and Effect of Partially Replacement of Y<sup>3+</sup> to La<sup>3+</sup>-Ions on Their Photoluminescence Properties of (Y (Lax) PO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>) Phosphor. *Electron. Mater. Lett*, 11(2), 303-307.
- <sup>51</sup> Zong, L., Wang, Z., Yu, R., Xu, P., Wang, J., Deng, J., ... & Xing, X. (2014). Controlled synthesis of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoplates with improved performance. *Journal of nanoparticle research*, 16(3), 2299.
- <sup>52</sup> Kumar, Y., Pal, M., Herrera, M., & Mathew, X. (2016). Effect of Eu ion incorporation on the emission behavior of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanophosphors: A detailed study of structural and optical properties. *Optical materials*, 60, 159-168.
- <sup>53</sup> Zak, A. K., Majid, W. A., Abrishami, M. E., & Yousefi, R. (2011). X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Solid State Sciences*, 13(1), 251-256.
- <sup>54</sup> Zhang, Y., & Puddephatt, R. J. (1999). Catalyst-enhanced chemical vapor deposition of yttrium oxide. *Chemistry of materials*, 11(1), 148-153.
- <sup>55</sup> Bae, J. S., Hong, T. E., Yoon, J. H., Lee, B., Won, M. S., Kim, J. P., ... & Jeong, J. H. (2010). Optical properties and Surface analysis of lithium incorporated Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> ceramic phosphors. *Journal of Analytical Science and Technology*, 1(2), 92-97.
- <sup>56</sup> Mercier, F., Alliot, C., Bion, L., Thromat, N., & Toulhoat, P. (2006). XPS study of Eu (III) coordination compounds: Core levels binding energies in solid mixed-oxo-compounds EumX<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 150(1), 21-26.
- <sup>57</sup> Kumar, A., Babu, S., Karakoti, A. S., Schulte, A., & Seal, S. (2009). Luminescence properties of europium-doped cerium oxide nanoparticles: role of vacancy and oxidation states. *Langmuir*, 25(18), 10998-11007.
- <sup>58</sup> Huang, H., Xu, G. Q., Chin, W. S., Gan, L. M., & Chew, C. H. (2002). Synthesis and characterization of Eu: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Nanotechnology*, 13(3), 318.
- <sup>59</sup> Gao, L., Wang, G., Zhu, H., Zhou, W., & Ou, G. (2015). Hydrothermal synthesis of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanotubes for enhanced photoluminescence properties. *Materials Research Bulletin*, 70, 876-880.
- <sup>60</sup> Yashima, M., Lee, J. H., Kakihana, M., & Yoshimura, M. (1997). Raman spectral characterization of existing phases in the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58(10), 1593-1597.

- 
- <sup>61</sup> Liang, C. F., Schmitschek, E. J., & Trias, J. A. (1970). IR and Raman spectra of europium (III)  $\beta$ -diketonates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 32(3), 811-831.
- <sup>62</sup> Bünzli, J. C. G., Moret, E., & Yersin, J. R. (1978). Vibrational spectra of anhydrous lanthanum, europium, gadolinium, and dysprosium nitrates and oxinitrates. *Helvetica Chimica Acta*, 61(2), 762-771.
- <sup>63</sup> Wang, W. N., Widiyastuti, W., Ogi, T., Lenggoro, I. W., & Okuyama, K. (2007). Correlations between crystallite/particle size and photoluminescence properties of submicrometer phosphors. *Chemistry of Materials*, 19(7), 1723-1730.
- <sup>64</sup> Wang, Z., Liu, Y., Zhou, Y., Zhou, Q., Tan, H., Zhang, Q., & Peng, J. (2015). Red-emitting phosphors Na<sub>2</sub>XF<sub>6</sub>: Mn<sup>4+</sup> (X= Si, Ge, Ti) with high colour-purity for warm white-light-emitting diodes. *RSC Advances*, 5(72), 58136-58140.
- <sup>65</sup> Judd, D. B., MacAdam, D. L., Wyszecki, G., Budde, H. W., Condit, H. R., Henderson, S. T., & Simonds, J. L. (1964). Spectral distribution of typical daylight as a function of correlated color temperature. *Josa*, 54(8), 1031-1040.
- <sup>66</sup> Piquette, A., Bergbauer, W., Galler, B., & Mishra, K. C. (2016). On choosing phosphors for near-UV and blue LEDs for white light. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 5(1), R3146-R3159.
- <sup>67</sup> Arnaud, N., & Georges, J. (2003). Comprehensive study of the luminescent properties and lifetimes of Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> chelated with various ligands in aqueous solutions: influence of the synergic agent, the surfactant and the energy level of the ligand triplet. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59(8), 1829-1840.
- <sup>68</sup> Sun, Y., Jiu, H., Zhang, D., Gao, J., Guo, B., & Zhang, Q. (2005). Preparation and optical properties of Eu (III) complexes J-aggregate formed on the surface of silver nanoparticles. *Chemical physics letters*, 410(4-6), 204-208.
- <sup>69</sup> Ji, L., Chen, N., Du, G., Yan, M., & Shi, W. (2014). Synthesis and luminescence of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> inorganic-organic hybrid nanostructures with thenoyltrifluoroacetone. *Ceramics International*, 40(2), 3117-3122.
- <sup>70</sup> Lu, Y., & Yan, B. (2014). A ratiometric fluorescent pH sensor based on nanoscale metal-organic frameworks (MOFs) modified by europium (III) complexes. *Chemical Communications*, 50(87), 13323-13326.
- <sup>71</sup> Yan, Q., Ren, J., & Chen, G. (2012). CsCl Modified Ge-Ga-S Glasses Codoped with Eu<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup>: A Potential Yellow Phosphor for Solid-State Lighting. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(12), 3719-3721.
- <sup>72</sup> Liu, L., Wang, Q., Gao, C., Chen, H., Liu, W., & Tang, Y. (2014). Dramatically enhanced luminescence of layered terbium hydroxides as induced by the synergistic effect of Gd<sup>3+</sup> and organic sensitizers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(26), 14511-14520.
- <sup>73</sup> Hu, L., Ma, R., Ozawa, T. C., & Sasaki, T. (2010). Synthesis of a Solid Solution Series of Layered Eu<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2.5</sub>Cl<sub>0.5</sub>·0.9H<sub>2</sub>O and Its Transformation into (Eu<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Enhanced Photoluminescence Properties. *Inorganic chemistry*, 49(6), 2960-2968.

- 
- <sup>74</sup> Ye, T., Guiwen, Z., Weiping, Z., & Shangda, X. (1997). Combustion synthesis and photoluminescence of nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu phosphors. *Materials Research Bulletin*, 32(5), 501-506.
- <sup>75</sup> Kodaira, C. A., Stefani, R., Maia, A. S., Felinto, M. C. F. C., & Brito, H. F. (2007). Optical investigation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Sm<sup>3+</sup> nanophosphor prepared by combustion and Pechini methods. *Journal of Luminescence*, 127(2), 616-622.
- <sup>76</sup> Li, B., Chen, Q. Y., Wang, Y. C., Huang, J., & Li, Y. (2010). Synthesis, characterization and fluorescence studies of a novel europium complex based sensor. *Journal of Luminescence*, 130(12), 2413-2417.
- <sup>77</sup> D. Lamba, in: *Wide-Angle X-Ray Scattering (WAXS)*, Encyclopedia of Membranes. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006, p. 2040.
- <sup>78</sup> Sun, S.-S., Dalton, L. R. *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices (Optical Science and Engineering)* CRC Press, Oct 3, 2016 - 1069 pages
- <sup>79</sup> An, B. L., Zhang, N., Cheah, K. W., & Pan, Q. Y. (2008). High yield luminescence of a novel europium complex by excimer excitation and f-f absorption of Eu<sup>3+</sup>. *Journal of Alloys and Compounds*, 458(1-2), 457-461.
- <sup>80</sup> Pescitelli, G., Di Bari, L., & Berova, N. (2014). Application of electronic circular dichroism in the study of supramolecular systems. *Chemical Society Reviews*, 43(15), 5211-5233.
- <sup>81</sup> Liu, Y., Zhao, J., Li, Z., Mu, C., Ma, W., Hu, H., ... & Yan, H. (2014). Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells. *Nature communications*, 5, 5293.
- <sup>82</sup> Strassert, C. A., Chien, C. H., Galvez Lopez, M. D., Kourkoulos, D., Hertel, D., Meerholz, K., & De Cola, L. (2011). Switching On Luminescence by the Self-Assembly of a Platinum (II) Complex into Gelating Nanofibers and Electroluminescent Films. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(4), 946-950.
- <sup>83</sup> Xu, F., Yuan, M. S., Wang, W., Du, X., Wang, H., Li, N., ... & Wang, J. (2016). Symmetric and unsymmetric thienyl-substituted fluorenone dyes: static excimer-induced emission enhancement. *RSC Advances*, 6(80), 76401-76408.
- <sup>84</sup> Nguyen, T. Q., Martini, I. B., Liu, J., & Schwartz, B. J. (2000). Controlling interchain interactions in conjugated polymers: the effects of chain morphology on exciton-exciton annihilation and aggregation in MEH-PPV films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(2), 237-255.
- <sup>85</sup> Xu, F., Yuan, M. S., Wang, W., Du, X., Wang, H., Li, N., ... & Wang, J. (2016). Symmetric and unsymmetric thienyl-substituted fluorenone dyes: static excimer-induced emission enhancement. *RSC Advances*, 6(80), 76401-76408.
- <sup>86</sup> K.S. Wong, T. Sun, X. L. Liu, J. Pei, W. Huang, *Thin Solid Films* 417 (2002) 85-89.
- <sup>87</sup> S. Klink, G. Hebbink, L. Grave, P. Oude-Alink, F. van-Veggel, M. Werts, *J. Phys. Chem. A*, 106 (2002) 3681-3689
- <sup>88</sup> H.R. Li, H.J. Zhang, J. Lin S.B Wang, K.Y. Yang, *Journal of Non-Crystalline Solids* 278 (2000) 218-222
- <sup>89</sup> B. Yang, Y. Li, *Dalton Trans.* 39 (2010) 1480-1487.

- 
- <sup>90</sup> M. Banski, A. Podhorodecki, J. Misiewicz, *Materials Science-Poland* 28 (2010) 217-227
- <sup>91</sup> Lu, H., Peng, Y., Ye, H., Cui, X., Hu, J., Gu, H., ... & Gillin, W. P. (2017). Sensitization, energy transfer and infra-red emission decay modulation in Yb<sup>3+</sup>-doped NaYF<sub>4</sub> nanoparticles with visible light through a perfluoroanthraquinone chromophore. *Scientific reports*, 7(1), 5066.
- <sup>92</sup> Zou, W., Visser, C., Maduro, J. A., Pshenichnikov, M. S., & Hummelen, J. C. (2012). Broadband dye-sensitized upconversion of near-infrared light. *Nature Photonics*, 6(8), 560.
- <sup>93</sup> Chen, G., Damasco, J., Qiu, H., Shao, W., Ohulchanskyy, T. Y., Valiev, R. R., ... & Ågren, H. (2015). Energy-cascaded upconversion in an organic dye-sensitized core/shell fluoride nanocrystal. *Nano letters*, 15(11), 7400-7407.
- <sup>94</sup> Alyatkin, S., Ureña-Horno, E., Chen, B., Muskens, O. L., Kanaras, A. G., & Lagoudakis, P. G. (2018). In-Depth Analysis of Excitation Dynamics in Dye-Sensitized Upconversion Core and Core/Active Shell Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(31), 18177-18184.
- <sup>95</sup> Wang, Z., & Meijerink, A. (2018). Dye-Sensitized Downconversion. *The journal of physical chemistry letters*, 9(7), 1522-1526.