



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

**UNIDAD ZACATENCO**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN NANOCIENCIAS Y  
NANOTECNOLOGÍA**

***Fenómeno de transferencia de energía upconversion  
en nanoestructuras de  $Y_2O_3$  impurificados con iones  
de  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$***

**T E S I S**

Que presenta

**Evelyn Fernanda Huerta Cuevas**

Para obtener el grado de

**DOCTORA EN CIENCIAS**

**EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

Directores de Tesis: **Dr. Ciro Falcony Guajardo**

**Dr. José Gerardo Cabañas Moreno**

**Ciudad de México**

**Julio 2018**



A mi familia  
*Graciela, Fernando, Armando, Dayana,  
Anabel, Diego, Carlos, Regina y Victor.*



# Agradecimientos

- A mi familia les agradezco su paciencia e incondicional apoyo a lo largo de mi vida personal y profesional.
- A Víctor Ibarra por todo su apoyo y amor.
- A mis asesores *Dr. Ciro Falcony Guajardo* y *Dr. José Gerardo Cabañas Moreno* les agradezco su amistad, paciencia, comentarios y apoyo en la dirección de este trabajo.
- A los Dres. Ciro Falcony Guajardo, José Gerardo Cabañas Moreno, Miguel García Rocha, Miguel Ángel Aguilar Frutis, Gerardo Muñoz Hernández y Ramón Peña Sierra por la lectura de esta tesis y sus valiosos comentarios como miembros del jurado calificador.
- A los Dres. Salvador Carmona, Abraham Meza, Iván Martínez y Luis Mariscal por las discusiones y valiosos comentarios.
- Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por el apoyo económico para realizar mis estudios de posgrado.
- Al CINVESTAV por permitirme desarrollar este trabajo en el departamento de Física y por todas las facilidades proporcionadas durante mis estudios de posgrado.
- A Marcela Guerrero, Ana Bertha Soto, Jorge Roque, Ángel Guillen, Rogelio Fragoso y Zacarías Rivera les agradezco su amistad y la ayuda técnica durante el desarrollo de esta tesis.
- A Vicente Vargas, Uriel Balderas, Lesly Miranda, Alma Ramos, Elizabeth Cerón, Miriam Téllez y Anastasiya Sedov les agradezco su amistad, apoyo y comentarios.



# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>v</b>
<b>Resumen</b>	<b>ix</b>
<b>Abstract</b>	<b>xi</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Preliminar . . . . .	1
1.2. Justificación y motivación . . . . .	7
1.3. Objetivo . . . . .	9
1.3.1. Objetivos específicos . . . . .	9
1.4. Organización del trabajo . . . . .	10
<b>2. Desarrollo experimental</b>	<b>11</b>
2.1. Precursores . . . . .	11
2.2. Síntesis de fósforos y películas poliméricas . . . . .	12
2.3. Técnicas de caracterización . . . . .	14
<b>3. Resultados</b>	<b>17</b>
3.1. Composición química . . . . .	17
3.2. Estructura cristalina . . . . .	26
3.3. Caracterización morfológica . . . . .	35
3.4. Espectroscopia de infrarrojo . . . . .	39
3.5. Emisión de Upconversion . . . . .	44
3.5.1. Luminiscencia bajo una excitación de 980 nm . . . . .	44
3.5.2. Luminiscencia bajo una excitación de 1532 nm . . . . .	55
3.6. Compósitos poliméricos . . . . .	62
<b>4. Análisis de resultados</b>	<b>67</b>
4.1. El Litio como codopante y como fundente . . . . .	68
4.1.1. El litio como codopante en fósforos de $Y_2O_3 : Er, Yb$ y su efecto en sus características luminiscentes . . . . .	69

## ÍNDICE GENERAL

---

4.1.2. El litio como fundente en fósforos de $Y_2O_3$ : <i>Er, Yb</i> y su efecto en sus características luminiscentes . . . . .	72
4.1.3. Emisión luminiscente bajo una excitación de 1532 nm . . . . .	73
4.2. Películas poliméricas . . . . .	74
<b>5. Conclusiones y perspectivas</b>	<b>77</b>
5.1. Perspectivas . . . . .	78
5.2. Productividad del trabajo . . . . .	79
5.2.1. Otras publicaciones . . . . .	80
5.2.2. Asistencia y participación en congresos . . . . .	80
<b>Bibliografía</b>	<b>89</b>



# Resumen

En el presente trabajo se estudia la transferencia de energía y upconversion en polvos nanoestructurados de  $Y_2O_3$  impurificados con iones  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$  sintetizados con las técnicas de evaporación de solventes e hidrotermal. En particular, se investiga el papel que juega el codopado con iones de  $Li^+$  en las características estructurales y luminiscentes. También se depositaron películas poliméricas con la técnica de recubrimiento por rotación de PMMA con los fósforos de Itrio que tienen las mejores características de upconversion. El estudio de la emisión upconversion del  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  bajo excitación de 980 y 1532 nm, revela que con la incorporación de iones de  $Li^+$  se puede incrementar y modular el color de la emisión luminiscente del  $Er^{3+}$  en el rango visible ( $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  emisión verde,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  emisión roja) y del  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  en el rango del infrarrojo ( $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ). El incremento en la intensidad de emisión luminiscente se asocia a una serie de factores, tales como el doble papel que el Litio está desempeñando en la síntesis de los mismos, ya sea como codopante o como fundente, además de la composición química, la distorsión del campo cristalino alrededor de los iones lantánidos y el incremento de la coalescencia de las estructuras laminares. Las películas poliméricas mostraron las mismas características estructurales y luminiscentes observadas en los fósforos de Itrio. La transparencia de las películas es aproximadamente del 95 % en el rango visible.



# Abstract

In the present work, the energy transfer and upconversion luminescence in nanostructures powders of  $Y_2O_3$  doped with  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  and  $Li^+$  ions, synthesized by the solvent evaporation technique and hydrothermal technique was studied. In particular, the role of doping  $Li^+$  ions in the structural and luminescent characteristics was investigated. Polymeric films were also deposited by spin coating technique of PMMA in a company of Itrium phosphors with the best characteristics of upconversion. The study of the upconversion emission of  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  under 980 and 1532  $nm$  excitation, revealed that the addition with  $Li^+$  ions could be increasing emission and also showed a modulation of the color for  $Er^{3+}$  ions on the visible range ( ${}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) and the intensity luminescent emission of  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  ions on the infrared range ( ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  and  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ). The improvement of the emission is associated to a series of factors, such as the double role that the Lithium is playing in the synthesis, either as a dopant or as a flux, furthermore the chemical composition, a distortion of the crystal field around the  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  ions, an increase of the grains coalescence and the incorporation of  $Li^+$  ions. The polymeric films showed the same characteristics luminescent that the Itrium phosphors were observed. The transparency of the films is approximately 95 % throughout the visible range.



# 1

## Introducción

### 1.1. Preliminar

Los materiales luminiscentes o también llamados fósforos son en su mayoría materiales sólidos e inorgánicos y están formados por una matriz huésped que usualmente es dopada con impurezas (metales de transición o tierras raras). La luminiscencia de estos fósforos es generada a partir de la absorción de la energía de excitación a través de la matriz o de los iones dopantes. En la mayoría de los casos, las emisiones tienen lugar en los iones de las impurezas, que cuando generan la emisión deseada se llaman iones activadores. Cuando estos iones activadores tienen poca absorción se puede añadir una segunda clase de impurezas llamadas sensibilizadores, los cuales pueden absorber la energía de excitación y después transferirla a los iones activadores de la luminiscencia [1]. Comúnmente, los iones de tierras raras son utilizados como activadores de la luminiscencia, ya que poseen niveles electrónicos característicos de cada ion, los cuales son poco influenciados por el entorno cristalino originando emisiones angostas, bien localizadas y características de cada ion de tierra rara. Frecuentemente el color de la emisión de los fósforos puede ser ajustado eligiendo el ion lantánido o impureza adecuada sin cambiar la red huésped en la que se incorporan.

Los iones lantánidos o de tierras raras tienen interesantes propiedades ópticas, incluyendo la habilidad de convertir los fotones del infrarrojo cercano a fotones en el rango del visible (a través de procesos de upconversion) y viceversa.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

Las tierras raras están constituidas por la familia de los lantánidos (del Lantano a Lutecio) junto con el Escandio e Itrio, ya que tienen una gran similitud en su configuración electrónica  $[Xe]4f^n5d^m6s^2$ , además de poseer características físicas y propiedades químicas similares incluyendo la capacidad de generar emisión a través de transiciones intraconfiguracionales  $4f^n - 4f^n$ , transiciones intraconfiguracionales  $5d^m - 4f^n$  y transiciones de transferencia de carga (metal-ligando o ligando-metal)[2]. Las transiciones  $5d^m - 4f^n$  son permitidas y tienen tiempos de vida del orden de nanosegundos, debido a que los orbitales  $5d^m$  son fuertemente afectados por el campo cristalino de la matriz huésped. Las transiciones  $4f^n - 4f^n$  son prohibidas, proporcionando líneas espectrales agudas e intensas con un tiempo de vida del orden de microsegundos. Además, los orbitales  $4f^n$  se encuentran apantallados por las subcapas  $5s^2$  y  $5p^6$ , provocando que las transiciones  $4f^n - 4f^n$  sean mucho menos influenciadas por el campo cristalino de la matriz huésped [3].

Generalmente se ha estudiado el estado trivalente de las tierras raras ( $TR^{3+}$ ) debido a que es el estado de oxidación más estable, aunque se ha encontrado cierta estabilidad en algunos compuestos con estados de oxidación 4+ y 2+ tales como:  $Ce^{4+}$ ,  $Pr^{4+}$ ,  $Tb^{4+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$  y  $Sm^{2+}$ . Desde el punto de vista energético, la ionización más allá de  $TR^{3+}$  no es posible, por lo que el estado de oxidación característico de los lantánidos es 3+. Cuando los iones de tierras raras son incorporados en matrices sólidas los espectros de absorción o emisión de estos iones presentan un gran número de bandas en la región del ultravioleta, visible e infrarrojo cercano (UV-VIS-NIR) del espectro electromagnético [4].

### Mecanismos de emisión Upconversion

Upconversion (UC) es un tipo de fotoluminiscencia donde la energía de excitación (luz infrarroja) es menor que la energía de emisión (luz visible), este fenómeno fue observado por primera vez en el año de 1960 por Auzel [3, 5]. El proceso de upconversion generalmente ha sido estudiado en matrices inorgánicas impurificadas con iones lantánidos o metales de transición y es producido a través de múltiples procesos de absorción de fotones a través de los niveles de energía de las tierras raras, los cuales pueden ser clasificados en 3 tipos:

- *Absorción de un estado excitado (ESA)*. Este proceso se refiere a la absorción secuencial de dos fotones que son bombeados por un ion a través de múltiples niveles de energía; es decir un ion puede ser promovido del estado base a uno excitado mediante la absorción de un fotón y en este nivel de energía, el ion es impulsado a un segundo estado excitado mediante la absorción de otro fotón

incidente (ver figura 1.1A). Es importante notar que la absorción secuencial se da con el mismo ion, por lo tanto el proceso de ESA se ha observado en fósforos con baja concentración de iones ópticamente activos, debido a la baja probabilidad de relajación cruzada radiativa y transferencia de energía entre los iones [4, 6, 7].

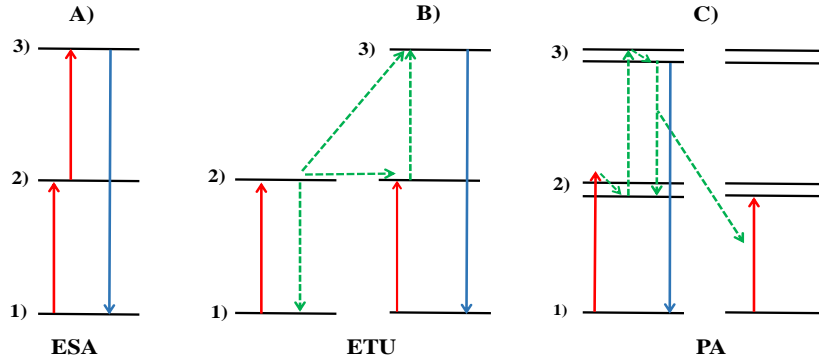
- *Transferencia de energía upconversion (ETU)*. Este proceso es originado cuando dos centros luminiscentes usualmente llamados sensibilizador y activador son embebidos en una matriz cristalina; al promover los electrones de menor energía tanto del activador como del sensibilizador estos podrían ser bombeados a niveles de energía superiores (ver figura 1.1 B). Posteriormente el sensibilizador de manera no-radiativa dona su energía al activador a través de una interacción resonante dipolo-dipolo, a este proceso se le conoce como transferencia de energía (ET). Después de esta transferencia de energía, el activador puede promover sus iones de manera secuencial a los estados superiores, desde donde se podría observar un decaimiento radiativo al estado base. Por otro lado, es bien sabido que los iones lantánidos tienen múltiples estados excitados por lo cual tienen grandes ventajas para los procesos de ETU. Sin embargo para observar el fenómeno de ETU, se requiere una alta concentración de iones con el fin de incrementar la interacción entre ellos y así dar origen a un proceso de TE eficiente [4, 6, 7].
- *Avalancha de fotones (PA)*. En la figura 1.1 C se muestra que el intervalo de energía entre los niveles intermedios y el estado base de los centros luminiscentes no coinciden con la energía de bombeo de los fotones, esto es la principal diferencia entre este proceso y los mencionados anteriormente. El proceso PA inicia con la población de los estados excitados intermedios seguido de un proceso de ESA para poblar los niveles excitados más altos después, se produce una transferencia de energía de manera cruzada entre el ion excitado y un ion vecino dando lugar a que los iones ocupen los niveles intermedios. La repetición de este proceso rellena de manera exponencial los estados intermedios por encima del umbral de excitación, produciendo el proceso de PA. Las emisiones de UC relacionadas con PA son mucho menos eficientes, especialmente en los nanomateriales [4, 6, 7].

### **Nanociencia y Nanotecnología**

Un nanomaterial se puede definir como un material compuesto por nano-objetos, para los cuales al menos una de las tres dimensiones físicas se encuentra en el rango de 1 a 100 nm. Los nanomateriales podrían ser partículas esféricas, laminares, tubulares y fibras. Además, pueden ser utilizados como catalizadores

## 1. INTRODUCCIÓN

---



**Figura 1.1:** Representación esquemática de los procesos de A) absorción de un estado excitado, B) transferencia de energía upconversion y C) avalancha de fotones. Donde las flechas rojas y azules indican procesos de excitación directa y emisión radiativa, respectivamente. Las flechas verdes representan procesos de transferencia de energía.

para reacciones químicas, vectores para transportar medicamentos, sustancias para pulir discos, LEDs, celdas solares, biomarcadores, pantallas planas, discos duros en microelectrónica, entre otros. Estas aplicaciones se están desarrollando actualmente y algunas ya se están comercializando. Por estas razones, uno puede considerar el advenimiento de la nanotecnología de las nanociencias y nanomateriales como un punto de inflexión en el desarrollo industrial del siglo XXI [8].

En la nanoescala, los materiales se comportan de manera muy diferente en comparación con escalas micrométricas. De hecho, las nanopartículas a menudo tienen propiedades físicas y químicas únicas. Sin embargo, las propiedades electrónicas y ópticas de las nanopartículas pueden ser muy diferentes a la observada en materiales de tamaños micrométricos. La concentración de los sitios ópticamente activos pueden, en principio controlarse diseñando el tamaño y la forma de las nanopartículas. Una ventaja adicional es que se utiliza menos material activo para producir partículas de tamaño nanométricos. El comportamiento físico de las micropartículas se describe con la mecánica clásica, mientras que el comportamiento físico de las nanopartículas se puede describir con la mecánica cuántica. Las propiedades ópticas, térmicas y eléctricas de las nanopartículas son dependientes de sus tamaños y formas. Los espectros de luminiscencia de las nanopartículas son muy sensibles al tamaño de partícula [8]. Las propiedades de absorción óptica de nanopartículas de óxidos metálicos en el rango visible e infrarrojo del espectro electromagnético, son determinados



por efectos provenientes de las transiciones electrónicas  $4f^n$  y de las condiciones de frontera, debido a que, la estructura electrónica de los nanomateriales se ve alterada de tal forma que las transiciones ópticas continuas se vuelven discretas [8, 9].

### Antecedentes sobre los materiales que se estudiaron

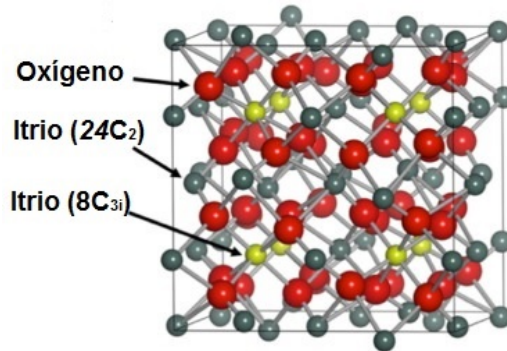
A diferencia de la mayoría de lantánidos, el Erblio con carga  $3+$  ( $Er^{3+}$ ) está caracterizado por una gran variedad de niveles de energía distribuidos desde el ultravioleta hasta el infrarrojo y se ha utilizado como elementos ópticamente activo en cristales de  $LiYF_4$ ,  $NaYF_4$ ,  $Gd_2O_3S$ ,  $LiNbO_3$ ,  $NaY(WO_4)_2$ ,  $ZnO$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ , etc. [10–14], sin embargo se necesitan materiales con mayor intensidad de emisión de upconversion. En la literatura se han descrito diferentes co-activadores con este propósito. El ion Iterbio con carga  $3+$  ( $Yb^{3+}$ ) es el co-activador más utilizado para los iones de Erblio. Los iones de  $Yb^{3+}$  poseen un inusual ancho de banda de absorción que se extiende desde los 850 hasta 1070  $nm$ . El diagrama de niveles de energía para el  $Yb^{3+}$  sólo exhibe un estado base  $^2F_{7/2}$  y un estado metaestable  $^2F_{5/2}$  lo cual favorece una transferencia de energía de los iones  $Yb^{3+}$  a los de  $Er^{3+}$  [15–18].

Otra forma de mejorar la intensidad luminiscente upconversion en los iones lantánidos es modificar la matriz huésped que los contiene de tal manera que favorezca sus transiciones electrónicas. Con este propósito se ha demostrado que el codopado con iones alcalinos ( $Li^+$ ,  $Na^+$  y  $K^+$ ) incrementa considerablemente la emisión luminiscente de las emisiones características de los iones lantánidos [19, 20]. Debido a que el  $Li^+$  (76  $pm$ ) posee el radio iónico más pequeño en comparación con el  $Na^+$  (102  $pm$ ) y  $K^+$  (138  $pm$ ) [21], es el ion alcalino más idóneo para incorporarse en una matriz y modificar el campo cristalino alrededor de los iones lantánidos, incrementando de esta manera la intensidad de las emisiones de los fósforos luminiscentes. Por lo tanto, la incorporación de  $Li^+$ , podría emplearse como una estrategia para incrementar la intensidad luminiscente de los fósforos impurificados con iones lantánidos [22].

El Óxido de Itrio ( $Y_2O_3$ ) ha mostrado ser una excelente matriz para la incorporación de iones lantánidos gracias a sus propiedades únicas entre las que resaltan: alto punto de fusión de 2450  $^{\circ}C$ , band-gap amplio (6  $eV$ ), constante dieléctrica en el rango de 14-18, conductividad térmica de 0.13  $Wcm^{-1}K^{-1}$  e índice de refracción cercano a  $n = 2$ . Su capacidad de alojar iones lantánidos es debido a que el radio iónico del  $Y^{3+}$  es comparable con los radios iónicos de los iones lantánidos y, por lo tanto, el dopaje se puede lograr muy fácilmente sin distorsionar severamente la estructura del Óxido de Itrio [23, 24].

## 1. INTRODUCCIÓN

---



**Figura 1.2:** Esquema de la estructura del Óxido de Itrio

En la figura 1.2 se muestra un esquema de la estructura cubica del Óxido de Itrio con parámetro de red de  $0.1060\text{\AA}$  junto con una representación de la celda unitaria entorno a los dos sitios simétricos del Itrio, los cuadrados pequeños representan las vacancias de Oxígeno.

La síntesis de materiales dopados con lantánidos se ha enfocado principalmente en fósforos, debido a que presentan mayor intensidad luminiscente en comparación con las películas depositadas con el mismo fin.[25]. Los fósforos de Óxido de Itrio dopados con iones lantánidos se han depositado con una gran variedad de técnicas, tales como: Sol-Gel, Roció Pirolítico, deposición de vapor químico (CVD), solvotermal y evaporación de solventes, entre otros. La técnica de evaporación de solventes es un método económico y versátil donde el precursor se disuelve en un solvente adecuado y luego este es evaporado, seguido de un recocido a altas temperaturas [26]. Este método permite obtener gran cantidad de polvo. Por otro lado, la técnica hidrotermal se refiere a cualquier reacción heterogénea en presencia de disolventes acuosos bajo condiciones de presión y temperatura controladas ( $\geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\geq 1\text{ atm}$ ) para disolver materiales que son relativamente insolubles bajo condiciones normales. Este método permite obtener polvos de tamaños nanométricos con gran homogeneidad en su tamaño y forma [27–29].

Hoy en día, la síntesis de materiales en forma de películas con propiedades luminiscentes del tipo downconversion y upconversion con flexibilidad mecánica, resistencia al medio ambiente y de bajo costo de fabricación son estudiadas debido a que pueden ser utilizadas como recubrimientos en diferentes aplicaciones. Las películas poliméricas poseen todas estas propiedades y se han sintetizado

con varias técnicas como spin-coating, sol-gel, rocío pirolítico, entre otros. El polimetilmetacrilato (PMMA) es un termoplástico ligero y transparente usado a menudo como una alternativa al vidrio; tiene alta transparencia (del 98 al 99 %), flexibilidad, estabilidad química y térmica.

## 1.2. Justificación y motivación

El consumo mundial de energía está aumentando considerablemente y se espera que el consumo de energía actual sea duplicado para finales del 2050. La mayor parte de nuestro suministro de energía viene de combustibles fósiles; sin embargo, debido a su naturaleza finita y a la contaminación que estos producen al medio ambiente, se han buscado fuentes alternativas de energía renovable [30]. Existen muchas tecnologías potenciales de energía renovable como celdas de combustible de hidrógeno, hidroelectricidad y tecnología de energía solar. Una celda solar es un dispositivo fotovoltaico que convierte los fotones (por medio del efecto foto-eléctrico) a electricidad. La tecnología de celdas solares de silicio son los sistemas más utilizados para generar energía debido a que poseen una eficiencia máxima del 25 %, desafortunadamente es costoso producir este tipo de celdas. Por tal motivo, se está trabajando en la investigación y producción celdas solares de bajo costo con alta eficiencia, como son celdas solares sensibilizadas por colorante, de puntos cuánticos coloidales, orgánicas e inorgánicas [30, 31]. En los últimos años, se han explorado materiales convertidores de la luz, para generar una mayor conversión de energía en las celdas solares. Hay tres tipos de luminiscencia, que podrían aumentar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos como quantum cutting, downshifting y upconversion.

El proceso de upconversion podría incrementar la eficiencias de las celdas solares, debido a que los materiales con propiedades de upconversion pueden absorber los fotones de baja energía (en el rango del infrarrojo) los cuales no son absorbidos por los dispositivos fotovoltaicos y convertirlos en fotones de alta energía (en el rango del visible) [18, 32]. En 2002, Trupke y Green propusieron que el proceso de upconversion puede dar como resultado un incremento significativo en la eficiencia de conversión de las celdas solares. Ellos diseñaron una celdas solar de silicio bifacial en combinación con un material de upconversion y encontraron que el límite superior de la eficiencia de conversión de energía del sistema era del 63.2 % para la luz solar concentrada y del 47.6 % para la luz solar no concentrada. Este modelo impulsó la investigación e implementación de materiales con intensidad de emisión luminiscente del tipo upconversion en celdas solares [33].

## 1. INTRODUCCIÓN

---

Por otro lado, las bioimágenes son una herramienta para la investigación de fenómenos biológicos así como en el diagnóstico de enfermedades como el cáncer. Las imágenes ópticas son un complemento junto con otros métodos de imágenes, como son los rayos X y resonancia magnética para la valoración y evaluación de afecciones en los sistemas biológicos. Las bioimágenes permiten visualizar, con ayuda de biomarcadores, los procesos biológicos dinámicos y el desarrollo de las enfermedades [34, 35]. Actualmente los biomarcadores o marcadores biológicos de uso clínico se basan con mayor frecuencia en materiales orgánicos, los cuales generalmente son excitados con luz de alta energía (ultravioleta o azul) para generar la emisión en el rango de luz visible. Este uso de luz ultravioleta induce una alta dispersión de los materiales orgánicos, lo cual restringen su uso; además de que la luz ultravioleta y visible exhiben una limitada profundidad de penetración lo que impide la visualización de imágenes de tejido profundo. Estas limitaciones sugieren investigar materiales luminiscentes eficientes y confiables que puedan ser utilizados como marcadores biológicos. Los marcadores biológicos ideales deben cumplir con los siguientes requisitos, deben tener fotoestabilidad, biocompatibilidad y tamaños que permiten el despeje del organismo en el momento correcto, deben dispersarse en los sistemas biológicos, estabilidad química y propiedades ópticas que permitan la penetración de la luz de excitación en el tejido profundo [34–36].

La excitación con luz de baja energía (infrarrojo cercano) permite observar bioimágenes del tejido profundo, específicamente cuando las emisiones están en el rango de luz visible e infrarrojo, es decir dentro del rango de las ventanas biológicas, las cuales se clasifican en tres regiones del espectro electromagnético. La primera ventana biológica abarca el rango de longitud de onda de 700 a 950 *nm* (NIR-I), la segunda ventana biológica cubre la región de 1000 a 1350 *nm* (NIR-II), y la tercera ventana biológica se encuentra entre 1550 a 1870 *nm* (NIR-III), en estas ventanas el material biológico proporciona una mayor profundidad de penetración, permitiendo la observación de imágenes de tejido profundo. En este contexto, se han estudiado varios enfoques en laboratorios de investigación de todo el mundo en la búsqueda de alternativas apropiadas. Los fósforos con emisión luminiscente de upconversion están siendo investigados como marcadores biológicos debido a que, pueden ser excitados con longitudes de onda en el rango de luz del infrarrojo cercano y generar emisiones en el rango de luz visible [34–36].

Motivados en lo anterior decidimos investigar y analizar el proceso de upconversion en fósforos de Itrio impurificados con iones de Erblio, Iterbio y Litio, así como la incorporación de estos fósforos en una matriz polimérica en forma de película. En un futuro estas películas podrían ser incorporadas en celdas solares y probablemente incrementar la eficiencia cuántica de las mismas; debido a las

características de upconversion provenientes de los fósforos de Itrio. Además, estos fósforos podrían ser utilizados como biomarcadores, ya que cumplen con los rangos de emisión y de excitación dentro de las ventanas biológicas NIR-I, NIR-II y NIR-III. Posiblemente, el estudio de estos fósforos con emisión upconversion como marcadores biológicos, ayuden en las observaciones de bioimágenes del tejido profundo.

### 1.3. Objetivo

El objetivo principal de este trabajo es sintetizar fósforos de Itrio impurificados con iones de Erblio, Iterbio y Litio, mediante las técnicas de evaporación de solventes e hidrotermal. Estos fósforos son caracterizados y analizados con el propósito de obtener e incrementar sus propiedades luminiscentes de emisión de upconversion. Además, se depositan películas poliméricas con la técnica de recubrimiento por rotación, de polimetilmetacrilato con los fósforos de Itrio que presentan las mejores características de upconversion, estas películas también son caracterizadas y analizadas para su futura aplicación en celdas solares.

#### 1.3.1. Objetivos específicos

- Desarrollar la metodología y determinar las condiciones óptimas para llevar a cabo la síntesis de fósforos de Itrio impurificados con iones de Erblio, Iterbio y Litio, usando las técnicas de evaporación de solventes e hidrotermal.
- Realizar una caracterización general que permita entender los fenómenos físicos y físico-químicos involucrados en la síntesis de los fósforos de Itrio, así como sus propiedades luminiscentes.
- Analizar la incorporación de iones codopantes de Erblio, Iterbio y Litio en las características luminiscentes de upconversion, estructurales y morfológicas de fósforos de Itrio, en función de los parámetros de síntesis.
- Realizar un estudio comparativo de las propiedades luminiscentes de los fósforos de Itrio sintetizados con las técnicas de evaporación de solventes e hidrotermal, con el objetivo de obtener un panorama general sobre el proceso de upconversion en los fósforos de Itrio.
- Depositar películas poliméricas con la técnica de recubrimiento por rotación utilizando como matriz al polimetilmetacrilato y como activadores de la luminiscencia en los fósforos de Itrio sintetizados por la técnica de evaporación de solventes e hidrotermal.

### 1.4. Organización del trabajo

El presente trabajo está dividido en 5 capítulos organizados de la siguiente manera. En el *capítulo 2* se describe el desarrollo experimental y las características de los equipos empleados para la caracterización de los fósforos de Itrio. En el *capítulo 3* se presentan los resultados experimentales, como las caracterizaciones de composición química, estructurales, morfológicas y luminiscentes obtenidos durante el desarrollo del trabajo. En el *capítulo 4* se discuten los resultados obtenidos de las diferentes técnicas y parámetros de síntesis. En el *capítulo 5* se exponen las conclusiones así como las perspectivas y recomendaciones para trabajos futuros.

# 2

## Desarrollo experimental

En este capítulo se describe el procedimiento experimental para la síntesis de polvos luminiscentes de Itrio impurificados con iones de Erblio, Iterbio y Litio, así como la preparación y caracterización de los mismos.

### 2.1. Precursores

En la síntesis de fósforos luminiscentes (con las técnicas de evaporación de solventes e hidrotermal) de Itrio impurificado con iones de tierras raras se emplean los siguientes precursores: Nitrato de Itrio hexahidratado ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  con una pureza del 99.8% “trace metals basis”), Cloruro de Erblio hexahidratado ( $ErCl_3 \cdot 6H_2O$  con una pureza del 99.9% “trace metals basis”), Cloruro de Iterbio hexahidratado ( $YbCl_3 \cdot 6H_2O$  con una pureza del 99.99% “trace metals basis”) y Cloruro de Litio ( $LiCl$  pureza del 99% “trace metals basis”). Todos los reactivos son en polvo y suplidos por Sigma-Aldrich. Como reguladores de pH se utiliza Hidróxido de Litio ( $LiOH$  con una pureza del 98%) suplido por la marca Sigma-Aldrich e Hidróxido de Amonio en solución ( $NH_4OH$ ) suministrado por la marca EMD Chemical INC. Como disolvente se utilizó agua desionizada ( $18 \Omega cm^{-1}$ ).

En la síntesis de fósforos con la **técnica de evaporación de solventes** se utiliza una concentración de 1.20 molar de Nitrato de Itrio. El contenido de los iones codopantes se varia con respecto al contenido de Itrio en la solución precursora

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

de 0 a 14 % de Cloruro de Erblio, 0 a 8 % de Cloruro de Iterbio y de 0 a 3 % de Cloruro de Litio en la solución precursora. En el caso de la síntesis de los fósforos con la **técnica hidrotermal** se utiliza una concentración de 0.003 molar de Nitrato de Itrio y los contenidos de Erblio, Iterbio y Litio se varían con respecto al contenido de Itrio en la solución precursora de 0 a 5 %, 0 a 10 % y 0 a 4 % respectivamente.

Para el depósito de las películas poliméricas se utiliza Trioctilfosfina (TOPO) de la marca Sigma-Aldrich con un grado de pureza del 98%, Cloroformo suministrado por J. T. Baker, polimetilmetracrilato comercial suministrado por Altuglas International por el grupo Arkema, N.N-dimetilformamida suministrado por J. T. Baker y sustratos de vidrio de aproximadamente 2.0 x 1.5 *cm* de área.

### 2.2. Síntesis de fósforos y películas poliméricas

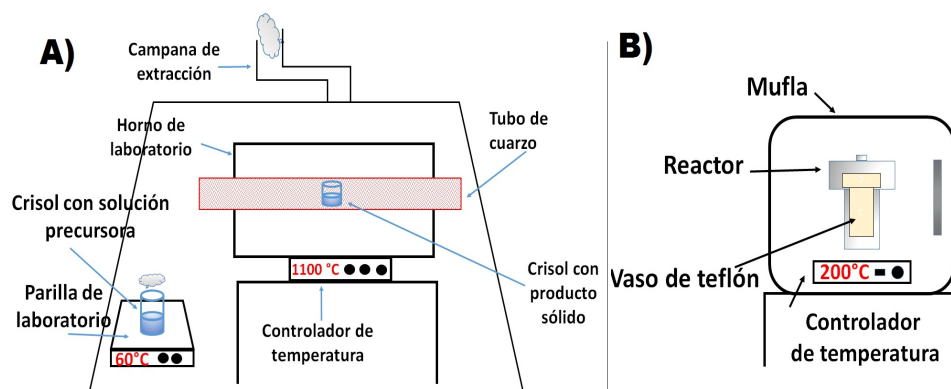
Los polvos de  $Y_2O_3$  impurificado con iones de  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$  son sintetizados con las técnicas de **evaporación de solventes** e **hidrotermal**.

La Técnica de **evaporación de solventes** es versátil, no necesita de una atmósfera controlada y se utiliza principalmente para sintetizar óxidos metálicos [26, 37]. En la figura 2.1 A se muestra un esquema del procedimiento de síntesis por evaporación de solventes. El procedimiento general de la síntesis de las nanopartículas es como se describe a continuación. Para la síntesis de los fósforos de Itrio se prepara la solución precursora con una concentración de 1.20 molar de Nitrato de Itrio, cloruro de Erblio, cloruro de Iterbio y cloruro de Litio en 5 *ml* de agua desionizada. Esta solución se agita durante 5 *min* o hasta que se disuelvan los precursores. La solución precursora se coloca en un crisol, el cual es calentado a una temperatura de 80 °C para evaporar la mayor parte del solvente y obtener un concentrado de material en forma sólida. Seguido de esto, el crisol se coloca en un horno a 1100 °C durante 2 horas, con la finalidad de eliminar cualquier remanente de los materiales precursores, además de generar la estructura cristalina del Óxido de Itrio. Después de esto, se obtiene un polvo fino de color blanco el cual es molido de manera manual en un mortero. Finalmente, se hacen pastillas comprimiendo 0.5 *g* de polvo en un molde de 5 *mm* de diámetro durante 2 *min* con una presión de 1.5 *T*.

Los fósforos de Itrio impurificados también son sintetizados por la **técnica hidrotermal**. Esta técnica es versátil y con ella se sintetizan materiales de tamaños nanométricos [27–29]. En la figura 2.1 B se observa un esquema de sistema hidrotermal. El procedimiento general de la síntesis de las nanopartículas es



## 2.2 Síntesis de fósforos y películas poliméricas



**Figura 2.1:** A) Esquema de la técnica de evaporación de solventes. B) Esquema de la técnica hidrotermal

como se describe a continuación. La solución precursora se prepara en 140 ml de agua desionizada con una concentración de 0.003 molar de cada uno de los precursores Nitrato de Itrio, cloruro de Erblio, cloruro de Iterbio y cloruro de Litio. Esta solución es agitada hasta que se disuelvan los precursores. El pH de la solución precursora se regula a 12 con 5 ml de solución uno molar de Hidróxido de Litio, después la solución es colocada en el vaso de teflón del autoclave. Este es calentado a 200 °C durante 2 horas, obteniendo así un precipitado que se lava con agua desionizada para eliminar los residuos de los precursores, seguido de un secado a 60 °C. El polvo resultante es molido y empastillado para su posterior caracterización. Las pastillas se realizan comprimiendo 0.5 g de polvo en un molde de 5 mm de diámetro durante 2 min con una presión de 1.5 T. También se sintetizan fósforos de Itrio impurificados con iones de Erblio, Iterbio y Litio, siguiendo el procedimiento antes descrito; sin embargo, en este caso el pH de la solución precursora se regula a 12 con 13 ml de solución uno molar de Hidróxido de Amonio. Los fósforos obtenidos por la técnica hidrotermal son tratados térmicamente de 300 °C hasta 1100 °C durante 2 horas esto con la finalidad de generar la estructura de Óxido de Itrio y de eliminar cualquier tipo de remanente de los materiales precursores.

Las películas poliméricas del polimetilmetacrilato (PMMA) con los polvos de  $Y_2O_3$  impurificados con iones de  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Li^+$  son preparados por la **técnica de recubrimiento por rotación (spin coating)** y fueron depositadas en un spin coater modelo WS-200-4NPD. Para obtener estas películas se deposita una gota del polímero sobre el centro del sustrato colocado en el spinner. El sustrato es centrifugado a alta velocidad. La aceleración centrípeta hace que el polímero se

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

---

extienda y eventualmente cubra el sustrato, formando una película de polímero sobre la superficie del sustrato.

Para el depósito de película se preparan dos soluciones en la primera se disuelven 20 gramos de polimetilmetacrilato en 100 ml de N,N-dimetilformamida. El procedimiento general para la preparación de la segunda solución se describe continuación. Para evitar aglomeraciones de partículas, las muestras de  $Y_2O_3$  :  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Li^+$  sintetizadas con las técnicas de evaporación de solventes e hidrotermal, se trituro 1 g de polvo durante 180 minutos en un molino de ágata y posteriormente los fósforos son suspendidos en relación 1:1 con trioctilfosfina (TOPO) en 100 ml de cloroformo; la solución se agita durante 30 minutos. Las partículas más pesadas se eliminan por decantación sencilla y las partículas más pequeñas se lavan con agua desionizada y etanol. Después, las partículas pequeñas se suspendieron en 100 ml de N, N-dimetilformamida y se agitan con ultrasonido durante 15 horas. Finalmente, para el depósito de **películas poliméricas** preparamos una mezcla de 0.5 ml de la primera solución (PMMA) y de 0.5 ml de la segunda solución (partículas suspendidas en DMF) junto con 2 ml de dimetilformamida, esta mezcla es agitada por 5 minutos. Se coloca una gota de la mezcla mencionada anteriormente (0,5 ml aproximadamente) sobre la superficie del sustrato y después éste es centrifugado a 1500 r.p.m. durante 60 s. Las películas se secan inmediatamente durante 60 minutos a 80 °C sobre una placa caliente precalentada.

### 2.3. Técnicas de caracterización

Para la caracterización por **difracción de rayos X** se utiliza un difractómetro de la marca SIEMENS, modelo D-500, que opera con un voltaje de 45 kV con una corriente de 200 mA y utiliza un tubo de cobre con longitud de onda  $K\alpha$  de 1.541 Å. La morfología superficial de los fósforos se caracteriza en un **microscopio electrónico de barrido** de la marca JEOL, modelo JSM-7401F, el cual es operado con un voltaje de 6 kV y proporciona una amplificación de hasta 300,000X. Este microscopio tiene un detector (de estado sólido) de **EDS** (energy-dispersive X-Ray spectroscopy), el cual permite hacer un análisis químico de las zonas que son observadas. También se utiliza un microscopio electrónico de barrido de la marca BRUKER modelo HRSEM - AURIGA, el cual es operado a 6 kV con una amplificación de X200, 000. En todos los casos la cuantificación atómica se evaluó en las líneas L ( $\alpha$ ), K ( $\alpha$ ), M ( $\alpha$ ) y M ( $\alpha$ ) del Ytrio (Y), Oxígeno (O), Erblio (Er) e Iterbio (Yb), respectivamente. El porcentaje de transmitancia (% T) en las películas poliméricas se obtiene en un **espectrómetro de IR de transformada de Fourier** de la marca Nicolet, modelo 6700 FT-IR, en un rango de número de

## 2.3 Técnicas de caracterización

---

onda de 400-4000  $cm^{-1}$ . Este espectrómetro toma 60 barridos en 1.2 minutos, aproximadamente. También el espectrómetro de IR se utiliza para determinar los tipos de enlace químico tanto en los polvos de Óxido de Itrio como en las películas poliméricas. Las mediciones de **fotoluminiscencia** se llevaron a cabo en el espectrofluorímetro Edinburgh Instrument FL-980S, operando en el modo continuo. Como fuente de excitación, se utilizan dos diodo láser centrados en 980 y 1532  $nm$  de la marca Laserglow technologies. Todas las mediciones son tomadas a temperatura ambiente. Todos los datos son graficados en el programa *Origin Pro 8*. Los espectros de difracción de rayos X se analizan con el programa *Match!* versión 3.3.0. Los espectros de FT-IR son analizados con el programa *Spectroscopy Tools* (Scince and founde).



# 3

## Resultados

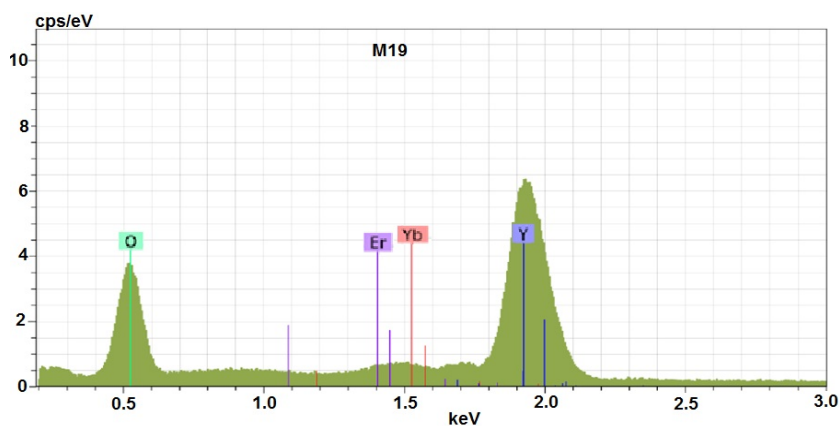
En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de fósforos de  $Y(OH)_3$  y de  $Y_2O_3$  impurificados con iones de  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$  los cuales son sintetizados por las técnicas de evaporación de solventes e hidrotermal a partir de precursores disueltos en agua desionizada. Se varían las concentraciones en solución de los iones codopantes,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$  para determinar las mejores condiciones de emisión luminiscente característica de los iones de Erblio e Itrbio. Se analizan las características estructurales de los fósforos mediante las técnicas de microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y espectroscopia fotoluminiscente. También se analizan las características luminiscentes, la transparencia, espesor y rugosidad de las películas depositadas con la técnica de recubrimiento por rotación.

### 3.1. Composición química

El análisis de la composición química de los fósforos de  $Y_2O_3$  impurificados con iones de  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$  sintetizados con las técnicas de **evaporación de solventes e hidrotermal** fue efectuado con EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) en el microscopio electrónico de barrido. Los fósforos de Itrbio sintetizados con la técnica de evaporación de solventes son tratados térmicamente a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , porque en trabajos previos se realizó un estudio de la variación de la temperatura del tratamiento térmico. Los fósforos de Itrbio sintetizados con la

### 3. RESULTADOS

---



**Figura 3.1:** Gráfica de EDS de la muestra *M19*

técnica hidrotermal son tratados térmicamente de 400 a 1100 °C. En la figura 3.1 se muestra el espectro de EDS de fósforos de  $Y_2O_3$  sintetizados con la técnica de evaporación de solventes de la muestra *M19* usando una aceleración de 6 kV.

En los cuadros 3.1, 3.2 y 3.3 se muestra la cuantificación atómica de los fósforos de Itrio sintetizados con las técnicas de evaporación de solventes e hidrotermal. El contenido atómico del  $Li^+$  no se puede detectar con la técnica EDS. El porcentaje atómico (%at.) del carbono no fue cuantificado, debido a que su presencia puede estar asociada con la contaminación residual presente en la cámara de medición y a que los polvos de Itrio se analizan sobre una cinta de carbón de doble cara, la cual es adherida a un substrato de acero inoxidable. Los valores de las mediciones reportadas son calculados como la media aritmética de por lo menos 3 mediciones en cada una de las muestras, también se calcula la desviación estándar de estos valores.

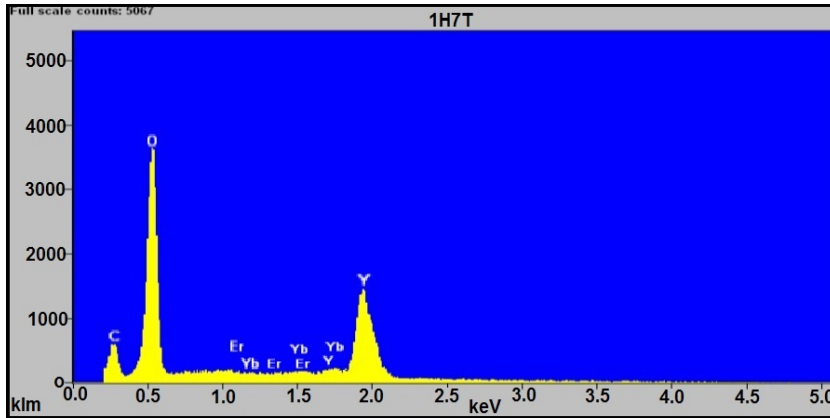
En el cuadro 3.1 se observa que la composición química de la muestra *M1* presenta una relación casi estequiométrica del 40 %at. de Itrio y 60 %at. de Oxígeno. Por otro lado, la composición química de las muestras *M2* a la *M8* de  $Y_2O_3$  impurificadas con diferentes concentraciones de Erblio, se observa que conforme se incrementa el contenido de *Er* en la solución precursora el %at. medido del *Er* también aumenta, mientras que, los contenidos medidos del *O* e *Y* varían ligeramente dentro de la precisión esperada de esta técnica. El %at. del *Er* alcanza un valor máximo de 0.6 cuando se incorpora en la solución precursora 14 % de *Er*. El cuadro 3.1 incluye también la cuantificación de la composición química de fósforos de  $Y_2O_3$  impurificadas con iones de *Er* e *Yb* (muestras *M13* y de *M10* a *M16*). En ellos, los %at. de *O* e *Y* prácticamente mantienen la

### 3.1 Composición química

Muestra	$Y_2O_3$ % Er en solución	Oxígeno (K) (%at.)	Itrio (L) (%at.)	Erbio (M) (%at.)	Iterbio (M) (%at.)
M1	0	$60.0 \pm 0.1$	$40.0 \pm 0.01$		
M2	2	$60.4 \pm 0.2$	$39.4 \pm 0.1$	$0.2 \pm 0.02$	
M3	4	$59.3 \pm 0.3$	$40.4 \pm 0.3$	$0.3 \pm 0.03$	
M4	6	$60.2 \pm 0.2$	$39.4 \pm 0.2$	$0.4 \pm 0.01$	
M5	7	$59.4 \pm 0.1$	$40.2 \pm 0.4$	$0.4 \pm 0.01$	
M6	10	$60.0 \pm 0.1$	$39.5 \pm 0.1$	$0.5 \pm 0.03$	
M7	12	$59.6 \pm 0.1$	$39.9 \pm 0.3$	$0.5 \pm 0.03$	
M8	14	$59.7 \pm 0.1$	$39.7 \pm 0.1$	$0.6 \pm 0.05$	
$Y_2O_3$ 4%Er % Yb en solución					
M3	0	$59.3 \pm 0.3$	$40.4 \pm 0.3$	$0.3 \pm 0.03$	
M10	2	$59.5 \pm 0.13$	$39.6 \pm 0.7$	$0.4 \pm 0.03$	$0.5 \pm 0.04$
M11	3	$59.4 \pm 0.03$	$39.5 \pm 0.9$	$0.5 \pm 0.04$	$0.6 \pm 0.04$
M12	4	$59.3 \pm 0.12$	$39.5 \pm 0.8$	$0.5 \pm 0.04$	$0.7 \pm 0.05$
M13	5	$59.3 \pm 0.12$	$39.4 \pm 0.8$	$0.5 \pm 0.04$	$0.8 \pm 0.05$
M14	6	$59.2 \pm 0.05$	$39.5 \pm 0.9$	$0.4 \pm 0.03$	$0.9 \pm 0.06$
M15	7	$59.0 \pm 0.19$	$39.3 \pm 0.6$	$0.4 \pm 0.03$	$1.3 \pm 0.08$
M16	8	$58.9 \pm 0.08$	$39.1 \pm 0.3$	$0.5 \pm 0.03$	$1.5 \pm 0.01$
$Y_2O_3$ 4%Er, 3%Yb % Li en solución					
M11	0.0	$59.4 \pm 0.03$	$39.5 \pm 0.9$	$0.5 \pm 0.04$	$0.6 \pm 0.04$
M18	1.0	$59.5 \pm 0.1$	$39.7 \pm 0.9$	$0.4 \pm 0.01$	$0.5 \pm 0.05$
M19	1.5	$59.4 \pm 0.4$	$39.5 \pm 0.5$	$0.5 \pm 0.02$	$0.6 \pm 0.03$
M20	2.0	$59.4 \pm 0.7$	$39.5 \pm 0.2$	$0.5 \pm 0.01$	$0.6 \pm 0.03$
M21	3.0	$59.4 \pm 0.1$	$39.6 \pm 0.4$	$0.4 \pm 0.02$	$0.6 \pm 0.04$
$Y_2O_3$ 4%Er, 7%Yb % Li en solución					
M15	0.0	$59.0 \pm 0.19$	$39.3 \pm 0.6$	$0.4 \pm 0.03$	$1.3 \pm 0.08$
M22	0.5	$58.9 \pm 0.1$	$39.3 \pm 0.1$	$0.5 \pm 0.02$	$1.3 \pm 0.05$
M23	1.0	$58.9 \pm 0.1$	$39.3 \pm 0.1$	$0.5 \pm 0.05$	$1.3 \pm 0.06$
M24	1.5	$59.0 \pm 0.1$	$39.3 \pm 0.1$	$0.4 \pm 0.08$	$1.3 \pm 0.02$
M25	2.0	$59.0 \pm 0.1$	$39.5 \pm 0.1$	$0.4 \pm 0.01$	$1.1 \pm 0.07$

**Cuadro 3.1:** Composición química de fósforos de  $Y_2O_3$  impurificados con iones de *Er*, *Yb* y *Li*, sintetizados con la técnica de evaporación de solventes y calcinados a  $1100^\circ C$ .

### 3. RESULTADOS



**Figura 3.2:** Gráfica de EDS de la muestra 1H7T

relación casi estequiométrica del Óxido de Itrio, el %*at.* del *Er* se mantiene en un rango de 0.3 a 0.5, y el %*at.* del *Yb* incrementa conforme aumenta el contenido de *Yb* en la solución precursora, exhibiendo una concentración máxima de 1.5 %*at.* para la muestra preparada con 4 % de *Er* y 8 % de *Yb* en la solución precursora.

La composición química de muestras preparadas con 4 % de *Er* y 3 % de *Yb* en función del contenido variable de *Li* en la solución precursora (muestras *M11* y de *M18* a *M21*), varía entre 0.4 y 0.5 %*at.* para el Erblio y entre 0.5 y 0.6 %*at.* para el Iterbio. Los fósforos de  $Y_2O_3$  preparados con 4 % de *Er* y 7 % de *Yb* y variable de *Li* en la solución precursora (muestras *M15* y *M22* a *M25*), exhiben que el porcentaje atómico del Erblio e Iterbio varían de 0.4 a 0.5 %*at.* y de 1.1 a 1.3 %*at.*, respectivamente. La relación atómica de Oxígeno e Itrio no se modifica significativamente con la presencia de los iones codopantes. Los porcentajes atómicos de los iones de Erblio e Iterbio incorporados en los fósforos de Itrio no se ven modificados con la incorporación de iones de Litio en la solución precursora.

En la figura 3.2 se muestra el espectro de EDS de fósforos de  $Y_2O_3$  sintetizados con la técnica hidrotermal perteneciente a la muestra **1H7T** usando una aceleración de 6 kV. El cuadro 3.2 exhibe la cuantificación atómica de un conjunto de muestras de  $Y(OH)_3$  impurificadas con iones de *Er*, *Yb* y *Li*, **sintetizadas a 200 °C** con la técnica **hidrotermal** y de las muestras resultantes de  $Y_2O_3$  al ser **tratadas térmicamente a 1100 °C**. El pH de las soluciones precursoras fue regulado a 12 con **Hidróxido de Litio**. La composición química de la muestra de  $Y(OH)_3$  (muestra 1H1) exhibe un modificación en la relación estequiométrica ideal del Hidróxido de Itrio (3:1 Oxígeno/Itrio). En este cuadro también observamos que conforme se incrementa el contenido de *Er* en la solución precursora, también



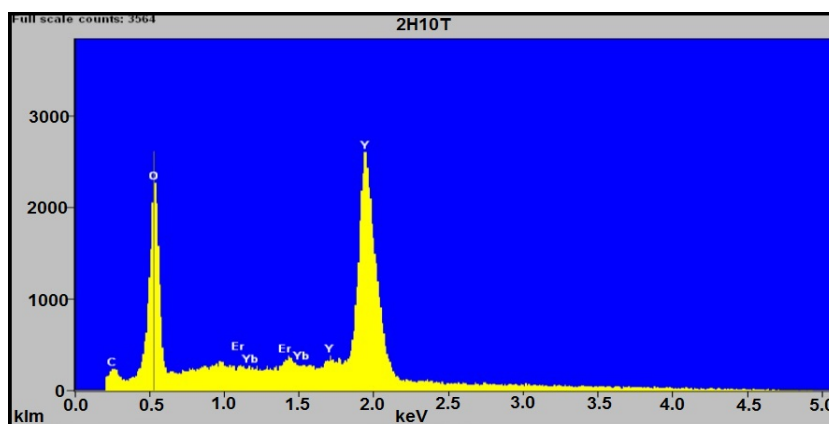
### 3.1 Composición química

Muestra		Oxígeno (K)	Itrio (L)	Erbio (M)	Iterbio (M)
$Y(OH)_3$	% Er en solución	(%at.)	(%at.)	(%at.)	(%at.)
1H1	0	70.9 ± 0.1	29.1 ± 0.01		
1H2	1	63.5 ± 0.8	36.2 ± 0.03	0.3 ± 0.05	
1H3	4	63.8 ± 0.1	34.5 ± 0.02	1.7 ± 0.01	
1H4	5	60.5 ± 0.1	37.0 ± 0.01	2.5 ± 0.03	
$Y_2O_3$	% Er en solución				
1H1T	0	60.5 ± 0.5	39.5 ± 0.02		
1H2T	1	64.1 ± 0.3	35.3 ± 0.04	0.6 ± 0.05	
1H3T	4	65.6 ± 0.4	32.9 ± 0.04	1.5 ± 0.02	
1H4T	5	64.7 ± 0.1	33.3 ± 0.01	2.0 ± 0.01	
$Y(OH)_3$	1%Er % Yb en solución				
1H2	0	63.5 ± 0.8	36.2 ± 0.3	0.3 ± 0.05	
1H5	4	67.0 ± 0.3	32.4 ± 0.1	0.2 ± 0.01	0.4 ± 0.01
1H6	6	59.2 ± 0.6	39.5 ± 0.1	0.3 ± 0.03	1.0 ± 0.05
1H7	8	58.9 ± 0.1	39.3 ± 0.1	0.4 ± 0.08	1.4 ± 0.01
1H8	10	59.2 ± 0.1	39.5 ± 0.1	0.1 ± 0.04	1.2 ± 0.02
$Y_2O_3$	1%Er % Yb en solución				
1H2T	0	64.1 ± 0.3	35.3 ± 0.4	0.6 ± 0.05	
1H5T	4	59.2 ± 0.6	39.6 ± 0.9	0.2 ± 0.03	1.0 ± 0.05
1H6T	6	59.2 ± 0.8	39.6 ± 0.1	0.2 ± 0.07	1.0 ± 0.02
1H7T	8	57.8 ± 0.6	40.4 ± 0.6	0.4 ± 0.08	1.4 ± 0.01
1H8T	10	59.1 ± 0.2	39.4 ± 0.3	0.1 ± 0.05	1.4 ± 0.01
$Y(OH)_3$	1%Er, 8%Yb % Li en solución				
1H7	0	58.9 ± 0.1	39.3 ± 0.1	0.4 ± 0.08	1.4 ± 0.01
1H9	1	59.1 ± 0.2	39.3 ± 0.2	0.3 ± 0.01	1.3 ± 0.01
1H10	2	58.9 ± 0.7	38.1 ± 0.7	0.3 ± 0.03	2.7 ± 0.02
1H11	3	59.2 ± 0.3	39.5 ± 0.2	0.1 ± 0.06	1.2 ± 0.01
1H12	4	59.2 ± 0.1	39.5 ± 0.2	0.1 ± 0.07	1.2 ± 0.01
$Y_2O_3$	1%Er, 8%Yb % Li en solución				
1H7T	0	57.8 ± 0.6	40.4 ± 0.6	0.4 ± 0.08	1.4 ± 0.01
1H9T	1	60.0 ± 0.7	36.0 ± 0.6	0.2 ± 0.03	3.8 ± 0.02
1H10T	2	60.2 ± 0.5	36.7 ± 0.3	0.7 ± 0.07	2.4 ± 0.01
1H11T	3	60.0 ± 0.5	35.9 ± 0.3	0.2 ± 0.04	3.9 ± 0.02
1H12T	4	59.8 ± 0.1	39.9 ± 0.2	0.3 ± 0.07	1.0 ± 0.01

**Cuadro 3.2:** Composición química de fósforos de  $Y(OH)_3$  e  $Y_2O_3$  impurificados con iones de *Er*, *Yb* y *Li*, sintetizados con la técnica hidrotermal. Los fósforos de  $Y_2O_3$  fueron tratados térmicamente a 1100 °C. El pH de las soluciones fue regulado con  $Li(OH)_2$ .

### 3. RESULTADOS

---



**Figura 3.3:** Gráfica de EDS de la muestra *2H10T*

aumenta el %*at.* medido del *Er* (muestras *1H1* a *1H4*). El %*at.* del *Er* alcanza un valor de 2.5 cuando se incorpora en la solución precursora 5 % de *Er*. La composición química de la muestra de  $Y_2O_3$  tratada térmicamente a 1100 °C sin adiciones de otros elementos (muestra *1H1T*) exhibe una relación casi estequiométrica de Itrio y Oxígeno, pero conforme se incrementa el contenido de *Er* en la solución precursora, el %*at.* del *Er* también aumenta (muestras *1H1T* a *1H4T*). El %*at.* del *Er* alcanza un valor de 2.0 en los fósforos tratados térmicamente a 1100 °C de  $Y_2O_3$  preparados con 5 % de *Er* en la solución.

El cuadro 3.2 también exhibe la composición química de fósforos de  $Y(OH)_3$  preparados con 1 % de *Er* y variable *Yb* en solución (muestras *1H2* y *1H5* a *1H8*). El %*at.* del *O* e *Y* mantienen cercanamente la relación estequiométrica del Hidróxido de Itrio. El %*at.* del *Er* se mantiene en un rango de 0.10 y 0.4. El %*at.* del *Yb* incrementa conforme aumenta el contenido de *Yb* en la solución precursora y alcanza un valor de 1.4 %*at.* para la muestra preparada con 1 % de *Er* y 10 % de *Yb* en la solución precursora. La composición química de los fósforos correspondientes a los tratados térmicamente a 1100 °C (muestras *1H2T* y *1H5T* a *1H8T*), exhiben que el %*at.* del *Er* se mantiene en un rango de 0.10 y 0.60; mientras que el %*at.* del *Yb* mantiene la tendencia a incrementar con el aumento del codopado de *Yb* en la solución precursora. El %*at.* de *Yb* varía entre 1.0 y 1.4 para muestra preparada de 0 a 10 % de *Yb* en la solución precursora.

La composición química de fósforos de  $Y(OH)_3$  preparados a 200 °C con 1 % de *Er*, 8 % de *Yb* y diferente % de *Li* en la solución precursora (muestras *1H7* y *1H9* a *1H12*), es también indicada en el cuadro 3.2. En este cuadro, se aprecia que los %*at.* del *Er* e *Yb* se mantienen en un rango de 0.1 a 0.4 y de 1.2

### 3.1 Composición química

---

a 2.7, respectivamente. En este cuadro también se observa que el %*at.* del *Er* se mantienen en un rango de 0.3 a 0.7 y el %*at.* del *Yb* se mantienen en un rango de 1.0 a 3.9, esto para fósforos de  $Y_2O_3$  tratados térmicamente a 1100 °C (muestras 1H7T y 1H9T a 1H12T).

En la figura 3.3 se muestra el espectro de EDS de fósforos de  $Y_2O_3$  sintetizados con la técnica hidrotermal correspondientes a la muestra 2H10T usando una aceleración de 6 kV. El cuadro 3.3 muestra la cuantificación atómica, en función del dopaje de *Er*, *Yb* y *Li* en la solución precursora de un conjunto de muestras de  $Y(OH)_3$  sintetizadas a 200 °C y de las muestras resultantes de  $Y_2O_3$  al ser tratadas térmicamente a 1100 °C. El pH de las soluciones precursoras fue variado en este caso con **Hidróxido de Amonio**. En este cuadro observamos que los fósforos  $Y(OH)_3$  (muestra 2H1) cumplen con la estequiometría del Hidróxido de Itrio (3 : 1 Oxígeno/Itrio). En este cuadro también observamos que conforme se incrementa el contenido de *Er* en la solución precursora, el %*at.* medido del *Er* también aumenta (muestras 2H1 a 2H4). El valor medido de *Er* incorporado en los fósforos de  $Y(OH)_3$  es de 0.6, para muestras con 4 y 5 % de *Er* en la solución precursora (muestras 2H3 y 2H4). Mientras que, el valor medido del *Er* incorporado en los fósforos tratados térmicamente a 1100 °C (muestra 2H4T) es de 1.3.

El cuadro 3.3 también exhibe la composición química de fósforos de  $Y(OH)_3$  preparados con 1 % de *Er* y variable *Yb* en la solución precursora (muestras 2H2 y 2H5 a 2H8). El %*at.* del *O* e *Y* mantienen cercanamente la relación estequiométrica del Hidróxido de Itrio. El %*at.* del *Er* se mantiene en un rango de 0.10 y 0.50, mientras que el %*at.* del *Yb* incrementa conforme aumenta el contenido de *Yb* en la solución precursora y alcanza un valor de 1.1 %*at.* para la muestra preparada con 1 % de *Er* y 10 % de *Yb* en la solución precursora (muestra 2H8). La composición química de los fósforos correspondientes a los tratados térmicamente a 1100 °C (muestras 2H2T y 2H5T a 2H8T), exhibe que el %*at.* del *Er* se mantiene en un rango de 0.20 y 0.80; mientras que el %*at.* del *Yb* mantiene la tendencia a incrementar con el aumento del codopado de *Yb* en la solución precursora mostrando un valor de 1.4 %*at.* para la muestra 2H8T.

La composición química de fósforos de  $Y(OH)_3$  preparados a 200 °C con 1 % de *Er*, 8 % de *Yb* y variable *Li* en la solución precursora (muestras 2H7 y 2H9 a 2H12), es también indicada en el cuadro 3.3. En este cuadro, se aprecia que los %*at.* del *Er* e *Yb* se mantienen en un rango de 0.1 a 0.3 y de 0.7 a 1.7, respectivamente. El resultante de los fósforos después de ser tratados térmicamente a 1100 °C (muestras 2H7T y 2H9T a 2H12T) exhiben que el %*at.* del *Er* se mantienen en un rango de 0.2 a 0.4 y el %*at.* del *Yb* se mantienen en un rango

### 3. RESULTADOS

Muestra		Oxígeno (K)	Itrio (L)	Erbio (M)	Iterbio (M)
$Y(OH)_3$	% Er en solución	(%at.)	(%at.)	(%at.)	(%at.)
2H1	0	70.9 ± 0.1	29.1 ± 0.01		
2H2	1	73.7 ± 0.6	25.8 ± 0.03	0.5 ± 0.01	
2H3	4	75.3 ± 0.6	24.1 ± 0.03	0.6 ± 0.01	
2H4	5	72.5 ± 0.7	26.9 ± 0.03	0.6 ± 0.01	
$Y_2O_3$	% Er en solución				
2H1T	0	60.5 ± 0.5	39.5 ± 0.2		
2H2T	1	61.4 ± 0.3	38.2 ± 0.4	0.4 ± 0.02	
2H3T	4	62.3 ± 0.4	36.6 ± 0.3	1.2 ± 0.02	
2H4T	5	64.0 ± 0.1	34.7 ± 0.1	1.3 ± 0.01	
$Y(OH)_3$	1%Er % Yb en solución				
2H2	0	73.7 ± 0.6	25.8 ± 0.3	0.5 ± 0.01	
2H5	4	78.1 ± 0.2	21.5 ± 0.1	0.3 ± 0.01	0.2 ± 0.01
2H6	6	77.0 ± 0.3	22.4 ± 0.1	0.2 ± 0.03	0.4 ± 0.05
2H7	8	79.0 ± 0.6	20.1 ± 0.6	0.2 ± 0.08	0.7 ± 0.01
2H8	10	78.6 ± 0.2	20.2 ± 0.1	0.1 ± 0.04	1.1 ± 0.02
$Y_2O_3$	1%Er % Yb en solución				
2H2T	0	61.4 ± 0.3	38.2 ± 0.4	0.4 ± 0.02	
2H5T	4	60.0 ± 0.6	38.9 ± 0.9	0.8 ± 0.03	0.3 ± 0.05
2H6T	6	61.0 ± 0.8	38.2 ± 0.1	0.4 ± 0.07	0.5 ± 0.02
2H7T	8	60.0 ± 0.6	39.1 ± 0.6	0.4 ± 0.08	0.5 ± 0.01
2H8T	10	59.3 ± 0.2	39.2 ± 0.3	0.1 ± 0.05	1.4 ± 0.01
$Y(OH)_3$	1%Er, 8%Yb % Li en solución				
2H7	0	79.0 ± 0.6	20.1 ± 0.6	0.2 ± 0.8	0.7 ± 0.1
2H9	1	69.1 ± 0.2	29.4 ± 0.2	0.2 ± 0.1	1.3 ± 0.1
2H10	2	68.9 ± 0.7	29.2 ± 0.7	0.2 ± 0.3	1.7 ± 0.2
2H11	3	69.2 ± 0.3	29.5 ± 0.2	0.1 ± 0.6	1.2 ± 0.1
2H12	4	69.3 ± 0.1	29.4 ± 0.2	0.3 ± 0.7	1.1 ± 0.1
$Y_2O_3$	1%Er, 8%Yb % Li en solución				
2H7T	0	60.0 ± 0.6	39.1 ± 0.6	0.4 ± 0.08	0.5 ± 0.01
2H9T	1	59.3 ± 0.7	39.5 ± 0.6	0.2 ± 0.03	1.0 ± 0.02
2H10T	2	59.3 ± 0.5	39.4 ± 0.3	0.2 ± 0.02	1.2 ± 0.01
2H11T	3	59.0 ± 0.5	39.4 ± 0.3	0.2 ± 0.04	1.4 ± 0.02
2H12T	4	59.1 ± 0.1	39.3 ± 0.2	0.3 ± 0.02	1.3 ± 0.01

**Cuadro 3.3:** Composición química de fósforos de  $Y(OH)_3$  e  $Y_2O_3$  impurificados con iones de *Er*, *Yb* y *Li*, sintetizados con la técnica hidrotermal. Los fósforos de  $Y_2O_3$  fueron tratados térmicamente a 1100 °C. El pH de las soluciones fue regulado con  $NH_4OH$

### 3.1 Composición química

Muestra	% del codopante en solución	Razón $Y/Er$ en solución	Razón $Y/Yb$ en solución	Razón $Y/Er$ en polvo	Razón $Y/Yb$ en polvo
M3	4 % Er, 0 %Yb	100/4		100/0.75	
M11	4 % Er, 3 %Yb	100/4	100/3	100/1.25	100/1.50
M15	4 % Er, 7 %Yb	100/4	100/7	100/1.00	100/3.25
M19	4 % Er, 3 %Yb	100/4	100/3	100/1.25	100/1.50
M22	4 % Er, 7 %Yb 1.5 %Li 0.5 %Li	100/4	1100/7	100/1.25	100/3.25
1H2T	1 % Er, 0 %Yb	100/1	100/8	100/1.50	
1H7T	1 % Er, 8 %Yb	100/1	100/8	100/1.00	100/3.5
1H10T	1 % Er, 8 %Yb 2 %Li	100/1	100/8	100/1.75	100/6.0
2H2T	1 % Er, 0 %Yb	100/1	100/8	100/1.00	
2H7T	1 % Er, 8 %Yb	100/1	100/8	100/1.00	100/1.25
2H10T	1 % Er, 8 %Yb 2 %Li	100/1	100/8	100/0.50	100/3.00

**Cuadro 3.4:** Razón de incorporación entre los iones de Itrio y los iones de *Er* e *Yb* en las soluciones precursoras y en los fósforos.

de 0.5 a 1.4. Cabe resaltar que los valores del %*at.* del Erblio obtenidos con las mediciones de EDS no son completamente confiables ya que se encuentran dentro de la precisión esperada de la técnica de EDS.

En la cuadro 3.4 se exhibe la razón entre los iones de *Y* y los iones de *Er* e *Yb* en las *soluciones precursoras* y en los *fósforos sintetizados* con las técnicas de evaporación de solventes e hidrotermal, para las muestras que presentan la máxima intensidad emisión luminiscente del tipo upconversion (sección 3.5). Se multiplica por un factor 2.5 la razón  $Y/Er$  e  $Y/Yb$  para los fósforos sintetizados. En este cuadro observamos que la razón entre los iones de Itrio y Erblio e Iterbio ( $Y/Er$  e  $Y/Yb$ ) incorporados en las **soluciones precursoras** de las muestras *M3*, *M11*, *M15*, *M19* y *M22* las cuales indican que de 100 de iones de *Y* hay 4 de iones de *Er* y de 3 a 7 de iones de *Yb*. Mientras que en las mismas muestras se observa que de 100 de iones de *Y* incorporados en los **fósforos** de  $Y_2O_3$  solo hay de 0.7 a 1.25 iones de *Er* y de 1.50 a 3.25 % de iones de *Yb*. Por otro lado, la razón entre los iones de Itrio y Erblio ( $Y/Er$ ) para las muestras sintetizadas con la técnica hidrotermal sintetizados a 200 °C, indican que de 100 de los iones de

### 3. RESULTADOS

---

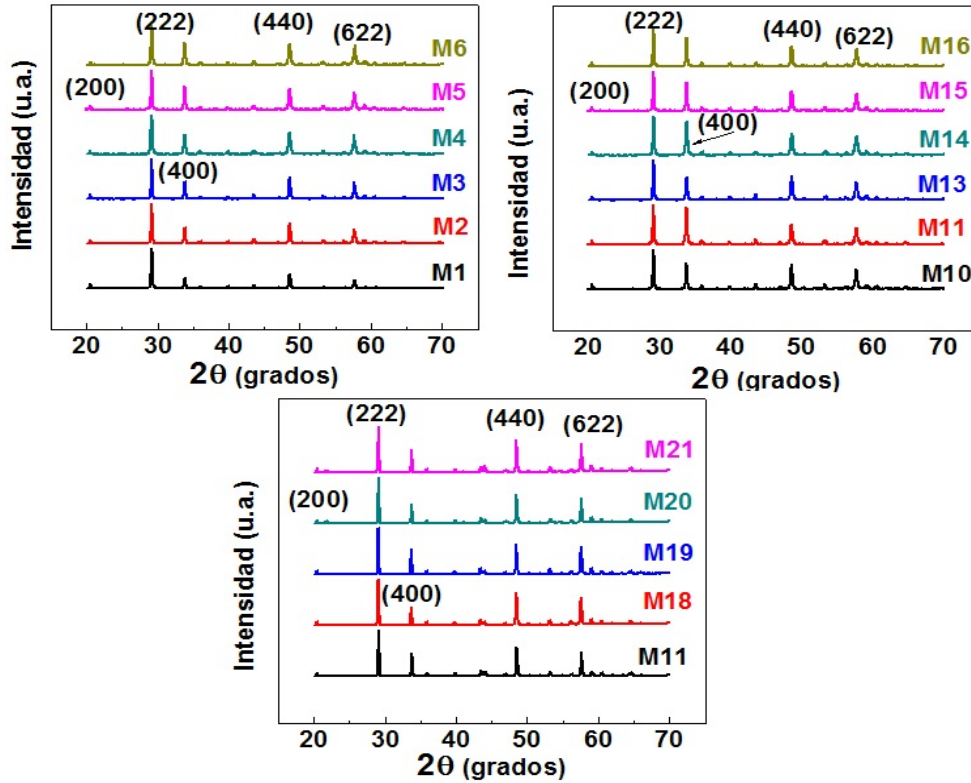
$Y$  incorporados en la **solución precursora** hay un ion de  $Er$  (100/1) y 8 iones de  $Yb$  (100/8). Mientras que en los **fósforos** correspondientes a las muestras  $1H2T$ ,  $1H7T$  y  $1H10T$  se observa que la razón de  $Y/Er$  oscila entre 100/1.00 y 100/1.75 y la razón de  $Y/Yb$  oscila entre 100/0.35 y 100/6.0. Para el caso de las muestras  $2H2$ ,  $2H7$  y  $2H10$  se observa que de 100 de los iones de  $Y$  incorporados en los **fósforos** de Itrio hay de 0.5 a 1 iones de  $Er$  y de 1.25 a 3 iones de  $Yb$ .

De lo analizado en el cuadro 3.4 concluimos que los fósforos de Itrio (muestras  $1H2T$ ,  $1H7T$  y  $1H10T$ ) sintetizados con la técnica hidrotermal con hidróxido de Litio como regulador de pH, exhiben una mayor incorporación de los iones de  $Er$  e  $Yb$  en los fósforos de  $Y_2O_3$ .

### 3.2. Estructura cristalina

En la figura 3.4 se exhiben los patrones de difracción de las muestras de  $Y_2O_3$  impurificadas con iones de  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$ , sintetizados con la técnica de **evaporación de solventes y tratados térmicamente a 1100 °C**. Estos patrones corresponde a la estructura cúbica policristalina con grupo espacial  $Ia\bar{3}$  (carta de referencia 01-089-5592). La figura 3.5 A muestra un patrón de difracción de rayos X (DRX) de la muestra  $M20$ , con un parámetro de red de 10.576 Å (calculado con la ecuación 3.2). En el difractograma no se observan otros picos relacionados con las fases cristalinas del Erblio, Iterbio o Litio. Los picos principales localizados en  $2\theta = 29.11, 32.91, 48.51$  y  $57.61^\circ$  son asociados con los planos (200), (222), (400), (440) y (622), respectivamente. La adición de Erblio e Iterbio no cambia la estructura cristalina del Óxido de Itrio; sin embargo, a medida que aumenta el contenido de Litio en la solución precursora, la reflexión (222) se desplaza hacia ángulos mayores, como se muestra en la figura 3.5 B. Esto corresponde con lo observado en el cuadro 3.6, donde se ve claramente que la posición  $\theta$  del pico de difracción (222) incrementa su valor para las muestras  $M11, M18, M19, M20$  y  $M21$ . Este análisis se realiza solamente para el pico principal (222), sin embargo en trabajos futuros se analizarán los picos (400), (440) y (622).

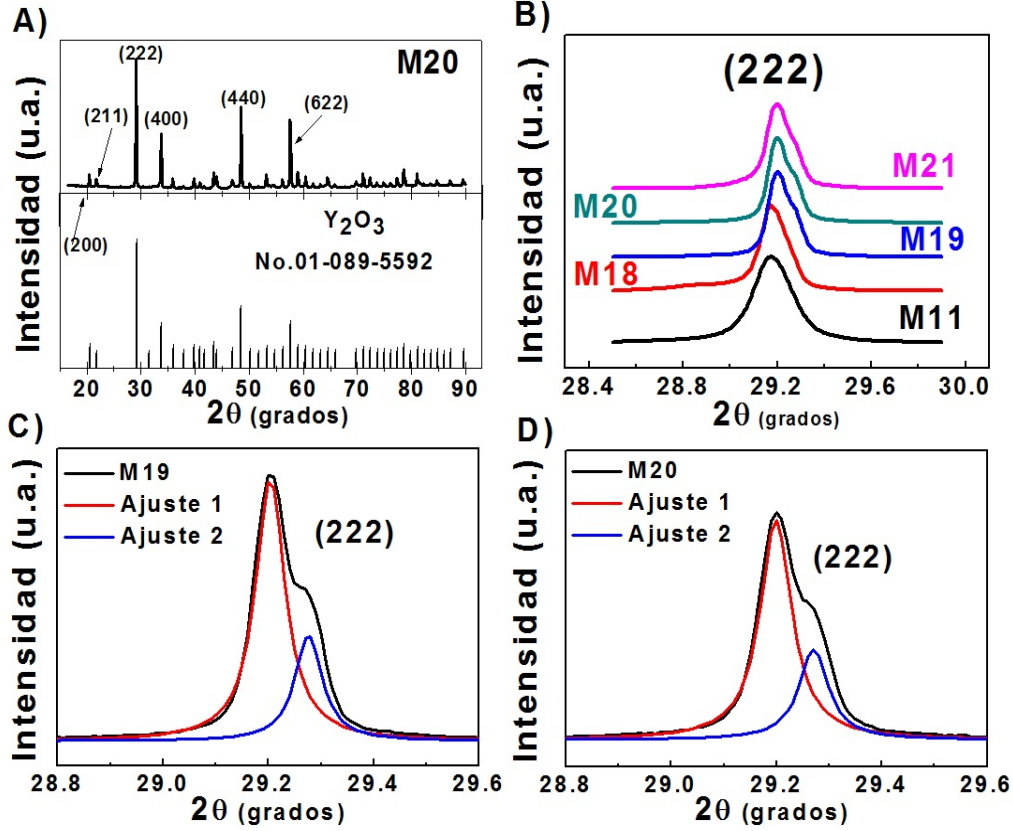
Se ha reportado que la incorporación de iones de  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  en sitios del  $Y^{3+}$  afectan ligeramente la red cristalina [38, 39], ya que los radios iónicos del  $Yb^{3+}$  (113 pm) y del  $Er^{3+}$  (114 pm) son similares al radio iónico del  $Y^{3+}$  (115 pm). Sin embargo, la sustitución de iones de  $Y^{3+}$  por iones de  $Li^+$  (76 pm) puede provocar que la red cristalina se contraiga, mientras que la red cristalina podría expandirse cuando los iones de  $Li$  ocupan sitios intersticiales en la red del  $Y_2O_3$  [4, 20, 21, 40, 41]. Por lo tanto, el desplazamiento de pico indica que el efecto sobre los parámetros de red inducidos por la sustitución de iones de  $Li$  en sitios



**Figura 3.4:** Patrones de DRX de fósforos de  $Y_2O_3$  impurificadas con iones de  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$

de  $Y^{3+}$  predominan sobre la ocupación de iones de  $Li$  en sitios intersticiales. Los dos tipos de ocupaciones de iones de  $Li^+$  podrían romper la simetría del campo de cristal local alrededor de los iones  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  [38, 39]. Además solamente en las muestras  $M19$  y  $M20$  a parte del desplazamiento se puede observar una deformación del pico (222). Para apreciar mejor este efecto, se realizó una deconvolución asumiendo que dos picos forman la reflexión (222), como se muestra en las figuras 3.5 C y D. En estas figuras se aprecia que el pico (222) puede formarse por la superposición de dos picos, es decir que el pico principal tiene un pico gemelo centrado a unas cuantas décimas de grado por arriba de éste. Esto podría estar asociado con la deformación en la reflexión (222) de la red del Óxido de Itrio producida por la incorporación de iones de Litio. Cabe mencionar que el desplazamiento y la deformación del pico principal (222) también se ha observado en materiales de  $Al - Mg - Zr, Y_2O_3 : Tm/Yb/Li$  e  $Y_2O_3 : Er, Li$  [21, 42, 43].

### 3. RESULTADOS



**Figura 3.5:** A) Patrón de DRX de la muestra *M20*. Pico de difracción principal (222) del patrón de DRX de las muestras B) en función del contenido del *Li*, C) *M19* y D) *M20*.

El tamaño de cristal fue estimado con los difractogramas de las figuras 3.4 y con la ecuación de Scherrer,

$$\tau = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta_B}, \quad (3.1)$$

donde  $\tau$  representa el tamaño del cristal,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  es el ancho medio del pico corregido por el ancho medio experimental y  $\theta_B$  el ángulo de Bragg. El parámetro de red fue calculado mediante la ecuación,

$$a = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2\sin\theta} \lambda, \quad (3.2)$$

donde  $(h, k, l)$ , representan las direcciones del plano cristalino.



### 3.2 Estructura cristalina

Muestra	$\tau$ (nm)	$a_{(222)}$ (Å)	Muestra	$\tau$ (nm)	$a_{(222)}$ (Å)
M1	40	10.578	M10	48	10.582
M2	46	10.582	M11	42	10.589
M3	47	10.581	M13	40	10.587
M4	45	10.586	M14	46	10.584
M5	42	10.581	M15	43	10.587
M6	40	10.584	M16	44	10.588

**Cuadro 3.5:** Promedio del tamaño de cristal ( $\tau$ ) calculado con la ecuación de Scherrer y parámetro de red ( $a$ ).

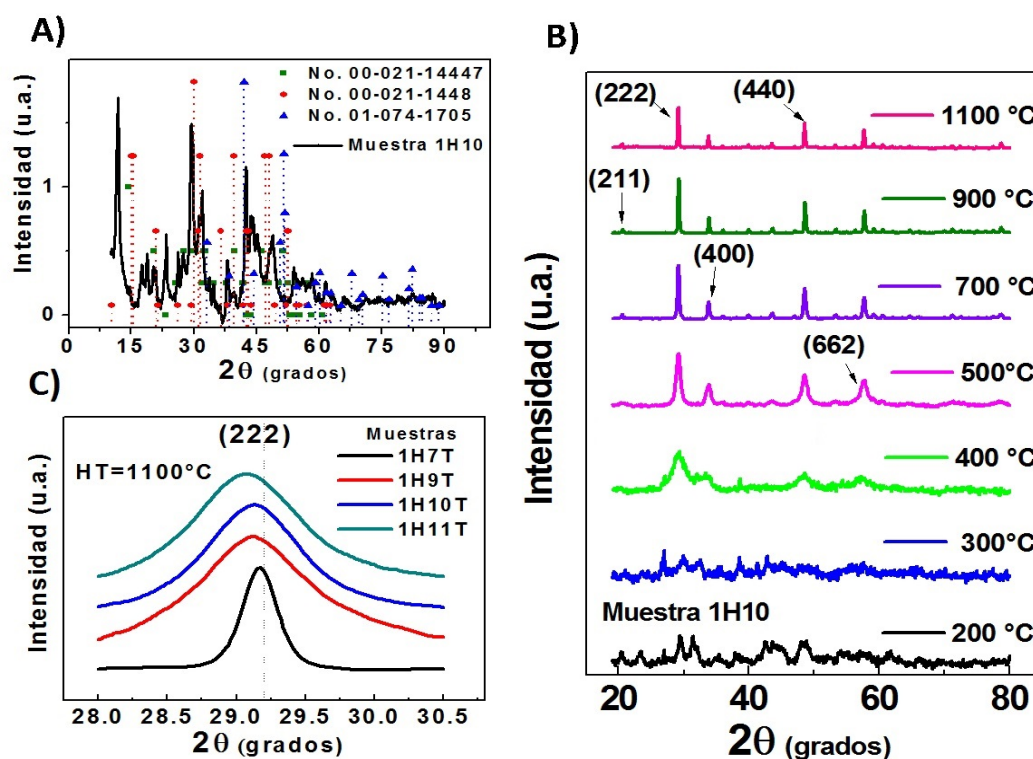
Muestra	$\beta$ (222)	$\theta$ (222)	$\tau$ (nm)	$a_{(222)}$ (Å)
M11	0.207	29.181	42	10.589
M18	0.147	29.185	60	10.587
M19	0.135	29.216	64	10.576
M20	0.133	29.216	65	10.576
M21	0.144	29.217	60	10.578

**Cuadro 3.6:** Promedio del tamaño de cristal ( $\tau$ ) calculado con la ecuación de Scherrer y parámetro de red ( $a$ ).

Los tamaños promedio (de por lo menos 3 muestras) de cristal y los parámetros de red calculados para el pico de difracción principal (222), se muestran en los cuadros 3.5 y 3.6. El cuadro 3.5 exhibe que la incorporación de iones de Erblio e Iterbio en la matriz de Óxido de Itrio modifica ligeramente el tamaño de cristal, el cual varía entre los 40 y 47 nm para las muestras M1 - M6 ( $Y_2O_3$  impurificadas con iones de Er) y entre los 40 y 48 nm para las muestras M13 y M10 ( $Y_2O_3$  impurificado con iones de Er e Yb). El cuadro 3.6 exhibe un incremento en el tamaño de cristal de 42 a 65 nm entre las muestras M11 y M20.

También fueron analizadas las características estructurales de fósforos de  $Y(OH)_3$  impurificado con iones de Er, Yb, y Li, sintetizados con la técnica **hidrotermal a 200 °C** y de los fósforos resultantes de  $Y_2O_3$  al ser **tratados térmicamente** con temperaturas desde **400 a 1100 °C**. La figura 3.6 A muestra un patrón de difracción de rayos X característico de los fósforos de  $Y(OH)_3$ , impurificados con iones de  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$ , sintetizados a 200 °C con la técnica hidrotermal, muestra 1H10. Los picos del difractograma indican que los polvos poseen una estructura policristalina con una mezcla de fases (i) monoclinica con grupo espacial  $P63/m$  (176) (No.01-074-1705), (ii) hexagonal con grupo espacial

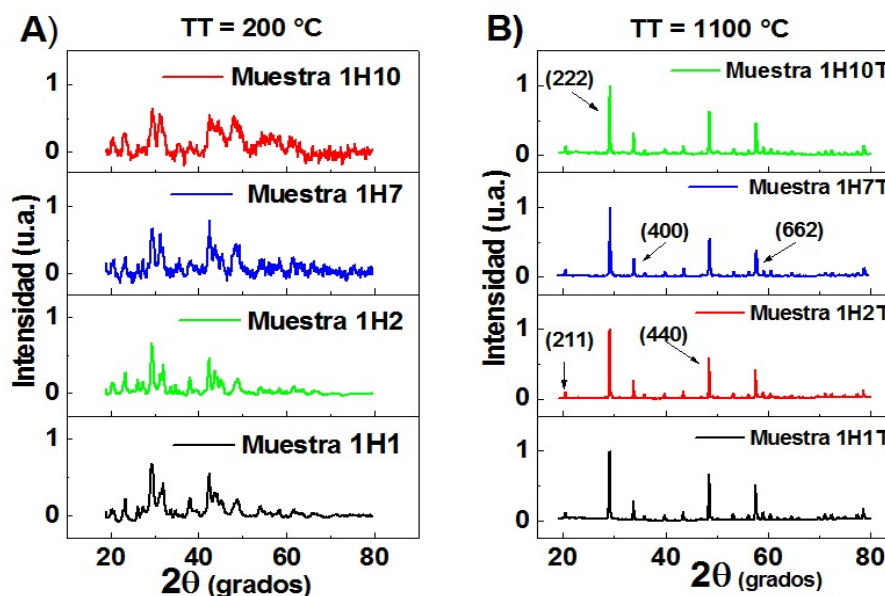
### 3. RESULTADOS



**Figura 3.6:** A) DRX de  $Y(OH)_3$  impurificado con  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$ . B) DRX de  $Y(OH)_3$  impurificado con  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$ , tratado térmicamente de 300 a 1100 °C. C) Pico de difracción principal (222) del  $Y_2O_3$  impurificado con  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  en función del contenido del Li en solución.

$P21/c$  (14) (No. 00-021-1447), y (iii) una fase desconocida (No.00-021-1448), que en todos los casos corresponden a fases de hidróxido de Itrio ( $Y(OH)_3$ ). En la figura 3.6 B se exhiben los patrones de difracción de la muestra 1H10, en función de la temperatura de tratamiento térmico de 300 a 1100 °C. En estos espectros se observa que a partir del tratamiento térmico a temperaturas de 400 °C y hasta 1100 °C se genera la estructura cúbica policristalina del Óxido de Itrio ( $Y_2O_3$ ) con grupo espacial  $Ia3$  (01-089-5592). Es decir que después del tratamiento térmico a temperaturas mayores a los 400 °C, se observa un cambio de fase del  $Y(OH)_3$  a la de  $Y_2O_3$ . Cabe mencionar que este efecto se observa en todas las muestras tratadas térmicamente, como se ve en los difractogramas de las figuras 3.7.

La figura 3.6 C muestra una amplificación normalizada del pico de difracción principal (222) de las muestras 1H7T, 1H9T, 1H10T, 1H11T y 1H12T. La supuesta incorporación de  $Li$ , tiende a desplazar el pico principal hacia la



**Figura 3.7:** DRX de fósforos de  $Y(OH)_3$  y de  $Y_2O_3$  impurificado con  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$ .

izquierda. Otro efecto asociado a la incorporación de  $Li$  es el aumento del ancho medio del pico (FWHM) de  $0.212$  a  $0.230^\circ$  asociado con la disminución del tamaño de cristal. Como se mencionó anteriormente, la sustitución de iones de  $Y^{3+}$  por iones de  $Li^+$  puede provocar que la red cristalina se contraiga, mientras que, la ocupación de iones de  $Li^+$  en sitios intersticiales de la red provoca una expansión de la misma [21, 38, 43]. Los tamaños promedio de cristal y los parámetros de red calculados con el pico de difracción principal (222) se exhiben en el cuadro 3.7. En este cuadro se observa una disminución del tamaño de cristal de  $46$  a  $35\text{ nm}$ . Este efecto es consistente con el ensanchamiento del ancho medio del pico (222) en los patrones de DRX de estas muestras. Por otro lado, el tratamiento térmico de  $400$  a  $1100^\circ C$  de los fósforos de Itrio produce un aumento considerable en el tamaño de cristal, ya que la calcinación de los fósforos a altas temperaturas induce a la coalescencia y aglomeraciones entre los cristales, ver cuadro 3.8.

En la figura 3.7 A se muestran los patrones de difracción correspondientes a las muestras 1H1, 1H2, 1H7 y 1H10, estos difractogramas muestran la estructura policristalina con una mezcla de fases correspondientes al hidróxido de Itrio similares a las observadas en la figura 3.6 A. Los difractogramas mostrados en las figuras 3.7 B de fósforos de Itrio tratados térmicamente a  $1100^\circ C$ , exhiben los patrones de difracción correspondientes a la estructura cubica del  $Y_2O_3$  (1H1T,

### 3. RESULTADOS

Muestra	$\beta(222)$	$\theta_{\beta}(222)$	$\tau$ (nm)	$a_{(222)}$ (Å)
1H7T	0.212	29.167	46	10.300
1H9T	0.218	29.136	37	10.318
1H10T	0.220	29.124	38	10.317
1H11T	0.228	29.120	36	10.333
1H12T	0.230	29.082	35	10.347

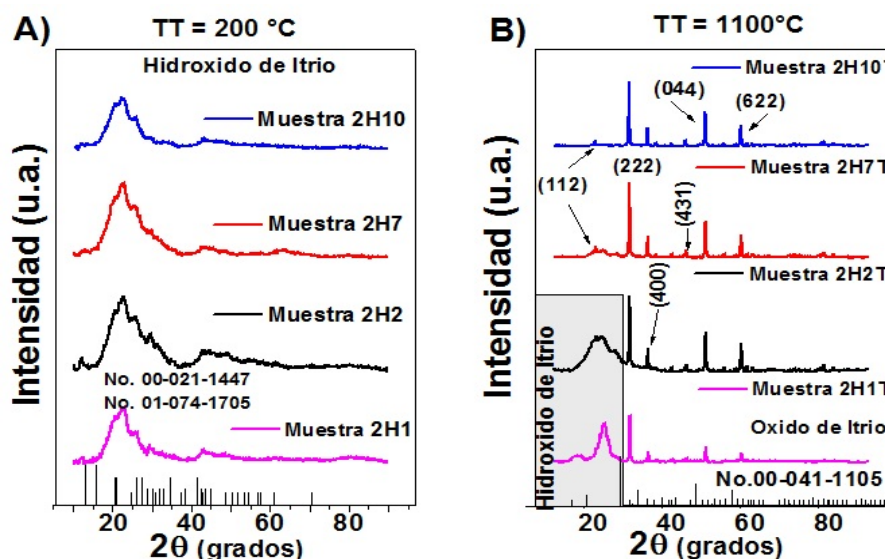
**Cuadro 3.7:** Promedio del tamaño de cristal ( $\tau$ ) calculado con la ecuación de Scherrer y parámetro de red ( $a$ ) de fósforos de Itrio.

Tamaño de cristal	$\tau_{(222)}$ (nm)				
	400°C	500°C	700°C	900°C	1100°C
Muestra					
1H2T	10	15	16	36	50
1H7T	8	25	35	44	46
1H10T	4	10	24	35	38
Parámetro de red	$a_{(222)}$ (Å)				
1H2T	10.6148	10.6097	10.6097	10.6021	10.6042
1H7T	10.3010	10.3104	10.2991	10.2939	10.3008
1H10T	10.2794	10.3113	10.3131	10.2940	10.3179

**Cuadro 3.8:** Promedio del tamaño de cristal ( $\tau$ ) calculado con la ecuación de Scherrer y parámetro de red ( $a$ ), en función del tratamiento térmico de fósforos de  $Y_2O_3$ .

1H2T, 1H7T y 1H10T). En los patrones de XRD de los fósforos de  $Y(OH)_3$  e  $Y_2O_3$  no se observa ningún pico relacionado con las fases cristalinas que involucran especies de Erblio, Iterbio y Litio.

La figura 3.8 A muestra los patrón de difracción de rayos X característico de las muestras 2H1, 2H2, 2H7 y 2H10 de los fósforos de  $Y(OH)_3$ . Los picos del difractograma indican que los polvos poseen una mezcla de una fases: monoclinica con grupo espacial  $P63/m$  (176) (No.01-074-1705) y otra hexagonal con grupo espacial  $P21/c$  (14) (No. 00-021-1447), ambas faces corresponden al hidróxido de Itrio. Los patrones de difracción de rayos X característico de los fósforos de Itrio impurificados y tratados térmicamente a 1100 °C correspondientes a las muestras 2H1T, 2H2T, 2H7T y 2H10T son mostrados en la figura 3.8 B. Los picos del difractograma de los fósforos 2H1T y 2H2T, indican que estos poseen una mezcla de faces, la primera correspondiente al patrón estándar de Hidróxido de Itrio ( $Y(OH)_3$ ) mostradas en la figura 3.8 A, y la segunda atribuida a la fase cubica del Óxido de Itrio ( $Y_2O_3$ ) con grupo espacial  $Ia-3(206)$ (No.00-041-1105).



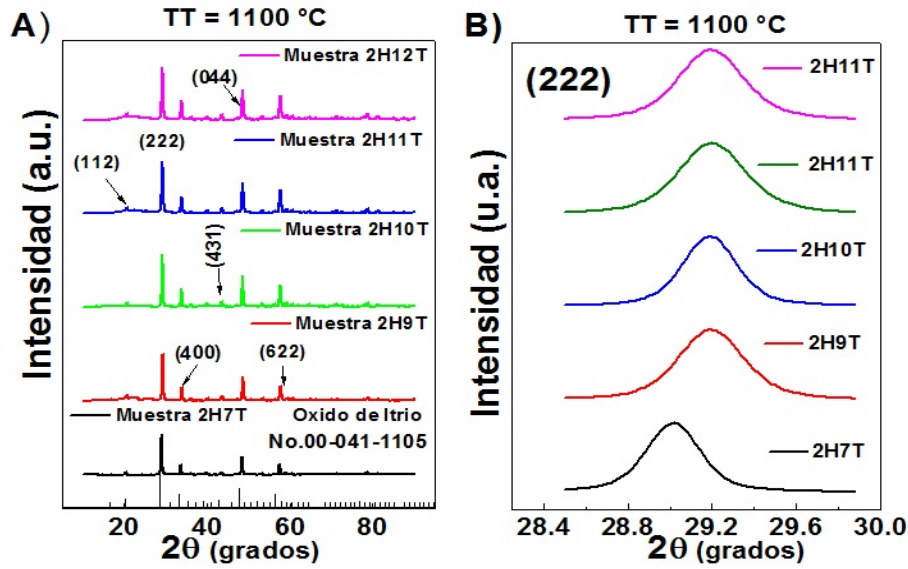
**Figura 3.8:** A) DRX de  $Y(OH)_3$  impurificado con  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$ . B) DRX de  $Y_2O_3$  impurificado con  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$ , tratados térmicamente a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Mientras que los difractogramas de fósforos  $2H7T$  y  $2H10T$ , sólo muestran la estructura cubica policristalina del Óxido de Itrio.

La figura 3.9 A muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras de  $Y_2O_3$  impurificados con  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y variable  $Li^+$  en la solución precursora, tratados térmicamente a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  ( $2H7T$ ,  $2H9T$ ,  $2H10T$ ,  $2H10T$  y  $2H12T$ ). Estos difractogramas corresponde a la estructura cubica policristalina con grupo espacial  $Ia3$  (reference card 00-041-1105). En estos difractogramas no se observan otros picos relacionados con las fases cristalinas del Erblio, Iterbio o Litio. La figura 3.9 B muestra una magnificación normalizada del pico de difracción principal (222) en función del contenido de  $Li^+$  (en solución) en fósforos de Itrio impurificados con iones de  $Er$  e  $Yb$ , tratados térmicamente a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Se observa que el pico (222) correspondiente al difractograma de la muestra  $2H9T$  tiende a desplazarse hacia ángulos mayores, lo que sugiere una reducción del parámetro de red. Para las muestras  $2H10T$ ,  $2H11T$  y  $2H12T$  se observa un retroceso del pico (222), asociado con un incremento en el parámetro red.

En el cuadro 3.9 se exhiben los tamaños promedio de cristal y los parámetros de red que fueron calculados con las ecuaciones 3.1 y 3.2, respectivamente, para el pico de difracción principal (222) de fósforos de  $Y_2O_3$  impurificados con iones de  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$  en la solución precursora y tratados térmicamente a  $1100$

### 3. RESULTADOS



**Figura 3.9:** A) DRX de fósforos de  $Y_2O_3$  impurificado con  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  en función del contenido del  $Li^+$ , tratados térmicamente a  $1100\text{ }^\circ C$ . B) Pico de difracción principal (222) de fósforos de Itrio impurificados con iones de  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$ .

$^\circ C$ . En este cuadro se observa que la incorporación de iones de  $Li$  en fósforos de Itrio disminuye ligeramente el tamaño de cristal de  $25.4$  a  $19.7\text{ nm}$ . El tratamiento térmico de  $400$  a  $1100\text{ }^\circ C$  de los fósforos de Itrio produce un aumento en el tamaño de cristal, ya que la calcinación de los fósforos a altas temperaturas genera que los cristales se aglomeren y se fundan entre sí, ver cuadro 3.10.

Muestra	$\beta(222)$	$\theta_{\beta(222)}$	$\tau$ (nm)	$a_{(222)}$ (Å)
2H7T	0.314	29.014	25.4	10.371
2H9T	0.320	29.276	24.9	10.280
2H10T	0.318	29.188	25.1	10.311
2H11T	0.405	29.199	19.7	10.307
2H12T	0.394	29.194	20.3	10.308

**Cuadro 3.9:** Promedio del tamaño de cristal ( $\tau$ ) calculado con la ecuación de Scherrer y parámetro de red ( $a$ ) de fósforos de Itrio.

### 3.3 Caracterización morfológica

Tamaño de cristal	$\tau_{(222)}(nm)$				
	Muestras de $Y_2O_3$	400 °C	500 °C	800 °C	1100 °C
2H2		1.2	4.7	10.8	21.9
2H7		2.3	5.3	12.3	25.3
2H10		1.4	4.8	11.0	25.1

**Cuadro 3.10:** Promedio del tamaño de cristal ( $\tau$ ) calculado con la ecuación de Scherrer y parámetro de red ( $a$ ), en función del tratamiento térmico de fósforos de  $Y_2O_3$ .

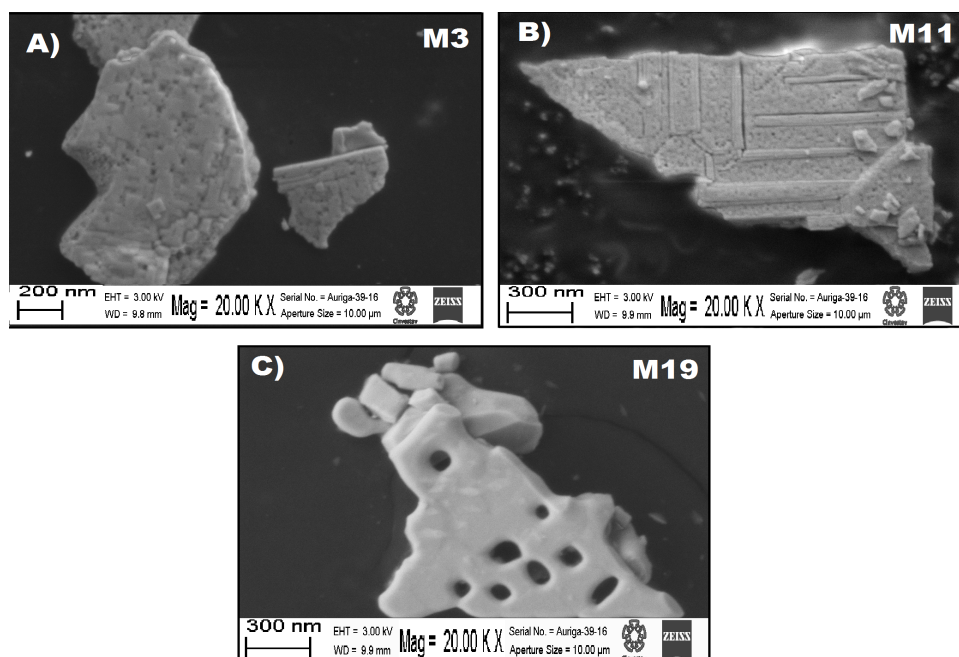
### 3.3. Caracterización morfológica

Por medio del microscopio electrónico se observó la morfología de fósforos impurificados con iones de  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$ , sintetizados con las técnicas de evaporación de solventes e hidrotermal y tratados térmicamente a 1100 °C. Todas la imágenes de SEM de los fósforos de Itrio fueron realizadas empleando un voltaje de 3.0 kV.

En la figura 3.10 se observa la morfología de las muestras  $M3$ ,  $M11$  y  $M19$ , sintetizadas con la técnica de **evaporación de solventes y tratadas térmicamente a 1100 °C**. En las muestras  $M3$  y  $M11$  se aprecian aglomerados constituidos por partículas más pequeñas que crecen en forma de láminas con pequeños poros. La longitud de los aglomerados tipo laminares es de alrededor de 1  $\mu m$  y el tamaño de partícula más pequeña de estos polvos está entre 80 y 150 nm. Se ha reportado que debido a la dinámica específica de crecimiento, los polvos sintetizados con la técnica de evaporación de solventes se forman por partículas micrométricas con una morfología similar al mostrado en estas micrografías [37, 44]. En la muestra  $M19$  se exhibe un crecimiento tipo laminar debido a la aglomeración de partículas más pequeñas de tamaños de entre 300 y 1  $\mu m$ . Las pequeñas partículas se funden entre sí debido a la presencia de Litio y su efecto fundente[45]. Cabe mencionar que la morfología de las muestras  $M3$ ,  $M11$  y  $M19$  es similar a la observada en el resto de las muestras reportadas y analizadas en el cuadro 3.1.

En la figura 3.11 se observa la morfología de las muestras 1H1, 1H2, 1H7 y 1H10 sintetizadas con la técnica **hidrotermal** con el pH de las soluciones varia con **Hidróxido de Litio**. La figura 3.11 A, se ve la imagen de SEM de la muestra 1H1, la cual exhibe aglomeraciones de partículas tipo esferoides con diámetros entre 30 - 100 nm. En la figura 3.11 B se expone la morfología de la muestra 1H2, donde se aprecian dos morfologías, una tipo esférica y otra laminar. Esto podría estar asociado con las distintas fases (hexagonal y monoclinica) observadas

### 3. RESULTADOS



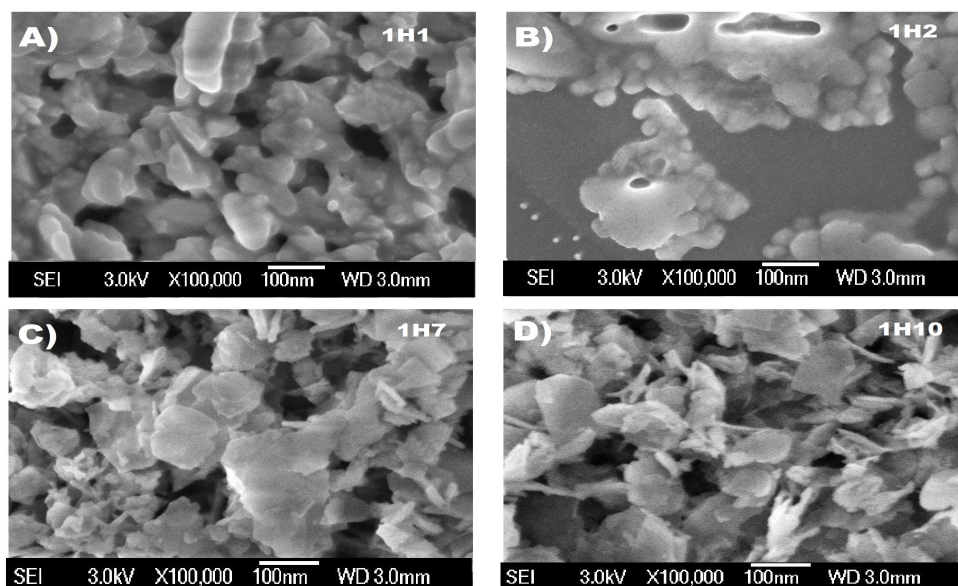
**Figura 3.10:** Imágenes de SEM de muestras de  $Y_2O_3$  impurificadas con iones de  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$  sintetizadas con la técnica de evaporación de solventes y tratadas térmicamente a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .

en los patrones de XRD (ver figura 3.6 A). En el caso de las muestras 1H7 y 1H10, mostradas en las figuras 3.11 C y D, respectivamente, únicamente se observa la morfología laminar con longitud entre  $200 - 500\text{ nm}$  y con unos pocos nanómetros de espesor. El cambio en la morfología de tipo esférica a laminar se ha reportado en fósforos de  $Y_2O_3 : Eu, NO_3-LYH : Eu, Li^+-Al^{3+}$  y  $Yb_8(OH)_{20} [C_{14}H_6O_2(SO_3)_2]_2$ , entre otros [46–49]. Cuando estos fósforos son tratados térmicamente a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , figura 3.12, se observan placas laminares formadas por aglomeraciones de esferoides más pequeñas ( $300\text{ nm}$ ), con poca homogeneidad en su forma. Cabe mencionar que se observa la misma morfología en todas las muestras de  $Y_2O_3$  tratadas térmicamente a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .

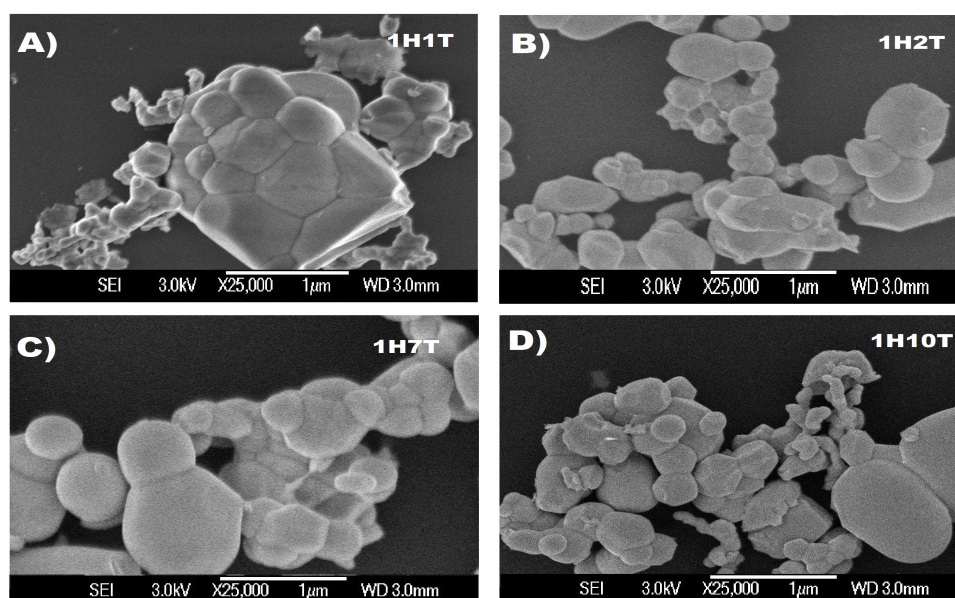
En la figura 3.13 se observa la morfología de las muestras 2H1, 2H2, 2H7 y 2H10 sintetizadas con la técnica **hidrotermal**, en este caso el pH de las soluciones se vario con **Hidróxido de Amonio**. En la figura 3.13 A, se observa una gran aglomeración del material sin una morfología definida de la muestra 2H1. Las figuras 3.13 B, C y D exhiben la morfología de las muestras 2H2, 2H7 y 2H10, donde se aprecian aglomerados con una morfología tipo laminar, de longitudes



### 3.3 Caracterización morfológica



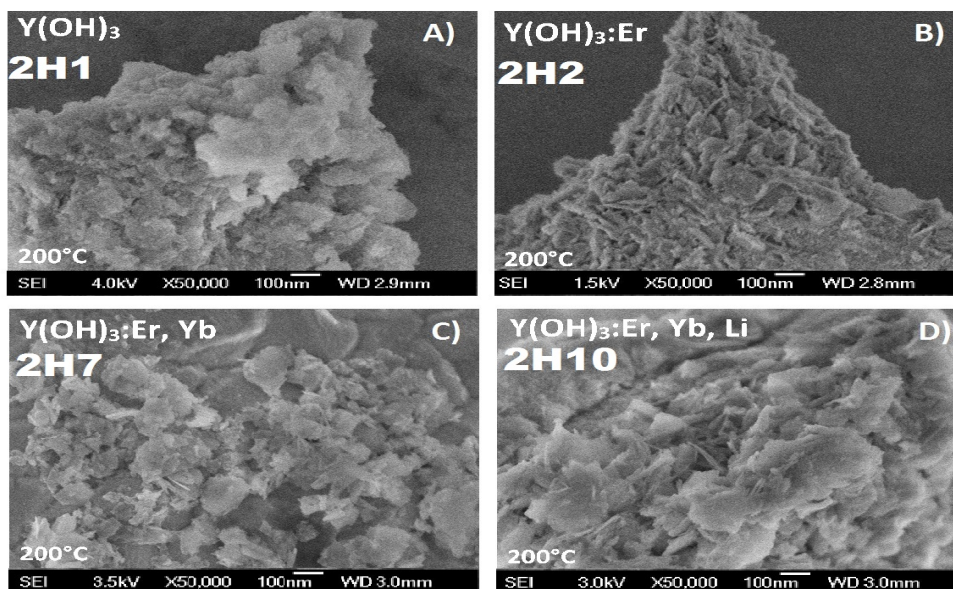
**Figura 3.11:** Imágenes de SEM de fósforos de Itrio sintetizados con la técnica hidrotermal sintetizadas a 200 °C



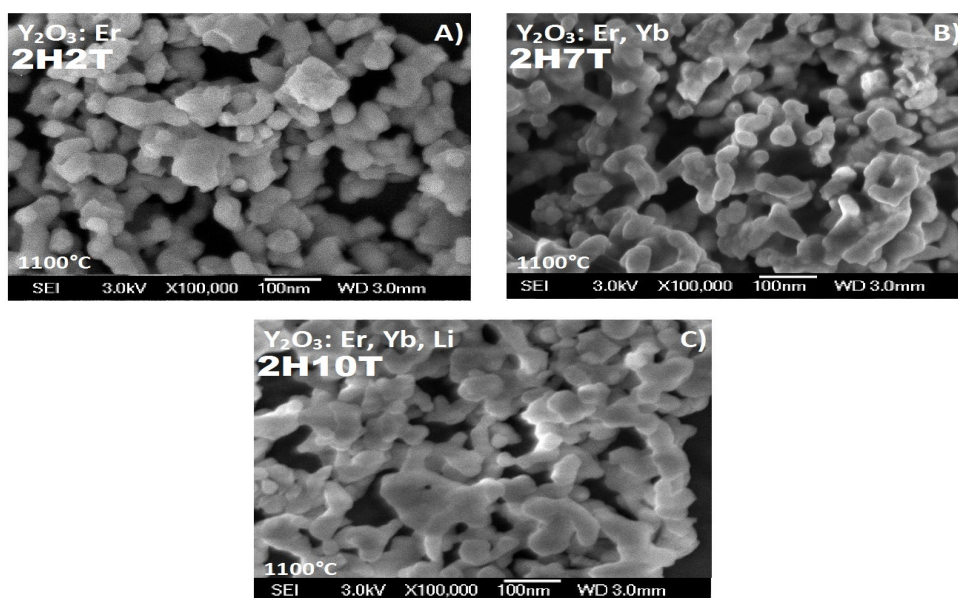
**Figura 3.12:** Imágenes de SEM de fósforos de Itrio sintetizados con la técnica hidrotermal sintetizadas a 200 °C y tratadas térmicamente a 1100 °C.

### 3. RESULTADOS

---



**Figura 3.13:** Imágenes de SEM de fósforos de  $Y(OH)_3$  impurificados con iones de  $Er$ ,  $Yb$ , y  $Li$  sintetizadas a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  con la técnica hidrotermal.



**Figura 3.14:** Imágenes de SEM de fósforos de  $Y_2O_3$  :  $Er, Yb, Li$ , sinterizados técnica hidrotermal y tratadas térmicamente a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .

entre 200 - 500  $nm$ , con unos pocos nanómetros de espesor. Puede verse que los aglomerados de las muestras  $2H7$  y  $2H10$  crecen a partir de láminas más pequeñas.

La figura 3.14 exhibe la morfología de los fósforos de Itrio tratados térmicamente a  $1100\text{ }^{\circ}C$ , donde se aprecian grandes grupos de aglomerados formados a partir de partículas esféricas más pequeñas de tamaños de entre 50 y 100  $nm$ , con homogeneidad en sus tamaños y formas, además de que se ve alta coalescencia entre ellas (muestras  $2H1T$ ,  $2H2T$  y  $2H7T$ ). Sin embargo, la morfología de la muestra de  $2H10T$  es ligeramente diferente, aunque los polvos crecen en grandes grupos de partículas de tamaños similares a los observados en las muestras  $2H1T$ ,  $2H2T$  y  $2H7T$ , parece que las partículas se han fundido entre sí debido a la presencia de Litio y su efecto fundente.

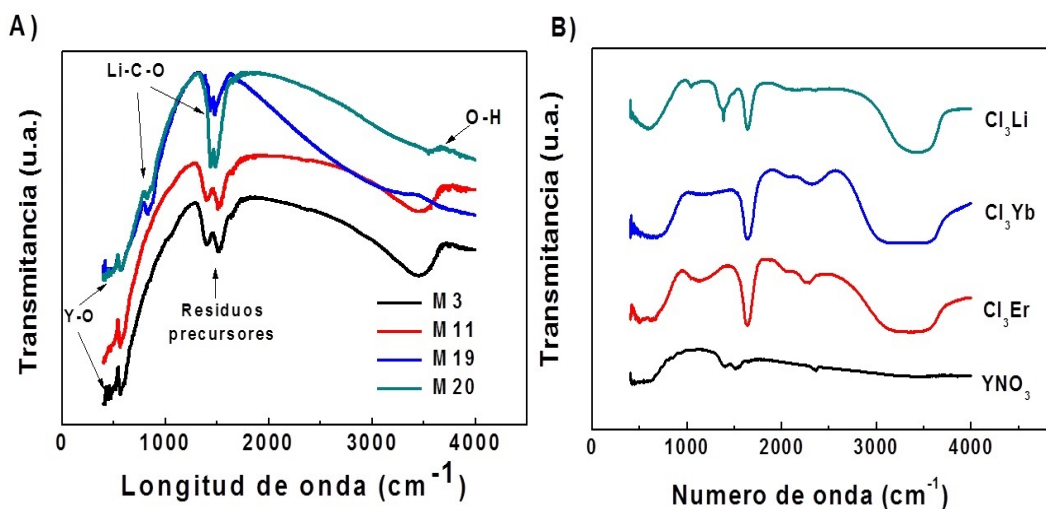
### 3.4. Espectroscopia de infrarrojo

Con el fin de estudiar los enlaces de especies presentes en los fósforos de Itrio impurificados con iones lantánidos, se analizó la estructura de las moléculas con espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR). Las figuras 3.15, 3.16 y 3.17, muestran los espectros de transmitancia del IR en el rango de  $400\text{-}4000\text{ }cm^{-1}$  característicos de fósforos de Itrio sintetizados con la técnica de evaporación de solventes e hidrotermal con y sin tratamiento térmico a  $1100\text{ }^{\circ}C$ .

En la figura 3.15 se exhiben los espectros de transmitancia de una serie de fósforos de Itrio sintetizados con la técnica de **evaporación de solventes y tratados térmicamente a  $1100\text{ }^{\circ}C$**  (muestras  $M3$ ,  $M11$ ,  $M19$  y  $M20$ ). En la figura 3.16 se observan los espectros de transmitancia de una serie de fósforos de Itrio sintetizados con la técnica **hidrotermal** y tratados térmicamente a  $1100\text{ }^{\circ}C$ . La figura 3.17 exhibe los espectros de transmitancia de una serie de fósforos de Itrio impurificados con iones de  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^{+}$ , sintetizados con la técnica **hidrotermal** y tratados térmicamente a  $1100\text{ }^{\circ}C$ . El pH de estas soluciones fue variado con **Hidróxido de Litio**.

Los espectros de las figuras 3.15, 3.16 y 3.17, tienen la misma escala y fueron desplazados un valor constante para una mejor visualización. En estos espectros se observa la presencia de bandas localizadas alrededor de  $460$  y  $557\text{ }cm^{-1}$ , las cuales, se asocian con la absorción de enlaces  $Y - O$  característicos del  $Y_2O_3$  [4, 23]. La banda localizada en la región  $3400 - 3600\text{ }cm^{-1}$  asociadas con vibraciones de enlaces  $O - H$  las cuales indican la presencia de humedad en los fósforos tratados térmicamente a  $1100\text{ }^{\circ}C$ . Se sabe que los fósforos de  $Y_2O_3$  tienden a adsorber  $H_2O$  y  $O - H$  del ambiente durante y después de la síntesis [4, 23]. Se ha reportado que

### 3. RESULTADOS



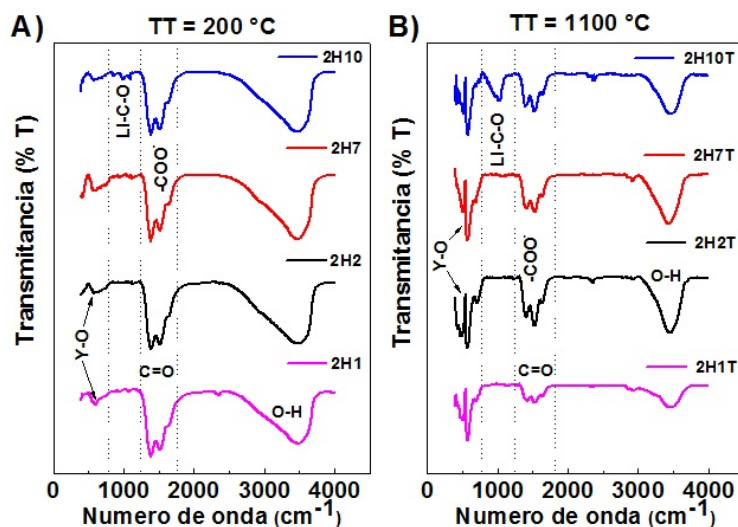
**Figura 3.15:** A) Espectro de FT-IR de fósforos de Itrio tratados térmicamente a 1100 °C B) Espectro de FT-IR de los precursores empleados en la síntesis de fósforos de Itrio.

tratamientos térmicos largos (72 hrs) bajo una atmósfera controlada, en fósforos de  $Y_2O_3$  es posible reducir la intensidad de las bandas en el rango 3400- 3600  $cm^{-1}$  asociadas con enlace  $O - H$ ; sin embargo, éstos enlaces no son removidos en su totalidad [22]. Las bandas localizadas entre 1300 - 1800  $cm^{-1}$ , se asocia a modos vibracionales de  $C = C$ ,  $C = O$  y  $C = H$ , las cuales se deben a los remanentes de los precursores empleados en la síntesis [23, 50], observados en la figura 3.15 B.

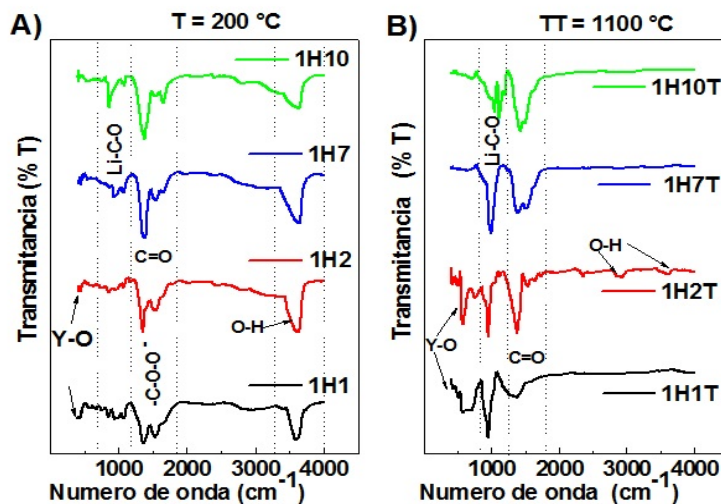
El las figuras 3.15 y 3.16, se observa una pequeña banda ubicada en 800 - 1200  $cm^{-1}$  para las muestras dopadas con  $Li$ ; esta banda podría ser originada por una superposición de picos de absorción relacionados con los modos vibracionales de  $Li - C - O$ , tales como  $Li_2CO_3$  (860  $cm^{-1}$ ) y  $Li_2CO_2$  (984  $cm^{-1}$ ) [21, 23, 50]. Los espectros de la figura 3.17, muestran estas bandas en fósforos con y sin codopaje de  $Li^+$ , sugiriendo que los iones de  $Li$  provenientes del regulador de pH (Hidróxido de Litio) se incorporaron en la estructura cristalina de  $Y_2O_3$ , por tal motivo en todas las muestra de  $Y(OH)_3$  se aprecian enlaces correspondientes a los modos vibracionales de  $Li - C - O$ .

El área de la absorción bajo la curva de los espectros de IR en el rango de 800 a 1200  $cm^{-1}$  es asociado con las especies de  $Li - C - O$  de muestras de  $Y_2O_3$  impurificadas con iones de  $Er$ ,  $Yb$  y  $Li$  sintetizados con las técnicas de evaporación de solventes e hidrotermal y tratados térmicamente a 1100 °C

### 3.4 Espectroscopia de infrarrojo



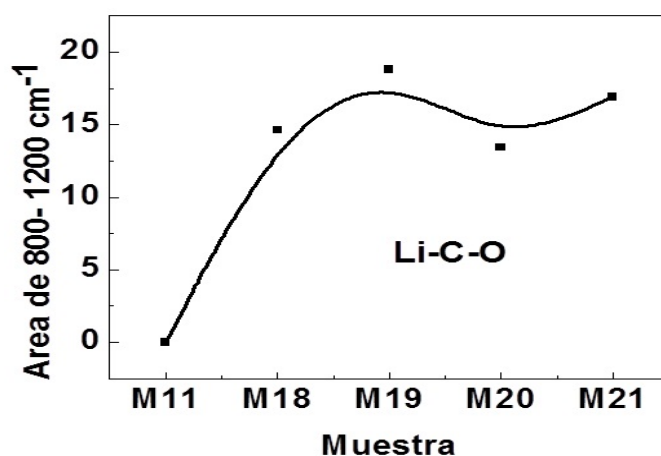
**Figura 3.16:** Espectro de IR de un conjunto de fósforos de Itrio impurificados con iones de *Er*, *Yb* y *Li*, sintetizados con la técnica hidrotermal A) a 200 °C y B) tratados térmicamente a 1100 °C. El pH de las soluciones fue variado con Hidróxido de Amonio.



**Figura 3.17:** Espectro de IR de un conjunto de fósforos de Itrio impurificados con iones de *Er*, *Yb* y *Li*, sintetizados con la técnica hidrotermal A) a 200 °C y B) tratados térmicamente a 1100 °C. El pH de las soluciones fue variado con Hidróxido de Litio.

### 3. RESULTADOS

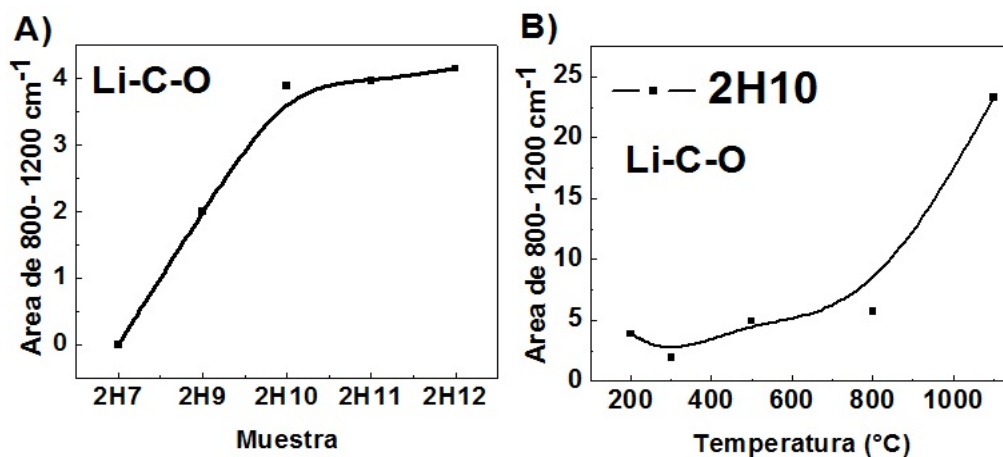
---



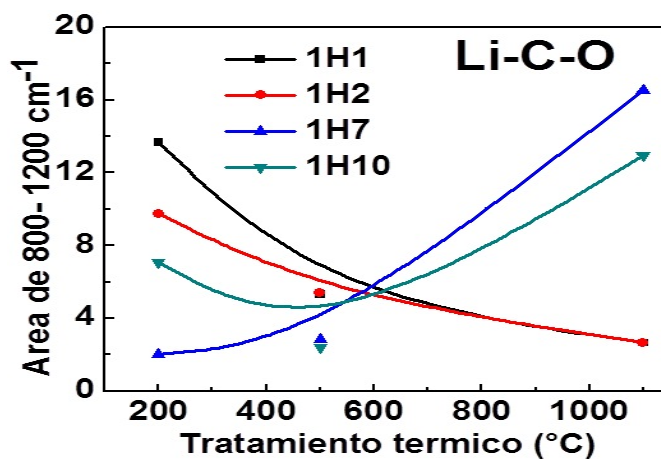
**Figura 3.18:** Área bajo la curva en la región de  $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  de un conjunto de muestras de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  impurificadas con iones de *Er*, *Yb* y *Li*.

son mostradas en las figuras 3.18, 3.19 A y B. También en la figura 3.20 se observó área de la absorción bajo la curva asociado con las especies de  $\text{Li}-\text{C}-\text{O}$  en fósforos de  $\text{Y}(\text{OH})_3$  impurificadas con iones de *Er*, *Yb* y *Li*, sintetizados con las técnicas Hidrotermal con Hidróxido de Litio como regulador de PH, en función del tratamiento térmico. El área se calcula normalizando los datos en rango de  $800$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$  de los espectros de absorción, sustrayendo el ruido y finalmente integrando el área bajo la curva.

Con base en el ajuste las figuras 3.18 y 3.19 A, exhiben un incremento en la absorción de las especies  $\text{Li}-\text{C}-\text{O}$  con la adición de *Li* en la solución precursora observando un aumento (no lineal) en la incorporación de especies de  $\text{Li}-\text{C}-\text{O}$  en los fósforos de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . La máxima absorción de estas especies se encuentra en la muestra *M19* y *2H12T*. En la figura 3.19 B se observa un comportamiento similar ya que con el incremento en la temperatura de calcinación, se ve un aumento en la absorción de las especies  $\text{Li}-\text{C}-\text{O}$ ; es decir que el tratamiento térmico propicia una mayor incorporación de los iones de Litio en los fósforos de Itrio. En la figura 3.20 se aprecia que con el tratamiento térmico los fósforos *1H1* y *1H2*, tienen una disminución en la absorción de las especies  $\text{Li}-\text{C}-\text{O}$ ; mientras que, en las muestras de *1H7* y *1H10* ocurre lo contrario; es decir que con el tratamiento térmico hay un incremento en la absorción de las especies de  $\text{Li}-\text{C}-\text{O}$  lo que indica un incremento en la incorporación de especies de estas especies.



**Figura 3.19:** Área bajo la curva en la región de 800 - 1200  $cm^{-1}$  de un conjunto de muestras de  $Y_2O_3$  A) sintetizadas a 200  $^{\circ}C$  y B) en función del tratamiento térmico.



**Figura 3.20:** Área bajo la curva en la región de 800-1200  $cm^{-1}$  de un conjunto de muestras de  $Y_2O_3$  en función del tratamiento térmico.

### 3. RESULTADOS

---

## 3.5. Emisión de Upconversion

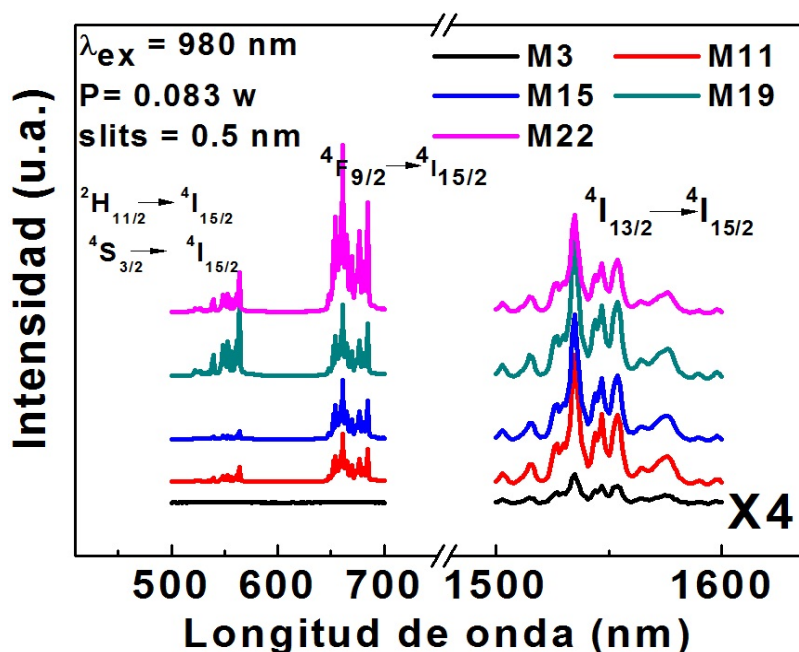
En esta sección se estudian las características luminiscentes de upconversion en los fósforos de  $Y_2O_3$  en función de los iones codopantes  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$ . Como se mencionó anteriormente, los iones de Erblio poseen niveles de energía ( $^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  y  $^4I_{9/2}$ ) espaciados simétricamente en el rango del infrarrojo cercano del espectro electromagnético y estos niveles de energía pueden ser excitados con radiación de diodos láser de 808, 980 y 1532 nm. Por otro lado, los iones de Iterbio poseen un ancho de banda de absorción que se extiende desde los 850 nm hasta 1070 nm con sólo un nivel de energía  $^2F_{5/2}$ , lo cual favorece la transferencia de energía de los iones de  $Yb^{3+}$  a los de  $Er^{3+}$ . Es decir que el proceso luminiscente del tipo upconversion puede ser observado en los fósforos de  $Y_2O_3$  impurificados con iones de  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$ , bajo la excitación con 980 y 1532 nm.

### 3.5.1. Luminiscencia bajo una excitación de 980 nm

Las figuras 3.21, 3.22 y 3.23 muestran los espectros de emisión upconversion bajo una excitación de 980 nm a 0.083 W de fósforos de  $Y_2O_3$  en función de los iones codopantes  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$  sintetizados con las técnicas de **evaporación de solventes e hidrotermal**. Los fósforos de  $Y_2O_3$  fueron tratados térmicamente a 1100 °C. Estos espectros exhiben las emisiones de upconversion en la región verde (515- 575 nm) y roja (640 - 700 nm) características de los iones de  $Er^{3+}$  correspondientes a las transiciones del estado base  $^4I_{15/2}$  a los niveles de energía ( $^2H_{15/2} + ^4S_{3/2}$ ) y  $^4H_{9/2}$  respectivamente. También podemos observar una emisión infrarroja (1500 - 1600 nm) asociada a las transiciones del estado excitado  $^4I_{13/2}$  al estado base  $^4I_{15/2}$  de los iones de  $Er^{3+}$ . El rango de 1500 - 1600 nm, de los espectros de fotoluminiscencia mostrados en las figuras 3.21 y 3.22A, fueron escalados un factor cuatro para tener una mejor visualización. A diferencia de algunos reportes, en esta región se observa una estructura con muchos picos definidos alrededor de 1534 nm [51, 52]; esto podría atribuirse al desdoblamiento de los niveles Stark debido al campo cristalino que los iones de  $Er^{3+}$  sienten dentro de la estructura del  $Y_2O_3$ . Este resultado es similar al reportado previamente para silicato de Erblio [51–53].

En la figura 3.24 se muestra un esquema de los posibles mecanismos de upconversion iniciando con la excitación de un electrón desde el estado base  $^2F_{7/2}$  de los iones de  $Yb^{3+}$  al estado excitado  $^2F_{5/2}$ , seguido de una transferencia de energía a un ion vecino de  $Er^{3+}$  poblando el nivel  $^2I_{11/2}$  o  $^2I_{13/2}$ . Una segunda absorción de fotones de 980 nm o transferencia de energía de un ion  $Yb^{3+}$  puede poblar el nivel  $^4F_{7/2}$ ; esta transición ( $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ ) es llamada absorción de un



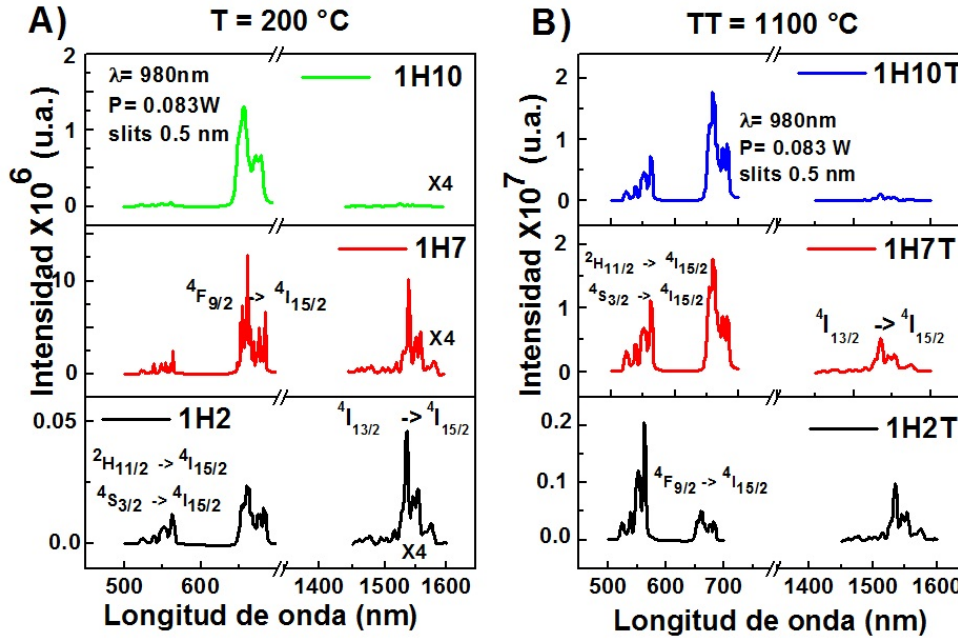


**Figura 3.21:** Emisión luminiscente bajo una excitación de 980 nm de fósforos de Itrio sintetizados con la técnica de evaporación de solventes y calcinados a 1100 °C.

estado excitado (ESA). Los iones de  $Er^{3+}$  pueden relajarse de manera no-radiativa en los niveles  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  y radiativamente del nivel  $^4I_{15/2}$  a través de emisión de luz verde; este proceso de upconversion ha sido identificado previamente para iones de  $Er^{3+}$  alojados en diferentes vidrios, cristales macroscópicos, películas y polvos [24, 54]. Los niveles de emisión más bajos son poblados a través de múltiples relajaciones, produciendo emisiones de luz verde y roja. Cabe mencionar que las interacciones entre dos iones de  $Er^{3+}$  no pueden ser ignoradas, ya que esta interacción produciría por medio de un proceso ESA una mayor población del nivel  $^4F_{9/2}$  desde donde se genera la emisión roja.

Para evaluar en mayor detalle el efecto de la incorporación de los iones codopantes en la emisión característica del  $Er^{3+}$ , se calculó la intensidad integrada de bajo las curvas de las transiciones  $(^2H_{15/2} + ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^4H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , en el rango de 515- 575 nm y entre 640 - 700 nm en función de los iones codopantes en la solución precursora de fósforos de Itrio, sintetizados con la **técnica de evaporación de solventes y tratados térmicamente a 1100 °C**. La concentración de iones de  $Er^{3+}$  en los fósforos de Itrio fue variada de 0.2 a 0.6 %at., con un óptimo de luminiscencia en muestras con 0.3 %at. de Er (muestra M3) como se observa en la figura 3.25 A. Cabe mencionar, que se realizaron

### 3. RESULTADOS

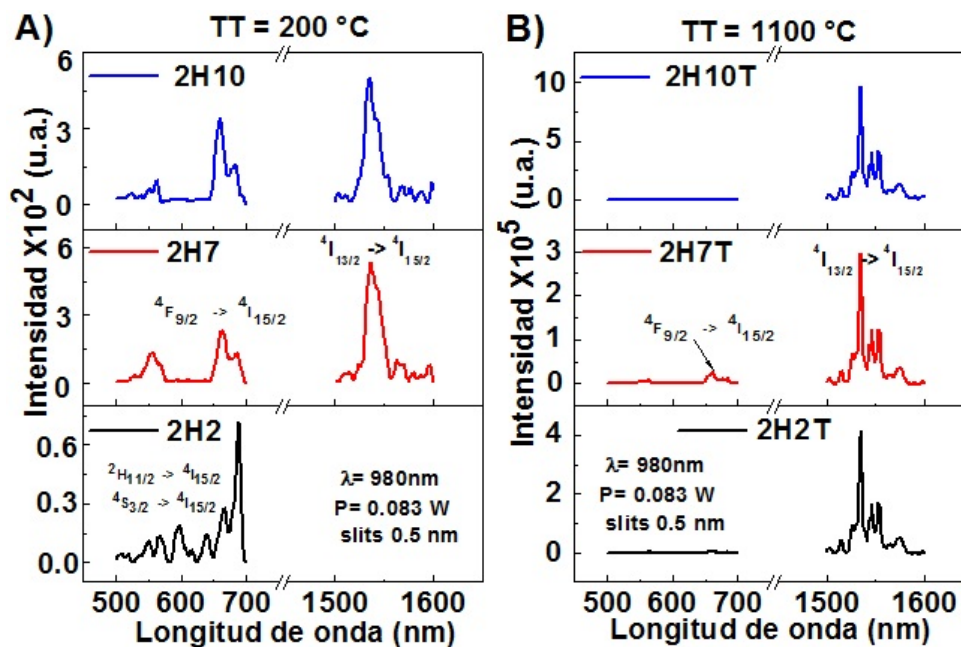


**Figura 3.22:** Emisión luminiscente bajo una excitación de 980 nm de fósforos de A)  $Y(OH)_3$  y de B)  $Y_2O_3$ , sintetizados con la técnica hidrotérmica. El pH de las soluciones fue regulado con hidróxido de Litio.

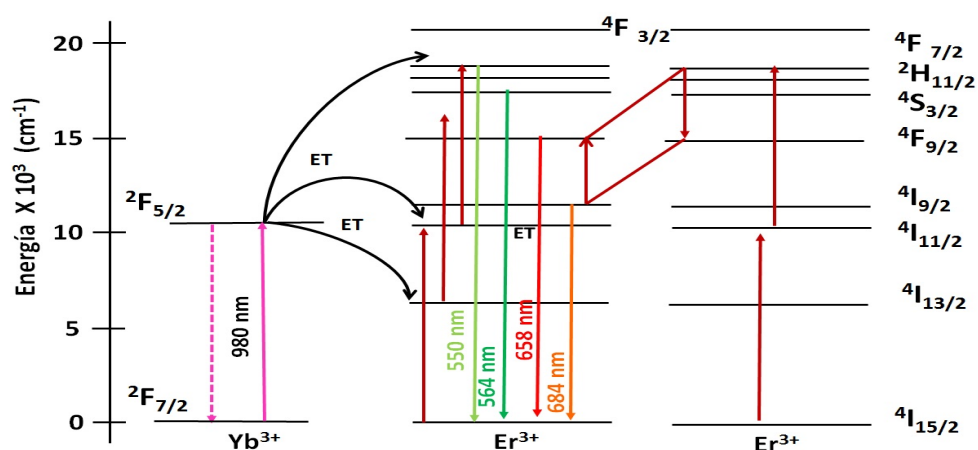
muestras de  $Y_2O_3$  impurificadas con 0.5 %at. de  $Er$  (muestras  $M6$  y  $M7$ ); sin embargo, cuando estas muestras fueron codopadas con iones de  $Yb$ , la intensidad de emisión luminiscente disminuyó considerablemente.

La Figura 3.25 B muestra el comportamiento de las intensidades de emisión verde y roja en función de la concentración de iones de  $Yb^{3+}$  en la solución precursora. En este caso, la intensidad de emisión verde, roja e infrarroja de la muestra  $M11$  se incrementa hasta 17.33, 33.77 y 7.65 veces, respectivamente, y de la muestra  $M15$  se incrementa hasta 18.82, 61.95 y 16 veces, respectivamente, en comparación con las muestras dopadas con sólo iones de Erblio (Muestra  $M3$ ). En la gráfica 3.25 B, se exhibe que la intensidad de emisión verde y roja de las muestras  $M3$ ,  $M10$  y  $M11$  son muy similares. En el caso, de las muestras  $M12$ ,  $M13$ ,  $M14$ ,  $M15$  y  $M16$  se observa un incremento preferencial de la emisión roja. Este efecto puede ser explicado con el esquema de niveles de energía de la figura 3.24. Cuando un electrón de los iones de  $Er^{3+}$  es excitado al nivel de energía  $^4I_{11/2}$  y otro electrón de  $Er^{3+}$  es excitado al nivel  $^4I_{11/2}$ , y ambos iones se encuentran muy cerca, es probable que este último transfiera su energía al primer ion, excitándolo al nivel  $^4F_{7/2}$ . Sin embargo, con la adición de iones  $Yb^{3+}$

### 3.5 Emisión de Upconversion



**Figura 3.23:** Emisión luminiscente bajo una excitación de 980 nm de fósforos de A)  $Y(OH)_3$  y de B)  $Y_2O_3$ , sintetizados con la técnica hidrotermal. El pH de las soluciones fue regulado con Hidróxido de Amonio.



**Figura 3.24:** Esquema de niveles de energía de los iones de *Er* e *Yb*.

### 3. RESULTADOS

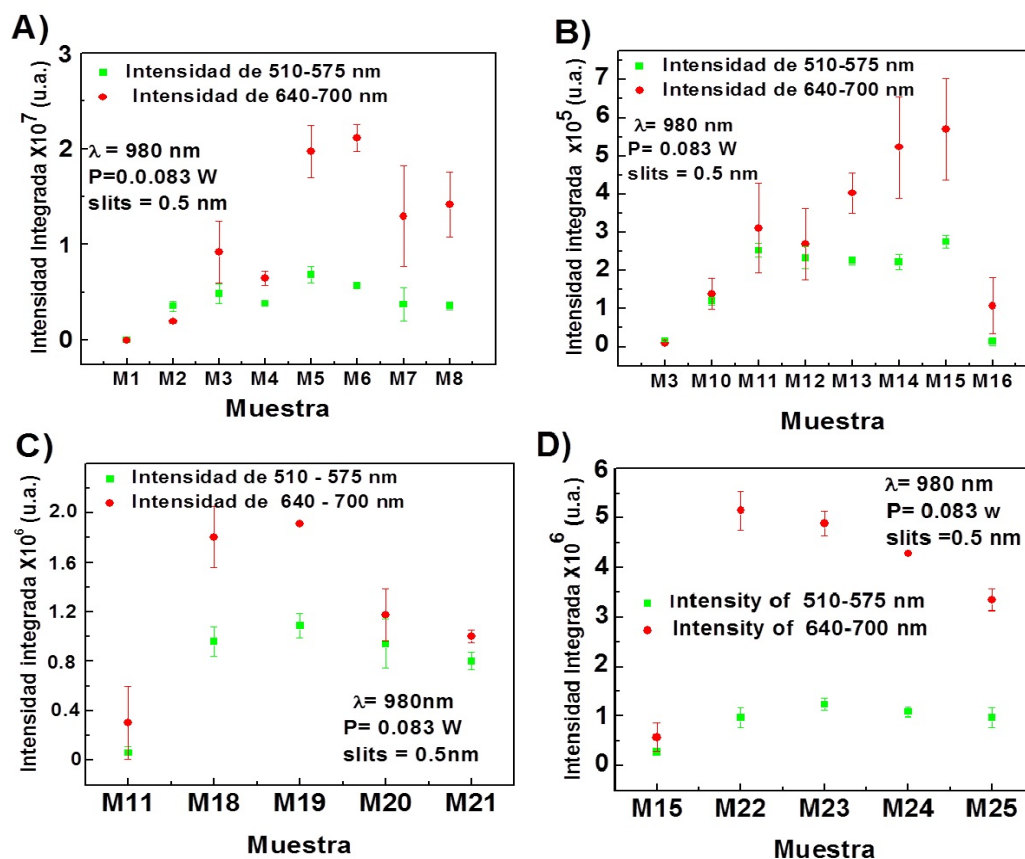
---

el proceso se ve muy disminuido debido a la absorción cruzada de los iones de Iterbio. Alternativamente, los iones de  $Er^{3+}$  pueden relajarse y poblar el nivel  $^4F_{9/2}$ , cayendo radiativamente al nivel  $^4I_{15/2}$ , para dar lugar a la emisión roja. Otra forma de lograr la emisión roja es cuando un fotón se encuentra en el estado  $^4I_{11/2}$ , y cae de manera no-radiativa hasta el estado  $^4I_{13/2}$  y luego, a través de la absorción de un segundo fotón de 980 nm, llena el nivel  $^4F_{9/2}$  mediante transferencia de energía y/o ESA; esta vía de upconversion también fue observada previamente para iones de  $Er^{3+}$  hospedados en diferentes materiales [23, 24, 26].

En las figuras 3.25 C y D se muestra el comportamiento de muestras tri-dopadas ( $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}, Li^+$ ). La muestra M19 presentan una intensidad máxima de las emisiones de luz verde, roja e infrarroja con un incremento de 4.30, 6.15 y 3.75 veces, respectivamente en comparación con las emisiones de la muestra M11. Mientras que la muestra M22 exhibe un incremento de la emisión alrededor de 3.53, 9.04 y 2.41 veces, para las emisiones verde, roja e infrarroja, respectivamente comparado con las intensidades de emisión observada en la muestra M15. El tri-dopado con *Li* puede dar como resultado un aumento en la concentración efectiva de los iones de  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  debido al aumento de los sitios ópticamente activos en la red cristalina. Además la incorporación de  $Li^+$  en lugares de  $Y^{3+}$  aumenta la distancia interatómica entre los iones de  $Er^{3+}$  incorporados en la matriz de Óxido de Itrio, lo cual disminuye la probabilidad de que ocurran procesos de relajaciones cruzada entre los iones de  $Er^{3+}$  reduciendo de esta forma la probabilidad de las transiciones no radiativas [55]. Los procesos de relajación cruzada son los responsables de poblar el estado  $^4F_{9/2}$  donde se genera la emisión roja. Se ha reportado que la incorporación de iones de Litio como codopante en algunos fósforos (tales como  $Y_2O_3$ ,  $SrTiO_3$  y  $ZnO$ ) incrementa la intensidad de emisión luminiscente alrededor de 400 veces o más comparada con muestras sin dopaje de *Li* [21, 54, 56, 57].

También se evaluó a detalle el efecto de la incorporación de los iones codopantes en la emisión característica del  $Er^{3+}$ , se determinó la intensidad de emisión integrada bajo la curva de las transiciones ( $^2H_{15/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  en los rangos de 515- 575 nm, entre 640 - 700 nm y 1500 - 1600 nm, en función de los iones codopantes en la solución precursora de *fósforos de Itrio*, sintetizados con la técnica **hidrotermal**. Los fósforos de  $Y_2O_3$  fueron **tratados térmicamente a 1100 °C**. El pH de las soluciones precursoras fue variado con **Hidróxido de Litio**. La concentración de iones de  $Er^{3+}$  en los fósforos de Itrio fue variada de 0.3 a 2.5 %at., con un óptimo de luminiscencia en muestras con 0.3 %at. de *Er* (muestra 1H2) como se observa en la figura 3.26 A. La figura 3.26 B exhibe el área luminiscente bajo la curva en función de la temperatura de calcinación, bajo una excitación

### 3.5 Emisión de Upconversion

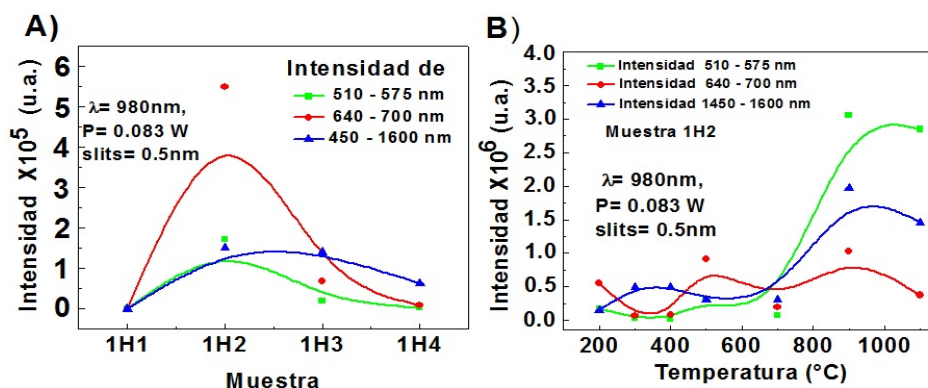


**Figura 3.25:** Intensidad de emisión integrada bajo una excitación continua de 980 nm de fósforos de Itrio, sintetizados con la técnica de evaporación de solventes y tratados térmicamente a 1100 °C.

de 980 nm en fósforos de  $Y_2O_3$  codopados con 0.3 %at. de Er. En esta figura se ve un incremento considerable en la intensidad luminiscente de 18, 2 y 13 veces para las emisiones verde, roja e infrarroja respectivamente, en la muestra 1H2T comparado con las muestras sintetizadas a 200 °C. También observamos que la emisión verde es más intensa que las emisiones roja e infrarroja.

La Figura 3.27 A muestra el comportamiento de la intensidad de emisión integrada bajo la curva en función de la concentración de iones de  $Yb^{3+}$ , observando la máxima intensidad de emisión bajo una excitación de 980 nm en la muestra 1H7. En general, para concentraciones mayores a 0.4 %at. la intensidad de emisión se reduce gradualmente debido a la cantidad de iones de Yb en la matriz, lo cual favorece la probabilidad de recombinaciones no radiativas entre

### 3. RESULTADOS



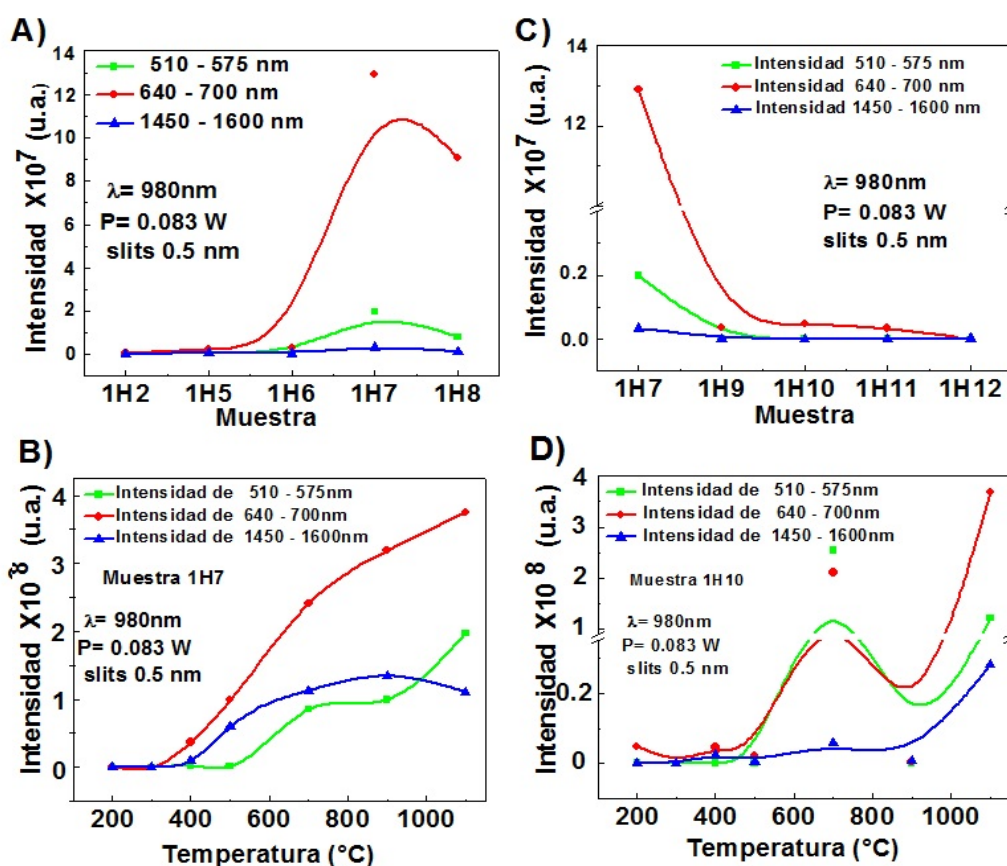
**Figura 3.26:** Emisión luminiscente bajo una excitación de 980 nm de fósforos de Itrio A) en función del contenido de  $Er^{3+}$  y B) en función del tratamiento térmico. Los fósforos fueron sintetizados con la técnica hidrotermal. El pH fue regulado con Hidróxido de Litio.

ellos. El codopaje con 0.4 %at. de  $Er$  y 1.4 %at. de  $Yb$  exhibe una mejora en la región verde y roja de hasta 115 y 234 veces respectivamente, en comparación con las muestras dopadas con 0% de  $Yb$ ; es decir que la emisión roja es más intensa que la emisión verde.

La figura 3.27 B exhibe el área luminiscente bajo la curva de fósforos de  $Y_2O_3$  impurificados con 0.4 %at. de  $Er$  y 1.4 %at. de  $Yb$  en función de la temperatura de calcinación bajo una excitación de 980 nm. En esta figura se observa un incremento considerable en la intensidad de la luminiscencia del orden de 10, 3 y 33 veces para las emisiones verde, roja e infrarroja respectivamente, en la muestra 1H7T tratada térmicamente a 1100  $^{\circ}\text{C}$  comparado con las muestras sintetizadas a 200  $^{\circ}\text{C}$ . En este caso, la intensidad de emisión roja es mayor que la intensidad de emisión verde e infrarroja esto a pesar del gran incremento en la emisión verde. El aumento en la intensidad de emisión tiene un incremento casi lineal con la temperatura de calcinación lo cual se asocia a un incremento en la cristalinidad (ver figura 3.6 B).

La figura 3.27 C muestra el comportamiento de las intensidades de emisión integrada en fósforos de  $Y(OH)_3$  impurificado con 0.4 %at. de  $Er$  y 1.4 %at. de  $Yb$  en función del codopado con iones de  $Li^+$ . La muestras 1H7 y 1H10 presentan la máxima luminiscencia con un crecimiento preferencial de la emisión roja mientras que las emisiones verde e infrarroja permanecen casi invariables. En este caso se observa una considerable disminución de la luminiscencia asociado a la alta concentración de los iones de  $Er$ ,  $Yb$  y  $Li$ , provocando una saturación de los

### 3.5 Emisión de Upconversion



**Figura 3.27:** Emisión luminiscente bajo una excitación de  $980\text{ nm}$  de fósforos de Itrio A)  $\text{Y}(\text{OH})_3 : \text{Er}$  en función del % de Yb. B)  $\text{Y}(\text{OH})_3 : \text{Er}, \text{Yb}$  en función del tratamiento térmico. C)  $\text{Y}(\text{OH})_3 : \text{Er}, \text{Yb}$  en función del % de Li. D)  $\text{Y}(\text{OH})_3 : \text{Er}, \text{Yb}, \text{Li}$  en función del tratamiento térmico. Los fósforos fueron sintetizados con la técnica hidrotermal. El pH de las soluciones fue variado con Hidróxido de Litio.

### 3. RESULTADOS

---

sitios Ópticamente activos en la red huésped. Recordemos que se utilizó hidróxido de Litio para regular el pH de la solución precursora, pero los iones de *Li* provenientes de este (*LiOH*) se incorporaron en la estructura del Óxido de Itrio, como se observó en los espectros de FT-IR mostrados en la figura 3.17.

La Figura 3.27 D muestra el comportamiento de la intensidad de emisión integrada de la muestra 1H10 en función de la temperatura de calcinación (de 300 a 1100 °C). En esta gráfica se observa que la intensidad de emisión aumenta al mismo tiempo que se eleva la temperatura del tratamiento térmico. La muestra 1H10T tienen la mayor luminiscencia cuando son tratados térmicamente a 1100 °C, mostrando un aumento de hasta 1758, 76 y 124 veces más para las emisiones verde, roja e infrarroja, respectivamente en comparación con los fósforos sintetizados a 200 °C. No obstante la intensidad luminiscente de estos fósforos es del mismo orden que la observada en la muestra 1H7T; es decir, que el codopado con iones de *Li* en fósforos de  $Y_2O_3$  no mejora la luminiscencia. Este efecto podría ser atribuido a la alta concentración de iones de *Li* provenientes del *LiOH* y del *LiCl* los cuales saturan la matriz de  $Y_2O_3$  provocando un apagamiento de la luminiscencia.

De la figura 3.27, observamos el cambio en las intensidades de emisión de los fósforos de Óxido de Itrio viendo que la intensidad de emisión de la muestra 1H7T incrementa su intensidad de emisión verde, roja e infrarroja un factor 69.26, 1,005 y 77.7 respectivamente, en comparación con la intensidad de emisión de la muestra 1H2T. Por otro lado la intensidad de emisión de la muestra 1H10T disminuye su intensidad un factor 0.62, 0.98 y 0.25 las emisiones verde, roja e infrarroja respectivamente.

El estudio del efecto de la incorporación de los iones codopantes en la emisión característica del  $Er^{3+}$ , se determinó la emisión integrada de las transiciones ( $^2H_{15/2} + ^4S_{3/2}$ )  $\rightarrow$   $^4I_{15/2}$ ,  $^4H_{9/2} \rightarrow$   $^4I_{15/2}$  y  $^4I_{13/2} \rightarrow$   $^4I_{15/2}$  en los rangos de 515-575 nm, entre 640 - 700 nm y 1500 - 1600 nm, en función del contenido de *Er*, *Yb* y *Li* en la solución precursora de fósforos de Itrio, sintetizados con la técnica **hidrotermal**. Los fósforos de  $Y_2O_3$  fueron **tratados térmicamente a 1100 °C**. El pH de las soluciones precursoras fue variado con **Hidróxido de Amonio**.

La figura 3.28 A, exhibe el comportamiento de la intensidad de emisión integrada bajo la curva en función de la concentración de iones de  $Yb^{3+}$ , donde se observa la máxima emisión bajo una excitación de 980 nm se encuentra en la muestra 2H7; en el resto de las muestras la intensidad observada en los fósforos es menor. La intensidad de emisión de la muestra 2H7 tiene un incremento en la región verde, roja e infrarroja de hasta 19, 42 y 2 veces respectivamente, en



### 3.5 Emisión de Upconversion

---

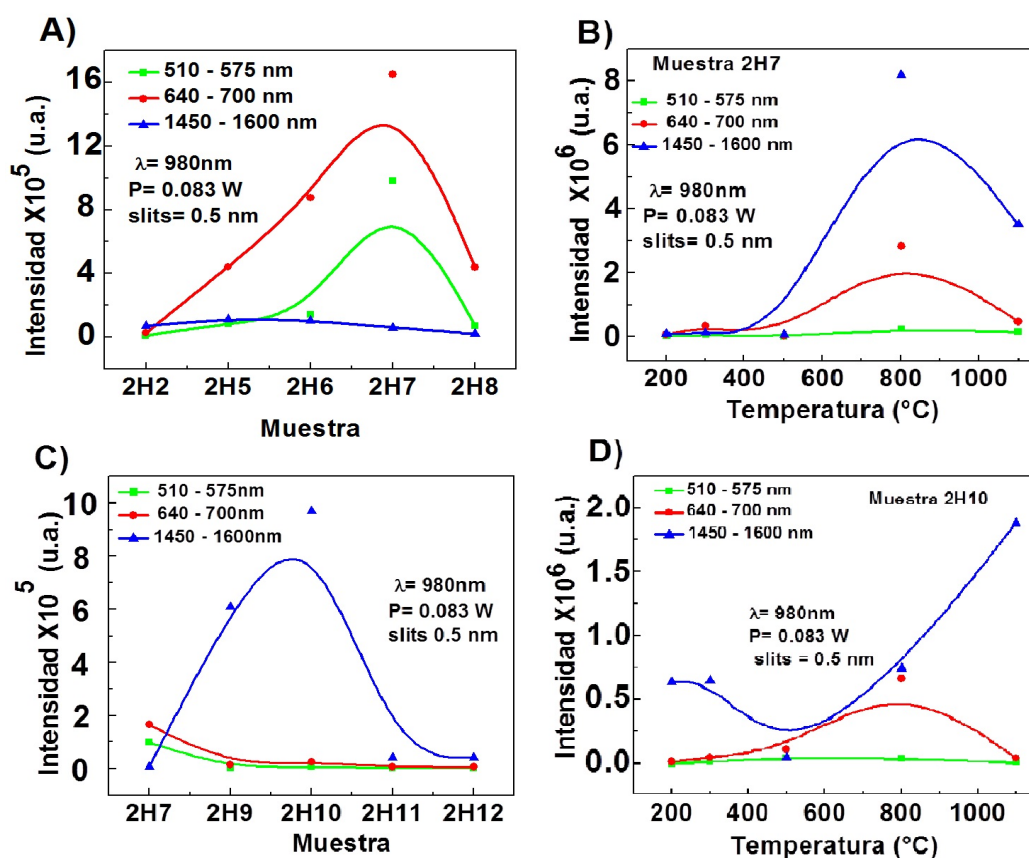
comparación con la intensidad de emisión de la muestra *2H2*. En este caso la emisión verde incrementa más que la emisión roja e infrarroja.

En la figura 3.28 B exhibe el área bajo la curva de la muestra *2H7* en función de la temperatura de calcinación, bajo una excitación de 980 nm. En esta figura se observa un incremento considerable en la luminiscencia del orden de 19, 42 y 84 veces para las emisiones verde, roja e infrarroja respectivamente, esto en la muestra *2H7* tratadas térmicamente a 800 °C comparado con las muestras sintetizadas a 200 °C. Además en esta gráfica notamos que la emisión infrarroja es mayor que el resto de las emisiones. La figura 3.28 C muestra el comportamiento de las intensidades de emisión integrada de la muestras *2H7*, *2H9*, *2H19*, *2H11* y *2H12*. Las muestra *2H10* presenta la máxima luminiscencia en los rangos visible e infrarrojo. Esta muestra tienen una mejora en la región infrarroja de hasta 168 veces, en comparación con la muestra *2H7*. El incremento en la emisión es asociado con la alta concentración efectiva los iones *Er* e *Yb* asociado al aumento de los sitios ópticamente activos en la red cristalina.

La Figura 3.28 D exhibe el comportamiento de la intensidad de emisión integrada de la muestra *2H10* en función de la temperatura de calcinación (de 300 a 1100 °C). En esta gráfica se observa que la intensidad de emisión aumenta al mismo tiempo que se eleva la temperatura de calcinación. La muestra *2H10* tienen la mayor luminiscencia en la región infrarroja cuando son tratados térmicamente a 1100 °C (*2H10T*), mostrando un aumento de hasta 3 veces más comparado con las muestras sintetizadas a 200 °C. Cuando estos fósforos son tratados térmicamente a 800 °C las emisiones verde y roja tienen el mayor incremento en la emisión de hasta 31 y 60 veces respectivamente, esto comparados con los fósforos sintetizados a 200 °C. El cambio en las intensidades de emisión fue explicado anteriormente en la sección 3.5.1 con el esquema de niveles de energía de la figura 3.21 B.

También de la figura 3.28 observamos el cambio en las intensidades de emisión de los fósforos de Óxido de Itrio viendo que la intensidad de emisión de la muestra *2H7T* incrementa su intensidad de emisión verde, roja e infrarroja un factor 3.34, 5.56 y 0.67 respectivamente, en comparación con la intensidad de emisión de la muestra de Óxido de Itrio impurificada con iones de Erblio (*2H2T*). Por otro lado la intensidad de emisión de la muestra de emisión de la muestra de de Óxido de Itrio impurificada con iones de Erblio e Iterbio y Litio *2H10T* disminuye su intensidad un factor 29.76, 11.64, 1.87 las emisiones verde, roja e infrarroja respectivamente.

### 3. RESULTADOS



**Figura 3.28:** Emisión luminiscente bajo una excitación de 980 nm de fósforos de Itrio A)  $Y(OH)_3 : Er$  en función del % de  $Yb^{3+}$ . B)  $Y_2O_3 : Er, Yb$  en función del tratamiento térmico. C)  $Y(OH)_3 : Er, Yb$  en función del % de  $Li^+$ . D)  $Y_2O_3 : Er, Yb, Li$  en función del tratamiento térmico. Los fósforos fueron sintetizados con la técnica hidrotérmal. El pH de las soluciones fue regulado con Hidróxido de Amonio.

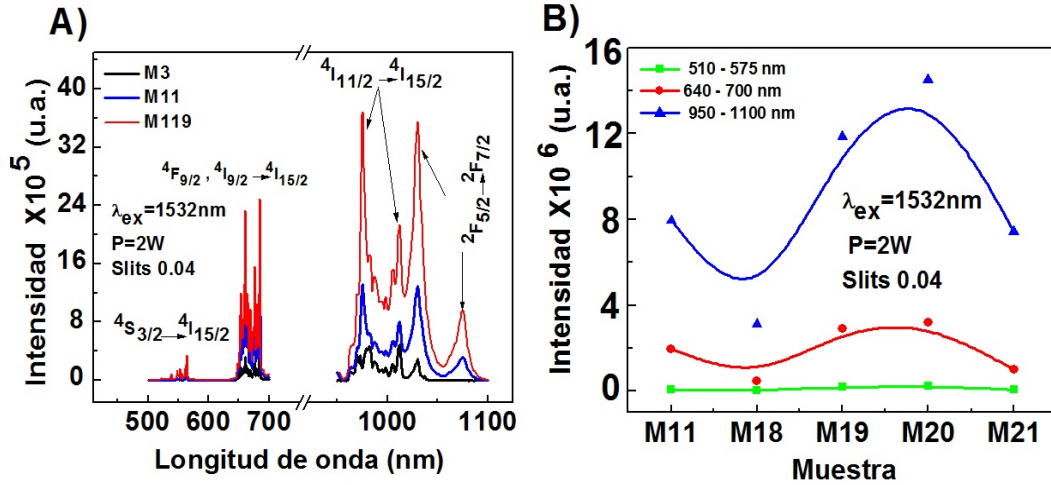
### 3.5.2. Luminiscencia bajo una excitación de 1532 nm

Las figuras 3.29 A, 3.31 A y 3.33 muestran los espectros de emisión upconversion bajo una excitación de 1532 nm a 2 W de fósforos de  $Y_2O_3$  en función de los iones codopantes  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$  sintetizados con las técnicas de evaporación de solventes e hidrotermal. Los fósforos de  $Y_2O_3$  fueron tratados térmicamente a 1100 °C. Estos espectros exhiben las emisiones de upconversion en la región verde (515- 575 nm) y roja (640 - 700 nm) características de los iones de  $Er^{3+}$  correspondientes, a las transiciones del estado base  $^4I_{15/2}$  a los niveles de energía ( $^2H_{15/2} + ^4S_{3/2}$ ) y  $^4F_{9/2}$ , respectivamente. También podemos observar una emisión infrarroja (950 -1100 nm) asociada a las transiciones del estado excitado  $^4I_{13/2}$  al estado base  $^4I_{13/2}$  de los iones de  $Er^{3+}$ .

En la figura 3.29 B se muestran los espectros de emisión de upconversion de fósforos de  $Y_2O_3$  impurificados con iones de  $Er$ ,  $Yb$  y  $Li$  sintetizados con la técnica de evaporación de solventes y tratados térmicamente a 1100 °C. En esta figura se observa que la intensidad de emisión verde, roja e infrarroja incrementa alrededor de 9, 7 y 11 veces, respectivamente, para la muestra M19, esto comparado con la muestra M3. Para el resto de las muestras la intensidad de emisión es menor a la observada en la muestra M19. Los picos observados en 1030 y 1075 nm pueden ser atribuidos al desdoblamiento Stark de los niveles de energía de los iones de  $Yb^{3+}$ . Se ha reportado que a bajas temperaturas (12 K) el espectro de emisión de cristales de  $Yb : PbClF$  bajo una excitación de 940 nm muestra picos de emisión en 976 , 993, 1020, 1037, 1056, 1090 y 1097 nm atribuidos a los desdoblamientos de los niveles Stark de los iones de  $Yb$ . Cabe mencionar que en este trabajo todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente y también se observan todas las transiciones atribuidas a los desdoblamientos de los niveles Stark de los iones de  $Yb$ .

La Figura 3.30 muestra un esquema de los niveles de energía de los iones  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  y describe los posibles mecanismos de excitación que están implicados en el proceso de upconversion observado en los fósforos de Itrio bajo una excitación láser de 1532 nm. En primer lugar el láser excita directamente los iones de  $Er^{3+}$  del estado base  $^4I_{15/2}$  al nivel de energía  $^4I_{13/2}$  de los iones de Erblio; luego, a través de un proceso de transferencia de energía que involucra a un ion vecino de  $Er^{3+}$ . En un proceso de tres fotones iniciamos excitando un fotón del nivel  $^4I_{13/2}$  al estado  $^4I_{9/2}$  y posteriormente al nivel  $^4S_{3/2}$ . Las emisiones verdes, rojas e infrarrojas se generan en el ion  $Er^{3+}$  a partir de la recombinación radiativa de los niveles  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ) y  $^4I_{11/2}$  al estado fundamental  $^4I_{15/2}$ , respectivamente. Estas emisiones también podrían generarse a través de otro proceso que involucra los iones de  $Yb^{3+}$ ; esto ocurriría después del proceso de transferencia de energía

### 3. RESULTADOS

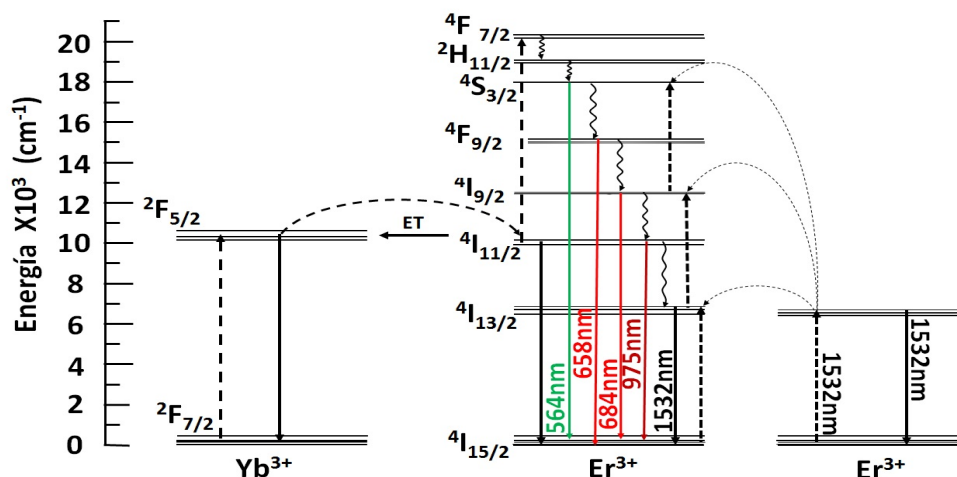


**Figura 3.29:** A) Emisión luminiscente bajo una excitación de 1532 nm de fósforos de Itrio. B) Intensidad de emisión integrada bajo una excitación de 1532 nm de los fósforos de Itrio. Los fósforos fueron sintetizados con la técnica de evaporación de solventes y tratados térmicamente 1100 °C.

en el que un ion de  $Er^{3+}$  se excita al estado  $4I_{11/2}$  y a través de un proceso de transferencia de energía se ocupa el estado  $4F_{5/2}$  de un ion de  $Yb^{3+}$ , seguido de esto el estado  $4I_{11/2}$  de un ion de  $Er^{3+}$  es llenado debido a la transferencia de energía de un ion de  $Yb^{3+}$  ubicado en el estado  $4F_{5/2}$ . Desde el estado  $4I_{11/2}$  de un ion de  $Er^{3+}$  puede ocurrir una segunda excitación al estado  $4F_{7/2}$  por un proceso de absorción de estado excitado (ESA) o a través de un segundo proceso de transferencia de energía. Las emisiones verdes, rojas e infrarrojas se originan a partir del estado  $4F_{7/2}$  de el ion  $Er^{3+}$ .

En la figura 3.31 A se observa la intensidad de emisión de fósforos de  $Y_2O_3$  impurificados con iones de  $Er$ ,  $Yb$  y  $Li$  (muestra 1H7), sintetizados con la técnica Hidrotermal y tratados térmicamente de 400 a 1100 °C. El pH de las soluciones fue variado con hidróxido de Litio. En esta figura se observa que la intensidad de emisión verde se mantiene constante, mientras que la intensidad de emisión roja incrementa 0.68 veces para la muestra 1H7T. La figura 3.31 B muestra la intensidad de emisión integrada bajo la curva correspondiente de las transiciones  $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$  y  $(4F_{9/2}, 4I_{9/2}) \rightarrow 4I_{15/2}$  de los iones de  $Er$  de la muestra 1H7 en función de la temperatura de calcinación. En esta gráfica se percibe de mejor manera el incremento (0.68 veces) de emisión roja para los fósforos tratados térmicamente a 1100 °C.

### 3.5 Emisión de Upconversion

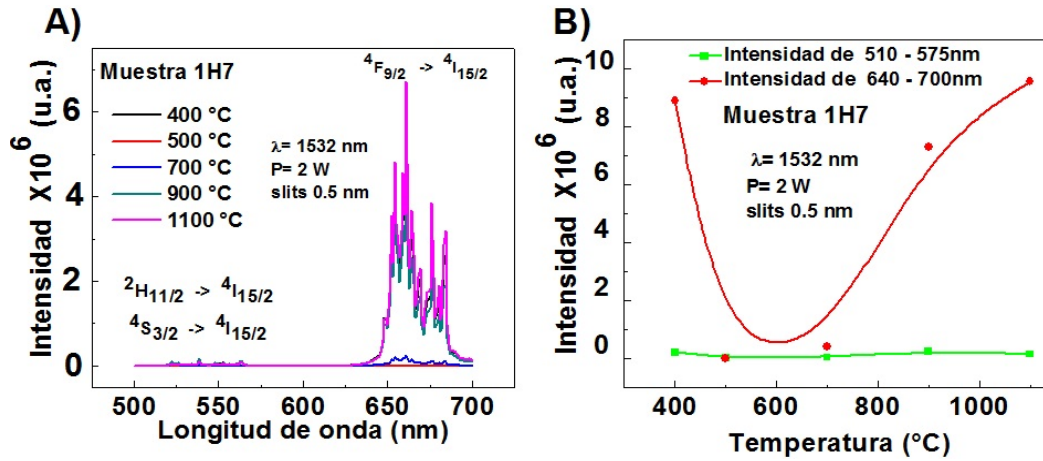


**Figura 3.30:** Esquema de niveles de energía de los iones de *Er* e *Yb*, para una excitación de 1532 nm

Los espectros de emisión luminiscente en el rango de 1010 a 1050 nm de las muestras 1H2, 1H7 y 1H10 sintetizados con la técnica hidrotermal bajo una excitación de 1532 nm a 2 W, son mostrados en la figura 3.32 A donde notamos que la muestra 1H7 incrementan su emisión un factor 1.8, comparado con los fósforos de 1H2. La figura 3.32 B muestra los espectros de emisión de upconversion localizadas entre 1010 - 1050 nm bajo una excitación de 1532 nm de la muestra 2H10 tratados térmicamente a 1100 °C, la emisión correspondientes a las transiciones <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> de los iones de *Er*. La intensidad de emisión es máxima en las muestras 1H10T. La gráfica 3.32 C, exhibe la intensidad luminiscente integrada de las muestras 1H7, 1H9, 1H10, 1H11 y 1H12 donde se percibe una disminución de la emisión con el codopado de iones de *Li* en fósforos de Y(OH)<sub>3</sub> : *Er*, *Yb*. Este efecto también fue observado cuando los fósforos fueron excitados con una longitud de onda de 980 nm. La gráfica 3.32 D muestra la intensidad e emisión luminiscente integrada de la muestra 1H10 en función de la temperatura de calcinación, donde se nota que estos fósforos alcanzan la mayor intensidad luminiscente cuando son tratados térmicamente a 900 °C, la luminiscencia de estos fósforos incremento 10 veces comparado con los fósforos de sintetizados a 200 °C.

En las figuras 3.33 A y B se muestran los espectros de emisión de upconversion bajo una excitación de 1532 nm a 2 W de fósforos de Itrio en función de la concentración de los codopantes en la solución precursora sintetizados con la técnica Hidrotermal y tratados térmicamente a 1100 °C, respectivamente. En la

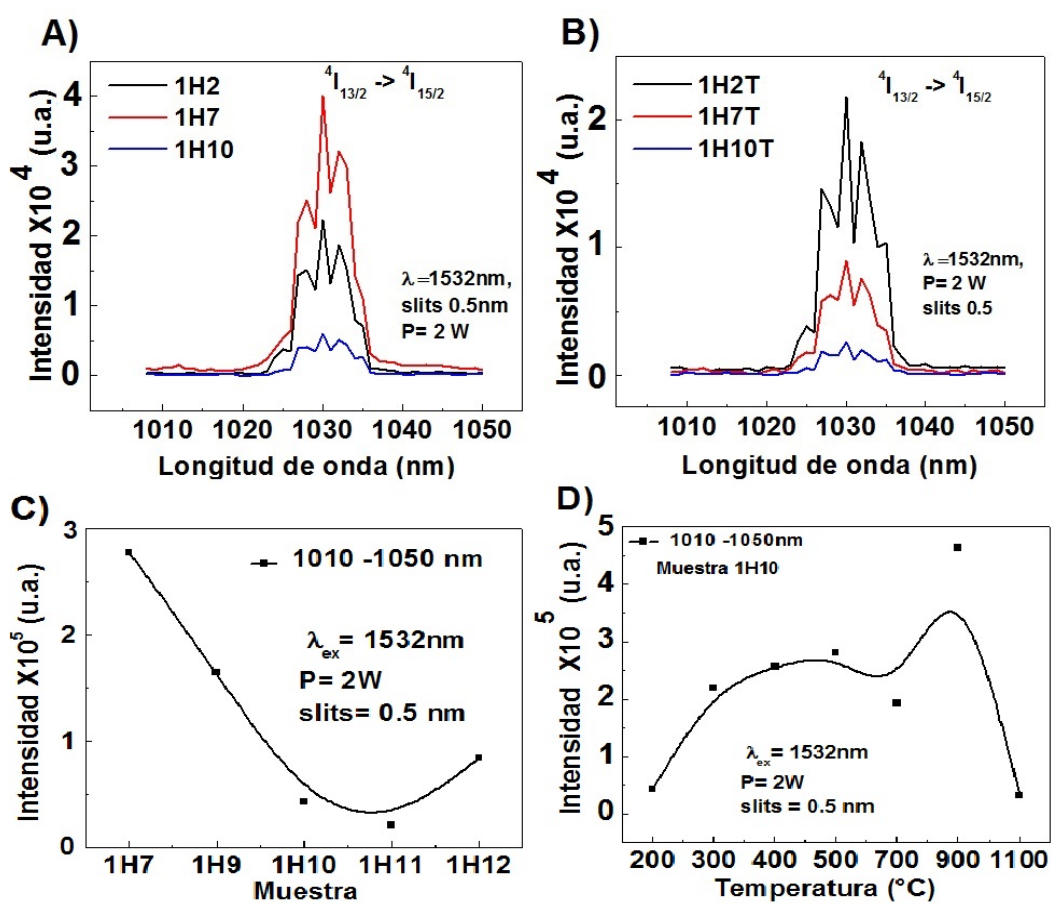
### 3. RESULTADOS



**Figura 3.31:** A) Emisión luminiscente bajo una excitación de 1532 nm de fósforos de  $Y_2O_3$  impurificados con iones de *Er*, *Yb* y *Li*. B) Intensidad de emisión integrada de fósforos de  $Y_2O_3$  codopados con iones de *Er*, *Yb* y *Li* en función de la temperatura. Los fósforos fueron sintetizados con la técnica Hidrotermal. El pH de las soluciones fue variado con Hidróxido de Litio.

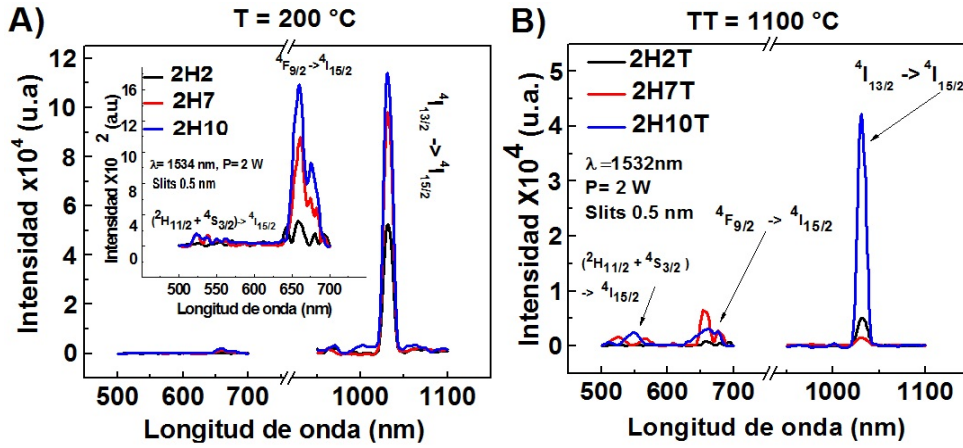
figura 3.34 A se ilustra el comportamiento de las intensidades de emisión verde, roja e infrarroja de fósforos de  $Y_2O_3$  : *Er* en función del codopado de iones de  $Yb^{3+}$  en la solución precursora. Aunque no hay una clara tendencia en el incremento de la emisión, se puede observar un ligero cambio en la intensidad de emisión luminiscente con la incorporación de iones de  $Yb^{3+}$  alcanzando un máximo en la muestra 2H7, en esta muestra se observa una mejora en las regiones verde, roja e infrarroja de hasta 2, 4 y 2 veces, respectivamente en comparación con la intensidad de la muestra 2H2, es decir que la emisión roja muestra un mayor incremento en la intensidad en comparación con el resto de las emisiones.

La figura 3.34 B muestra el área luminiscente bajo la curva de la muestra 2H7 en función de la temperatura de calcinación bajo una excitación de 1532 nm. En esta figura se observa un incremento en la luminiscencia del orden de 122 y 228 veces para las emisiones verde y roja, respectivamente mientras que la emisión infrarroja incrementa sólo una vez su emisión luminiscente, muestra 2H7T comparado con la muestra 2H7. En este caso, el incremento en la intensidad de emisión roja es mayor a la observada en las emisiones verde e infrarroja. La figura 3.34 C muestra el comportamiento de la intensidad de emisión integrada en las muestras 2H7, 2H9, 2H10, 2H11 y 2H12. La muestra 2H10 exhibe la máxima luminiscencia con un crecimiento preferencial de la emisión infrarroja mientras que las emisiones verde y roja permanecen casi invariables. Se observa



**Figura 3.32:** Emisión luminiscente bajo una excitación de 1532 nm de fósforos de Itrio sintetizados con la técnica Hidrotermal. El pH de las soluciones fue variado con Hidróxido de Litio.

### 3. RESULTADOS

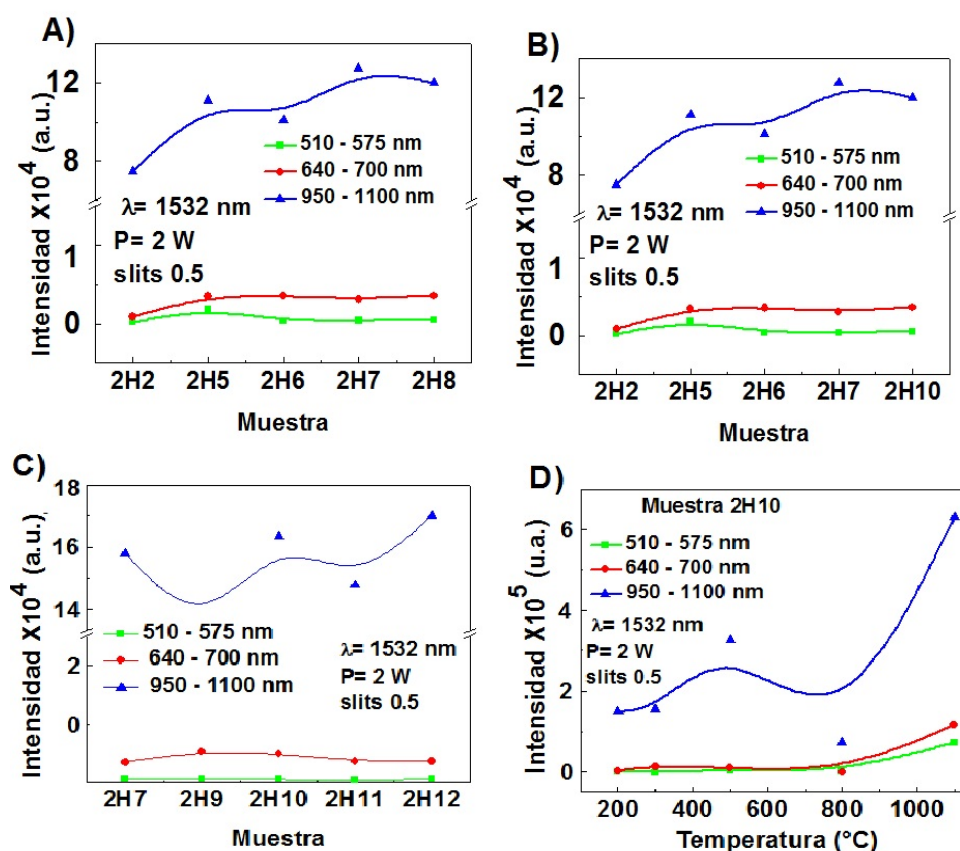


**Figura 3.33:** Emisión luminiscente bajo una excitación de 1532 nm de fósforos de Itrio, A) sintetizados a 200 °C, y B) tratados térmicamente a 1100 °C. Los fósforos fueron sintetizados con la técnica hidrotérmal. El pH de las soluciones fue variado con hidróxido de Amonio.

un ligero incremento en la luminiscencia un factor 1.3, 1.5 y 1.2 veces para las emisiones verde, roja e infrarroja, respectivamente en comparación con la muestra 2H2. La Figura 3.34 D muestra el comportamiento de la intensidad de emisión integrada de la muestra 2H10 en función de la temperatura de calcinación. En esta gráfica se observa que la intensidad de emisión aumenta al mismo tiempo que se eleva la temperatura del tratamiento térmico. La muestra 2H10T muestra un aumento de hasta 134, 24 y 4 veces más para las emisiones verde, roja e infrarroja, respectivamente esto comparados con la muestra 2H10.

La Figura 3.30 exhibe un esquema de los niveles de energía de iones  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  y describe los posibles mecanismos de excitación que están implicados en el proceso de upconversion observado en los fósforos de Itrio bajo una excitación láser de 1532 nm. En primer lugar, el láser excita directamente los iones de  $Er^{3+}$  del estado base  $^4I_{15/2}$  al nivel de energía  $^4I_{13/2}$  de los iones de Erbio; luego, a través de un proceso de transferencia de energía que involucra a un ion vecino de  $Er^{3+}$ . En un proceso de tres fotones se excita un fotón del nivel  $^4I_{13/2}$  al estado  $^4I_{9/2}$  y posteriormente al nivel  $^4S_{3/2}$ . Las emisiones verdes, rojas e infrarrojas se generan en el ion  $Er^{3+}$  a partir de la recombinación radiativa de los niveles  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$  y  $^4I_{11/2}$  al estado fundamental  $^4I_{15/2}$ , respectivamente. Estas emisiones de upconversion también podrían generarse a través de otro proceso que involucra los iones de  $Yb^{3+}$ ; esto ocurriría después del proceso de transferencia de energía en el que un ion de  $Er^{3+}$  se excita al estado  $^4I_{11/2}$  y a través de un proceso de transferencia de

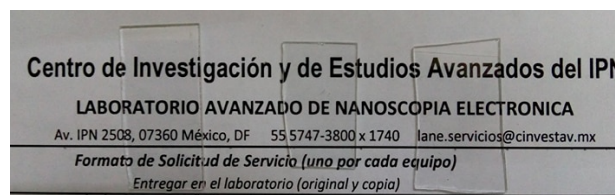




**Figura 3.34:** Emisión luminiscente bajo una excitación de  $1532 \text{ nm}$  de fósforos de Itrio A)  $\text{Y}(\text{OH})_3 : \text{Er}$  en función del % de  $\text{Yb}^{3+}$ . B)  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}, \text{Yb}$  en función del tratamiento térmico. C)  $\text{Y}(\text{OH})_3 : \text{Er}, \text{Yb}$  en función del % de  $\text{Li}^+$ . D)  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}, \text{Yb}, \text{Li}$  en función del tratamiento térmico. Los fósforos fueron sintetizados con la técnica hidrotermal. El pH fue variado con Hidróxido de Amonio.

### 3. RESULTADOS

---



**Figura 3.35:** Películas poliméricas de PMMA + M19

energía se ocupa el estado  ${}^4F_{5/2}$  de un ion de  $Yb^{3+}$ ; seguido de esto, el estado  ${}^4I_{11/2}$  de un ion de  $Er^{3+}$  es llenado debido a la transferencia de energía de un ion de  $Yb^{3+}$  ubicado en el estado  ${}^4F_{5/2}$ . Desde el estado  ${}^4I_{11/2}$  de un ion de  $Er^{3+}$  puede ocurrir una segunda excitación al estado  ${}^4F_{7/2}$  por un proceso de absorción de estado excitado (ESA) o a través de un segundo proceso de transferencia de energía. Las emisiones verdes, rojas e infrarrojas se generan a partir del estado  ${}^4F_{7/2}$  de el ion  $Er^{3+}$ . Con el diagrama de niveles de energía mostrado en la figura 3.30 se explicó el cambio en las intensidades de emisión en los fósforos de Itrio bajo una excitación de 1532 nm.

### 3.6. Compósitos poliméricos

Se realizaron compósitos poliméricos en forma de películas de fósforos sintetizados con las técnicas de evaporación de solventes e hidrotermal, con las mejores condiciones de luminiscencia en una matriz de polimetilmetacrilato (PMMA). Las películas fueron depositadas con la técnica de recubrimiento por rotación (spin-coating). Los fósforos utilizados fueron los correspondientes alas muestras M19 y 1H7T. La emisión luminiscente de los compósitos fue analizada bajo una excitación de 980 nm en este caso no fue posible observar la luminiscencia con una excitación de 1532 nm debido a que el haz láser degrada el polimetilmetacrilato.

En la figura 3.35 se muestra una fotografía de las películas poliméricas con los polvos de la muestra M19 estos compósitos tienen un espesor promedio de 0.5  $\mu m$  y una rugosidad de entre 0.5 - 1  $\mu m$ . En la figura 3.36 se muestra una fotografía de las películas con los polvos de la muestra 1H10T, estas películas tienen un espesor promedio de 0.5  $\mu m$  y una rugosidad de entre 0.2 - 0.5  $\mu m$ .

La figura 3.37 A muestra los patrones de difracción de rayos X para películas poliméricas con y sin fósforos correspondientes a la muestra M19. Los patrones de difracción indican que las películas poliméricas sin fósforos de Itrio embebidos



Figura 3.36: Películas poliméricas de PMMA + 1H7T

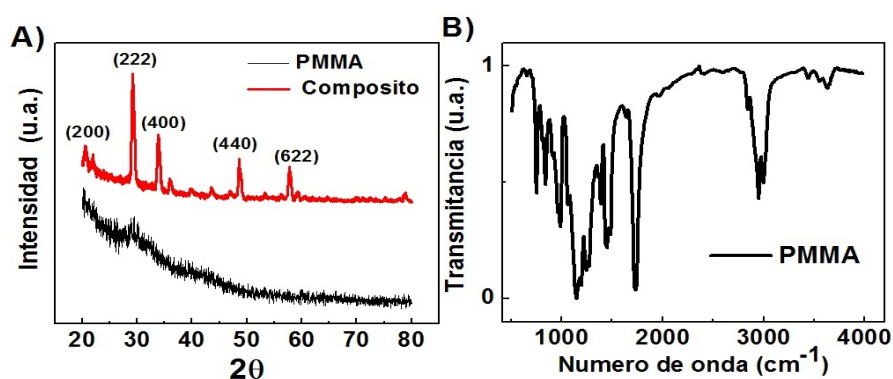
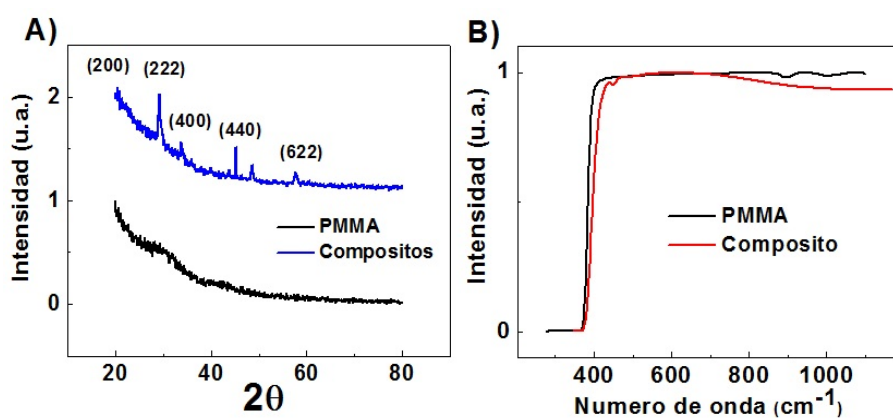


Figura 3.37: A) DRX de películas poliméricas con y sin fósforos *M19* embebidos. B) FT-IR de películas de PMMA.

son amorfas ya que no se observan picos de difracción medibles, mientras que, los espectro DRX de los compósitos con fósforos embebidos se aprecian picos de difracción asociados a los polvos luminiscentes (ver figura 3.6). La figura 3.37 B exhiben los espectros de absorción de IR de películas poliméricas. Estos espectros muestran las mismas bandas de IR a las reportadas para el PMMA [58, 59]. Las bandas localizadas entre  $403 - 993 \text{ cm}^{-1}$  están asociadas a vibraciones características del PMMA. Entre  $1148 - 1275 \text{ cm}^{-1}$  se encuentran las bandas atribuidas a vibraciones de tipo  $C - O - C$  y  $-OCH_3$ . El conjunto de picos entre  $1481$  y  $2930 - 2990 \text{ cm}^{-1}$  están relacionados con vibraciones de flexión de los enlaces  $C - H$  y grupos  $-CH_3$  respectivamente, mientras que las bandas localizadas entre  $2930 - 2990 \text{ cm}^{-1}$  son asociadas a vibraciones de estiramiento de enlaces tipo  $C - H$  de grupos  $-CH_3$  y  $-CH_2$ . La presencia de grupos acrilatos y carboxilos se observan entre  $1665 - 1734 \text{ cm}^{-1}$ . Además, las vibraciones de estiramiento y flexión de grupos  $-OH$  son localizadas entre  $3440 - 3613 \text{ cm}^{-1}$ . En las películas poliméricas con fósforo embebidos no se observaron bandas relacionadas con las partículas de  $Y_2O_3$  tal vez porque las fuertes señales del PMMA las sombrean.

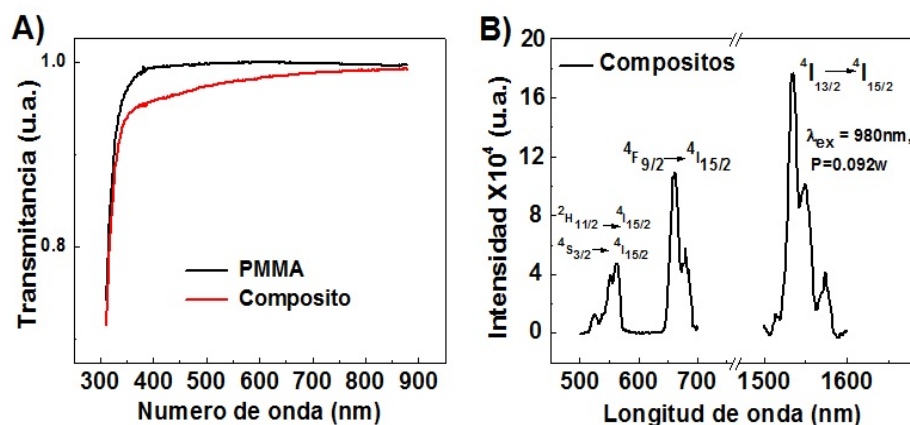
### 3. RESULTADOS



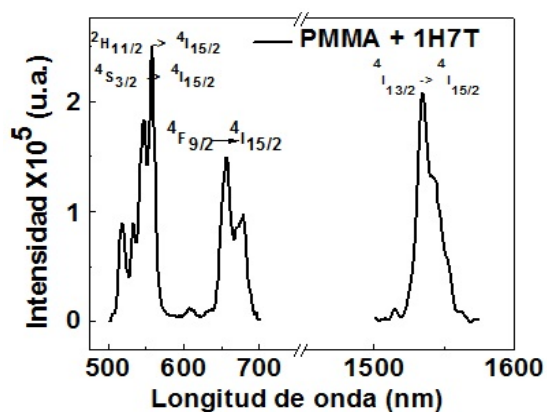
**Figura 3.38:** A) DRX y B)  $Vis - IR$  de películas poliméricas con y sin fósforos de  $1H7T$ .

La figura 3.38 A muestra los patrones de difracción de rayos X para películas poliméricas con y sin fósforos  $1H10T$ . En los espectro DRX de compósitos de PMMA con fósforos embebidos  $1H10T$  se aprecian picos de difracción asociados a los polvos luminiscentes (ver figura 3.6) superpuestos en la base amorfa del polímero. La figura 3.39 A muestra las características de los espectros de UV-Vis-IR de las películas de PMMA. A partir de esta gráfica, se observa que las películas no dopadas son altamente transparentes (cerca del 99 %T) en todo el rango visible y además son comparables con la transparencia del PMMA a granel PMMA [58, 59]. Mientras que las películas poliméricas impurificadas con fósforos  $M19$  muestran una transparencia del 95 %T en todo el rango visible, es decir que la incorporación de los polvos en PMMA disminuyen la absorción de la luz alrededor del 4 %T. La figura 3.38 A muestra las características de los espectros de UV-Vis-IR de las películas de PMMA impurificadas con fósforos de  $1H10T$  muestran una transparencia entre el 96 y 97 %T en todo el rango visible. En los compósitos se puede observar una ligera bruma blanca producida por la dispersión que produce los fósforos incorporados. La transparencia de estas películas las hace atractivas para ser utilizadas como revestimientos en dispositivos de celdas solares y pueden mejorar su eficiencia.

Las películas poliméricas sin fósforos  $Y_2O_3$  incrustados no presentaron emisión luminiscente; sin embargo fue posible observar las propiedades luminiscente en las películas impurificadas con los fósforos de Itrio la luminiscencia es proveniente de fósforos incrustados en los compósitos estos resultados se muestran en las figuras 3.39 B y 3.40 se exhiben los espectros de luminiscencia bajo una excitación de 980 nm para películas de PMMA con fósforos  $M19$  y  $1H10T$ , respectivamente.



**Figura 3.39:** A) *UV–VIS–IR* de compósitos con y sin fósforos de *M19* embebidos. B) Espectro de emisión luminiscente bajo una excitación de 980 nm de películas de PMMA + fósforos *M19*.



**Figura 3.40:** Espectro de emisión luminiscente bajo una excitación de 980 nm de compósitos poliméricos de PMMA + fósforos *1H7T*.

### 3. RESULTADOS

---

Los picos máximos de las emisiones de upconversion de color verde y roja se observa en 550, 563 y 660 *nm* los cuales se asocian a transiciones de los estados de energía excitados  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  y  $^4H_{9/2}$  al estado base  $^4I_{11/2}$  de los iones de  $Er^{3+}$ , respectivamente. En este caso, también se observa una emisión de luz infrarroja en 1.532  $\mu m$  asociada con transiciones de estado de energía  $^4I_{13/2}$  al estado base de los iones de  $Er^{3+}$  ( $^4I_{15/2}$ ). Este espectro de luminiscencia es muy similar a los mostrados anteriormente para los fósforos de Itrio (ver figura 3.21), pero en este caso la emisión en 1.532  $\mu m$  es mayor que la emisión verde y roja, es decir, cuando los fósforos están embebidos en la matriz polimérica de PMMA se potencializa la emisión en 1.534  $\mu m$ . También se puede ver que la intensidad de emisión en las películas es varios ordenes de magnitud menor en comparación con los fósforos de Itrio sintetizados, esto podría atribuirse a la baja concentración de polvo dispersado a través de la película, es decir, que para tener una mayor intensidad de emisión luminiscente en los compósitos es necesario incorporarles una mayor concentración de polvo, sin embargo, se afectaría la transparencia en el rango Uv-Vis-IR de las películas.

# 4

## Análisis de resultados

El trabajo de investigación realizado en esta tesis fue enfocado a la obtención de luminiscencia del tipo upconversion en fósforos de Óxido de Itrio dopados con Erblio e Iterbio, y en particular se investigó el papel que juega el codopado con Litio en las características estructurales y de emisión de luz cuando estos fósforos son sintetizados por las técnicas de evaporación de solventes e hidrotermal. Asimismo, se estudiaron las características de compósitos de estos fósforos incorporados en polimetilmetacrilato y sus posibles aplicaciones en diversas áreas. Uno de los aspectos más notorios en la influencia que los precursores tienen en las características luminiscentes de estos fósforos fue el doble papel que el Litio está desempeñando en la síntesis de los mismos. Por un lado, se encuentra que el Litio puede actuar en bajas concentraciones para modificar los centros de simetría en los que se encuentran los elementos activos de la luminiscencia dentro del Óxido de Itrio y, por otro lado, el efecto que tiene durante la síntesis de los materiales, particularmente en el proceso hidrotermal, de ejercer una función fundente que permite modificar las características estructurales de las partículas formadas en los fósforo de Itrio, así como la distribución uniforme de los dopantes Erblio e Iterbio dentro de la matriz de Óxido de Itrio, reduciendo los efectos de aglomeración que frecuentemente ocurren y que son responsables del apagamiento de la luminiscencia a relativamente bajas concentraciones de dopado. En el análisis que describiremos a continuación, discutimos las evidencias que hemos observado de estos dos efectos, que por otro lado ya habían sido reportados para materiales como el Óxido de Itrio y Óxido de Gadolinio, entre otros, en los cuales el Litio ha sido reportado como modificador de la estructura como fundente.

## 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

Particularmente en nuestro caso, las evidencias que tenemos de estos fenómenos son discutidas desde la composición de estos materiales, las técnicas de síntesis utilizadas así como las características luminiscentes de los mismos. El efecto que el codopado con Iterbio tiene sobre la intensidad de la luminiscencia, en el caso de up-conversión del Erblio, ha sido ampliamente documentado y discutido en la literatura, incluyendo los trabajos de investigación publicados como parte de las actividades realizadas para el desarrollo de esta tesis, razón por la cual este aspecto será considerado sólo cualitativamente en este análisis.

### 4.1. El Litio como codopante y como fundente

En ambas técnicas de síntesis (evaporación de solventes e hidrotérmal) utilizadas para la obtención de fósforos de Itrio impurificados con iones de Erblio e Iterbio se investigó específicamente el papel de Litio en cantidades controladas (en la solución precursora) con el objeto de observar su comportamiento como dopante en bajas concentraciones(en la solución precursora). Además, en la técnica hidrotérmal se investigó el papel de Litio como un agente regulador de pH en forma de Hidróxido de Litio en la solución precursora, en este caso en particular, la cantidad de Litio presente en el proceso de síntesis es extremadamente alta y esto induce características que están más bien identificadas con un efecto fundente en la incorporación de los dopantes en el Óxido de Itrio con esta técnica.

Existen reportes de un incremento de la emisión de upconversion con la incorporación en bajas concentraciones de iones de Litio (en la solución precursora) en nanocristales de  $Y_2O_3$  impurificados con  $Tm^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , en donde asocian el incremento de la luminiscencia a diferentes factores, como la modificación de la simetría local (evidenciada por el desplazamiento del pico de difracción (222) del Óxido de Itrio), el aumento de las transiciones  $4f^n$  de los iones de  $Tm^{3+}$  así como la reducción de grupos  $O - H$  y la creación de vacancias de Oxígeno [43]. También se ha reportado que los fluoruros alcalinos como  $LiF$ ,  $NaF$ ,  $KF$  y  $BaF_2$ , se han utilizado como fundentes en fósforos de Itrio Aluminio activados con iones de  $Ce^{3+}$  mediante una reacción en estado sólido, donde observaron que los fluoruros alcalinos mejoran la intensidad de emisión y recorren ligeramente la longitud de onda de los picos de emisión [60]. Similarmente, en nanocristales de  $MgO : Dy^{3+}$  impurificados con iones de  $Li^+$  sintetizados con el método de combustión, se reportó que la adición de iones de Litio mejora la cristalinidad lo que da como resultado un incremento de la intensidad luminiscente de la emisión característica de los iones  $Dy^{3+}$ . También observaron que con la incorporación de grandes cantidades de iones de Litio (en la solución precursora), se forman pequeños agregados de  $Li_2O$  sobre la superficie



## 4.1 El Litio como codopante y como fundente

---

de nanocristales de  $MgO$ . El  $Li_2O$  puede reaccionar con el  $MgO$  y  $Dy_2O_3$  formando un líquido fundente (eutéctico) [61]. La acción fundente del  $Li_2O$  en fósforos de  $Gd_2O_3 : Eu$  sintetizados por el método sol-gel ha sido también reportada, en este caso, produciendo partículas aglomeradas con forma redondeada debido a que en el proceso de sinterizado, la formación de un líquido eutéctico de Óxido de Litio resulta en una fundición de las superficies de las partículas de este fósforo [25]. En las siguientes sub-secciones analizamos los efectos del Litio para nuestros materiales y procesos de síntesis así como su impacto en las características luminiscentes de los mismos.

### 4.1.1. El litio como codopante en fósforos de $Y_2O_3 : Er, Yb$ y su efecto en sus características luminiscentes

En los fósforos sintetizados con la técnica de **evaporación de solventes** de Óxido de Itrio impurificados con iones de Erblio e Iterbio **tratados térmicamente a 1100 °C** (Capítulo 3, sección 3.5), se obtuvo que la incorporación de cantidades pequeñas de iones de Litio (de 0 a 3 % en la solución precursora), incrementan la intensidad de emisión en las regiones principales en el verde, rojo e infra-rojo (muestra  $M19$ ) en un factor de hasta 4.3, 6.15 y 3.75 veces, respectivamente, y para muestras con una mayor cantidad de Iterbio (muestra  $M22$ ) incrementan 3.53, 9.04 y 2.41 veces, ambos casos en comparación con la intensidad de las muestras  $M11$  y  $M15$  (Óxido de Itrio con sólo iones de Erblio e Iterbio), como se muestran en el cuadro 4.1. Todas las mediciones de luminiscencia se realizaron con un láser de 980 nm a una potencia de 0.083 W y con slits de 0.5 nm, de tal manera que las intensidades de la emisión luminiscente fueran comparables. En el cuadro 3.4 se exhibe la razón de la incorporación entre los iones de Itrio, Erblio e Iterbio en los fósforos de Itrio, observando que en las muestras  $M19$  y  $M22$  se incorporan 1.25 iones de Erblio y de 1.50 a 3.25 iones de Iterbio en ambos casos por cada 100 iones de Itrio. Además, de este cuadro podemos concluir que la incorporación de iones de Litio en los fósforos de Itrio sintetizados con la técnica de evaporación de solventes, no afectan la incorporación de los iones codopantes Erblio e Iterbio, ya que los porcentajes de incorporación de estos iones en los fósforos con y sin codopado de iones de Litio son similares.

Como se mencionó anteriormente, se observó un incremento de la intensidad de emisión luminiscente con la incorporación de iones de Litio en fósforos de Óxido de Itrio impurificados con iones de Erblio e Iterbio, sintetizados con la técnica de evaporación de solventes y tratados térmicamente a 1100 °C, lo que sugiere que, debido a la similitud de los radios iónicos de los iones de Erblio e Iterbio pueden incorporarse aleatoriamente en los 24 sitios  $C_2$  y en los 8 sitios  $C_{3i}$ ,

#### 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

<b>Muestra</b> $Y_2O_3$	Emisión 510 -575 <i>nm</i>	Emisión 640 - 700 <i>nm</i>	Emisión 1450-1600 <i>nm</i>
M11	$2.5 \times 10^5$	$3.1 \times 10^5$	$1.5 \times 10^7$
M15	$2.7 \times 10^5$	$5.7 \times 10^5$	$3.1 \times 10^7$
M19	$1.1 \times 10^6$	$1.9 \times 10^6$	$5.5 \times 10^7$
M22	$9.7 \times 10^5$	$5.2 \times 10^6$	$7.4 \times 10^7$
1H7T	$2.0 \times 10^8$	$3.8 \times 10^8$	$1.1 \times 10^8$
1H10T	$1.2 \times 10^8$	$3.7 \times 10^8$	$2.8 \times 10^7$
2H7T	$1.5 \times 10^5$	$4.8 \times 10^5$	$3.5 \times 10^6$
2H10T	$5.0 \times 10^3$	$4.1 \times 10^4$	$1.9 \times 10^6$

**Cuadro 4.1:** Intensidad de emisión integrada en las regiones, verde, rojo e infrarrojo que se obtuvieron bajo una excitación de 980 *nm*

sin afectar drásticamente las distancias interatómicas. Sin embargo, las transiciones de dipolo eléctrico son prohibidas para los iones de  $Er^{3+}$  incorporados en los 8 sitios  $C_{3i}$ . En este caso, sólo las transiciones de dipolo magnético son permitidas, las cuales son mucho más débiles que las de dipolo eléctrico. Por lo tanto, la emisión de los fósforos de Itrio impurificados puede ser atribuida principalmente a transiciones de iones de  $Er^{3+}$  incorporados en los 24 sitios  $C_2$ . Debido a que el radio iónico del Litio es pequeño, este ion puede incorporarse en sitios de Itrio o intersticiales, modificando la distancia de los enlaces  $Er - O$  e  $Yb - O$  en los sitios  $C_2$  y  $C_{3i}$ , lo cual distorsiona el campo cristalino alrededor de los iones de  $E^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ . Entonces, cuando un ion de Litio se incorpora en un sitio  $Y_2$  ( $C_2$ ), las distancias inter-atómicas entre los sitios  $C_2$  y  $C_{3i}$  pueden reducirse y destruir la simetría de inversión de los iones de  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  incorporados en los sitios  $C_{3i}$ , con lo cual las transiciones de dipolo eléctrico llegan a ser parcialmente permitidas; esto podría ser el responsable del incremento de manera similar a la modificación de los 8 centros  $C_{3i}$  que contribuyen a las emisiones del  $Er^{3+}$ . Es decir, que la incorporación de iones de  $Li^+$  en los fósforos de  $Y_2O_3$  :  $Er, Yb$ , puede incrementar como máximo un factor 8 la intensidad luminiscente, debido a que sólo se pueden modificar como máximo los 8 sitios  $C_{3i}$  en la estructura del Óxido de Itrio.

La presencia de Litio fue confirmada con los espectros de FT-IR en donde se observan las bandas características de  $Li - C - O$  analizadas en la figura 3.15. También se observó que al aumentar la cantidad de iones de Litio en la solución precursora las bandas de  $Li - C - O$  también incrementan alcanzando un máximo en la muestra M19, ver figura 3.18.

## 4.1 El Litio como codopante y como fundente

---

Otro efecto asociado con la incorporación de iones de Litio en fósforos de Itrio impurificados con iones de Erblio e Iterbio es el cambio de la morfología, ya que las partículas pequeñas que forman los aglomerados tipo laminares (0.5 y 1  $\mu m$  de longitud) tienden a fundirse entre sí, este efecto es asociado con la incorporación de iones de Litio y a su efecto fundente. El incremento de la luminiscencia también puede ser asociado con el aumento en el tamaño de cristal de 42 a 65  $nm$ , ya que los cristales de tamaños más grandes podrían reducir la dispersión generada en la frontera del cristal [21].

En los fósforos de Óxido de Itrio impurificados con iones de Erblio e Iterbio con **Hidróxido de Amonio** como regulador de pH, sintetizados con la técnica **hidrotermal** y **tratados térmicamente a 1100 °C** (Cap 3, sección 3.5.1), en donde también se estudió la incorporación de cantidades pequeñas de iones de Litio (de 0 a 4 % en la solución precursora), se observa que la intensidad de emisión verde, roja e infrarroja de la muestra *2H10T* en este caso no tan solo no aumenta sino que inclusive decrece 29.76, 11.64 y 1.87 veces, respectivamente, en comparación con las muestra *2H7T* (Muestras de Óxido de Itrio con sólo iones de Erblio e Iterbio). Todas la mediciones de luminiscencia se realizaron con un láser de 980  $nm$  a una potencia de 0.083  $W$  y con una apertura de medición (slits) de 0.5  $nm$ , de tal manera que la intensidad de la emisión luminiscente fueran comparables. En el cuadro 3.4 se exhibe la razón de incorporación entre los iones de Itrio, Erblio e Iterbio en los fósforos de Itrio. Para el caso de las muestras *2H7T* se incorporan 1.0 iones de Erblio por cada 100 iones de Itrio y 1.25 iones de Iterbio por cada 100 iones de Itrio, mientras que para la muestra *2H10T* se observa una incorporación de 0.5 iones de Erblio por cada 100 iones de Itrio y 3.0 iones de Iterbio por cada 100 iones de Itrio. La reducción de la intensidad luminiscente podría estar parcialmente asociada con la baja incorporación de iones de Erblio, ya que los procesos de transferencia de energía entre los iones de Iterbio y de Erblio se ven limitados debido a la poca cantidad de iones de Erblio que se encuentran en la matriz de Óxido de Itrio, este proceso fue estudiado con el diagrama de niveles de energía mostrado en la figura 3.24.

Por otro lado, el tamaño de promedio de partícula y nano-cristalino en este caso decrece en comparación con los fósforos obtenidos con la técnica de evaporación de solventes, sugiriendo que la disminución del tamaño de las partículas que conforman la superficie limitan la dispersión interna de la emisión y a su vez la dispersión de la luz generada debido al aumento de las fronteras de partícula. Los iones de tierras raras cerca de la superficie, además, tienen grandes cantidades de enlaces insaturados, que pueden causar defectos superficiales y también pueden reaccionar con grupos  $O-H$  y  $C-O$ . Generalmente los grupos  $O-H$  con alta frecuencia de vibración pueden aumentar la tasa de relajación no radiativa y, por lo tanto, producir una disminución de la luminiscencia [43]. Los espectros de FT-IR mostrados en la figura 3.16 exhiben las bandas asociadas con enlaces de tipo  $O-H$ , lo que comprueba que los fósforos de Itrio impurificados con iones de Erblio, Iterbio y Litio tienen una mayor cantidad de enlaces  $O-H$ , lo cual puede estar asociado con la baja intensidad luminiscente observada en los fósforos de Itrio. Al igual que en el caso anterior,

## 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

la presencia de Litio fue confirmada con los espectros de FT-IR en donde se observan las bandas características de  $Li - C - O$ , analizadas en la figura 3.16. También se observó que al aumentar la cantidad de iones de Litio en la solución precursora y la temperatura del tratamiento térmico de 200 a 1100 °C, las bandas de  $Li - C - O$  también incrementan alcanzando un máximo de incorporación en la muestra 2H12 y 2H10T, respectivamente, ver figuras 3.19 A y B.

### 4.1.2. El litio como fundente en fósforos de $Y_2O_3 : Er, Yb$ y su efecto en sus características luminiscentes

Se estudió el efecto de utilizar **Hidróxido de Litio** como regulador de pH en la síntesis de fósforos de Óxido de Itrio impurificados con iones de Erblio e Iterbio por la técnica **hidrotermal** y **tratados térmicamente a 1100 °C** y la incorporación de cantidades pequeñas de iones de Litio (de 0 a 4 % en la solución precursora). Estos fósforos, para las condiciones de dopado óptimas, mostraron un incremento en la intensidad de emisión verde, roja e infrarroja de 69, 1006 y 76 veces, respectivamente para la muestra 1H7T (fósforos de Óxido de Itrio con iones de Erblio e Iterbio), en comparación con la emisión luminiscente de la muestra 1H2T (fósforos de Óxido de Itrio con sólo iones de Erblio). La variación con el dopado adicional con Litio (muestra 1H10T) muestra un ligero decremento en la intensidad de emisión verde, roja e infrarroja de 0.62, 0.98 y 0.25 veces, en comparación con la intensidad de la muestra 1H7T (fósforos de Óxido de Itrio con iones de Erblio e Iterbio), como se muestran en el cuadro 4.1. Es decir que, la muestra 1H7T con iones de Litio provenientes solamente del Hidróxido de Litio utilizado como regulador de pH, tiene una mayor intensidad luminiscente. Ahora, si comparamos las intensidades de emisión verde, roja e infrarroja entre las muestras 1H7T y 2H7T se ve una diferencia de 1,330, 787 y 32 veces, es decir que, la intensidad de emisión de la muestra 1H7T es mayor a la observada en la muestra 2H7T. Todas las mediciones de luminiscencia se realizaron con un láser de 980 nm a una potencia de 0.083 W y con slits de 0.5 nm, de tal manera que las intensidades de la emisión luminiscente fueran comparables.

En el cuadro 3.4 también se exhibe la razón en la incorporación entre los iones de Itrio, Erblio e Iterbio en los fósforos de Itrio, observando que en la muestra 1H7T se incorporan por cada 100 iones de Itrio 1.0 iones de Erblio y 3.5 iones de Iterbio, mientras que en la muestra 1H10T se incorporan por cada 100 iones de Itrio 1.75 iones de Erblio y 6.05 iones de Iterbio. Por otro lado, las muestras preparadas con una concentración similar de dopantes en la solución precursora (2H7T y 2H10T) pero utilizando Hidróxido de Amonio como regulador de pH incorporaron solamente por cada 100 iones de Itrio de 0.5 a 1.0 iones de Erblio y de 1.25 a 3.00 iones de Iterbio. La incorporación de iones de Litio provenientes del regulador de pH en los fósforos de Itrio, sintetizados con la técnica hidrotermal favorece la incorporación de los iones codopantes Erblio e Iterbio (ver cuadro 3.4). Dado el incremento de la emisión luminiscente, es muy probable que este aumento en la eficiencia de incorporación de dopantes este acompañado por una distribución más

## 4.1 El Litio como codopante y como fundente

---

uniforme de los iones codopantes en la red cristalina del Óxido de Itrio, de tal manera que el apagamiento por concentración de los dopantes ocurra a concentraciones más altas. Ambos efectos parecieran estar asociados con la acción fundente del el Litio al aumentar la movilidad de los iones en la etapa de formación de los nanocristales al momento de incorporarse como agente regulador del pH.

La presencia de Litio fue confirmada con los espectros de FT-IR en donde se observan las bandas características de  $Li - C - O$ , analizadas en la figura 3.17. También se observó que todas la muestras (1H1T, 1H2T, 1H7T y 1H10T) sintetizadas con la técnica hidrotermal donde se utilizó Hidróxido de Litio como regulador de pH, mostraron las bandas características de  $Li - C - O$  lo que sugiere que los iones de Litio provenientes del regulador de pH fueron incorporados en los fósforos de Itrio. La incorporación de iones de Litio provenientes del regulador de pH, se cree que es la responsable de la alta intensidad luminiscente observada en la muestra 1H7T.

El efecto fundente de los iones de Litio, en principio también puede modificar los bordes de los aglomerados laminares (ver figura 3.11) haciendo que las superficies de estos sean más suaves, seguido por la formación de placas tipo laminares (ver figura 3.12). La poca homogeneidad en el tamaño y forma de las placas laminares de no más de 1.3  $\mu m$  de longitud, podrían incrementar la absorción y la dispersión de la luz generada en la frontera de los granos. El incremento del parámetro de red analizado en el cuadro 3.7, posiblemente este asociado con la incorporación de iones de Litio en sitios intersticiales de la red del Óxido de Itrio.

### 4.1.3. Emisión luminiscente bajo una excitación de 1532 nm

Cuando los fósforos de Óxido de Itrio impurificados con iones de Erblio, Iterbio y Litio, sintetizados con la técnica de **evaporación de solventes y tratados térmicamente a 1100 °C**, son excitado bajo una longitud de onda de 1532 nm, muestran un incremento en la emisión luminiscente de 3, 1.5 y 2.3 veces, las intensidades verde, roja e infrarroja, respectivamente para la muestra M19, en comparación con la muestra M11 (ver tabla 4.2). Todas la mediciones de luminiscencia se realizaron con un láser de 1532 nm con una potencia de 2 W y con slits de 0.04 nm, de tal manera que las intensidades de la emisión luminiscente fueran comparables.

En el caso de los fósforos de Itrio sintetizados por la técnica **hidrotermal con Hidróxido de Litio e Hidróxido de Amonio**, exhibieron una emisión luminiscente muy pobre en general (la apertura de slit se tuvo que abrir a 0.5 nm) comparados con los obtenidos por evaporación de solventes. En los fósforos de Itrio con Hidróxido de Litio en general sólo fue posible medir la emisión en el rango del infrarrojo, teniendo un incremento de 0.47 veces para la muestra 1H10T, en comparación con la muestra 1H7T, mientras que, en los fósforos de Itrio con Hidróxido de Amonio se observó un

## 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

<b>Muestra</b> $Y_2O_3$	Emisión 510 -575 <i>nm</i>	Emisión 640 - 700 <i>nm</i>	Emisión 950 -1100 <i>nm</i>
M11	$5.5 \times 10^4$	$2.0 \times 10^6$	$5.2 \times 10^6$
M19	$1.7 \times 10^5$	$2.9 \times 10^6$	$1.2 \times 10^7$
1H7T	$1.4 \times 10^5$	$9.6 \times 10^6$	$6.9 \times 10^4$
1H10T	-	-	$3.2 \times 10^4$
2H7T	$6.5 \times 10^4$	$1.4 \times 10^5$	$3.6 \times 10^4$
2H10T	$7.3 \times 10^4$	$1.2 \times 10^5$	$6.3 \times 10^5$

**Cuadro 4.2:** Intensidad de emisión integrada en las regiones, verde, rojo e infrarrojo se obtuvieron bajo una excitación de 1532 *nm*

incremento de la intensidad de emisión verde, roja e infrarroja un factor 1.12, 0.86 y 16.6, respectivamente para la muestra 2H10T en comparación con la muestra 2H7T. Cabe mencionar que los fósforos con hidróxido de Litio no mostraron emisión en el rango visible bajo al excitación de 1532 *nm* como se mostró en la figura 3.33 y 3.34, excepto para la muestra 1H7T.

No es claro porque bajo una excitación de 1532 *nm* la mayor intensidad de emisión luminiscente se encuentre en los fósforos de Itrio sintetizados con la técnica de evaporación de solventes. Sin embargo la diferencia en el tamaño de los aglomerados tipo laminares observados en los fósforos de Itrio sintetizados con las técnicas de hidrotermal y evaporación de solventes (ver figuras 3.10, 3.12 y 3.14), podrían estar relacionado con una mayor o menor absorción y dispersión de la luz como se analizó anteriormente. Además de que el incremento de la luminiscencia podría estar relacionado con uno o varios efectos inducidos por los iones codopantes, así como cambios en el campo local cristalino alrededor de los iones de Erblio e Iterbio en la matriz de Óxido de Itrio y los posibles mecanismos de transferencia de energía o de carga en los fósforos tri-dopados. Sin embargo, estudio de la emisión luminiscente bajo una excitación de 1532 *nm* de fósforos de Itrio, da lugar a nuevas posibilidades para la generación y utilización de estos fósforos como marcadores biológicos. Ya que la ventana biológica NIRII se ve mayormente favorecida con excitaciones en el rango del infrarrojo.

### 4.2. Películas poliméricas

La tabla 4.3 exhibe la rugosidad y espesor de los compósitos poliméricos con y sin fósforos incrustados, donde observamos que la rugosidad de la muestras de PMMA es 0.5  $\mu m$ , mientras que, la rugosidad de las muestras PMMA + M19 y PMMA + 1H7T es de

## 4.2 Películas poliméricas

Muestra	Rugosidad $\mu m$	Partículas $\mu m$	Transparencia UV-VIS
PMMA	0.5	-	98-99
PMMA + M19	0.5-1	1	96-95
PMMA + 1H7T	0.5-0.8	0.8	96-97

**Cuadro 4.3:** Espesor y rugosidad de las películas poliméricas.

Muestra	Emisión 510 -575 $nm$	Emisión 640 - 700 $nm$	Emisión 1450-1600 $nm$
PMMA	-	-	-
PMMA + M19	$1.3X^5$	$2.6X^5$	$4.4X^5$
PMMA + 1H7T	$2.0X^8$	$2.6X^5$	$1.1X^8$
M19	$1.1X^6$	$1.9X^6$	$5.5X^7$
1H7T	$6.9X^8$	$3.8X^8$	$1.1X^8$

**Cuadro 4.4:** Emisión luminiscente en las regiones verde, roja e infrarroja bajo una excitación de 980  $nm$  de películas poliméricas y fósforos de Itrio.

0.5 - 1  $\mu m$  y 0.5 - 0.8  $\mu m$ , respectivamente, el cambio en la rugosidad de estas películas es debido a que en la superficie de las películas tienen aglomerados de partículas con tamaños que van de los 0.5  $\mu m$  hasta 1  $\mu m$ . También en esta tabla vemos que la transparencia de las películas de *PMMA* oscila entre el 98 y 99 %, mientras que en las muestras *PMMA + M19* y *PMMA + 1H7T* oscila entre el 96 y 97 %T en el rango visible, estos resultados fueron obtenidos de los espectro de *Uv - Vis* de las figuras 3.38 y 3.39. Los espectros de absorción de IR de las películas de *PMMA* muestran las bandas asociadas a vibraciones características del *PMMA*. Por otro lado, en los espectros de absorción de IR para las películas poliméricas con fósforo embebidos no fue posible observar las bandas relacionadas con los fósforos de Itrio, debido a que las fuertes señales del *PMMA* las opaca.

La tabla 4.4 exhibe las intensidades emisión en las regiones verde, roja e infrarroja correspondientes a las transiciones características de los iones de Erblio, de las películas *PMMA + M19* y *PMMA + 1H7T*, así como la intensidad luminiscente de los polvos *M19* y *1H7T*. En esta tabla observamos una menor intensidad de emisión en las regiones verde roja e infrarroja, de las películas poliméricas de *PMMA + M19* en un factor 8.7, 7.2 y 126.1, respectivamente en comparación con la muestra *M19*, mientras que, para la muestra *PMMA + 1H7T* es de 491.1, 1419 y 473 veces menor, respectivamente en comparación con la muestra *1H7T*. La baja luminiscencia observada en las películas podría ser atribuida con la poca concentración de polvo dispersado a través de la película,

#### **4. ANÁLISIS DE RESULTADOS**

---

es decir, que para tener una mayor intensidad de emisión luminiscente en los compósitos es necesario incorporarles una mayor concentración de polvo, sin embargo, se afectaría la transparencia en el rango Uv-Vis-IR de las películas. No fue posible realizar mediciones de las películas luminiscentes bajo una excitación de  $1532nm$  debido a que el PMMA se degrada con esta longitud de onda de excitación.



# 5

## Conclusiones y perspectivas

El trabajo de investigación realizado en esta tesis fue enfocado a la síntesis y caracterización de fósforos de Óxido de Itrio impurificados con iones de Erblio, Iterbio y Litio con características luminiscentes del tipo upconversion, sintetizados con las técnicas de evaporación de solventes e hidrotermal. En particular se investigó el papel que juega el codopado con Litio en las características estructurales y de emisión de luz en los fósforos de Itrio. Asimismo, se estudiaron las características de compósitos poliméricos de estos fósforos incorporados en polimetilmetacrilato y sus posibles aplicaciones en diversas áreas, particularmente en celdas solares y marcadores biológicos.

Las mejores condiciones de upconversion bajo una excitación de 980 *nm* se encontraron en las muestras sintetizadas con la técnica hidrotermal con hidróxido de Litio como regulador de pH. En este trabajo se observó que la incorporación de iones de Litio en los fósforos de Itrio juega un papel importante en las características luminiscentes de estos fósforos ya que los iones de Litio pueden desempeñarse de dos maneras ya sea como codopantes cuando son incorporados a bajas concentraciones para modificar los centros de simetría en los que se encuentran los elementos activos de la luminiscencia dentro del Óxido de Itrio, o bien, mediante un efecto fundente que ocurre durante la síntesis de los materiales, particularmente en el proceso hidrotermal en el que el hidróxido de Litio se introduce en las muestras mediante la solución precursora desde el papel de ajustador de pH. Esto le permite ejercer una función fundente que permite modificar las características estructurales de las partículas formadas en los fósforos de Itrio, así como la distribución uniforme de los dopantes *Er* e *Yb* dentro de la matriz de  $Y_2O_3$ . El incremento en la intensidad luminiscente debido al efecto fundente de Litio podría estar asociado con la reducción de los efectos de aglomeración que frecuentemente ocurren y que son

## 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

---

responsables del apagamiento de la luminiscencia a relativamente bajas concentraciones de dopado.

En el estudio de luminiscencia del tipo upconversion utilizando una fuente de excitación de 1532 nm, se observó que los fósforos de Itrio con las mejores características de emisión luminiscente fueron los sintetizados con la técnica de evaporación de solventes. En este caso, no es claro porqué bajo esta excitación la mayor intensidad de emisión luminiscente se encuentra en estos fósforos, sin embargo, el tamaño de los aglomerados tipo laminares de aproximadamente 1.5  $\mu\text{m}$  podrían estar asociados con una mayor absorción y baja dispersión de la luz en esta longitud de onda, además de que, el incremento de la luminiscencia podría estar relacionado con los posibles mecanismos de transferencia de energía entre los iones de *Er* e *Yb*.

Para los casos en los cuales se impurificó con iones de Litio se observó que los picos de difracción (222) de las estructuras policristalinas cúbicas del Óxido de Itrio sufrieran un corrimiento que se correlacionó con el codopado de Litio. Los espectros de FT-IR mostraron los enlaces químicos de los grupos funcionales del Itrio y Litio, además de una clara evidencia de la incorporación de especies de *Li - C - O* en los fósforos de Itrio. En lo que respecta a la morfología, se observó que en ambas técnicas de síntesis los fósforos presentan aglomeraciones tipo laminares teniendo como diferencia el tamaño de los aglomerados.

Con la técnica de recubrimiento por rotación se crecieron películas con los polvos que presentaron las mejores condiciones luminiscentes sintetizados con las técnicas de evaporación de solventes e hidrotermal en una matriz polimérica de PMMA. Los compositos con las mejores características luminiscentes fueron los obtenidos con los polvos de Itrio sintetizados con la técnica hidrotermal. Los espectros de UV-Vis-IR de estas muestras mostraron una transparencia del entre el 96 y 97 %*T* en todo el rango visible.

Es pertinente mencionar que el trabajo realizado aporta ideas originales sobre los procesos de transferencia de energía y upconversion bajo las excitaciones de 980 y 1534 nm así como el papel que juegan los iones de Litio en las características luminiscentes asociadas a las tierras raras, en particular el *Er*<sup>3+</sup> e *Yb*<sup>3+</sup>.

### 5.1. Perspectivas

Los resultados presentados en este trabajo contribuyen en la investigación, aplicación y máximo aprovechamiento de las propiedades luminiscentes de fósforos de *Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* impurificados con iones de *Er*<sup>3+</sup>, *Yb*<sup>3+</sup> y *Li*<sup>+</sup>. El propósito principal es generar nuevos materiales luminiscentes que emitan en el rango espectral UV-Vis-NIR. Sin embargo es necesario estudiar y explicar algunos aspectos importantes en este tema, tales como:

## 5.2 Productividad del trabajo

---

- Entender los posibles mecanismos que influyen en el incremento de la luminiscencia bajo una excitación de 1532 *nm*.
- Realizar un estudio detallado del pH con diferentes reguladores como hidróxido de potasio y de sodio, en los fósforos de  $Y_2O_3$  impurificados con iones de  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  y  $Li^+$ , sintetizados con la técnica hidrotermal. Y estudiar los cambios luminiscentes, estructurales y morfológicos en los fósforos de Itrio.
- Realizar un estudio detallado en los fósforos de  $Y_2O_3$  : *Er, Li* de la luminiscencia bajo una excitación en el rango del Uv-VIs.
- Estudiar la posibilidad de incorporación de los fósforos de Itrio en sistemas biológicos, y en celdas solares y realizar los estudios correspondientes.
- Realizar un estudio detallado de los perfiles de decaimientos de la luminiscencia en los fósforos de Itrio, con el fin de evaluar la influencia de los estados localizados.
- Estudiar a detalle los cambios en la intensidad luminiscente cuando los fósforos de Itrio son excitados con 1532 *nm*.
- Analizar el papel fundente de los iones de Litio, con Hidróxido de Litio en otro tipo de fósforos de óxidos metálicos impurificados con tierras raras y observar sus cambios en la intensidad luminiscente.

## 5.2. Productividad del trabajo

Como parte de las aportaciones de esta tesis se desprenden hasta el momento dos publicaciones en revistas internacionales:

- **E. F. Huerta**, S. Carmona-Téllez, S. Gallardo-Hernández, J. G. Cabañas-Moreno, and C. Falcony, *Up and Down Conversion Photoluminescence from Er, Yb and Li Doped  $Y_2O_3$  Phosphors and Composites Films with PMMA*, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 5 (7) R129-R135 (2016).
- **E.F. Huerta**, S. Carmona-Téllez, J.G. Cabañas-Moreno and C. Falcony, **Visible and near infrared upconversion photoluminescence from  $Y_2O_3$  :  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  phosphors under 1532nm excitation light**, *Journal of Alloys and Compounds* 732 (2018) 422 e 428.
- **E. F. Huerta**, A. Ramos and C. Falcony, *Role of  $Li^+$  ion in improved crystallization and the luminescence enhancement of upconversion in phosphors of  $Y_2O_3$  : *Er, Yb**. En revisión.

## 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

---

### 5.2.1. Otras publicaciones

Como parte del estudio del fenómeno de luminiscencia en Óxido de Itrio impurificado con iones de Erblio y Litio participe en la publicación de los siguientes trabajos:

- **E. F. Huerta**, A.N.Meza-Rocha, Z.Rivera-Álvarez and C. Falcony, *Características estructurales luminiscentes dependientes de la temperatura e incorporación de iones de  $Li^+$  en películas de  $Y_2O_3 : Er^{3+}$* . Tópicos especializados en física, encuentro de estudiantes de posgrado 2016, Editado por la Universidad Autónoma Metropolitana.
- A.N.Meza-Rocha, **E.F.Huerta**, U.Caldiño, S.Carmona-Téllez, M.Bettinelli, A.Speghini, S.Pelli, G.C.Righini and C.Falcony. *Dependence of the up-conversion emission of  $Li^+$  co-doped  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  film with dopant concentration*. Journal of Luminescence 167(2015)352–359.
- A.N. Meza-Rocha, C.Cantob, E.Andrade, O.De Lucio,**E.F.Huerta**,F.González, M.F. Rocha and C.Falcony. *Visible and near infra-red luminescent emission from  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  films co-doped with  $Li^+$  and their elemental composition by ion beam analysis*. Ceramics International 40 (2014) 14647–14653.
- A.N. Meza-Rocha, **E.F. Huerta**, U. Caldiño, E. Zaleta-Alejandre, H.Murrieta S.,J.M. Hernández A., E. Camarillo, Z. Rivera-Álvarez, G.C. Righini and C.Falcony.  *$Li^+$  co-doping effect on the photoluminescence time decay behavior of  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  films*. Journal of Luminescence 154 (2014) 106–110.
- A. N. Meza-Rocha,**E. F. Huerta**, E. Zaleta-Alejandre, Z. Rivera-Álvarez and C. Falcony.*Enhanced photoluminescence of  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  thin films by  $Li^+$  co-doping*. Journal of Luminescence 141 (2013) 173–176.

### 5.2.2. Asistencia y participación en congresos

Como parte del desarrollo de esta tesis se participo en los siguientes congresos:

- 2<sup>do</sup> Simposio Interdisciplinario de Materiales, Capítulo Estudiantil CINVESTAV, Zacatenco-SMM, Ciudad de México, Marzo del 2018, Presentación oral: “Role of  $Li^+$  Ion in Improved Crystalization and the Luminescence Enhancement of Upconversion.
- “X International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum”, 2017, Ciudad Juarez, Mexico, Presentación oral: “Layered Gd- based upconversion phosphors and its incorporation into PMMA films”.
- “X International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum”, 2017, Ciudad Juarez, Mexico, Presentación oral: “NIR and visible upconversion luminescence under 1.5  $\mu\text{m}$  excitation of  $Y_2O_3 : Er^{3+}, Yb^{3+}, Li^+$  nanostructured powders”.

## 5.2 Productividad del trabajo

---

- “XXV International Materials Research Congress” held in Cancun, Mexico, 2017, Poster: “NIR-VIS Upconversion in  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  and  $Li^+$  codoped  $Y_2O_3$  under 1.5  $\mu m$  excitation”.
- “IX International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum”, 2016, Presentación oral: “Phosphors photoluminescence of  $Y_2O_3$  :  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Li^+$  and composites films with PMMA”.
- “IX International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum” in Mazatlan, Mexico, 2016, Presentación oral: “Copolymers films of PMMA with phosphors photoluminescence  $Er, Yb$  and  $Li$  doped  $Y_2O_3$ ”.
- “XXV International Materials Research Congress” held in Cancun, Mexico, 2016, Poster: “ Films of PMMA with phosphors photoluminescence of  $Y_2O_3$  :  $Er, Yb$  doped with  $Li^+$ ”.
- “XXIV International Materials Research Congress” held in Cancun, Mexico, 2015. Poster: “Synthesis of luminescent  $Y_2O_3$  :  $ER^{3+}$  phosphors co-doped with  $Li^+$  by the solvent evaporation technique”.



# Visible and near infrared upconversion photoluminescence from $Y_2O_3:Er^{3+}, Yb^{3+}, Li^+$ phosphors under 1532 nm excitation light



E.F. Huerta <sup>a,\*</sup>, S. Carmona-Téllez <sup>b</sup>, J.G. Cabañas-Moreno <sup>a</sup>, C. 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 México, CDMX, Mexico

<sup>b</sup> Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Física, Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatenco, 07360 México, CDMX, Mexico

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 24 March 2017

Received in revised form

18 October 2017

Accepted 22 October 2017

### Keywords:

1532 nm excitation light

Visible and Near Infrared upconversion

Phosphors dispersed in deionized water

Cholesterol and inbovine serum

## ABSTRACT

Visible and near-infrared upconversion luminescence from  $Y_2O_3$  co-doped with  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  and  $Li^+$  phosphors under continuous excitation with 1532 nm light are reported. The upconversion emissions at 530–570 nm (green light emission region), and 640–700 nm (red light emission region) correspond to transitions from the  $^4S_{3/2}$  to  $^4I_{15/2}$  and  $(^4F_{9/2} + ^4I_{9/2})$  to  $^4I_{15/2}$  electronic energy levels of the  $Er^{3+}$  ions respectively. The near infrared emissions at 900–1100 nm region correspond to inter-electronic energy levels transitions from  $^4I_{11/2}$  to  $^4I_{15/2}$  of  $Er^{3+}$  ions and  $^2F_{5/2}$  to  $^2F_{7/2}$  of  $Yb^{3+}$  ions. The role of  $Li^+$  and  $Yb^{3+}$  ions were to enhance the luminescence emission of these phosphors around 9, 7 and 11 times, respectively in comparison with only-erbium doped samples. The luminescence spectra of these phosphors remain unchanged when dispersed in deionized water, cholesterol and in bovine serum.

© 2017 Published by Elsevier B.V.

## 1. Introduction

Upconversion (UC) luminescence from phosphors doped with rare earth has a large demand in photonics as well as in displays, sensors and biomedical fluorescence imaging applications [1–4]. These phosphors could be a versatile tool for biological studies and for clinical diagnostics, but fluorescence imaging is limited by the optical properties of the bio-tissues [3,4]. Specifically, the major obstacles limiting imaging performance are the absorption and dispersion of excitation and emission light by these tissues, causing a loss of signal and giving rise to spurious signals [4,5]. On the other hand, some optical imaging studies, in tissue or blood suggest it would be possible to improve the spurious signal by over 100-fold by using phosphors that emit light above 900 nm (instead of 800 nm) [6–8]. However, the lack of biocompatible fluorescent probes in the second near-infrared biological window (900–2500 nm) has prevented the use of this highly sensitive spectral range for in vivo imaging [6,8]. Biocompatible fluorescent single-walled carbon nanotubes that emit between 950 and 1400 nm have been reported, these bright nanotubes allowed deep and highly sensitive in vivo imaging of blood vessels immediately

beneath and through the deep layers of skin [9]. Several classes of nanophosphors emit in the NIR band and have fluorescence properties of rare earth doped phosphors host matrix. The metallic oxides as matrix present unique advantages in many applications because of its excellent chemical stability. Yttrium oxide ( $Y_2O_3$ ) is a common host matrix due to its excellent physical properties [10,11]. Typically, erbium (Er) and ytterbium (Yb) codoping has been the pair of choice because the efficient Yb to Er energy transfer allows for NIR-to-visible optical UC through a two or more photon excitation mechanism [5,12–15]. The addition of Lithium (Li) ions as codopant has been reported to increase the UC efficiency in Er and Yb doped materials [13–16]. In recent years, efforts to improve the efficiency of UC luminescence in biomedical applications have motivated the exploration of different excitation wavelengths in the near infrared range. However, the UC and NIR radiation induced by an  $\sim 1500$  nm excitation have been rarely characterized in  $Y_2O_3:Er^{3+}, Yb^{3+}$ , and  $Li^+$ . Encouraged by the above described discussion, the synthesis by the simple evaporation method of  $Y_2O_3$  doped with  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  and  $Li^+$  ions phosphors and their upconversion luminescence under continuous excitation at 1532 nm, are reported in this work, in particular, the role of the structural characteristics of the luminescence features for these phosphors are described.

\* Corresponding author.

E-mail address: [ehuerta@cinvestav.mx](mailto:ehuerta@cinvestav.mx) (E.F. Huerta).



## Up and Down Conversion Photoluminescence from Er, Yb and Li Doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phosphors and Composites Films with PMMA

E. F. Huerta,<sup>a,z</sup> S. Carmona-Téllez,<sup>b</sup> S. Gallardo-Hernández,<sup>b</sup> J. G. Cabañas-Moreno,<sup>a</sup> and C. Falcony<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, CINVESTAV-IPN, Av. IPN 2508, 07360 México, CDMX, México

<sup>b</sup>Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatenco, 07360 México, CDMX, México

The synthesis of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup> phosphors by simple evaporation technique and its incorporation into polymethyl methacrylate films by spin coating technique are reported. These phosphors exhibit luminescent properties when they are excited under continuous infrared light of 980 nm wavelength. The luminescence spectra show peaks for the green and red upconversion (UC) emissions and for the near infrared (1.534 μm) downconversion (DC) emission corresponding to inter electronic energy transitions of the Er<sup>3+</sup> ions. The effect of Yb<sup>3+</sup> and Li<sup>+</sup> co-doping was found to change the light emission intensity up to 470 times in the case of UC emissions; while in the case of DC emission no effect is evident. Powders incorporated in polymeric films show similar emissions with high transparency in the visible (95%T in the Uv-Vis range).

© 2016 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.0261607jss] All rights reserved.

Manuscript submitted April 13, 2016; revised manuscript received May 25, 2016. Published June 17, 2016.

Dielectric materials doped with rare earth (RE<sup>3+</sup>) ions have been intensively studied as a promising candidates to enhance the efficiency of photovoltaic devices. Up to date, large efforts have been realized to improve the performances of solar cells, by incorporating upconverting materials,<sup>1</sup> since they can emit higher energy photons usable for electric conversion in solar cells after the excitation with, the otherwise wasted, infrared range photons. This process is due to the successive absorption of two or more IR photons toward energetic levels which recombine radiatively emitting photons with higher energy. Unlike most lanthanide ions, Er<sup>3+</sup> ion has localized states regularly spaced, which allows for several upconversion emission mechanisms.<sup>2</sup> In particular, the <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> Er<sup>3+</sup> state can be populated by 980 nm laser radiation by either excited state absorption (ESA), a sequential absorption of two IR photons or energy transfer up-conversion (ETU) to an excited Er<sup>3+</sup> neighbor.<sup>2-5</sup> In addition, UC efficiencies depend on the doping strategy used, for instance, using co-dopants as Yb and Li ions has been reported to increase the UC efficiency on Er doped materials.<sup>3-9</sup> At present these lanthanide doped UC materials find a big market in the photonics industry as well as for biomedical applications, and for displays and sensors. Nanostructured materials play a relevant role on improving the luminescence efficiency in general<sup>3-9</sup> and as mentioned before, the introduction of upconverting nanoparticles into photovoltaic cells devices is considered as an alternative method to improve their efficiency.<sup>1</sup> On the other hand, the IR 1.534 μm emission from erbium is widely used in optical fibers, waveguides and optical components.<sup>10,11</sup> Nevertheless, the main research in this field is around host compounds like alumina, tellurite glass, lithium niobate and others: however, in these Er-doped materials, the optical gains and luminescence efficiencies are limited by the low doping concentration of Er due to its low solid solubility in most host materials. Yttrium oxide is a common host matrix due to its excellent physical properties, viz. high melting point (2400°C), high thermal conductivity, wide transparency range (0.2–8 mm) with a bandgap of 5.6 eV, a high refractive index (1.8), etc. suitable for photonic material.<sup>12,13</sup> Moreover, Y<sup>3+</sup> has almost comparable radii to the radii of other lanthanides and so doping could be achieved very easily.<sup>3</sup> A great variety of techniques have been used for yttria powder synthesis, such as sol-gel, spray pyrolysis, hydrothermal and solvent evaporation synthesis among others.<sup>8,14,15</sup> The solvent evaporation technique is an inexpensive method in which the precursor is dissolved in an appropriated solvent and then it is subject to evaporation at a temperature high enough to evaporate the solvent followed by a subsequent annealing at high temperatures. This method allows to obtain large amount of powder with excellent characteristics that could be scalable to industrial applications. Nowadays, obtaining

materials in the form of coatings with properties like mechanical flexibility, environment friendly and low manufacturing cost; is becoming important. Polymer films offer all these properties and some of them can be synthesized to have luminescent properties<sup>16-18</sup> through RE doping. These films have been sensitized by many techniques such as: spin-coating, sol-gel, spray pyrolysis and MAPLE (matrix assisted pulsed laser evaporation) among others.<sup>18-20</sup> Polymethyl methacrylate (PMMA) is a transparent thermoplastic often used in sheet form as a lightweight or shatter-resistant alternative to glass; it has excellent characteristics as high transparency (92 to 99%T, between 380 to 1500 nm), flexibility and good chemical and thermal stabilities; These characteristics make PMMA an excellent candidate to be used as a coating in solar cell devices.<sup>20-22</sup>

In this paper, the synthesis of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup> ions (powder shape) by simple evaporation method and its subsequent incorporation into PMMA films fabricated by the spin coating technique are reported. This PMMA films could be considered to improve the efficiency of photovoltaic cells due to their upconversion characteristics. The study of the UC and DC luminescent characteristics of the synthesized phosphors and composites obtained by their incorporation in a polymeric film is presented. In particular the structural optical characteristics (by UV-Vis, IR spectroscopy and SEM measurements) for these samples are described.

### Experimental

**Phosphors synthesis.**—Luminescent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders were prepared by the solvent evaporation method; this technique is an inexpensive, atmospheric pressure process that has been used to obtain powders of different materials, mainly metal oxides.<sup>17,23</sup> In this easy scalable technique, the precursor compounds dissolved in a proper solvent are heated until its solvent evaporation point to achieve a powder. A thermal treatment is also given to this powder in order to eliminate any kind of remnant from the precursor materials and/or to achieve an appropriate crystalline structure. For this work, appropriated amounts of Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, YbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, ErCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, and LiCl supplied by Sigma Aldrich, were dissolved in deionized water (18 MΩ-cm) and heated at 500°C in a heating grid until the solvent was evaporated and a powder was achieved; then, this powder was put into an open ends tube furnace at 1100°C during 2 hours. The dopants content in the starting solution were varied from 0 to 14 at. % for Er<sup>3+</sup>, 0 to 10 at. % for Yb<sup>3+</sup> and from 0 to 4 at. % for Li<sup>+</sup>; all of them, in relation to the yttrium content. The maximum intensity of the characteristic green and red light emission from Er<sup>3+</sup> under up-conversion conditions was obtained with 4 at. % of Er<sup>3+</sup>, 3 and 7 at. % of Yb<sup>3+</sup> and 1.5 and 0.5 at. % of Li, respectively. Most of the powders obtained with this

<sup>z</sup>E-mail: ehuerta@cinvestav.mx



## Dependence of the up-conversion emission of $\text{Li}^+$ co-doped $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ films with dopant concentration

A.N. Meza-Rocha<sup>a,\*</sup>, E.F. Huerta<sup>b</sup>, U. Caldiño<sup>c</sup>, S. Carmona-Téllez<sup>d</sup>, M. Bettinelli<sup>e</sup>,  
A. Speghini<sup>e,f</sup>, S. Pelli<sup>f</sup>, G.C. Righini<sup>f,g</sup>, C. Falcony<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Física, Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatenco, 07360 México, DF, Mexico

<sup>b</sup> Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, CINVESTAV IPN, Av. IPN 2508, 07360 México, DF, Mexico

<sup>c</sup> Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, P.O. Box 55-534, 09340 México, DF, Mexico

<sup>d</sup> Instituto de Física, UNAM, A.P. 20-364, Del. A. Obregón, 01000 México, DF, Mexico

<sup>e</sup> Dipartimento Scientifico e Tecnologico, Università di Verona, and INSTM, UdR Verona, Strada Le Grazie 15, I-37314 Verona, Italy

<sup>f</sup> Istituto di Fisica Applicata Nello Carrara, C.N.R., Via Madonna del Piano 10, 50019 Sesto Fiorentino, Firenze, Italy

<sup>g</sup> Museo Storico della Fisica e Centro Studi e Ricerche "Enrico Fermi", Piazza del Viminale 2, 00184 Roma, Italy

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 5 November 2014

Received in revised form

3 July 2015

Accepted 5 July 2015

Available online 10 July 2015

#### Keywords:

Er up-conversion

Li co-doping effect

Up-converting films

Spray pyrolysis

### ABSTRACT

The effect of dopant concentration on the up-conversion emission, and in particular on the  $\text{Er}^{3+}$  related green and red emissions of spray pyrolysis deposited films of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  co-doped with  $\text{Li}^+$ , is reported.  $\text{Er}^{3+}$  concentrations in the films in the range of 1.1–5.6 at% (1.5–14 at%  $\text{Er}^{3+}$  in the spraying solution) were studied, as well as the effect of co-doping them with  $\text{Li}^+$ . Large concentrations of  $\text{Er}^{3+}$  favor the red emission, especially for contents higher than 10 at% in the spraying solution.  $\text{Li}^+$  co-doping improves the green and red emissions up to 365 and 171 times, respectively, depending on the  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Li}^+$  concentrations.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Up-converting materials have attracted the attention for applications such as up-converting lasers, flat panel displays, bio-labels, solar cells among others [1–3]. Frequently, in these systems,  $\text{Yb}^{3+}$  ions are incorporated to absorb IR (976–980 nm) radiation and transfer part of their energy by energy transfer (ET) and cooperative sensitization processes to lanthanide ions such as  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , and  $\text{Er}^{3+}$  to obtain blue, green and red up-conversion (UC) emissions [4–7]. In particular,  $\text{Er}^{3+}$  ion has inter-4f level transitions in the near infrared region (NIR), which match with the 1532, 980 and 810 nm diode laser radiations [8–10]. Moreover, due to the long lifetime of the  $^4\text{I}_{11/2}$   $\text{Er}^{3+}$  state, it can be populated by 980 nm laser radiation, leading to UC  $\text{Er}^{3+}$  characteristic emission by either excited state absorption (ESA) or energy transfer up-conversion (ETU) to neighbor  $\text{Er}^{3+}$  excited ions. In spite of this unique characteristic, the  $\text{Er}^{3+}$  UC emission studies on films have been focused mainly to the preparation of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  co-doped films of materials such as  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , among others. These films are deposited by

methods such as chemical solution deposition, sol gel, radio-frequency magnetron sputtering, dip coating among others [11–14]. Recently, it has been reported that the  $\text{Li}^+$  co-doping greatly improves the  $\text{Er}^{3+}$  Stokes and UC emissions through two mechanisms; distortion of the symmetry around the  $\text{Er}^{3+}$  ions [15,16] and generation of localized centers that transfer charge to the  $\text{Er}^{3+}$  ions [17]. Particularly, it has been observed that the incorporation of  $\text{Li}^+$  increases drastically the green/red ratio, which improves the color purity [15,16]. However, there are scarce reports focused on the influence of the incorporation of  $\text{Li}^+$  on the green/red ratio as a function of the  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Li}^+$  contents, which could result in a way to modulate the relative intensities of the green and red emissions. To carry out this study is necessary to choose an appropriated host that allows the incorporation of large amounts of  $\text{Er}^{3+}$  without creating clusters or any additional phase. It is well known that  $\text{Y}_2\text{O}_3$  is an excellent host for the incorporation of lanthanide ions due to its unique properties such as high melting point (2439 °C), high band gap energy (5.5 eV), high transparency in the 0.23–8  $\mu\text{m}$  region and low phonon cut energy (600  $\text{cm}^{-1}$ ) [18,19]. Also, due to the similar ionic radii of  $\text{Y}^{3+}$  (115.9 pm) and  $\text{Er}^{3+}$  (114.4 pm) [20], the  $\text{Er}^{3+}$  ions are able to be incorporated in large amounts into  $\text{Y}_2\text{O}_3$  without modifying significantly the structure. Ultrasonic spray pyrolysis (USP) is an

\* Corresponding author.

E-mail address: [ameza@fis.cinvestav.mx](mailto:ameza@fis.cinvestav.mx) (A.N. Meza-Rocha).





# Visible and near infra-red luminescent emission from $Y_2O_3:Er^{3+}$ films co-doped with $Li^+$ and their elemental composition by ion beam analysis

A.N. Meza-Rocha<sup>a,\*</sup>, C. Canto<sup>b</sup>, E. Andrade<sup>b</sup>, O. De Lucio<sup>b</sup>, E.F. Huerta<sup>c</sup>, F. González<sup>d</sup>,  
M.F. Rocha<sup>e</sup>, C. Falcony<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Física, CINVESTAV IPN, Apdo. Postal 14-740, 7000 México D.F., Mexico

<sup>b</sup>Instituto de Física, UNAM, Apdo. Postal 20-364, 01000 México D.F., Mexico

<sup>c</sup>Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, CINVESTAV IPN, Av. IPN 2508, México D.F., 07360, Mexico

<sup>d</sup>Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, A.P. 55-534, 09340 México D.F., Mexico

<sup>e</sup>ESIME-Z, Instituto Politécnico Nacional, ALM Zacatenco, 07738 México D.F., Mexico

Received 2 May 2014; received in revised form 4 May 2014; accepted 10 June 2014

Available online 16 June 2014

## Abstract

The enhancement of the luminescence emission of  $Y_2O_3:Er^{3+}$  films with the incorporation of  $Li^+$  is reported for both visible and IR characteristic emissions of  $Er^{3+}$  ions in the yttrium oxide matrix. The determination of  $Li^+$  content in the films deposited by the spray pyrolysis technique, was inferred from FTIR spectroscopy and also measured by Ion beam Analysis, in which the high energies  $\alpha$  particle yield from the  ${}^7Li(p,\alpha){}^4He$  nuclear reaction was used to determine the content of  $Li^+$  in the films.

© 2014 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

**Keywords:** Visible and NIR  $Er^{3+}$  emission; Enhanced luminescence by  $Li^+$  doping;  $Li^+$  determination by ion beam analysis

## 1. Introduction

$Er^{3+}$  doped metallic oxide has attracted the attention for applications such as silicon solar cells, up-conversion lasers, temperature sensors, color displays and biological image among others [1–3]. Particularly,  $Er^{3+}$  has been used as optical active element in waveguide applications because its emission in the near infrared (NIR) zone at 1.5  $\mu m$  corresponds with the minimal loss of silica optical fibers [4,5]. However, the  $Er^{3+}$  emission in the visible and infrared region (NIR) is often very weak due to the forbiddance of the intra-4f transition and the quenching by surrounding molecules [6,7], which represent a drawback for real applications. Recently, it has been reported that the incorporation of  $Li^+$  ion in small amounts improves greatly the  $Er^{3+}$  related luminescent emission [2,3,6,7]. As a strategy to improve the  $Er^{3+}$  emission, the incorporation of  $Li^+$  ions has been focused mainly in the

synthesis of nanoparticles and powders [2,3,6]. Phosphor films offer some advantages respect to phosphors powder such as a better thermal stability, better adhesion, and improved uniformity over a substrate surface [8], which is especially suitable for flat waveguide applications.  $Y_2O_3$  has been considered as an excellent rare earth host matrix, due to its low absorption in the range of 0.2–8  $\mu m$ , refractive index of 1.9 and low phonon energy (380  $cm^{-1}$ ), [6,9,10].

Rare earth doped  $Y_2O_3$  films have been deposited by different methods such as electron beam evaporation, metal-organic vapor deposition, spin coating, electro-deposition, among other [11–14]. However, in most of the deposition techniques mentioned above, a post-deposition thermal annealing is required in order to improve the crystalline structure and to obtain proper photoluminescence characteristics, representing a drawback for industrial applications. In contrast, ultrasonic spray pyrolysis (USP) is a low cost deposition technique suitable for large area coating, easily scalable for industrial applications that require no further thermal annealing to obtain polycrystalline films with good photoluminescence properties.

\*Corresponding author.

E-mail address: [ameza@fis.cinvestav.mx](mailto:ameza@fis.cinvestav.mx) (A.N. Meza-Rocha).



## Li<sup>+</sup> co-doping effect on the photoluminescence time decay behavior of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> films



A.N. Meza-Rocha<sup>a,\*</sup>, E.F. Huerta<sup>b</sup>, U. Caldiño<sup>b</sup>, E. Zaleta-Alejandre<sup>a</sup>, H. Murrieta S.<sup>c</sup>, J.M. Hernández A.<sup>c</sup>, E. Camarillo<sup>c</sup>, Z. Rivera-Álvarez<sup>a</sup>, G.C. Righini<sup>d,e</sup>, C. Falcony<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Física, Av. IPN 2508 Col. San Pedro Zacatenco, CP 07360 México D.F., Mexico

<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, CP 09340 México D.F., Mexico

<sup>c</sup> Instituto de Física UNAM, A.P. 20-364 Del. A. Obregón 01000 México D.F., Mexico

<sup>d</sup> Instituto di Fisica Applicata Nello Carrara, C.N.R., Via Madonna del Piano 10, Sesto Fiorentino, 50019 Florence, Italy

<sup>e</sup> Museo Storico della Fisica e Centro Studi e Ricerche Enrico Fermi, Piazza del Viminale 2, 00184 Rome, Italy

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 20 January 2014

Received in revised form

11 April 2014

Accepted 12 April 2014

Available online 22 April 2014

#### Keywords:

Charge transfer model

Extended lifetimes of Er<sup>3+</sup> ions

Enhanced luminescence

Li<sup>+</sup> co-doping

### ABSTRACT

The effect of Li<sup>+</sup> co-doping on photoluminescence time decay characteristics of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> is reported for films deposited by ultrasonic spray pyrolysis at 500 °C. The Er<sup>3+</sup> content was fixed at 1.5 at% while the Li<sup>+</sup> content in the spraying solution was varied from 1 to 4 at% in relation to Y<sup>3+</sup>. It is observed that the addition of Li<sup>+</sup> content up to 2 at%, besides resulting in an increase of the luminescence emission intensity, modifies the luminescence time decay behavior as well. A simple model in which charge transfer from localized centers to the Er<sup>3+</sup> ions is used to describe the evolution with time of the luminescence emission. The introduction of Li<sup>+</sup> ions in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> seems to have an impact on the charge transfer process and on the total number of Er<sup>3+</sup> ions contributing to the luminescence emission.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The incorporation of rare earth ions in metal oxides has received considerable attention for great variety of applications such as biomedical, optical amplifier, active waveguide, solar cell, etc. [1–6]. In particular, Er<sup>3+</sup> ion shows interesting characteristic emissions in 520–580, 640–700, 1520–1580 nm ranges [7,8], which are suitable for most of the applications mentioned above. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been considered an excellent host for rare earth ions because of its unique properties such as high melting point (~2439 °C), a wide energy gap (5.6 eV), low absorption in the wavelength range of 0.2–8 μm, refractive index of 1.9 and low phonon energy (380 cm<sup>-1</sup>) [9]. All these properties make it one of the most interesting hosts. On the other hand, thin film phosphors offer some advantages over bulk powders such as better thermal stability, better adhesion, and good uniformity coverage of substrate surfaces. The main drawback of phosphor films has been their low brightness in comparison with bulk powders [10]. The incorporation of Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> alkali ions has been reported to enhance considerably the luminescent efficiency of rare earths [11,12]. Because of its small ionic radius, (76 pm, smaller than K<sup>+</sup> (138 pm) and Na<sup>+</sup> (102 pm)) [1], Li<sup>+</sup> is

more suitable to be incorporated into the host and modify the crystal field around the rare earth ions in such a way that improves the luminescent efficiency [1]. The enhancement of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> films' photoluminescence by Li<sup>+</sup> co-doping has been reported in previous work [13]. It was found that the incorporation of 2 at% of Li<sup>+</sup> improves 4–5 times the intensity of Er<sup>3+</sup> related emission in films deposited at 500 °C; for Li<sup>+</sup> content higher than 2 at% the Er<sup>3+</sup> related emission is quenched. Li<sup>+</sup> co-doping produces a distortion of the crystalline structure which in turn modifies the crystalline field around Er<sup>3+</sup> ions allowing the forbidden intra-4f transitions [13]. The concentration quenching effect was attributed to an overall reduction of the host crystallinity as the amount of Li<sup>+</sup> is increased. Phosphor films have been synthesized by several techniques such as electro-deposition, radio-frequency magnetron sputtering, pulsed laser deposition, sol-gel method, among others [12,14–16]. However, most of these techniques require a post-deposition thermal annealing at temperatures higher than 600 °C in order to obtain proper photoluminescence characteristics, which represents a drawback for large scale applications. Unlike these techniques, ultrasonic spray pyrolysis (USP) offers a low cost method scalable for industrial applications which renders photoluminescent films with excellent physical characteristics without the need of post-deposition annealing.

In this work, the photoluminescence time decay characteristics of Li<sup>+</sup> co-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> films and the role that Li<sup>+</sup> incorporation

\* Corresponding author.

E-mail address: [ameza@fis.cinvestav.mx](mailto:ameza@fis.cinvestav.mx) (A.N. Meza-Rocha).



## Enhanced photoluminescence of $Y_2O_3:Er^{3+}$ thin films by $Li^+$ co-doping

A.N. Meza-Rocha<sup>a,\*</sup>, E.F. Huerta<sup>b</sup>, E. Zaleta-Alejandre<sup>a</sup>, Z. Rivera-Álvarez<sup>a</sup>, C. Falcony<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Física, Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatenco, CP 07360 México, DF, Mexico

<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, CP 09340 México, DF, Mexico

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 15 November 2012

Received in revised form

13 March 2013

Accepted 25 March 2013

Available online 2 April 2013

#### Keywords:

Enhanced luminescence

Ultrasonic spray pyrolysis technique

Erbium and lithium doped yttrium oxide

films

### ABSTRACT

The enhancement of the photoluminescence from  $Y_2O_3:Er^{3+}$  thin films with  $Li^+$  co-doping is reported. The characteristic  $Er^{3+}$  related emission spectra showed an intensity increase by a factor of  $\sim 4$ – $5$  times with the addition of 2% of  $Li^+$ . This behavior is attributed to the distortion of the local crystalline field induced by the incorporation of  $Li^+$ . The films were deposited at 500 °C by ultrasonic spray pyrolysis technique on (1 0 0) silicon wafers. The films were the polycrystalline with a pure  $Y_2O_3$  cubic phase. The addition of  $Li^+$  reduces the intensity of the diffraction peaks after 1%, and shifts the main diffraction peak toward large angles for  $Li^+$  doping less than 3%. FTIR spectra were used to monitor the incorporation of  $Li$ -species in the films.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Yttrium oxide ( $Y_2O_3$ ) films have received considerable attention over the years for several technological applications due to their unique properties such as high melting point ( $\sim 2439$  °C) [1], a wide gap energy (6 eV) [2], high dielectric constant (11–18) [3], high dielectric strength ( $> 3$  MV/cm) [2], which is required for microelectronic applications such as metal–insulator semiconductor (MIS) and high density dynamics random access memory (DRAM) [3]. Because of its low absorption in the range of 0.2–8  $\mu m$ , high refractive index (1.9) and low phonon energy ( $380\text{ cm}^{-1}$ ) [2–4],  $Y_2O_3$  has been considered as rare earth host matrix for applications in planar optical amplifiers, and in general as photoluminescent and cathodoluminescent phosphors [2,5]. In particular,  $Y_2O_3$  and  $Er_2O_3$  present similar lattice parameter (10.604, and 10.547 Å, respectively) for their cubic crystal structure which allows the incorporation of large amounts of erbium ions in  $Y_2O_3$  host [6]. On the other hand, regarding the issue of film versus powder phosphors, phosphor films show some advantages with respect to powder phosphors such as a better thermal stability, better adhesion, and improved uniformity over substrate surfaces. However, the main problem of the phosphor films in comparison with bulk powders is their low brightness [7]. Addition of lithium ( $Li^+$ ) in small amounts is known to play an important role in enhancing the luminescence efficiency of phosphors [7]. Rare earth doped  $Y_2O_3$  films have been deposited by different methods such as metal–organic vapor deposition (MOCVD), Electro-deposition, Sol–Gel, and Pulsed Laser Ablation, among others [6,8–10]. However, for

most of the deposition techniques mentioned above, the films require a post-deposition thermal annealing to improve their crystalline structure and to obtain proper photoluminescence characteristics, representing a drawback for industrial applications. In contrast, ultrasonic spray pyrolysis (UPS) is a low cost deposition technique suitable for large area coating, easily scalable for industrial applications [11], that require no further thermal annealing to obtain polycrystalline yttrium oxide films with good photoluminescence properties. In this work, we report the structural and photoluminescence characteristics of  $Li^+$  co-doped  $Y_2O_3:Er^{3+}$  films ( $\sim 100$  nm) deposited by the UPS technique.

### 2. Experimental procedure.

$Li^+$  co-doped  $Y_2O_3:Er^{3+}$  films were deposited using the ultrasonic spray pyrolysis technique. In this technique a mist of spraying solution is generated by means of ultrasonic vibrations in a commercial ultrasonic humidifier (operating at 1.7 Mhz), the mist is transported through a glass pipe by an appropriate carrier gas to a heated substrate where a pyrolytic reaction of the reactants contained in the aerosol drops forms a layer. The films reported in this work were deposited using 0.03 M of yttrium acetylacetonate (Y(acac)) hydrate ( $YC_{15}H_{21}O_6 \cdot xH_2O$ ) from Gelest, dissolved in N,N-dimethylformamide from J.T. Baker. The doping of the films with Er was achieved by adding erbium (III) acetate (Er(Ac)) hydrate ( $(CH_3CO_2)_3Er \cdot xH_2O$ ) from Sigma-Aldrich in the solution at 1.5% in relation to the Y content. Similarly, the co-doping with Li was achieved adding lithium acetylacetonate ( $CH_3COCH=C(OLi)CH_3$ ) (Li(acac)) from Sigma-Aldrich to the spraying solution, the Li contents studied were 0, 0.5, 1, 2, 3, 3.5 and 4 at% in relation to the Y content. The substrates were (1 0 0)

\* Corresponding author. Tel.: +55 45574577.

E-mail address: [ameza@fis.cinvestav.mx](mailto:ameza@fis.cinvestav.mx) (A.N. Meza-Rocha).



# Bibliografía

- [1] C. Ronda, *Luminescence from theory to applications*, ch. 1. Federal Republic of Germany: Wiley-Vich, 2008.
- [2] A. K. Singh *RSC Advances*, vol. 4, p. 27039, 2014.
- [3] P. Ramasamy, “Upconversion nanophosphors for solar cell applications,” *RSC Advances*, vol. 4, p. 34873, 2014.
- [4] G. Chen, “Upconversion emission enhancement in  $Yb^{3+}/Er^{3+}$ -codoped  $Y_2O_3$  nanocrystals by tridoping with  $Li^+$  ions,” *J. Phys. Chem*, vol. 112, p. 1203, 2008.
- [5] H. Dong *Chem soc Rev*, vol. 44, p. 1608, 2015.
- [6] H. Dong, “Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications,” *Chem Soc Rev*, vol. 44, p. 1608, 2015.
- [7] H. Dong, “Basic understanding of the lanthanide related upconversion emissions,” *Nanoscale*, vol. 5, p. 5703, 2013.
- [8] P. Houndy, *Nanoetics and Nanotoxicology*. New York: Springer, 2010.
- [9] K. J., *NANOSCALE MATERIALS IN CHEMISTRY*. Canada: A Jon Wiley and Sons Inc. Publications, 2009.
- [10] Y. Gao, “Highly uniform hollow  $GdF_3$  ellipsoids: Controllable synthesis, characterization and up-conversion luminescence properties,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 18, p. 5822–58279, 2018.
- [11] Y. K. Kshetri, “Microwave hydrothermal synthesis and upconversion properties of  $Yb^{3+}/Er^{3+}$  doped  $YVO_4$  nanoparticles, nanotechnology,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 29, p. 204004, 2018.
- [12] K. C. F, “Green and red upconversion luminescence in multifunctional  $AgFe_3O_4Gd_2O_3 : Er^{3+}$  composites,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 744, pp. 683–690, 2018.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [13] D. Chávez-García, “Cytotoxicity, genotoxicity and uptake detection of folic acid-functionalized green upconversion nanoparticles  $Y_2O_3/Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  as biolabels for cancer cells,” *Journal of Materials Science*, vol. 53-9, p. 6665–6680., 2018.
- [14] J. Tanga, “Spectroscopic characterization and temperature-dependent upconversion behavior of  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  co-doped zinc phosphate glass,” *Journal of Luminescence*, vol. 197, p. 153–158, 2018.
- [15] T. Jiang, “Upconversion luminescence properties of  $Y_2Mo_4O_{15} : Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  by solid state combustion method,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 16, p. 4003–4007, 2016.
- [16] M. Alkahtani, “High resolution fluorescence bio-imaging upconversion nanoparticles in insects,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 25, p. 2, 2017.
- [17] S.-S. Li, “Fabrication of  $Yb^{3+}/Er^{3+}$  co-doped yttrium-based coordination polymer hierarchical micro/nanostructures: upconversion luminescence properties and thermal conversion to the corresponding oxides,” *Cryst Eng Comm*, vol. 18, p. 6809, 2016.
- [18] P. Ren, “Effect of lithium halide on glass network structure and upconversion luminescence in  $Er^{3+}$  co-doped oxyfluoride glass ceramics containing  $NaGdF_4$  nanocrystals,” *Optical Materials*, vol. 72, pp. 330–333, 2017.
- [19] H. N. Luitel, “Highly efficient nir–nir upconversion in potassium substituted  $CaMoO_4 : Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  phosphor for potential biomedical applications,” *RSC Adv*, vol. 5, p. 17034, 2015.
- [20] R. Wang, “Enhancement of upconversion luminescence in lithium niobate polycrystal via doped potassium ion,” *Spectroscopy Letters SPECTROSCOPY LETTERS*, vol. 50,7, p. 394–398, 2017.
- [21] A. N. Meza-Rocha, “Enhanced photoluminescence of  $Y_2O_3 : Er^{3+}$  thin films by  $Li^+$  codoping.,” *Journal of Luminescence*, vol. 141, p. 173, 2013.
- [22] F. Vetrone, “Effect of  $Yb^{3+}$  codoping on the upconversion emission in nanocrystalline  $Y_2O_3 : Er^{3+}$ .,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, p. 5, 2003.
- [23] G. Alarcón-Flores, “Optical and structural characteristics of  $Y_2O_3$  thin films synthesized from yttrium acetylacetonate.,” *J. Mater. Sci*, vol. 43, p. 3582, 2008.
- [24] A. M. Pires, “Low-temperature upconversion spectroscopy of nanosized  $Y_2O_3 : Er, Yb$  phosphor,” *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 063529, 2005.
- [25] J. H. George *journal of physics: Condensed Matter*, vol. 15, p. 567, 2003.
- [26] S. Carmona-Téllez, “Red–orange to green tunable upconversion emission from  $HfO_2$  ceramics embedded in polyester films.,” *Ceramics International.*, vol. 41, p. 12331, 2015.

- [27] L. Liuab, “Dependence of optical temperature sensing and photo-thermal conversion on particle size and excitation wavelength in  $\beta - \text{naYf}_4 : \text{yb}^{3+}, \text{er}^{3+}$  nanoparticles,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 741, pp. 927–936, 2018.
- [28] L. Tong, “Microwave-assisted hydrothermal synthesis, temperature quenching and laser-induced heating effect of hexagonal microplate  $\beta - \text{naYf}_4 : \text{yb}^{3+}, \text{er}^{3+}$  microcrystals under 1550 nm laser irradiation,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 246, pp. 175–180, 2017.
- [29] J. Yang, “Solvothermal synthesis and luminescence properties.,” *Crystal growth & desing*, vol. 7(4), p. 730, 2007.
- [30] A. J., “Introduction to solar photon conversion,” *Chemical Reviews*, vol. 110, p. 6443–6445, 2010.
- [31] K. Kalyanasundaram, “Themed issue: nanomaterials for energy conversion and storage,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, p. 24190–24194, 2012.
- [32] H. Águas, “Silicon thin film solar cells on commercial tiles,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 4, p. 4620–4632, 2011.
- [33] T. Trupke *Journal of Applied Physics*, vol. 42, p. 4117, 2002.
- [34] E. Hemmer, “Exploiting the biological windows: current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm,” *Nanoscale Horizons*, vol. 1, p. 168, 2016.
- [35] S. Bouccara, “Enhancing fluorescence in vivo imaging using inorganic nanoprobess,” *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 34, pp. 65–72, 2015.
- [36] N.-N. Dong, “Multifunctional nanoprobess for highly penetrating fluorescence bio-imaging,” *ACS Nano*, vol. 5, p. 8665–8671, 2011.
- [37] L. M. Becerra, “Luminescent characteristics of layered yttrium oxide nano-phosphors doped with europium,” *Journal of Applied Physics*, vol. 121, p. 125111, 2017.
- [38] R. Salhi, “Influence of deposition conditions on the optical properties of erbium-doped yttrium oxide films grown by aerosol–uv assisted mocvd,” *Journal of Luminescence*, vol. 131, p. 2311, 2011.
- [39] H. Fuks, “Epr properties of  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  single crystals weakly doped with  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$  and  $\text{Nd}$ ,” *Optical Materials*, vol. 34, p. 2086, 2012.
- [40] M. Secu, “Up-conversion luminescence of  $\text{er}^{3+}/\text{yb}^{3+}$  co-doped  $\text{liyF}_4$  nanocrystals in sol–gel derived oxyfluoride glass-ceramics,” *Journal of non- Crystalline solids*, vol. 426, pp. 78–82, 2015.
- [41] Y. Bai, “The effect of li on the spectrum of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{Li}$  and  $\text{Er}$  codoped  $\text{ZnO}$  nanocrystals.,” *J. Phys. Chem.*, vol. 112, p. 12259, 2008.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [42] T. Ungár, "Microstructural parameters from x-ray diffraction peak broadening.," *Scripta Materialia*, vol. 51, pp. 777–781, 2004.
- [43] D. Li, "Effect of  $Li^+$  ions on enhancement of near-infrared upconversion emission in  $Y_2O_3 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$  nanocrystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, p. 094701, 2012.
- [44] L. Mariscal, "Yttrium-europium oxide doped zinc phosphate glasses a luminescence study.," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 471, pp. 268–273, 2017.
- [45] J. A. Capobianco, "Effect of fluxes on structure and luminescence properties of  $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$  phosphors," *Journal of Physics Chemistry B*, vol. 106, p. 1181, 2002.
- [46] H. Manlian, "Morphology controllable synthesis of yttrium oxide-based phosphors from yttrium citrate precursors.," *Journal of Rare Earths*, vol. 29, p. 830, 2011.
- [47] Y. Sun, "Hybrid of europium-doped layered yttrium hydroxide and organic sensitizer effect of solvent on structure and luminescence behavior.," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. Short Communication, p. 32 a 38, 2013.
- [48] F. Gandara, "Layered rare-earth hydroxides: A class of pillared crystalline compounds for intercalation chemistry.," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, p. 7998–8001, 2006.
- [49] F. Geng, "Anion-exchangeable layered materials based on rare-earth phosphors: Unique combination of rare-earth host and exchangeable anions," *Accounts of chemical research*, vol. 43 (9), pp. 1177–1185, 2010.
- [50] A. Naji, "Electroreduction of graphite in  $LiClO_4$ -ethylene carbonate electrolyte. characterization of the passivating layer by transmission electron microscopy and fourier-transform infrared spectroscopy," *Journal of Power Sources*, vol. 63, pp. 33–39, 1996.
- [51] R. Schermer, "Optical amplification at 1534 nm in erbium-doped zirconia waveguides," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 39, p. 1, 2003.
- [52] D. Ristić, "Photoluminescence and lasing in whispering gallery mode glass microspherical resonators," *Journal of Luminescence*, vol. 170, p. 755, 2016.
- [53] Y. Yin, "1053 nm photo- and electroluminescence from  $Er^{3+}$  in erbium silicate," *Journal of Luminescence*, vol. 012, p. 204, 2009.
- [54] A. Patra, "Effect of crystal nature on upconversion luminescence in  $Er^{3+} : ZrO_2$  nanocrystals.," *Applied Physics Letters*, vol. 83, p. 284, 2003.



## BIBLIOGRAFÍA

---

- [55] X. Zhang, "Photoluminescence and concentration quenching of  $NaCa_4(BO_3)_3 : Eu^{3+}$  phosphor," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 503, p. L14, 2010.
- [56] L. Tian, "Enhanced luminescence of  $SrTiO_3 : Pr^{3+}$  by incorporation of  $Li^+$  ion.," *Solid State Communications*, vol. 125, p. 647, 2003.
- [57] F. Gu, "Enhanced luminescence of  $Dy^{3+}$  doped  $ZnO$  nanocrystals by  $Li^+$  doping via combustion method.," *Langmuir*, vol. 20, p. 3528, 2004.
- [58] S. Ramesh, "Ftir studies of pvc/pmma blend based polymer electrolytes," *pectrochimica Acta Part A*, vol. 66, p. 1237, 2007.
- [59] G. Duan, "Preparation and characterization of mesoporous zirconia made by using a polymethyl methacrylate template," *Nanoscale Res Lett*, vol. 3, p. 118, 2008.
- [60] X. Shiqing, "Effect of fluxes on structure and luminescence properties of  $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$  phosphors," *Journal of Rare Earth*, vol. 27, p. 327, 2009.
- [61] F. Gu, "Crystallinity of li-doped  $MgO : Dy^{3+}$  nanocrystals via combustion process and their photoluminescence properties.," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 453, p. 361–365, 2008.

## **Jurado**

- Dr. Ciro Falcony Guajardo
- Dr. José Gerardo Cabañas Moreno
- Dr. Miguel García Rocha
- Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis
- Dr. Gerardo Muñoz Hernández
- Dr. Ramón Peña Sierra