



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

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN NANOCIENCIA Y
NANOTECNOLOGÍA**

**Propiedades luminiscentes de óxidos y silicatos
nanoestructurados**

TESIS

Que presenta:

M. C. VICENTE VARGAS GARCÍA

Para obtener el grado de Doctor en Ciencias en Nanociencia y
Nanotecnología

Directores de la Tesis:

Dr. Ciro Falcony Guajardo

Dr. Lucas Rocha Alonso

Dedicatoria

A mis padres, Arcelia García y Vicente Vargas, por haberme amado y soportado todos estos años. A mis tíos, Nadia García y José Luis García, por mostrarme que con esfuerzo y talento es posible alcanzar los sueños.

Agradecimientos

Quisiera dar mis sinceros agradecimientos a las siguientes personas y entidades, sin un orden en particular:

- Al Conacyt por el apoyo económico brindado.
- Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav), que se convirtió en mi hogar desde los estudios de maestría hasta la conclusión del doctorado.
- A mi asesor el Dr. Ciro Falcony; por todo el apoyo que me brindo durante el desarrollo de este trabajo de investigación, por sus enseñanzas y por la paciencia mostrada durante la realización de este trabajo.
- A mi asesor el Dr. Lucas Rocha; por el apoyo que me brindo durante mi estancia de investigación realizada en la Universidad de Franca, en San Paulo Brasil.
- Al Dr. Gerardo Cabañas coordinador del programa de Nanociencia, por todo el apoyo brindado durante el desarrollo de este trabajo.
- Al ingeniero Zacarias Rivera Alvares, por su amistad y su valioso trabajo realizado como auxiliar de investigación, que contribuyo de forma activa a la construcción y mantenimiento del sistema experimental.

- A mis sinodales; Dr. García Hipólito Manuel, Dr. García Rocha Miguel, Dr. Escobosa Echavarría Arturo y Dr. Solorza Feria Omar, por revisar este trabajo de investigación, por sus objetivos comentarios y observaciones que contribuyeron al mejoramiento del mismo.
 - A los auxiliares de investigación: Marcela Guerrero (Departamento de Física), Dr. R. J. Fragoso (Departamento de Física), Ángel Guillen (Departamento de Física), Adolfo Tavira (Laboratorio de Rayos-x, SEES).
 - A las secretarias Rose Mary y Diana García del Departamento de Física, por todo la ayuda brindada en la realización de diversos trámites.
 - A los miembros del grupo de investigación del Doctor Falcony; Dr. Uriel Balderas, Anastasyia Sedova, Jessica de Anda, Dr. Roberto Vázquez, Dr. Salvador Carmona, Dr. Luis Mariscal, Dr. Rafael Martínez, Dra. Evelin, Dr. Iván Merlín.
 - A mi familia y mis amigos las Botargas, quiénes me acompañaron en esta aventura...
-

Índice general

Resumen	XXI
1. Introducción	1
1.1. Materiales luminiscentes nanoestructurados	1
1.2. Objetivos	3
1.3. Estructura del trabajo	4
2. Marco Teórico	7
2.1. Teoría de perturbación en el tiempo	7
2.2. Interacción entre un centro electrónico y un campo de radiación .	10
2.3. Probabilidad de emisión espontánea y tiempo de vida	14
2.4. Propiedades luminiscentes de los Lantánidos	15
2.4.1. Luminiscencia de Lantánidos en sólidos	17
2.4.2. Luminiscencia de Lantánidos en el esquema de bandas . .	20
2.5. Proceso de emisión Upconversion o anti-Stokes	21
2.5.1. Transferencia cooperativa de energía	23
3. Detalles experimentales de la síntesis y caracterización de las nanopartículas	25
3.1. Spray pyrolysis	25
3.1.1. Pasos del proceso de spray pyrolysis	26

3.2. Síntesis de las nanopartículas de TiO_2 co-dopadas con las combinaciones de los iones Sm^{3+}/Yb^{3+} y Tm^{3+}/Yb^{3+}	31
3.2.1. Materiales.	32
3.2.2. Preparación de las soluciones precursoras	32
3.2.3. Descripción del sistema de spray pyrolysis utilizado para la síntesis de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$	33
3.3. Recubrimiento de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$, con óxido de silicio	33
3.4. Síntesis de las nanopartículas del silicato de hafnio HfO_2/SiO_2 co-dopadas con los iones Tb^{3+}/Yb^{3+}	35
3.4.1. Materiales	35
3.4.2. Preparación de las soluciones precursoras	35
3.4.3. Descripción del sistema de spray pyrolysis utilizado para la síntesis de las nanopartículas del silicato de hafnio HfO_2/SiO_2 co-dopadas con los iones Tb^{3+}/Yb^{3+}	36
3.5. Descripción de las técnicas y equipo utilizado para la caracterización estructural, morfológica y fotoluminiscente de las nanopartículas	38
3.5.1. Difracción de rayos-x	38
3.5.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía de rayos-x (EDS)	40
3.5.3. Microscopia de transmisión de electrones (TEM)	41
3.5.4. Espectroscopia Raman	43
3.5.5. Espectroscopia infrarroja	44
3.5.6. Caracterización fotoluminiscente	46
4. Resultados, análisis y discusión	49
4.1. Nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ sintetizadas por la técnica de spray pyrolysis	49
4.1.1. Difracción de rayos-x	50

4.1.2. Morfología	57
4.1.3. Espectroscopia Raman y FTIR	59
4.1.4. Propiedades luminiscentes	61
4.2. Nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ sintetizadas por la técnica de spray pyrolysis	66
4.2.1. Difracción de rayos-x	67
4.2.2. Morfología	68
4.2.3. FTIR	74
4.2.4. Propiedades luminiscentes	76
4.3. Conclusiones parciales	91
5. Conclusiones	95
5.1. Perspectivas y trabajo futuro	96
6. Apéndice	99

Índice de figuras

1.1. Composición de los materiales luminiscentes *Fuente: Ru-Shi Liu et al. 2017 [1].	2
2.1. Orbitales 4 <i>f</i> . *Fuente: P. Hänninen et al. 2011 [13].	16
2.2. Diagrama de Dieke *Fuente: Ru-Shi Liu et al. 2017 [1].	17
2.3. Esquema general para la explicación del fenómeno luminiscente de acuerdo al principio configuracional del diagrama de coordenadas de Franck-Condon. Utilizando los parámetros asociados a las diferentes energías (U) y las coordenadas configuracionales (Q). *Fuente: Michael Gaft et al. 2015 [14].	18
2.4. Bosquejo simplificado de la estructura de bandas, mostrando los procesos de excitación, transferencia de energía no radiativa y generación de luminiscencia. *Fuente: Michael Gaft et al. 2015 [14].	21
2.5. Representación esquemática de los procesos de UC. Las flechas en rojo representan los fotones de excitación, las flechas en azul los fotones emitidos y las flechas en verde los fotones de transferencia. Para (a) ESA, (b) ETU, (c) PA, (d) CET, (e) EMU. *Fuente: Hao Dong et al. 2015 [15].	22

3.1. Esquema general del proceso de spray pyrolysis para la síntesis de nanopartículas. *Fuente: Gary L. Messing et al. 1993 [18].	26
3.2. Efecto de las condiciones de precipitación y las características de los precursores sobre: (A) morfología de las partículas, influencia en la formación de nanopartículas esféricas, (B) compósitos, obtención de la estructura cristalina para distintos tipos de precipitaciones. *Fuente: Gary L. Messing et al. 1993 [18].	27
3.3. Esquema del sistema de spray pyrolysis utilizado para la síntesis de nanopartículas de TiO_2	34
3.4. Esquema del sistema de spray pyrolysis utilizado para la síntesis de nanopartículas de HfO_2/SiO_2	37
3.5. (a) Rayos-x incidentes y difractados. (b) Los picos de difracción son observados en el ángulo θ perteneciente a la ley de Bragg. *Fuente: Bob B. He. et al. 2009 [22].	39
3.6. Simulación Monte Carlo de la dispersión de rayos-x. *Fuente: Goldstein et al. 2017 [23].	41
3.7. Comparación relativa entre las señales de XEDS y EELS. *Fuente: Pennycook et al. 2011 [24].	42
3.8. Demostración esquemática del efecto Raman para una molécula diatómica. *Fuente: Kuzmany et al. 2009 [25].	43
3.9. Reglas de selección para los modos vibracionales en el espectro Raman e IR. *Fuente: Kuzmany et al. 2009 [25].	45
4.1. (a) Difractograma de las nanopartículas de TiO_2 y $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$. Los picos correspondientes a cada difractograma se marcan con R-Rutilo (JCPDS No. 82-920), A-Anatasa (JCPDS No. 84-1285) y Sm- $Sm_2Ti_2O_7$ (JCPDS 73-1699). (b) Difractograma de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio. .	51

-
- 4.2. (a) Difractograma de las nanopartículas de TiO_2 y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$. Los picos correspondientes a cada difractograma se marcan con R-Rutilo (JCPDS No. 82-920), A-Anatasa (JCPDS No. 84-1285) y Tm- $Tm_2Ti_2O_7$ (JCPDS 23-590). (b) Difractograma de las nanopartículas de $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio. 53
- 4.3. Imagen SEM (a) Nanopartículas de $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ sin recubrimiento, (b) Nanopartículas de $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio, (c) Nanopartículas de $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ sin recubrimiento, (d) Nanopartículas de $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio. 58
- 4.4. Imagen TEM perteneciente a la Nanopartícula de $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ (a) sin recubrimiento, (b) recubierta con óxido de silicio, (c) magnificación de la nanopartícula recubierta con óxido de silicio. 59
- 4.5. Espectro FTIR de las nanopartículas de (a) $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ sin recubrimiento, (b) $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio, (c) $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ sin recubrimiento, (d) $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio. 60
- 4.6. Espectro Raman de las nanopartículas de (a) $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ sin recubrimiento, (b) $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio, (c) $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ sin recubrimiento, (d) $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio. 60
- 4.7. Esquema del diagrama de Dieke perteneciente a las transiciones intra-electrónicas de los niveles de energía pertenecientes a: a) Sm^{3+} , $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ (con $J = 5/2, J = 7/2, J = 9/2$ y $J = 11/2$). b) Yb^{3+} , $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ 61
-

4.8. Espectro Fotoluminiscente de las nanopartículas (a) Excitación de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ sin recubrimiento, (b) Emisión de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ sin recubrimiento. (c) Comparación entre la excitación de las nanopartículas $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ con y sin recubrimiento, (d) Comparación entre la emisión de las nanopartículas $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ con y sin recubrimiento.	62
4.9. Espectro Fotoluminiscente de las nanopartículas en la región IR. (a) Comparación entre la excitación de las nanopartículas $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ con y sin recubrimiento, (b) Comparación entre la emisión de las nanopartículas $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ con y sin recubrimiento.	62
4.10. Esquema del diagrama de Dieke perteneciente a las transiciones intra-electrónicas de los niveles de energía pertenecientes a: a) Tm^{3+} , $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ y $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$. b) Yb^{3+} , $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$	64
4.11. Espectro Fotoluminiscente de las nanopartículas en la región IR. (a) Comparación entre la excitación de las nanopartículas $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ con y sin recubrimiento, (b) Comparación entre la emisión de las nanopartículas $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ con y sin recubrimiento.	64
4.12. Espectro Fotoluminiscente de las nanopartículas en la región IR. (a) Comparación entre la excitación de las nanopartículas $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ con y sin recubrimiento, (b) Comparación entre la emisión de las nanopartículas $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ con y sin recubrimiento.	65
4.13. Difractograma de las nanopartículas de la matriz HfO_2 , $HfO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ y HfO_2/SiO_2 . Los picos corresponden a los planos de difracción JCPDS No. 6-318, de la fase monoclinica con grupo espacial P21/c.	67

-
- 4.14. Difractograma de las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$.
 Los picos correspondientes a los planos de difracción (111), (200), (220) y (311), pertenecen a la fase cúbica del HfO_2 , con grupo espacial Fm-3m (JCPDS No: 01-078-5757).(a) Para las combinaciones de los iones $x \%Tb^{3+}/4,5 \%Yb^{3+}$. (b) Para las combinaciones de los iones $4,5 \%Tb^{3+}/y \%Yb^{3+}$ 69
- 4.15. Imagen SEM de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, para las diferentes condiciones de síntesis.(a) Flujo de 1.2 *Lpm* y una temperatura T1 de 150 °C. (b) Flujo de 2 *Lpm* y una temperatura T1 de 150 °C. (c) Flujo de 3 *Lpm* y una temperatura T1 de 150 °C. (d) flujo de 2 *Lpm* y una temperatura T1 de 300 °C. (e) flujo de 2 *Lpm* y una temperatura T1 de 400 °C. (f) flujo de 2 *Lpm* y una temperatura T1 de 250 °C. 70
- 4.16. Imagen SEM para (a) HfO_2 , (b) $HfO_2/SiO_2 : 4,5 \%Tb^{3+}/4,5 \%Yb^{3+}$. 72
- 4.17. Imagen TEM perteneciente a las nanopartículas de (a) HfO_2 , (b) $HfO_2/SiO_2 : 4,5 \%Tb^{3+}/4,5 \%Yb^{3+}$, c) magnificación de $HfO_2/SiO_2 : 4,5 \%Tb^{3+}/4,5 \%Yb^{3+}$ y d) FFT-TEM de la nanopartícula $HfO_2/SiO_2 : 4,5 \%Tb^{3+}/4,5 \%Yb^{3+}$ 73
- 4.18. Espectro FTIR $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$.(a) Para las combinaciones de los iones $x \%Tb^{3+}/4,5 \%Yb^{3+}$. (b) Para las combinaciones de los iones $4,5 \%Tb^{3+}/y \%Yb^{3+}$ 75
- 4.19. Esquema del diagrama de Dieke perteneciente a las transiciones intra-electrónicas de los niveles de energía pertenecientes a Tb^{3+} , $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (con $J = 3, J = 4, J = 5$ y $J = 6$). 76
-

- 4.20. Espectro luminiscente de las nanopartículas $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$.
 (a) Espectro de excitación normalizado para las diferentes combinaciones de los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} , con un máximo en 270 nm . (b) Espectro de emisión para las combinaciones de los iones $x\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ ($x=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5$ y 6). (c) Espectro de emisión para las combinaciones de los iones $4,5\%Tb^{3+}/y\%Yb^{3+}$ ($y=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5$ y 6). 77
- 4.21. Espectro luminiscente de las nanopartículas $HfO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ y $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$, para la excitación en 270 nm . 78
- 4.22. Esquema del diagrama de Dieke perteneciente a las transferencia cooperativa de energía del proceso de upconversion. $Tb^{3+}, {}^2F_{5/2} + {}^2F_{5/2} \rightarrow {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (con $J = 3, J = 4, J = 5$ y $J = 6$). 79
- 4.23. Espectro luminiscente de las nanopartículas $HfO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ y $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, para la excitación en 980 nm 80
- 4.24. (a) Espectro de emisión upconversion para $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/y\%Yb^{3+}$ ($y=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5$ y 6) con excitación de 980 nm . (b) Gráfica log-log de la intensidad luminiscente en el pico principal en función de la potencia de la excitación para las muestras $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/y\%Yb^{3+}$ 80
- 4.25. (a) Espectro de emisión upconversion para $HfO_2/SiO_2 : x\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ ($x=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5$ y 6) con excitación de 980 nm . (b) Gráfica log-log de la intensidad luminiscente en el pico principal en función de la potencia de la excitación para las muestras $HfO_2/SiO_2 : x\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ 81
- 4.26. Esquema del diagrama de Dieke perteneciente a la transferencia de energía $Tb^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ 81

- 4.27. (a) Espectro de excitación para $HfO_2/SiO_2 : x\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ (x=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5 y 6) con emisión en 970 nm. (b) Espectro de emisión para $HfO_2/SiO_2 : x\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ con excitación en 270 nm. (c) Espectro de excitación para $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/y\%Yb^{3+}$ (y=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5 y 6) con emisión en 970 nm. (d) Espectro de emisión para $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/y\%Yb^{3+}$ con excitación en 270 nm. 82
- 4.28. Espectro luminiscente de las nanopartículas $HfO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ y $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, para la emisión en 970 nm. La incorporación de SiO_2 ocasiona un ligero aumento en la intensidad de emisión. 83
- 4.29. (a) Espectro de excitación en el visible para $HfO_2/SiO_2 : x\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ (x=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5 y 6) con emisión en 970 nm. (b) Espectro de emisión para $HfO_2/SiO_2 : x\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ con excitación en 484 nm. (c) Espectro de emisión para $HfO_2/SiO_2 : x\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ (y=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5 y 6) con excitación en 610 nm. 84
- 4.30. (a) Espectro de excitación en el visible para $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/y\%Yb^{3+}$ (y=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5 y 6) con emisión en 970 nm. (b) Espectro de emisión para $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/y\%Yb^{3+}$ con excitación en 484 nm. (c) Espectro de emisión para $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/y\%Yb^{3+}$ con excitación en 610 nm. 84
- 4.31. Ajuste lineal de utilizando el método de Dexter $I_{Tb}/I_{Tb+Yb} \propto C^{n/3}$, para determinar el tipo de transferencia de energía; a) para la transición dipolo-dipolo $n = 6$, b) para la transición dipolo-cuadrupolo $n = 8$, y c) para la transición cuadrupolo-cuadrupolo $n = 10$ 87
- 4.32. Curvas de decaimiento con una excitación de 270 nm y una emisión de 543 nm para $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/y\%Yb^{3+}$. (a) $4,5\%Tb^{3+}/0\%Yb^{3+}$. (b) $4,5\%Tb^{3+}/0,5\%Yb^{3+}$. (c) $4,5\%Tb^{3+}/1\%Yb^{3+}$. (d) $4,5\%Tb^{3+}/1,5\%Yb^{3+}$. (e) $4,5\%Tb^{3+}/3\%Yb^{3+}$. (f) $4,5\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$. (g) $4,5\%Tb^{3+}/6\%Yb^{3+}$. 89

- 4.33. Emisión en el visible de las nanopartículas excitadas con una lámpara UV. Para $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ (a) material y (b) emisión. $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ con recubrimiento (c) material y (d) emisión. $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ (e) material y (f) emisión. $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ con recubrimiento (g) material y (h) emisión. $HfO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ (i) material y (j) emisión. $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ (k) material y (l) emisión. . . 92
-

Índice de cuadros

4.1. Tamaño de cristal, tensión y composición cristalina de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$. Calculado usando los métodos de Debye-Scherrer (D_S) y Williamson-Hall (D_W).	55
4.2. Tamaño de cristal, tensión y composición cristalina de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio. Calculado usando los métodos de Debye-Scherrer (D_S) y Williamson-Hall (D_W).	55
4.3. Tamaño de cristal, tensión y composición cristalina de las nanopartículas de $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$. Calculado usando los métodos de Debye-Scherrer (D_S) y Williamson-Hall (D_W).	56
4.4. Tamaño de cristal, tensión y composición cristalina de las nanopartículas de $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio. Calculado usando los métodos de Debye-Scherrer (D_S) y Williamson-Hall (D_W).	56
4.5. Tamaño de cristal de las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$.	71
4.6. Resultados de la transferencia de energía entre los iones Tb^{3+} e Yb^{3+} , para la emisión de 545 nm con una excitación de 270 nm.	86
4.7. Tiempos de decaimiento, eficiencia de transferencia y eficiencia cuántica de las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$	90

Resumen

En esta tesis, se presenta el trabajo de investigación relacionado con la síntesis de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$, $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ y $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ mediante la técnica de rocío pirolítico. Se estudian las características de las estructuras cristalinas pertenecientes a dichas nanopartículas, la similitud entre el efecto que tiene el recubrimiento de SiO_2 sobre las nanopartículas de TiO_2 con la incorporación de SiO_2 como parte de la matriz en las nanopartículas de HfO_2/SiO_2 . La morfología perteneciente a dichas nanopartículas, derivadas del método de síntesis, muestra que estas poseen una simetría esférica.

Los espectros fotoluminiscentes asociados a las nanopartículas de TiO_2 co-dopadas con Sm^{3+}/Yb^{3+} o Tm^{3+}/Yb^{3+} , son los picos característicos pertenecientes a las transiciones intra-electrónicas de los iones Sm^{3+}/Yb^{3+} y Tm^{3+}/Yb^{3+} . De forma similar los espectros fotoluminiscentes asociados a las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, son los picos característicos pertenecientes a las transiciones intra-electrónicas de los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} . Las nanopartículas co-dopadas con Sm^{3+}/Yb^{3+} muestran un pico máximo de emisión localizado en 612 nm (asociado a la transición ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ del ion de Sm^{3+}). Las nanopartículas co-dopadas con Tm^{3+}/Yb^{3+} muestran dos picos de emisión asociados con Tm^{3+} localizados en 440 nm (${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$) y 880 nm (${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$). Las nanopartículas co-dopadas con Tb^{3+}/Yb^{3+} muestran un pico máximo de emisión localizado

en 543 nm (asociado a la transición ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ del ion de Tb^{3+}). Mientras que todas las nanopartículas co-dopadas con Yb^{3+} muestran un pico máximo de emisión alrededor de 973 nm (${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) asociado a la transición del ion de Yb^{3+} .

Se analizan los posibles procesos de transferencia de energía, relacionados a los espectros fotoluminiscentes característicos de los diferentes co-dopajes de las nanopartículas. Además, se observa que el efecto de la incorporación del SiO_2 en las nanopartículas, ya sea como recubrimiento o como parte de la matriz, incrementa la intensidad de la emisión.

Abstrac

In this thesis the synthesis of the $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$, $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ and $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ nanoparticles by the spray pyrolysis technique is presented. The crystalline structural characteristic of the nanoparticles was analyzed, the effect on the crystalline structure of the silica coated nanoparticles is like to the host incorporation in HfO_2/SiO_2 nanoparticles by SiO_2 . The nanoparticles synthesized by the spray pyrolysis technique has spherical morphology.

The Luminescent spectra presented the characteristic emission peaks for the electronic levels transition of Sm^{3+}/Yb^{3+} or Tm^{3+}/Yb^{3+} , for the TiO_2 nanoparticles co-dopaded with Sm^{3+}/Yb^{3+} or Tm^{3+}/Yb^{3+} . The Luminescent spectra presented the characteristic emission peaks for the electronic levels transition of Tb^{3+}/Yb^{3+} , for the $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ nanoparticles. The maximum emission peak at 612 nm (associated with ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ transitions of the Sm^{3+} ion), for the TiO_2 nanoparticles co-dopaded with Sm^{3+}/Yb^{3+} . For the combination of Tm^{3+}/Yb^{3+} , two emissions associated with Tm^{3+} ions were observed at 440 nm (${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$) and 880 nm (${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$). The combination of Tb^{3+}/Yb^{3+} , presented a maximum peak emission at 543 nm (associated with ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ transitions of the Tb^{3+} ion). While the maximum peak emission at 973 nm (${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$)

is correlated to the Yb^{3+} ion transitions, for all nanoparticles doped with Yb^{3+} .

The different transfer energy process associated with the luminescent spectra characteristic of the nanoparticles doping, were analyzed. Silica coating of the nanoparticles resulted in luminescence emission intensity increase about 4 times, a similiary effect was observed in $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$.

Los nanomateriales son aquellos donde al menos una de sus dimensiones se encuentra en el rango de 1-100 nm aproximadamente, estos exhiben diferentes propiedades a los materiales de dimensiones macroscópicas. Estos nanomateriales tienden a clasificarse dependiendo de su dimensión: 0D que se conocen como puntos cuánticos, 1D son los llamados nanotubos o nanofibras, 2D películas delgadas, 3D “aglomerados”. Dichos nanomateriales son manufacturados a través de diversos métodos químicos o físicos y sus propiedades físicas no se apegan a las leyes de la Física Clásica sino que estas obedecen las leyes de la Mecánica Cuántica [1].

Una de las características que se observan como consecuencia de la nanoestructuración de los materiales es la fotoluminiscencia, en este capítulo se revisa de forma breve la motivación del trabajo de tesis, los objetivos generales y particulares del mismo, así como la estructura del trabajo realizado.

1.1. Materiales luminiscentes nanoestructurados

Los materiales luminiscentes se componen regularmente de una matriz y de un activador (Fig. 1.1), para la correcta elección de la matriz es necesario tomar en cuenta sus características ópticas, las cuáles dependen de diferentes factores como lo son la estabilidad térmica, su estructura cristalina, la eficiencia cuántica y el ancho de banda, entre otros. El activador se introduce dentro de la matriz regu-

Composition \Rightarrow Host Lattice + Activator

Activator = RE ions, TM ions, s^2 ions

1																	18							
1	2											13	14	15	16	17	2							
H	He											B	C	N	O	F	Ne							
3	4											5	6	7	8	9	10							
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar							
11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18							
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36							
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54							
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe							
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72							
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn							
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111														
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg														
											58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
											Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
											90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
											Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figura 1.1: Composición de los materiales luminiscentes *Fuente: Ru-Shi Liu et al. 2017 [1].

larmente como dopaje y este ocasiona diversos tipos de defectos en la estructura cristalina de la matriz, dichos defectos provocan una reducción entre la interacción de los electrones de co-valencia. Estos defectos pueden ser utilizados para fomentar las transiciones intra-electrónicas de los centros luminiscentes y con ello generar el decaimiento radiativo de los electrones involucrados [1].

El HfO_2 ha sido ampliamente estudiado debido a que su constante dieléctrica (κ) tiene un valor alto alrededor de $15 \sim 50$ [2], por lo cuál este material ha sido utilizado para diferentes aplicaciones como dieléctrico. Mientras que el TiO_2 es un semiconductor de amplio ancho de banda amplio ($E_g \sim 3,2$ eV), con un índice de refracción alto, baja absorción en el visible y alta estabilidad química y térmica [3]. Al agregar silicio es posible obtener un silicato, el cuál se utiliza en la fabricación de capacitores con la combinación metal-óxido-semiconductor (MOS) [2]. Las características optoelectrónicas de estos materiales los convierten en candidatos para ser dopados con Lantánidos.

La importancia de continuar estudiando estas estructuras radica en sus múltiples aplicaciones, como lo es la producción de "1,3 butadiene", mediante el proceso de catálisis [4]. Debido a que el SiO_2 funciona como sensibilizador de los centros

luminiscentes (activadores) este tipo de materiales se ha utilizado para mejorar la emisión de dichos dopantes [5]. Estas propiedades luminiscentes permiten que este tipo de materiales sean utilizados como guías de onda [6], para mejorar la eficiencia de las celdas solares [7–9] y dispositivos de emisión de luz (LEDs) [10].

1.2. Objetivos

El trabajo tiene como objetivo general sintetizar nanopartículas utilizando la técnica de rocío pirolítico (spray pyrolysis). Las nanopartículas sintetizadas son de TiO_2 , co-dopadas con las combinaciones de los iones de samario (Sm^{3+}) e iterbio (Yb^{3+}), y los iones de tulio (Tm^{3+}) e Yb^{3+} . Así como también las nanopartículas de HfO_2/SiO_2 , co-dopadas con los iones de terbio (Tb^{3+}) e Yb^{3+} . Además de estudiar las propiedades luminiscentes pertenecientes a las nanopartículas dopadas.

Entre los objetivos específicos que se persiguen en este trabajo se encuentran los siguientes:

- Implementar un sistema de spray pyrolysis para la síntesis de nanopartículas en el Cinvestav.
 - Sintetizar nanopartículas esféricas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, mediante la técnica de spray pyrolysis.
 - Estudiar las características estructurales y morfológicas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$.
 - Estudiar las características luminiscentes de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, así como las posibles transferencias energéticas entre los niveles intra-electrónicos de los centros luminiscentes.
 - Sintetizar nanopartículas esféricas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ o Tm^{3+}/Yb^{3+} , mediante la técnica de spray pyrolysis.
-

- Realizar el recubrimiento con SiO_2 de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ o Tm^{3+}/Yb^{3+} .
- Estudiar las características estructurales y morfológicas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ o Tm^{3+}/Yb^{3+} , antes y después del recubrimiento.
- Estudiar las características luminiscentes de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ o Tm^{3+}/Yb^{3+} , antes y después del recubrimiento.
- Estudiar el fenómeno de upconversion en las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y Tm^{3+}/Yb^{3+} .
- Determinar si existe alguna diferencia entre la incorporación del óxido de silicio mediante el recubrimiento de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y Tm^{3+}/Yb^{3+} , comparadas con la incorporación del mismo durante la síntesis de las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$.

1.3. Estructura del trabajo

En el Capítulo 2 se presenta un resumen de los primeros principios sobre los cuales se llevan a cabo los procesos luminiscentes. Partiendo desde la teoría de perturbaciones en el tiempo descrita en la mecánica cuántica, las interacciones entre un centro electrónico y un campo de radiación, la probabilidad de emisión espontánea y tiempos de vida. Así como también se resumen las propiedades luminiscentes propias de los Lantánidos, sus bandas de emisión y absorción descritas por el diagrama de Dieke, las características de los mismos en el esquema de bandas. Y finalmente se describen de forma breve los diferentes procesos de upconversion.

En el Capítulo 3 se dan los detalles experimentales. Se describe el sistema de spray pyrolysis, utilizado para la síntesis de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ las cuales fueron sintetizadas en la universidad

de Franca, Unifran ubicada en Sao Paulo, Brazil. También se explica de forma explícita el proceso mediante el cual se realiza el recubrimiento de SiO_2 sobre las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$. Mientras que el sistema utilizado para sintetizar las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, se integró en el Cinvestav. Así mismo, en este capítulo se realiza una breve descripción de los métodos de caracterización utilizados para estudiar las características estructurales, morfológicas y luminiscentes de las nanopartículas.

El Capítulo 4 presenta los resultados experimentales obtenidos de la caracterización realizada a las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$, $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ y $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$. Se muestran los rayos-x pertenecientes a cada carta cristalográfica mediante las cuales podemos determinar el tamaño de los nanocristales que componen a cada nanopartícula. Mediante la espectroscopía FTIR se determinan los enlaces entre los átomos que componen a las nanopartículas, observando que tanto en las nanopartículas de TiO_2 recubiertas con óxido de silicio y en las nanopartículas de HfO_2/SiO_2 se originan los enlaces pertenecientes a las vibraciones ocasionadas por $Si - O - Metal$. Mientras que al realizar la caracterización fotoluminiscente para las nanopartículas encontramos que cada una de ellas presenta la emisión característica perteneciente a cada uno de los Lantánidos utilizados. Para las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ se tienen la emisión característica del ion de Sm^{3+} , perteneciente a las transiciones de los niveles $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ (con $J = 5/2, J = 7/2, J = 9/2$ y $J = 11/2$). Mientras que las nanopartículas de $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ presentan la emisión característica del ion de Tm^{3+} , perteneciente a las transiciones de los niveles $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ y $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$. Las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ presentan la emisión característica del ion de Tb^{3+} , perteneciente a las transiciones de los niveles $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (con $J = 6, J = 5, J = 4$ y $J = 3$). Finalmente, todas las nanopartículas presentan la emisión característica del ion Yb^{3+} , perteneciente a las transiciones de los niveles $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$. Las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ son las únicas que presentan el fenómeno de upconversion, en el cual los iones de Yb^{3+} absorben

energía en el IR cercano y lo transfieren a los iones de Tb^{3+} .

El Capítulo 5 reúne las conclusiones del trabajo, sintetizando los alcances obtenidos. En este también se incluyen algunas las perspectivas del trabajo futuro relacionado con este tema de investigación.

Para entender el mecanismo involucrado en los fenómenos de luminiscencia, se requiere de un análisis a primeros principios de la teoría de perturbación en el tiempo dentro del formalismo de la Mecánica Cuántica.

2.1. Teoría de perturbación en el tiempo

Sea un Hamiltoniano \mathbf{H} con eigenestados $|n\rangle$ y energía E_n , a un tiempo t este es perturbado por una interacción \mathbf{H}_1 dependiente del tiempo, dando como resultado que el sistema tenga el siguiente Hamiltoniano $\mathbf{H} + \mathbf{H}_1$. Los estados del nuevo sistema se pueden escribir como una combinación lineal de los eigenestados no perturbados [11, 12].

$$\psi = \sum_n C_n(t) |n\rangle e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \quad (2.1)$$

La ecuación de Schrödinger se escribe como

$$(\mathbf{H} + \mathbf{H}_1)\psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi \quad (2.2)$$

$$(\mathbf{H} + \mathbf{H}_1) \sum_n C_n(t) |n\rangle e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n C_n(t) |n\rangle e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}. \quad (2.3)$$

El término que se obtiene del lado izquierdo de la ec. 2.3, al aplicar $\mathbf{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$ resulta ser el mismo que se obtiene al aplicar la derivada $\frac{\partial}{\partial t} e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} =$

$-i\frac{E_n}{\hbar}e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}$, en el lado derecho de la ecuación. Por lo tanto, la ecuación de Schrödinger se escribe como

$$\sum_n C_n(t) \mathbf{H}_1 |n\rangle e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} = i\hbar \sum_n \frac{d}{dt} C_n(t) |n\rangle e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}}. \quad (2.4)$$

Multiplicando la ec. 2.4 por $\langle f|$ y utilizando la condición de ortonormalidad de los eigenestados $|n\rangle$, se obtiene

$$\sum_n C_n(t) \langle f| \mathbf{H}_1 |n\rangle e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} = i\hbar \sum_n \frac{d}{dt} C_n(t) \langle f| |n\rangle e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \quad (2.5)$$

$$\sum_n C_n(t) \langle f| \mathbf{H}_1 |n\rangle e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} = i\hbar \frac{d}{dt} C_f(t) e^{-i\frac{E_f t}{\hbar}}, \quad (2.6)$$

$$\frac{d}{dt} C_f(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n C_n(t) \langle f| \mathbf{H}_1 |n\rangle e^{i\frac{(E_f - E_n)t}{\hbar}}. \quad (2.7)$$

A un tiempo $t = 0$, el sistema se encuentra en un estado inicial $|n\rangle = |i\rangle$, con lo cual se tiene $C_i(0) = 1$ y $C_n(0) = 0$. Considerando una perturbación débil, se puede asumir que después de un tiempo t $C_n(t) = C_n(0)$, y utilizando $\hbar\omega_{fi} = E_f - E_i$ la ec. 2.7 se escribe como

$$\frac{d}{dt} C_f(t) = -\frac{i}{\hbar} \langle f| \mathbf{H}_1 |n\rangle e^{i\omega_{fi} t}. \quad (2.8)$$

Para las interacciones oscilatorias, cómo la del campo electromagnético, la perturbación en el tiempo toma la forma

$$\mathbf{H}_1 = V e^{-i\omega t} + V^* e^{i\omega t}, \quad (2.9)$$

donde V es una función espacial. Sustituyendo en la ec. 2.8 se obtiene

$$\frac{d}{dt} C_f(t) = -\frac{i}{\hbar} [V_{fi} e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} + V_{fi}^* e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}], \quad (2.10)$$

donde $V_{fi} = \langle f| V |n\rangle$ y $V_{fi}^* = \langle f| V^* |n\rangle$. Integrando la ec. 2.10 en el tiempo desde 0 a t , se tiene

$$C_f(t) = -\frac{i}{\hbar} \left[V_{fi} \left(\frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{fi}-\omega)} \right) + V_{fi}^* \left(\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{i(\omega_{fi}+\omega)} \right) \right]. \quad (2.11)$$

El módulo de la ec. 2.11, es la probabilidad de que el sistema que originalmente se encuentra en un estado inicial pase a un estado $|f\rangle$, después de un tiempo t . A partir de los valores críticos para el denominador se definen dos procesos [11,12],

- **Proceso de absorción:** si $\omega_{fi} - \omega = 0$.
- **Proceso de emisión:** si $\omega_{fi} + \omega = 0$.

El proceso de emisión está relacionado con el segundo término de la ec. 2.11, utilizando las leyes de los exponentes se reescribe de la siguiente forma

$$C_f(t) = -\frac{i}{\hbar} V_{fi}^* \left(\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t/2} (e^{i(\omega_{fi}+\omega)t/2} - e^{-i(\omega_{fi}+\omega)t/2})}{i(\omega_{fi}+\omega)} \right), \quad (2.12)$$

calculando el módulo, y utilizando la identidad de Euler para el seno $\sin x = (e^{ix} - e^{-ix})/2i$, se obtiene

$$|C_f(t)|^2 = \frac{|V_{fi}^*|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2[(\omega_{fi}+\omega)t/2]}{[\frac{1}{2}(\omega_{fi}+\omega)]^2}. \quad (2.13)$$

Cuando la perturbación es debida a un gran número de modos oscilación, como en el caso cuando un sistema electrónico que interacciona con un campo de radiación. La perturbación se puede reescribir en función del gran número de frecuencias asociadas a dicha interacción [11,12],

$$\mathbf{H}_1 = \sum_{\omega} V^{*\omega} e^{i\omega t}, \quad (2.14)$$

entonces la probabilidad de emisión a un tiempo t se encuentra sumando sobre todos los modos, por lo que la ec. 2.13 se reescribe como

$$|C_f(t)|^2 = \sum_{\omega} \frac{|V_{fi}^{*\omega}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2[(\omega_{fi}+\omega)t/2]}{[\frac{1}{2}(\omega_{fi}+\omega)]^2}, \quad (2.15)$$

para una densidad de modos que tiende a ser muy grande la descripción de la probabilidad pasa a ser continua, por lo que la sumatoria se reemplaza por una integral

$$|C_f(t)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|V_{fi}^{*\omega}|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2[(\omega_{fi} + \omega)t/2]}{[\frac{1}{2}(\omega_{fi} + \omega)]^2} \rho(\omega) d\omega. \quad (2.16)$$

Donde $\rho(\omega)$ es la densidad de modos. Tomando en cuenta únicamente los modos que contribuyen al proceso de emisión son $\omega_{fi} = -\omega$. La densidad puede reescribirse como $\rho(-\omega_{fi})$, considerando que $V_{fi}^{*\omega}$ es constante, y utilizando el cambio de variable $\mathbf{X} = \frac{1}{2}(\omega_{fi} + \omega)$ [11, 12], se tiene

$$|C_f(t)|^2 = \frac{2}{t} \frac{|V_{fi}^{*\omega}|^2}{\hbar^2} \rho(-\omega_{fi}) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 \mathbf{X}}{\mathbf{X}^2} d\mathbf{X} \quad (2.17)$$

$$= \frac{2}{t} \frac{|V_{fi}^{*\omega}|^2}{\hbar^2} \rho(-\omega_{fi}) \pi. \quad (2.18)$$

Debido a que $|V_{fi}^{*\omega}|^2 = |V_{fi}^{\omega}|^2$, la probabilidad de absorción y emisión son iguales. Al definir W_{fi} como la probabilidad de transición $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ por unidad de tiempo [11, 12], se tiene

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{fi}^{(\omega)}|^2 \rho(\omega_{\omega}), \quad (2.19)$$

donde $\hbar\omega = \pm(E_f - E_i)$. El signo positivo implica una transición de absorción mientras que el signo menos implica una transición de emisión. La ec. 2.19 recibe el nombre de Regla de oro de Fermi [11, 12].

2.2. Interacción entre un centro electrónico y un campo de radiación

El Hamiltoniano de un centro electrónico en un campo electromagnético se escribe como

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m} \sum_i [\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(r_i, t)]^2 + \mathbf{H}_{rad} - \frac{e}{mc} \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}(r_i, t) + \sum_i \mathbf{V}(r_i), \quad (2.20)$$

donde \mathbf{p}_i es el momento, $\mathbf{A}(r_i, t)$ es el potencial vectorial, \mathbf{H}_{rad} es el Hamiltoniano de radiación libre, \mathbf{s}_i es el momento magnético, $\mathbf{B}(r_i, t)$ es el campo magnético y $\mathbf{V}(r_i)$ es la interacción entre los electrones y el núcleo. Desarrollando el primer término la ec. 2.20 se reescribe de la siguiente forma

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m} \sum_i [\mathbf{p}_i + \mathbf{V}] + \mathbf{H}_{rad} - \frac{e}{2mc} \sum_i \left[\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i + 2\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B} - \frac{e}{c} \mathbf{A}^2 \right], \quad (2.21)$$

donde los dos primeros términos corresponden al Hamiltoniano de los electrones y de radiación libre, mientras que el tercero se relaciona con la perturbación en el tiempo [11, 12]

$$\mathbf{H}_1 = -\frac{e}{2mc} \sum_i \left[\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i + 2\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B} - \frac{e}{c} \mathbf{A}^2 \right]. \quad (2.22)$$

El término $e^2 \mathbf{A}^2$ es despreciable, utilizando la regla de conmutación entre el momento y una función de coordenadas, $[\mathbf{p}, \mathbf{A}] = -i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}$. Utilizando la norma de Coulomb $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, se tiene

$$\mathbf{H}_1 = \frac{e}{mc} \sum_i [\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i + \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}]. \quad (2.23)$$

Escribiendo los campos \mathbf{A} y \mathbf{B} como

$$\mathbf{A} = \sum_K \left[\mathbf{A}_k^0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)} + \mathbf{A}_k^{*0} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)} \right], \quad (2.24)$$

$$\mathbf{B} = \sum_\omega \left[\mathbf{B}_k^0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)} + \mathbf{B}_k^{*0} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)} \right], \quad (2.25)$$

y utilizando la relación $A_k = \frac{E_k}{i\omega_k}$ [11, 12], la ec. 2.23 se reescribe como

$$\mathbf{H}_1 = \frac{e}{imc} \sum_K \sum_i \left[e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_k t)} \left(\frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^0}{\omega_k} + i\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}_k^0 \right) - e^{-i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i - \omega_k t)} \left(\frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^{*0}}{\omega_k} + i\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}_k^{*0} \right) \right], \quad (2.26)$$

separando las sumatorias del primer término de la ec. 2.26, se obtiene

$$\mathbf{H}_1 = \frac{e}{imc} \sum_K e^{-i\omega_k t} \sum_i e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i} \left(\frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^0}{\omega_k} + i\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}_k^0 \right). \quad (2.27)$$

Utilizando la ec. 2.14, es posible identificar al potencial V^ω

$$V^{\omega_k} = \frac{e}{imc} \sum_i e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i} \left(\frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^0}{\omega_k} + i\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}_k^0 \right), \quad (2.28)$$

desarrollando la serie de Taylor para $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i}$, dado que en la región óptica $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i \ll 1$, se tiene $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i} \simeq 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i$, aproximando a los términos de primer y segundo orden en la ecuación 2.28 [11, 12], entonces se obtiene

$$V^{\omega_k} \simeq \frac{e}{imc} \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^0}{\omega_k} + i \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^0)}{\omega_k} + i\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{B}_k^0 \right), \quad (2.29)$$

desarrollando $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^0)$ de la siguiente forma

$$(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^0) = \frac{1}{2} [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^0) + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i)(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^0)] + \frac{1}{2} [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^0) - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i)(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^0)], \quad (2.30)$$

donde el primer término se puede escribir como

$$\frac{1}{2} [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^0) + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i)(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^0)] = \frac{m}{2} \frac{d}{dt} [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^0)], \quad (2.31)$$

para el segundo término utilizamos la relación vectorial $(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{d}) - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{d})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{d})$, además de la definición de momento angular l_i y el campo magnético $\mathbf{B}_k^0 = \frac{\mathbf{k} \times \mathbf{E}_k^0}{\omega_k}$ [11], se tiene

$$\frac{1}{2} (\mathbf{k} \times \mathbf{E}_k^0) \cdot (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i) = \frac{1}{2} \omega_k \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{B}_k^0. \quad (2.32)$$

Así el potencial de la ec. 2.29 se escribe como

$$V^{\omega_k} \simeq \sum_i \left(\frac{e}{imc} \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_k^0}{\omega_k} + \frac{e}{2mc} (\mathbf{l}_i + 2\mathbf{s}_i) \cdot \mathbf{B}_k^0 + \frac{e}{2ic\omega_k} \frac{d}{dt} [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^0)] \right), \quad (2.33)$$

utilizando la relación $\dot{\mathbf{r}} = -\frac{i}{\hbar}[\mathbf{r}, \mathbf{H}]$ para el primer término de la ec. 2.33, se tiene $\langle f | \mathbf{p}_i | i \rangle = im\omega_{fi} \langle f | \mathbf{r}_i | i \rangle$, y de forma similar se hace lo mismo para el tercer término y utilizando la contracción tensorial de segundo rango

$$\langle f | \frac{d}{dt} [(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^0)] | i \rangle = im\omega_{fi} \langle f | \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i : \mathbf{k} \mathbf{E}_k^0 | i \rangle, \quad (2.34)$$

y con ello la ec. 2.33 se termina escribiendo como

$$V^{\omega_k} \simeq \sum_i \left(e \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^0 + \frac{e}{2mc} (\mathbf{l}_i + 2\mathbf{s}_i) \cdot \mathbf{B}_k^0 + \frac{e}{2c} \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i : \mathbf{k} \mathbf{E}_k^0 \right). \quad (2.35)$$

El primer término de esta ecuación se asocia a la contribución de dipolo eléctrico (ED), el segundo término contiene la contribución de dipolo magnético (MD), y el tercero es la contribución del cuadrupolo eléctrico (EQ) [11, 12]. La razón de las intensidades para $ED : MD : EQ$ es aproximadamente $1 : 10^{-5} : 10^{-6}$.

Basándose en las intensidades relativas, para calcular la interacción de un centro electrónico con el campo de radiación se utiliza sólo el término ED. A continuación se aplica la regla de oro de Fermi para cada modo k de ED, teniendo en cuenta que el desarrollo mostrado es similar para MD y EQ, por lo que se tiene

$$W_{fi}(ED) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{pol} |\langle f | e \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_k^0 | i \rangle|^2 \rho_k(\omega). \quad (2.36)$$

Utilizando la densidad de energía electromagnética $u(\omega) = 4\epsilon_0\kappa |E_k| \rho_k(\omega)$, y reescribiendo el campo eléctrico como $\mathbf{E}_k^0 = E_k^0 \epsilon_k$, la ec. 2.36 resulta ser

$$W_{fi}(ED) = \frac{\pi}{2\epsilon_0\kappa\hbar^2} \sum_{pol} |\langle f | e \mathbf{r}_i \cdot \epsilon_k | i \rangle|^2 u(\omega). \quad (2.37)$$

Dado que la mayoría de estados están degenerados, estos se etiquetan como i_n y f_m con degeneración g_i y g_f , respectivamente [11,12]. Por lo tanto, la probabilidad de transición para la absorción del dipolo eléctrico resulta ser

$$W_{fi}(ED) = \frac{\pi}{2\epsilon_0\kappa\hbar^2} \frac{1}{g_i} \sum_{i_n} \sum_{f_m} \sum_{pol} |\langle f | e\mathbf{r}_i \cdot \boldsymbol{\epsilon}_k | i \rangle|^2 u(\omega). \quad (2.38)$$

2.3. Probabilidad de emisión espontánea y tiempo de vida

La probabilidad para que ocurra la transición ED, considerando la corrección de campo local junto con una polarización aleatoria [11,12], se obtiene a partir de la ec. 2.38, teniendo así

$$A_{kl}(ED) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4n\omega^3}{3\hbar c^3} \left(\frac{\mathbf{E}_{loc}}{\mathbf{E}} \right)^2 \frac{1}{g_k} \sum_{i_n} \sum_{f_m} |\langle l_n | \sum_i e\mathbf{r}_i | k_m \rangle|^2 \frac{\hbar\omega^3}{3\pi^2\nu^3}. \quad (2.39)$$

Para una transición ED con un índice de refracción $n = 1,7$, se obtiene $A_{kl}(ED) \simeq 10^8 s^{-1}$, para transiciones correspondientes a la parte visible del espectro electromagnético [11]. De forma análoga para una transición MD la probabilidad A_{kl} se obtiene al sustituir $\sum_i e\mathbf{r}_i$ por $\mu_i = \sum_i \frac{e}{2mc} (\mathbf{l}_i + 2\mathbf{s}_i) \cdot \mathbf{B}$, obteniendo así

$$A_{kl}(MD) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{4n^2\omega^3}{3\hbar c^3} \frac{1}{g_k} \sum_{l_n} \sum_{k_m} |\langle l_n | \mu_i | k_m \rangle|^2. \quad (2.40)$$

Para una transición de dipolo magnético, en la región del espectro visible del espectro electromagnético, se obtiene $A_{kl}(MD) \simeq 10^3 s^{-1}$ [11]. A partir de la probabilidad de transición se estima el cambio de la población del estado k en ausencia de emisión estimulada,

$$\frac{dN_k}{dt} = -A_{kl}N_k, \quad (2.41)$$

al integrar la ec. 2.41 se obtiene

$$N_k(t) = N_k(0)e^{-A_{kl}t}, \quad (2.42)$$

de la ec. 2.42 se define el tiempo de decaimiento radiativo (τ_R), como $\tau_R^{-1} = A_{kl}$ [11, 12]. El valor esperado de $\langle t \rangle$ es el tiempo promedio que pasa un átomo en estado excitado, este se define como

$$\langle t \rangle = \frac{1}{N_k} \int_0^\infty e^{-\frac{t}{\tau_R}} dt = \tau_R. \quad (2.43)$$

Los valores τ_R típicos para emisiones permitidas por dipolo eléctrico y magnético están en el rango de $\sim 10^{-8}(ED)$ seg. y $\sim 10^{-3}(MD)$ seg., respectivamente. Por lo regular, la relajación de una población de átomos en un estado excitado k , puede darse en forma radiativa y no radiativa, por lo que la población N_k decae a una razón $A_k + A_{nr}$, donde A_k es asociado al decaimiento radiativo y A_{nr} esta asociado al decaimiento no radiativo. La ec. 2.41 se reescribe como

$$\frac{dN_k}{dt} = -(A_k + A_{nr})N_k(t), \quad (2.44)$$

al integrar esta ec. 2.44 se obtiene

$$N_k(t) = N_k(0)e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (2.45)$$

el tiempo de vida se define como $\tau = (A_k + A_{nr})^{-1}$, este es el inverso de la suma de las tasas de las transiciones radiativa y no radiativas. El tiempo de vida se determina a partir del decaimiento de la emisión [11, 12].

2.4. Propiedades luminiscentes de los Lantánidos

La configuración electrónica del estado base de los iones Lantánidos (Ln^{3+}) es $[Xe]4f^n$ ($n = 0 - 14$). El número cuántico azimutal l , de los orbitales $4f$ es 3,

Copia pegada

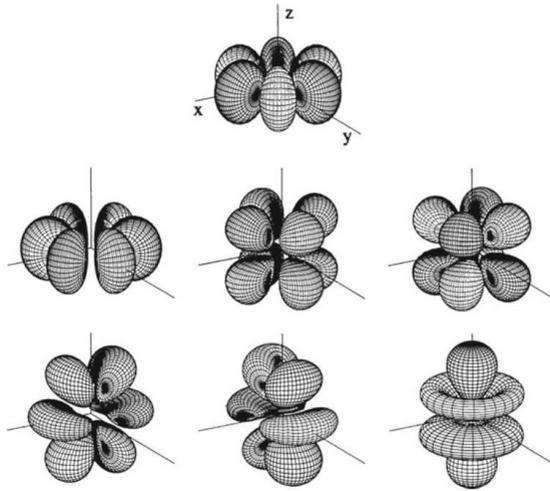


Figura 2.1: Orbitales $4f$. *Fuente: P. Hänninen et al. 2011 [13].

lo que da origen a 7 orbitales $(2l + 1)$ que se pueden observar en la fig. 2.1. En el estado base, los electrones se distribuyen de tal forma que se maximiza el spin (S). El spin y el momento orbital angular se combinan para dar origen al momento angular total (J). Siendo este $J = L - S$, cuando el número de electrones $4f$ es menor a 7. Y $J = L + S$, cuando el número de electrones $4f$ es mayor a 7 [12,13].

Los estados electrónicos se etiquetan bajo la notación $^{2S+1}\Gamma_J$, donde Γ se representa con las letras: $S, P, D, F, G, H, I, \dots$, (para $\Gamma = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$) [13]. Cuando los iones Ln^{3+} son introducidos dentro de un campo cristalino o un ambiente químico, la simetría esférica de la estructura electrónica se pierde. Pese a ello, las emisiones de los iones Ln^{3+} no dependen fuertemente de la matriz o el ambiente químico que los aloja. Esto se debe a que el apantallamiento de las capas electrónicas externas $5s^2 5p^6$ protegen al centro luminiscente del entorno [12,13].

Los niveles característicos de los iones Ln^{3+} , se muestran en el diagrama de Dieke que se presenta en la fig. 2.2. Donde cada nivel etiquetado por el número J , se desdobra en subniveles por efecto Stark debido al campo cristalino. El desdoblamiento para J entero esta dado por $2J + 1$, mientras que para J semi-entero es $J + 1/2$ [12,13].

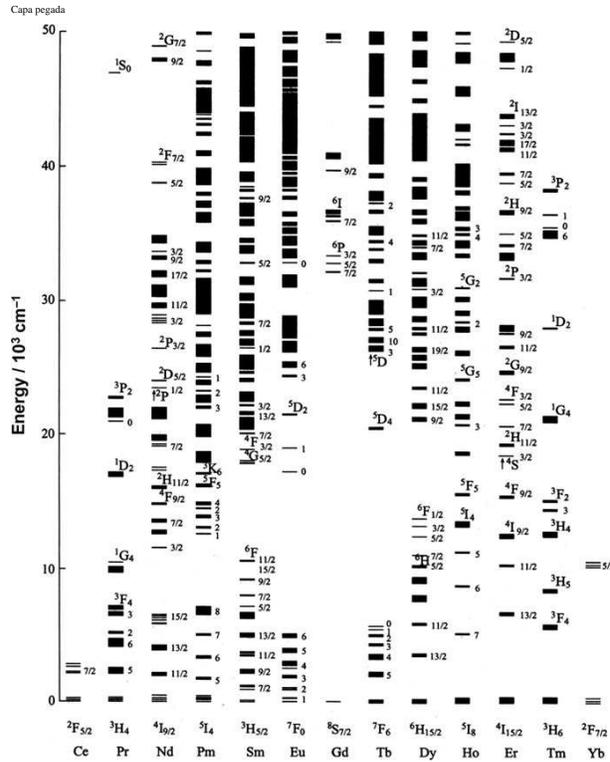


Figura 2.2: Diagrama de Dieke *Fuente: Ru-Shi Liu et al. 2017 [1].

2.4.1. Luminiscencia de Lantánidos en sólidos

La simetría esférica de los iones Ln^{3+} se pierde cuando estos se introducen en sólidos, por lo tanto el estado $2S+1\Gamma_J$ se puede dividir hasta $2J+1$ rompiendo con ello la simetría de Kramer. Debido a la regla de selección paridad, las funciones de onda asociadas a la transición $4f^n(i) \rightarrow 4f^n(f)$ no pueden tener la misma paridad dado que estas transiciones son prohibidas. Por lo tanto, al romperse la simetría esférica se fuerzan las transiciones radiativas ocasionadas por el dipolo eléctrico [13].

Dependiendo de la matriz es posible que tengan lugar las transiciones ocasionadas por $4f^{n-1}5d(i) \rightarrow 4f^n(f)$, donde la energía del nivel $4f^{n-1}5d(i)$ es mucho mayor que $4f^n(f)$, este tipo de transición es muy común entre los iones Ln^{2+} . El tiempo de vida nos ayuda a determinar el tipo de transición que ocurre dentro de nuestra nanopartícula luminiscente. Para las transiciones $4f^n(i) \rightarrow 4f^n(f)$

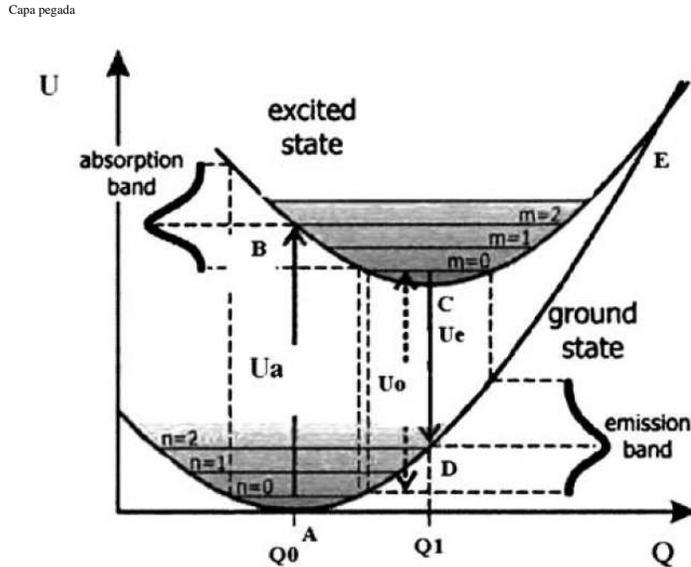


Figura 2.3: Esquema general para la explicación del fenómeno luminiscente de acuerdo al principio configuracional del diagrama de coordenadas de Franck-Condon. Utilizando los parámetros asociados a las diferentes energías (U) y las coordenadas configuracionales (Q). *Fuente: Michael Gaft et al. 2015 [14].

el tiempo de vida se encuentra en el rango de $\sim 10\mu s - 1ms$, mientras que la transición $4f^{n-1}5d(i) \rightarrow 4f^n(f)$ se encuentra entre los $10 - 100ns$ [14].

El diagrama de las transiciones de los niveles de energía de los iones dentro de un medio vibrante, permite analizar las propiedades luminiscentes de las diferentes transiciones. En este modelo, el gran número de modos vibracionales de la estructura cristalina pueden ser aproximados por un número pequeño de combinaciones específicas de coordenadas de modos normales. En este modelo, la totalidad de los modos normales simétricos se emplean para realizar una descripción cualitativa de la luminiscencia de los iones Ln^{3+} dentro de un sólido [14].

En la fig. 2.3 observamos el diagrama de coordenadas de Franck-Condon. En este la excitación desde el nivel vibracional $n = 0$ del estado base es excitado dando como resultado la banda de absorción con energía U_a . La relajación del sistema, es decir, desde el nivel vibracional $m = 0$ del estado excitado al estado base, causa una banda de emisión con energía U_e . La energía entre los diferentes

niveles vibracionales de menor energía, del estado base y el estado excitado ($n = 0$ y $m = 0$) es U_0 , cumpliendo la siguiente condición $U_a > U_0 > U_e$ [14].

La energía U_e se define como

$$U_e = K_e \frac{(Q - Q_0)^2}{2} + U_0, \quad (2.46)$$

donde K_e es la constante de la ley de Hook asociada al enlace químico, Q_0 es la distancia interatómica en el punto de equilibrio al estado base, U_0 es la energía total en el punto $Q = Q_0$. La distribución espacial de los orbitales de un electrón es diferente entre el estado base y el estado excitado, dando lugar a diferentes funciones de onda que se superponen con los iones vecinos. Esta diferencia induce un cambio en la posición de equilibrio y en la constante de la fuerza asociada al enlace químico de los estados base y excitado, dando origen al cambio de Stokes. En el estado excitado, el orbital está más extendido, ocasionando que la energía dependa menos de la configuración de los orbitales [14].

Cuando dos curvas pertenecientes a distintas coordenadas configuracionales se intersectan, un electrón en el estado excitado puede cruzar la intersección E (fig. 2.3) asistido por la energía térmica. Donde se asume que la relajación no radiativa del proceso es ΔU , y la probabilidad de transición se describe como

$$N = s e^{\frac{-\Delta U}{kT}}, \quad (2.47)$$

donde s es una constante que depende de la temperatura T . Con lo cual se puede definir la eficiencia del proceso luminiscente η como

$$\eta = \frac{W}{W + N} = \left[1 + \frac{s}{W} e^{\frac{-\Delta U}{kT}} \right]^{-1}. \quad (2.48)$$

Para el caso especial donde los estados base y excitado tienen la misma frecuencia angular, la probabilidad de absorción puede ser calculada por medio de la siguiente ecuación

$$W_{nm} = e^{-s} \left[\frac{m!}{n!} \right] S^{n-m} [L_m^{n-m}(S)]^2. \quad (2.49)$$

Donde $L_m^{n-m}(S)$ son las funciones asociadas a los polinomios de Laguerre. La cantidad S se define como

$$S = \frac{K}{2\hbar\omega} (Q - Q_0)^2. \quad (2.50)$$

2.4.2. Luminiscencia de Lantánidos en el esquema de bandas

Cuando en un sólido los átomos se encuentran muy cerca uno de otro la influencia entre ellos es fuerte. Como resultado los niveles individuales de energía pertenecientes a cada átomo se transforman en bandas energéticas. La última banda ocupada por electrones recibe el nombre de banda de valencia (VB). Mientras que la siguiente banda accesible de menor energía recibe el nombre de banda de conducción (CB). La diferencia de energía E_g entre VB y CB recibe el nombre de ancho de banda [14].

Al dopar con iones Ln^{3+} se introducen impurezas dentro de los sólidos, modificando así la estructura de bandas de dichos materiales. Auxiliados de la fig. 2.4 podemos resumir los procesos posibles asociados a la generación de luminiscencia ocasionada por la incorporación de los iones Ln^{3+} [14]:

- Fig. 2.4a, “Luminiscencia intrínseca” donde un electrón es excitado desde VB hasta CB, la recombinación de este con un hueco de VB genera un fotón con energía E_g .
- Fig. 2.4b, es posible que el electrón excitado se recombine con un activador, generando un fotón. También existe la posibilidad de que sea capturado por una trampa. Los niveles asociados a los activadores y trampas son causados por los defectos inducidos en la estructura cristalina debido al dopante.

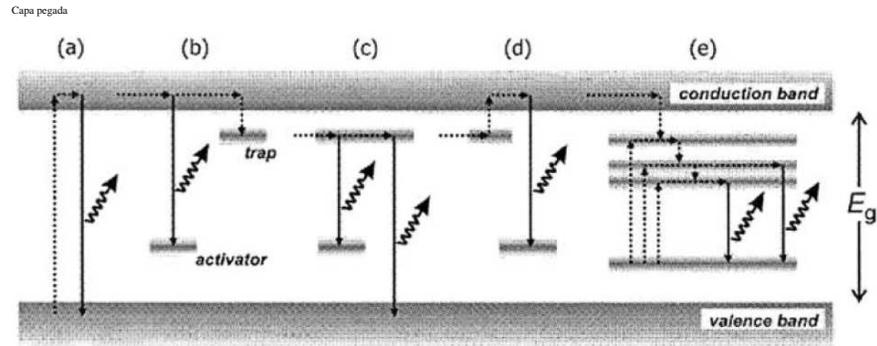


Figura 2.4: Bosquejo simplificado de la estructura de bandas, mostrando los procesos de excitación, transferencia de energía no radiativa y generación de luminiscencia. *Fuente: Michael Gaft et al. 2015 [14].

- Fig. 2.4c, generación de luminiscencia directamente desde la recombinación de electrones desde una trampa con un activador (mediante efecto túnel), o con un hueco de VB.
- Fig. 2.4d, los electrones localizados en las trampas son excitados por vibraciones de la estructura cristalina ocasionando que estos se recombinen con el activador dando lugar a la generación de fotones.
- Fig. 2.4e, “Luminiscencia intrínseca” donde después de ser excitados los electrones de los defectos ocasionados por los iones se recombinan con el estado base generando la emisión luminiscente.

2.5. Proceso de emisión Upconversion o anti-Stokes

El proceso de Upconversion (UC), también llamado anti-Stokes, tiene lugar cuando dos o más fotones de baja energía se recombinan para producir un fotón de alta energía. La abundancia de los niveles de energía de los iones Ln^{3+} , permite que la combinación de dopajes en la matriz puedan presentar diferentes caminos para el proceso de UC. Utilizando la fig. 2.5 es posible realizar una descripción cualitativa de los diferentes procesos de UC [15]:

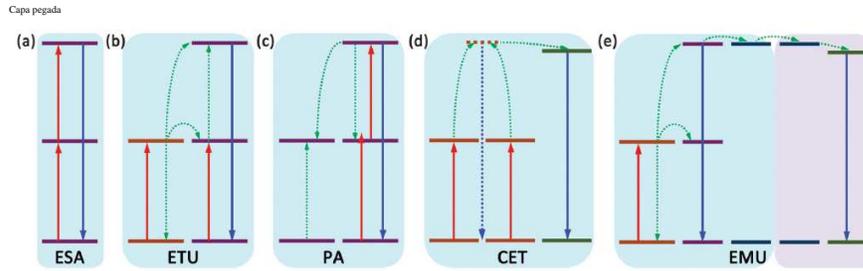


Figura 2.5: Representación esquemática de los procesos de UC. Las flechas en rojo representan los fotones de excitación, las flechas en azul los fotones emitidos y las flechas en verde los fotones de transferencia. Para (a) ESA, (b) ETU, (c) PA, (d) CET, (e) EMU. *Fuente: Hao Dong et al. 2015 [15].

- Fig. 2.5a Absorción de estado excitado (ESA). En este mecanismo se absorben de forma secuencial al menos dos fotones de baja energía por un único ion Ln^{3+} , para producir un fotón de mayor energía.
- Fig. 2.5b Upconversion de transferencia de energía (ETU). En este mecanismo dos iones Ln^{3+} , sensibilizador y activador, son excitados de forma simultánea. El sensibilizador le transfiere energía al activador para que los electrones alcancen el estado donde pueden emitir un fotón.
- Fig. 2.5c Avalancha de fotones (PA). En este mecanismo, la brecha de energía entre ambos centros luminiscentes no coinciden. Por lo que en el sensibilizador se lleva a cabo el proceso ESA, el nivel energético alcanzado en este es mayor que el nivel excitado donde emite el activador. Esta diferencia de energía produce que se lleve a cabo la transferencia de energía entre ambos centros luminiscentes. Este proceso se produce de forma exponencial ocasionando que ocurra una avalancha de transiciones lo que produce una avalancha de fotones.
- Fig. 2.5d Transferencia cooperativa de energía (CET). En este mecanismo dos sensibilizadores se combinan para transferir su energía al estado de combinación radiativa perteneciente al activador. Este proceso se observa comúnmente con las combinaciones de los iones $Tb^{3+} - Yb^{3+}$ [16].

- Fig. 2.5e Upconversion mediada por la migración de energía (EMU). En este tipo de mecanismos cuatro tipos diferentes de centros luminiscentes son incorporados en la matriz con diferentes concentraciones. Los cuales son llamados sensibilizador, acumulador, migrador y activador. La luminiscencia se da a través de los siguientes pasos; (i) el sensibilizador y el acumulador llenan los estados excitados vía el proceso ETU, (ii) posteriormente se transfiere energía al migrador y éste a su vez transfiere la energía al activador y (iii) en el activador se da la emisión de fotones.

2.5.1. Transferencia cooperativa de energía

Este tipo de mecanismo de UC tiene lugar cuando se utiliza el ion Yb^{3+} como sensibilizador y otro ion Ln^{3+} (Tb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , etc.) como activador. El ion Yb^{3+} absorbe la energía en el infrarrojo cercano (IR) de la radiación electromagnética, alrededor de $970 \sim 1100$ nm. Posteriormente estos se recombinan de forma no-radiativa para transferir dicha energía al ion Ln^{3+} el cual presenta emisión en el espectro visible (VIS) de la radiación electromagnética [15–17].

En el mecanismo CET, los electrones que se encuentran en el estado 1 del sensibilizador son excitados hasta el nivel meta estable 2, $1 \rightarrow 2$. Donde estos se recombinan y transfieren su energía, por medio de la interacción dipolo-dipolo, al nivel 3 del activador $2 + 2 \rightarrow 3$ y cuando este regresa al estado base se da la emisión. La transferencia dipolo-dipolo depende de la razón r^{-6} , siendo r la distancia entre los centros luminiscentes [16, 17].

Las ecuaciones dependientes del tiempo, para el nivel meta estable del mecanismo CET son

$$\frac{dN_2}{dt} = W_{12}N_1 - \frac{N_2}{\tau_2} - 2\gamma N_2^2, \quad (2.51)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = \gamma N_2^2 - W_{31}N_3, \quad (2.52)$$

donde N_i es la población del estado i -ésimo, W_{if} es el coeficiente de transición del estado i al estado f , y γ es el coeficiente de la transición cooperativa del par de iones.

Para los estados estacionarios de N_2 y N_3 , la derivada temporal de estos resulta ser 0. Las ec. 2.51 y la ec. 2.51 se reescriben como

$$\frac{N_2}{\tau_2} + 2\gamma N_2^2 = W_{12}N_1, \quad (2.53)$$

$$W_{31}N_3 = \gamma N_2^2, \quad (2.54)$$

de la ec. 2.54 tenemos que $N_3 \propto N_2^2 \propto P^n$, donde P^n es la potencia de la fuente que produce el bombeo de electrones para que tenga lugar el mecanismo de UC. Al realizar el ajuste de la gráfica $\text{Log}I(\lambda)$ vs $n * \text{Log}P$, se determina el valor de n el cual debe ser mayor a 1 para asegurar que se presenta el fenómeno de UC [12].

Detalles experimentales de la síntesis y caracterización de las nanopartículas

La síntesis de las nanopartículas de HfO_2/SiO_2 co-dopadas con los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} , y las nanopartículas de TiO_2 co-dopadas con las combinaciones de los iones Sm^{3+}/Yb^{3+} y Tm^{3+}/Yb^{3+} , fueron realizadas mediante la técnica de spray pyrolysis. La síntesis de dichas nanopartículas fueron realizadas en dos equipos diferentes; uno de ellos localizado en la Universidad de Franca, SP, Brasil y el otro fue armado en el Cinvestav. Por lo tanto, en la siguiente sección se describirá de forma general el proceso para sintetizar nanopartículas mediante la técnica de spray pyrolysis.

3.1. Spray pyrolysis

La técnica de spray pyrolysis resulta ser un método versátil, de bajo costo, que no requiere vacío y de sencilla implementación industrial tanto para la síntesis de nanopartículas como para la fabricación de películas delgadas [18, 19]. En la Fig. 3.1 podemos observar la composición general del sistema de spray pirólisis utilizado para la síntesis de nanopartículas. Para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas, se prepara la solución química, se atomiza dentro de una serie de reactores donde se produce la evaporación de las gotas del aerosol, se condensa el soluto, se seca, tiene lugar la termólisis del precipitado y finalmente se da la

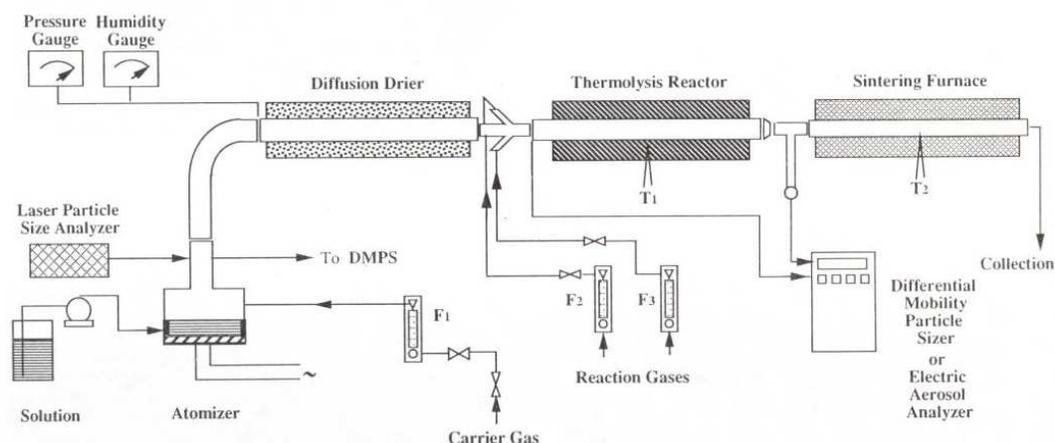


Figura 3.1: Esquema general del proceso de spray pyrolysis para la síntesis de nanopartículas. *Fuente: Gary L. Messing et al. 1993 [18].

formación de la estructura cristalina de la nanopartícula.

La técnica de spray pyrolysis nos permite sintetizar una gran variedad de partículas, en ella se pueden implementar diferentes tipos de controles como se observa en la Fig. 3.1, lo cual la diferencia de otros métodos de síntesis. El tener control sobre los parámetros utilizados da la posibilidad de obtener diferentes tipos de partículas, e incluso tener el control sobre los diferentes tipos de morfologías de las mismas [18]. A continuación se presenta un resumen de los pasos que tienen lugar en el proceso de spray pyrolysis para la síntesis de nanopartículas.

3.1.1. Pasos del proceso de spray pyrolysis

(A) Precursores.

Es posible utilizar diferentes tipos de soluciones para la síntesis de spray pyrolysis; como lo son emulsiones, soluciones coloidales, soluciones acuosas, etc. En general, el soluto utilizado en la solución precursora debe tener una alta solubilidad ya que aumenta el rendimiento del proceso. Dependiendo del tipo de morfología que se desee obtener, es posible determinar las características físico-químicas de

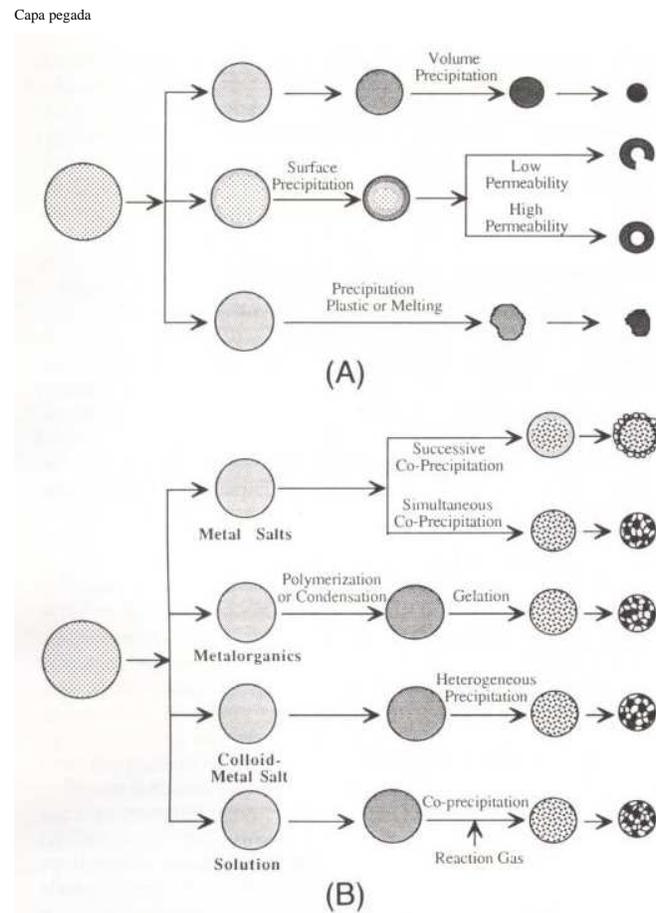


Figura 3.2: Efecto de las condiciones de precipitación y las características de los precursores sobre: (A) morfología de las partículas, influencia en la formación de nanopartículas esféricas, (B) compósitos, obtención de la estructura cristalina para distintos tipos de precipitaciones. *Fuente: Gary L. Messing et al. 1993 [18].

la solución precursora. La Fig. 3.2 nos muestra un esquema general del efecto que tienen los precursores sobre las partículas sintetizadas mediante este proceso. Mediante este proceso es posible sintetizar diferentes materiales inorgánicos, polímeros, compósitos, entre otros [18].

(B) Generación del aerosol.

Para la generación del aerosol se utiliza un piezoeléctrico que vibra a frecuencias entre 50 Mhz y 2.4 Mhz. El tamaño de las gotas del aerosol depende de la tensión superficial, densidad y frecuencia de la fuente ultrasónica, el cual se puede determinar con la siguiente ecuación [12]

$$d_p = \left(\frac{\pi \sigma}{4 \rho f_t^2} \right)^{1/3}, \quad (3.1)$$

donde d_p es el diámetro (cm) de la gota, σ es la tensión superficial (erg/cm^2), ρ es la densidad (g/cm^3) de la solución y f_t es la frecuencia (1/s) del piezoeléctrico. Este aerosol es conducido utilizando un gas de arrastre a través de los diferentes reactores que componen al sistema.

(C) Evaporación.

Durante el primer paso de la síntesis de spray pyrolysis, se da el tiempo necesario para que en las gotas del aerosol se lleve a cabo la difusión química. La razón de evaporación de las gotas en movimiento del aerosol ésta dada por la siguiente ecuación

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi R D_v M}{R_g} \left(\frac{P_a}{T_a} - \frac{P_{su}}{T_{su}} \right), \quad (3.2)$$

donde P_a y T_a son la presión del vapor en el ambiente y la temperatura del reactor, mientras que el subíndice “su”, se refiere a los mismos parámetros en la superficie de la gota. M es el peso molecular del gas, R_g es la constante de los gases, R es el radio de la gota y m es la masa de la gota [18].

La temperatura de las gotas durante este proceso cambia a la razón dada por la siguiente ecuación

$$mS \frac{dT_{su}}{dt} = 4\pi R K (T_a - T_{su}) + \lambda \frac{dm}{dt}, \quad (3.3)$$

donde K es la conductividad térmica del ambiente, λ es el calor latente asociado a la evaporación del solvente, y S es el calor específico del líquido [18].

La difusión del soluto dentro de la gota depende de la concentración inicial de los precursores. La concentración C_m en el proceso de difusión aumenta hacia el

centro de la gota de acuerdo a la siguiente ecuación

$$C_m = C_0 \left(\frac{R_0}{R} \right)^3, \quad (3.4)$$

donde C_0 y R_0 son la concentración inicial y el radio inicial de la gota. Dado que el solvente se evapora sobre la superficie de la gota a una velocidad mayor que la difusión del soluto, es posible utilizar coordenadas esféricas para describir la difusión. Considerando que la concentración depende únicamente de la coordenada radial y del tiempo se tiene la siguiente ecuación

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right). \quad (3.5)$$

La concentración del soluto cambia en función de las condiciones de evaporación y secado del proceso de spray pyrolysis. Resolviendo simultáneamente las ecuaciones diferenciales para el solvente y la difusión del soluto, es posible determinar como varía la concentración del soluto. En la literatura se da una solución numérica a primer orden para las ecuaciones diferenciales involucradas, determinando con ello las condiciones para que se sintetizen las nanopartículas [18].

El volumen relativo ψ para que el sólido precipite dentro de la gota, depende de la concentración C (mol/L), la densidad ρ (g/cm^3) y el peso molecular $M.W.$ del soluto. Este se determina a través de la siguiente ecuación

$$\psi = \frac{CM.W.}{1000\rho}. \quad (3.6)$$

De la ec. 3.6 se determina concentración del soluto necesaria para que se exceda criterio de percolación, para el cual $\psi^* \sim 0,16$, entonces se tiene

$$C^* \geq \frac{1000\rho}{M.W.}. \quad (3.7)$$

Con base en el volumen de precipitación y el criterio de percolación, es posible concluir que los solutos con alta solubilidad en el solvente son más eficientes para

la síntesis de partículas durante el proceso de evaporación de spray pyrolysis.

(D) Secado.

El secado de las gotas que contienen el precipitado del soluto, difiere significativamente de la evaporación. De acuerdo a la literatura la ec. 3.1 toma la siguiente forma para este paso

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi R_c D_v}{1 + \frac{D_v}{D_{CT}} \frac{\delta}{R_c - \delta}} (\gamma_v - \gamma_b), \quad (3.8)$$

donde R_c es el radio de la gota al tiempo de precipitar, δ es el espesor de la corteza, D_v es la difusividad del vapor del solvente en aire, D_{CT} es la difusividad del vapor a través de las capas del precipitado, y γ es la concentración de la masa en el vapor del solvente (los subíndices v y b se refieren a la superficie y al volumen del vapor) [18].

Cuando el soluto comienza a precipitar, la tasa de evaporación se reduce significativamente, lo cual produce un cambio en la temperatura y la ec. 3.2 se reescribe como

$$mS \frac{dT_{su}}{dt} = \frac{4\pi R_c K (T_a - T_{su})}{1 + \frac{K}{K_{CT}} \frac{\delta}{R_c - \delta}} + \lambda \frac{dm}{dt}, \quad (3.9)$$

donde K_{CT} es la conducción térmica de la corteza. Si los poros son pequeños y la tasa de secado es alta, entonces las fuerzas de capilaridad entre los sólidos y líquidos pueden causar suficientes tensiones que fracturen la nanopartícula.

(E) Coagulación.

Cuando dos o más gotas chocan entre ellas coalescen y llegan a formar una gota de mayor tamaño. Es posible asociar el incremento promedio del tamaño de las gotas con la disminución de la densidad de partículas mediante la siguiente ecuación

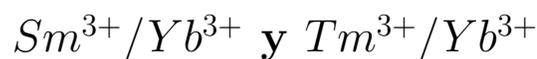
$$\frac{N_t}{N_0} = \frac{1}{1 + \frac{t}{\tau_c}}, \quad (3.10)$$

donde N_0 es el número inicial de gotas, N_t es el número de gotas al tiempo t , $\tau_c = 2/\beta N_0$ es la constante característica de coagulación en el tiempo, donde β es la tasa de coagulación. En la ec. 3.10 se asume que dentro del reactor las gotas siguen el movimiento Browniano, para el cual β es una constante. Esta relación cobra mayor importancia cuando el sistema se implementa para la producción industrial [18].

(F) Termólisis y sinterización.

Después del secado la temperatura del reactor, permite que se lleve a cabo la descomposición y sinterización de las partículas. En este punto el tamaño de la partícula disminuye hasta alcanzar dimensiones nanométricas. Dependiendo del tipo de síntesis, de la estequiometría y fase cristalina deseadas, se determina la temperatura de cada uno de los pasos del proceso de spray pyrolysis. Para los metal-orgánicos (MOFs) la temperatura de termólisis ronda alrededor de ~ 200 °C, mientras que para la síntesis de materiales inorgánicos esta temperatura debe ser ≥ 400 °C, ≥ 500 °C, ≥ 600 °C o ≥ 1000 °C [18].

3.2. Síntesis de las nanopartículas de TiO_2 co-dopadas con las combinaciones de los iones



Esta parte del trabajo fue realizada durante la estancia de investigación, que se realizó a cabo en la Universidad de Franca, SP, Brasil. A continuación se describe el procedimiento utilizado para sintetizar las nanopartículas de TiO_2 co-dopadas con las combinaciones de los iones Sm^{3+}/Yb^{3+} y Tm^{3+}/Yb^{3+} .

3.2.1. Materiales.

Los materiales utilizados para la preparación de la solución precursora fueron:

- Agua desionizada (DI).
- Alcohol etílico (95 %).
- Isopropóxido de titanio ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, 97 %).
- Cloruro de Samario ($SmCl_3$).
- Cloruro de Tulio ($TmCl_3$).
- Cloruro de Yterbio ($YbCl_3$).

3.2.2. Preparación de las soluciones precursoras

La preparación de la solución de la matriz de TiO_2 , se prepara con una molaridad base de $3,2 \times 10^{-2}$ mol de TiO_2 . Se disuelve 5 mL de isopropóxido de titanio en 10 mL de alcohol etílico, posteriormente se agregan 90 mL de agua DI y la solución se agita durante aproximadamente 30 minutos. Esta solución se coloca en el nebulizador ultrasónico del sistema de spray pyrolysis.

Para la síntesis de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ se preparan soluciones realizando la sustitución de Ti por los iones Sm^{3+} 0,5 mol %, 1,5 mol % y 2,5 mol %, respectivamente, manteniendo en cada una de ellas el dopaje de Yb^{3+} al 6 mol %. De forma análoga para la síntesis de las nanopartículas de $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ se preparan soluciones realizando la sustitución de Tm^{3+} 0,5 mol %, 1,5 mol % y 2,5 mol %, respectivamente, manteniendo en cada una de ellas el dopaje de Yb^{3+} al 6 mol %.

3.2.3. Descripción del sistema de spray pyrolysis utilizado para la síntesis de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$

La Fig. 3.3 muestra el sistema de spray pyrolysis utilizado para la síntesis de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ [20]. A continuación se detallan los pasos que sigue esta síntesis:

1. La solución precursora se coloca en el nebulizador ultrasónico (2.4 MHz), generando gotas con diámetros que se encuentran en el rango de 1-10 μm .
2. Este aerosol es transportado a través de los diferentes reactores utilizando una bomba de aire (4 lpm).
3. La primera zona de calentamiento se encuentra a una temperatura T_1 de 125 $^{\circ}C$, en la cuál se lleva a cabo la evaporación del solvente así como también da inicio el secado, esta zona tiene una longitud de 30 cm.
4. Posteriormente las nanopartículas entran a la siguiente zona que se encuentra a una temperatura T_2 de 1000 $^{\circ}C$, en ésta se lleva a cabo la termólisis y la sinterización, el horno tiene una longitud de 2 m.
5. Finalmente las nanopartículas son recolectadas por un capacitor electrostático que se encuentra a 12 kV. Esta zona se encuentra a una temperatura T_3 de 200 $^{\circ}C$, para evitar que se condense el aire en su interior.

3.3. Recubrimiento de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$, con óxido de silicio

Una vez sintetizadas las nanopartículas $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ mediante la técnica de spray pyrolysis, se realiza el recubrimiento de estas con óxi-

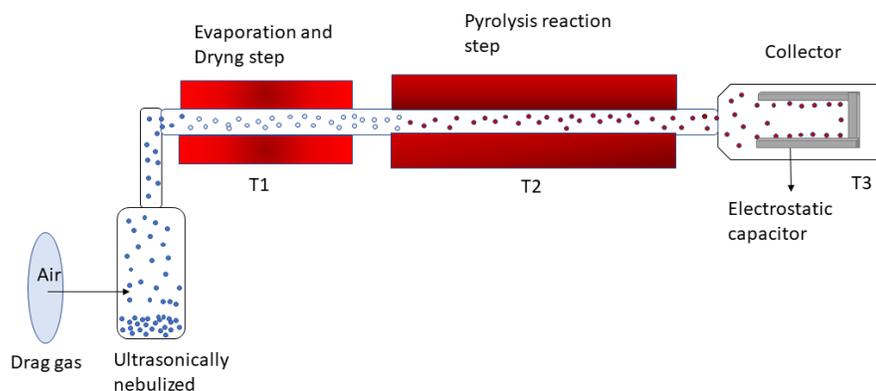


Figura 3.3: Esquema del sistema de spray pyrolysis utilizado para la síntesis de nanopartículas de TiO_2 .

do de silicio. Para realizar este recubrimiento utilizamos lo siguientes materiales:

- 50 mg de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ o $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$.
- 1.44 mL de agua DI.
- 20 mL de etanol.
- 0.44 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH).
- 0.6 mL de tetraetil ortosilicato (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$, 98 %).

Se suspenden 50 mg de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ o $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ en 1.44 ml de agua DI, agitando durante 5 minutos. Posteriormente se agregan 20 ml de etanol y 0.44 ml NH_4OH , agitando durante 15 minutos. Se agregan 0.6 ml de TEOS y se agita durante 1 hora. Finalmente se centrifuga a 5000 rpm durante 10 minutos y se tira el líquido sobrenadante, se agregan aproximadamente 20 ml de etanol, y se repite el proceso de centrifugado. Una vez terminado el ciclo de centrifugado del material, es colocado en un desecador, al

cual se le realiza vacío mediante una bomba, y se espera a que el material seque [21].

3.4. Síntesis de las nanopartículas del silicato de hafnio HfO_2/SiO_2 co-dopadas con los iones Tb^{3+}/Yb^{3+}

Esta parte del trabajo fue realizada en el Cinvestav, México. El objetivo es sintetizar el silicato de hafnio co-dopado con los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} con propiedades luminiscentes mediante la técnica de spray pyrolysis. Para llevar a cabo dicha síntesis se siguieron los siguientes pasos.

3.4.1. Materiales

Los materiales utilizados para la preparación de las soluciones precursoras son:

- Agua DI.
- Cloruro de hafnio ($HfCl_4$).
- Metasilicato de sodio (Na_2SiO_3).
- Cloruro de Yterbio ($YbCl_3$).
- Cloruro de Terbio ($TbCl_3$).
- Gas de Nitrógeno (N_2).

3.4.2. Preparación de las soluciones precursoras

Para realizar la síntesis de las nanopartículas del silicato de hafnio HfO_2/SiO_2 co-dopadas con los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} , se preparan dos soluciones diferentes. En una de ellas se diluye el Na_2SiO_3 en 100 mL de agua DI, con una Molaridad de 0.1 mol/L. Para la otra solución, se diluye $HfCl_4$ en 100 mL de agua DI, con una

Molaridad de 0.05 mol/L . En la solución que contiene al $HfCl_4$, se realiza la sustitución del co-dopaje de los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} . Dicho co-dopaje se realiza primero manteniendo fijo el ion Tb^{3+} ($4.5 \text{ mol } \%$) y variando el ion Yb^{3+} desde $0.5 \text{ mol } \%$, $1 \text{ mol } \%$, $1.5 \text{ mol } \%$, $3 \text{ mol } \%$, $4.5 \text{ mol } \%$ y $6 \text{ mol } \%$. Al analizar las propiedades luminiscentes de este material, se elige el porcentaje del ion Yb^{3+} que tiene las mejores características. De forma similar se preparan soluciones manteniendo fijo el ion Yb^{3+} ($4.5 \text{ mol } \%$) y variando el ion Tb^{3+} desde $0.5 \text{ mol } \%$, $1 \text{ mol } \%$, $1.5 \text{ mol } \%$, $3 \text{ mol } \%$, $4.5 \text{ mol } \%$ y $6 \text{ mol } \%$.

Haciendo una comparación directa con las concentraciones de co-dopaje para la síntesis de las nanopartículas de TiO_2 y HfO_2/SiO_2 , se observa con facilidad que no se usan las mismas concentraciones. Esto sucede porque para las nanopartículas de TiO_2 , las mejores características luminiscentes se dan para la combinación de los iones $1,5 \%Sm^{3+}/6 \%Yb^{3+}$ y $1,5 \%Tm^{3+}/6 \%Yb^{3+}$, por ello no se consideró necesario realizar más variaciones en las concentraciones de los iones Sm^{3+} y Tm^{3+} . Y al no obtener el proceso de upconversion, tampoco se consideró necesario realizar más variaciones en la concentración del ion de Yb^{3+} . Mientras que las condiciones de la matriz de HfO_2/SiO_2 , son diferentes, por lo que al estudiar la respuesta fotoluminiscente de estas nanopartículas se consideró necesario realizar distintas concentraciones de los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} .

3.4.3. Descripción del sistema de spray pyrolysis utilizado para la síntesis de las nanopartículas del silicato de hafnio HfO_2/SiO_2 co-dopadas con los iones Tb^{3+}/Yb^{3+}

La Fig. 3.4 muestra el sistema de spray pyrolysis utilizado para la síntesis de las nanopartículas del silicato de hafnio HfO_2/SiO_2 co-dopadas con los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} . Este sistema fue implementado en el Cinvestav, aplicando los conocimientos adquiridos en la estancia de investigación realizada en la Universidad de

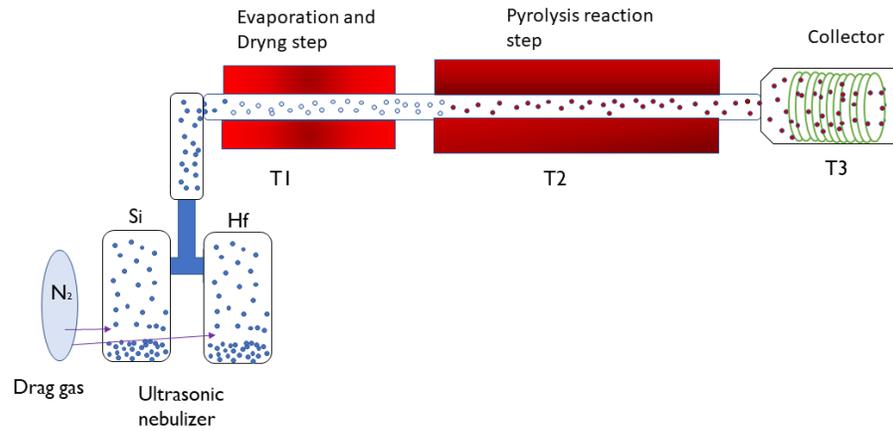


Figura 3.4: Esquema del sistema de spray pyrolysis utilizado para la síntesis de nanopartículas de HfO_2/SiO_2 .

Franca, SP, Brasil. A continuación se detallan los pasos que sigue esta síntesis:

1. Se coloca cada una de las soluciones precursoras, en un nebulizador ultrasónico (2.4 MHz), generando gotas con diámetros que se encuentran en el rango de $1\text{-}10\ \mu\text{m}$.
2. El aerosol generado en cada nebulizador es transportado a través de los diferentes reactores utilizando un tanque de N_2 (3 lpm). Antes de la zona del tratamiento térmico, se hacen coincidir los dos aerosoles para que inicie la reacción química en cada gota.
3. La primera zona de calentamiento se encuentra a una temperatura T_1 de $300\text{ }^\circ\text{C}$, donde se lleva a cabo la evaporación del solvente así como también da inicio el secado, esta zona tiene una longitud de 60 cm .
4. Posteriormente las nanopartículas entran a la siguiente zona que se encuentra a una temperatura T_2 de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, en esta etapa se lleva a cabo la termólisis y la sinterización, el horno tiene una longitud de 1.2 m .

5. Finalmente las nanopartículas son recolectadas por un recipiente de vidrio a la salida del horno, utilizando un arreglo de espirales que se encuentra a 1 kV. Esta zona se encuentra a una temperatura T_3 de 200 °C, para evitar que se condense el aire en su interior.

3.5. Descripción de las técnicas y equipo utilizado para la caracterización estructural, morfológica y fotoluminiscente de las nanopartículas

Para llevar a cabo la caracterización estructural, morfológica y fotoluminiscente de las distintas nanopartículas sintetizadas por la técnica de spray pyrolysis, se utilizaron las siguientes técnicas y equipos.

3.5.1. Difracción de rayos-x

Los rayos-x son radiación electromagnética que tienen una longitud de onda entre 0,01 ~ 100 Å. La ley de Bragg describe de forma sencilla como es que éstos son difractados por los cristales de los materiales. En la Fig. 3.5(a) se muestran como los rayos-x son difractados, la difracción se observa cuando se cumple la condición de la ley de Bragg [22]

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (3.11)$$

donde λ es la longitud de onda, d es la distancia entre los planos cristalinos, θ es el ángulo donde se observa el pico perteneciente a la difracción de Bragg y n es el orden de difracción, típicamente se considera solamente el primer orden ($n = 1$) por ser el más intenso [22].

La intensidad del pico de difracción (I) depende de 2θ , la Fig. 3.5(b) nos

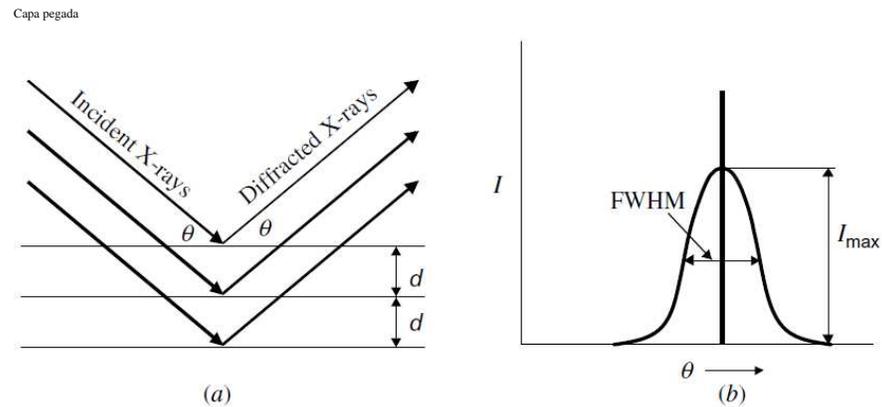


Figura 3.5: (a) Rayos-x incidentes y difractados. (b) Los picos de difracción son observados en el ángulo θ perteneciente a la ley de Bragg. *Fuente: Bob B. He. et al. 2009 [22].

muestra la curva formada por esta difracción con un máximo de intensidad I_{max} . $FWHM$ es el ancho de pico medio alto. Para un policristal se obtiene un patrón de difracción generado por los diferentes planos cristalinos pertenecientes al cristal [22].

Para obtener los patrones de difracción de rayos-x de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ se utilizó el difractómetro de rayos-x Dieker. La medición de cada uno de los patrones de difracción se realizaron con las condiciones de operación: la longitud de onda es $\lambda = 1,54\text{\AA}$, operando con un voltaje de 30 keV , y un paso de $0,04^\circ/5^\circ$. Estas mediciones fueron realizadas en la Universidad de Franca, SP, Brasil.

La obtención de los patrones de difracción para las nanopartículas de HfO_2/SiO_2 co-dopadas con los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} , se realizaron con el difractómetro SIEMENS D5000. Operando con una longitud de onda es $\lambda = 1,54\text{\AA}$, con un voltaje de 30 keV . Estas mediciones fueron realizadas en el departamento de Física del Cinvestav.

3.5.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía de rayos-x (EDS)

El microscopio electrónico de barrido nos permite obtener información acerca del tamaño, la forma, composición y otras propiedades físicas y químicas de los materiales. El principio de operación básica del SEM consiste en la generación de un haz de electrones, el cual es acelerado hasta chocar contra la muestra, produciendo con ello rayos-x, fonones y fotones. Los parámetros básicos bajo los cuales se tiene control en el SEM son: energía (típicamente seleccionada en el rango de $0,1 - 30 \text{ keV}$), diámetro ($0,5 \text{ nm}$ a un par de micras), corriente del haz de electrones (1 pA hasta $1 \text{ }\mu\text{A}$), y el ángulo de convergencia ($0,001 - 0,05 \text{ rad}$) [23].

La dispersión del haz de electrones ocasionada por los átomos de la muestra ocurre de formas diferentes, una de ellas es la dispersión inelástica y la otra es la dispersión elástica [23].

En la dispersión inelástica el haz de electrones interacciona con la capa electrónica de los átomos, dando como resultado que parte de la energía de este haz sea absorbida por dicha capa. La energía del haz esta relacionada con la banda de valencia de cada átomo de la muestra, esto ocasiona que algunos electrones de los átomos salgan eyectados (con energías de unos pocos eV). El modelo de Bethe nos indica cómo varía la pérdida de energía (dE , eV), con respecto a la distancia que el haz recorre dentro de la muestra (ds , nm) [23].

$$\frac{dE}{ds} = -7,85 \left(\frac{Z\rho}{AE} \right) \ln(1,66E/J), \quad (3.12)$$

donde E es la energía del haz (keV), Z es el número atómico, ρ es la densidad (g/cm^3), A es el peso atómico (g/mol) y J es el potencial de ionización (keV) dado por la siguiente expresión

$$J = \left(9,76Z + 58,5Z^{-0,19} \right) \times 10^{-3}. \quad (3.13)$$

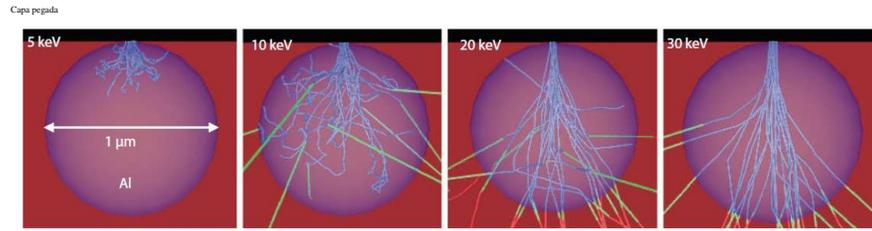


Figura 3.6: Simulación Monte Carlo de la dispersión de rayos-x. *Fuente: Goldstein et al. 2017 [23].

Simultáneamente junto a la dispersión inelástica ocurre la dispersión elástica del haz de electrones. Esta se da cuando el haz es dispersado por los núcleos de los átomos de la muestra, causando que el haz cambie de dirección. La probabilidad de que ocurra la dispersión elástica depende directamente de la carga nuclear (número atómico Z) y de la energía del haz de electrones (E , keV), la sección transversal asociada a esta dispersión se expresa como [23]

$$Q_{elastic(>\phi_0)} = 1,62 \times 10^{-20} \left(\frac{Z^2}{E^2} \right) \cot^2(\phi_0/2), \quad (3.14)$$

donde ϕ_0 es el ángulo límite de la dispersión elástica. En la Fig. 3.6 se muestra una simulación en Monte Carlo de la dispersión de los rayos-x, de éstos, los provenientes del material son los que forman la imagen SEM y el espectro EDS. Cabe señalar que por el diseño del equipo, la mejor medición se obtiene cuando los rayos-x dispersados no atraviesan el material.

Para la obtención de la imagen SEM y de los EDS de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$, así como las nanopartículas de HfO_2/SiO_2 co-dopadas con los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} , se utilizó el microscopio electrónico JEOL-JSM7401F. Estas mediciones fueron realizadas en el Cinvestav.

3.5.3. Microscopia de transmisión de electrones (TEM)

El principio de funcionamiento del microscopio de transmisión de electrones es similar al microscopio electrónico de barrido. En este se genera un haz de elec-

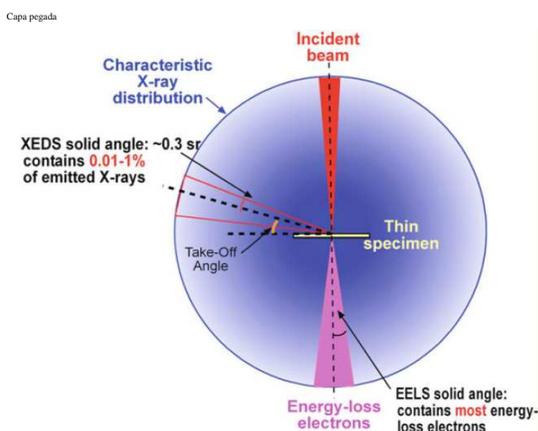


Figura 3.7: Comparación relativa entre las señales de XEDS y EELS. *Fuente: Pennycook et al. 2011 [24].

trones con una energía típicamente de 100 keV , el cual al hacerlo incidir sobre la muestra es difractado por ésta. Este proceso nos permite obtener imágenes de alta resolución de dimensiones nanométricas. La difracción de los rayos-x nos permite además observar la estructura cristalina, los átomos que conforman a la muestra [24].

Además de la obtención de la imagen de alta resolución, los microscopios de transmisión de electrones modernos pueden realizar la cuantificación atómica de los materiales. Esta se obtiene mediante la espectrometría de pérdida de energía de los electrones. En la Fig.3.6 se representa la comparación relativa de las señales pertenecientes a la energía de dispersión de los rayos-x (XEDS) y la espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) [24].

La obtención de imagen TEM para las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$, fue realizada con un microscopio de transmisión de electrones JEOL-ARM200F. Esta medición fue realizada en el Instituto de Materiales de la UNAM.

Capa pegada

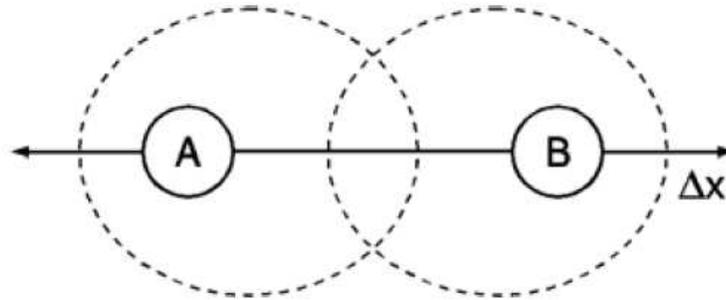


Figura 3.8: Demostración esquemática del efecto Raman para una molécula diatómica. *Fuente: Kuzmany et al. 2009 [25].

3.5.4. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman esta basada en el análisis inelástico de la luz dispersada. Esta dispersión es ocasionada por los modos ópticos de las vibraciones de los átomos de la muestra. La dispersión Raman es ocasionada por un cambio en la polarización de las moléculas, por lo tanto, esta responde a las vibraciones de dichas moléculas. En la Fig. 3.8 se muestra la representación del efecto Raman en las moléculas [25].

Para un campo aplicado $\mathbf{E}(\omega)$, la polarización α_0 de los orbitales da como resultado el momento dipolar $\mathbf{P}_D(\omega) = \alpha_0 \mathbf{E}(\omega)$. Si la molécula vibra con frecuencia Ω , la distancia entre los átomos cambia periódicamente y la polarización puede ser modulada, el momento dipolar se expresa como

$$\mathbf{P}_D(\omega) = (\alpha_0 + \alpha_1 \cos \Omega t) \mathbf{E}_0 \cos \omega t, \quad (3.15)$$

aplicando las reglas de la suma para el coseno en la ec. 3.15 se obtiene

$$\mathbf{P}_D(\omega) = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos \omega t + (\alpha_1 \mathbf{E}_0 / 2) [\cos(\omega + \Omega)t + \cos(\omega - \Omega)t]. \quad (3.16)$$

En un cristal los fonones tienen estructuras periódicas, lo cual ocasiona inter-

ferencias en el espectro dispersado. La interferencia constructiva ocurre bajo la condición $2A\sin(\theta/2) = n\lambda$, donde A es la longitud de onda de los fonones y λ es la longitud de onda de la luz incidente [25].

Derivado de la conservación de momento de la luz incidente y dispersada, se determinan modos activos e inactivos para el proceso Raman. Un fonon sólo influye en el proceso Raman cuando éste induce un cambio en la polaridad [25].

Para la determinación del espectro Raman para las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$, se utilizó un Confocal de Imagen Raman Witec Alpha 300, operando con un láser de 633 nm. Esta medición fue realizada en el Cinvestav.

3.5.5. Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja nos permite obtener información estructural de los materiales. Esta información se complementa con la espectroscopia Raman, y la obtención del espectro también depende de los modos vibracionales de las moléculas que componen a la muestra. El principio de funcionamiento de la espectroscopia infrarroja es similar al de la espectroscopia Raman, en la que se utiliza un láser en el rango VIS para obtener la información de los fonones pertenecientes a la estructura de la muestra. Mientras que en la espectroscopia infrarroja se utiliza un láser en el rango IR, y como el espectro IR es mayor que el visible, nos da la posibilidad de obtener mayor información [25].

Existen diferentes técnicas para la obtención del espectro IR, en particular la espectroscopia de Fourier se basa en el interferómetro de Michelson. En este la intensidad $I(x)$ se determina a partir de la interferencia de dos haces coherentes, uno de los cuales incide sobre la muestra [25]. Para una onda incidente monocromática $E(x, t) = E_0\cos(kx - \omega t)$, se tiene

Capa pegada

molecule					
vibration					
change of α with Q					
$\frac{d\alpha}{dQ}$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$= 0$	$= 0$
Raman active	yes	yes	yes	no	no
change of \bar{P}_D with Q					
$\frac{d\bar{P}_D}{dQ}$	$= 0$	$\neq 0$	$= 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
infrared active	no	yes	no	yes	yes

Figura 3.9: Reglas de selección para los modos vibracionales en el espectro Raman e IR. *Fuente: Kuzmany et al. 2009 [25].

$$I(x) = \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu) [1 + \cos(4\pi\nu x)] d\nu, \quad (3.17)$$

donde $k = 2\pi\nu$. Aplicando la relación de Fourier a la ec. 3.17 se tiene

$$I'(x) = I(x) - \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu) d\nu = \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu) \cos(4\pi\nu x) d\nu. \quad (3.18)$$

Donde $I'(x)$ es la transformada de Fourier de $I(\nu)$. Además se observa que la intensidad $I(x)$ oscila alrededor de $I_0/2$, siendo I_0 la intensidad total del haz incidente. Para $x = 0$ tenemos el máximo valor de I_0 . Para $x \rightarrow \infty$ la coherencia de la radiación se pierde [25]. Así la transformada de Fourier de la ec.3.18 para $x = y/2$ es

$$\int I'(y/2) \cos(2\pi\nu'y) dy = \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu) d\nu \int \cos(2\pi\nu y) \cos(2\pi\nu' y) dy \quad (3.19)$$

$$= \frac{I(\nu')}{2}. \quad (3.20)$$

De la ec. 3.20 es posible obtener los componentes espectrales de la radiación

electromagnética directamente desde el interferograma de Fourier. En la Fig. 3.9 se muestra la comparación entre las reglas de selección de los modos normales, para los cuales se obtiene el espectro Raman y el espectro IR [25].

La espectroscopia infrarroja de la transformada de Fourier (FTIR) para las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$, fue realizada mediante un espectrofotómetro Dieker. Para la obtención del espectro se utilizó como fondo blanco KBr . Estas mediciones fueron realizadas en la Universidad de Franca, SP, Brasil.

El espectro FTIR para las nanopartículas de HfO_2/SiO_2 co-dopadas con los iones $Tb^{3+} - Yb^{3+}$, fue realizada en un espectrómetro Nicolet-6700-FT-IR. Esta medición fue realizada en el Cinvestav.

3.5.6. Caracterización fotoluminiscente

Esta técnica de caracterización se basa en el principio de luminiscencia que se describe de forma resumida en el Capítulo 2 Marco Teórico, del presente trabajo. Dado que la fuente de activación de las propiedades luminiscentes es a través de una fuente de radiación electromagnética, esta técnica recibe el nombre de fotoluminiscencia. Mediante esta técnica es posible obtener tanto los espectros de excitación y emisión fotoluminiscente de cada una de las muestras.

Para la obtención del espectro de excitación, se fija la longitud de onda de emisión λ_{Em} y se realiza un barrido para las longitudes de onda de excitación λ_{Exc} , donde $\lambda_{Exc} < \lambda_{Em}$. Mientras que la obtención del espectro de emisión, se realiza fijando la máxima intensidad de excitación λ_{Exc} y se realiza un barrido para λ_{Em} .

Los espectros fotoluminiscentes para las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$, fueron obtenidos mediante dos equipos. La primera medi-

ción fue realizada en un espectrofluorímetro Horiba Flouoro-Max, el cuál cuenta con una lámpara de Xenon de 400 W, estas mediciones fueron realizadas en la Universidad de Franca, SP, Brasil. La segunda medición fue realizada en un espectrofluorímetro Edinburgh Inst. M. 960S, el cual está equipado con una lampara de Xenón libre de ozono de 450 W, esta medición se realizó en el Cinvestav.

Los espectros fotoluminiscentes para las nanopartículas de HfO_2/SiO_2 codopadas con los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} fue realizada en un espectrofluorímetro Edinburgh Inst. M. 960S. Esta medición se realizó en el Cinvestav.

Para la obtención del espectro perteneciente al fenómeno de upconversion (UC) se utilizó un láser con una potencia de 1 W. Esta medición se realizó en el Cinvestav.

Resultados, análisis y discusión

En la primera sección de este capítulo se analizan y discuten, los resultados derivados de la caracterización de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$, sintetizadas por la técnica de spray pyrolysis. También se analiza y discute el efecto que tiene el recubrimiento con óxido de silicio, sobre las propiedades estructurales, morfológicas y luminiscentes de dichas nanopartículas. Mientras que en la segunda sección del capítulo se analizan y discuten, los resultados derivados de la caracterización de las nanopartículas de $(HfO_2/SiO_2) : Tb^{3+}/Yb^{3+}$.

4.1. Nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ sintetizadas por la técnica de spray pyrolysis

Como se mencionó en el Capítulo 3 se sintetizaron diferentes muestras mediante la técnica de spray pyrolysis de TiO_2 , co-dopadas con los iones Sm^{3+}/Yb^{3+} y Tm^{3+}/Yb^{3+} . Para estudiar las propiedades luminiscentes de dichos materiales se sintetizaron las siguientes muestras:

- La matriz sin dopar de TiO_2 .

- $TiO_2 : 0,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$.
- $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$.
- $TiO_2 : 2,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$.
- $TiO_2 : 0,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$.
- $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$.
- $TiO_2 : 2,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$.

A estas muestras se les realiza el recubrimiento con óxido de silicio, para estudiar el efecto que este proceso tiene sobre las propiedades estructurales, morfológicas y luminiscentes de las mismas. En las gráficas se agrega la nomenclatura-SD para diferenciar a las muestras que tienen recubrimiento.

4.1.1. Difracción de rayos-x

Para determinar la estructura cristalina de las nanopartículas, se obtuvo el patrón de difracción de rayos-x. En la Fig. 4.1a se observan los difractogramas pertenecientes a la matriz TiO_2 , así como los de las nanopartículas $TiO_2 : 0,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$, $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ y $TiO_2 : 2,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$. Mientras que en la Fig. 4.1b se observa el difractograma para las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio. La estructura cristalina de la matriz sin dopar de las nanopartículas de TiO_2 pertenece a la fase tetragonal de rutilo, con grupo espacial $P4_2/mnm$ (JCPDS No. 82-920), los picos correspondientes al difractograma son marcados con R. Los difractogramas de las nanopartículas co-dopadas con los iones Sm^{3+}/Yb^{3+} muestran fases adicionales correspondientes a la fase tetragonal de anatasa (picos marcados con A), con grupo espacial $I4_1/amd$ (JCPDS No. 84-1285), y la fase perteneciente a $Sm_2Ti_2O_7$ (picos marcados con Sm), con grupo espacial $Fd-3m$ (JCPDS 73-1699) [26].

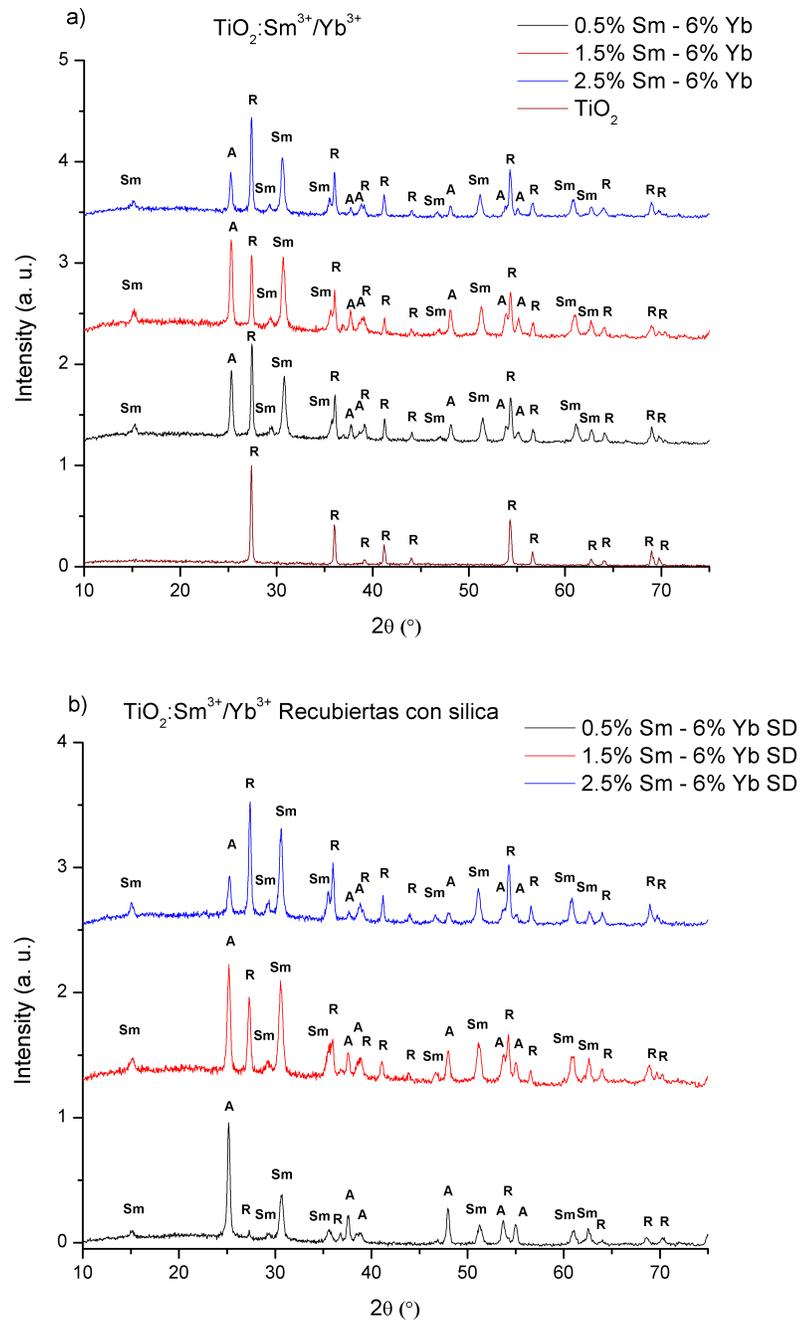


Figura 4.1: (a) Difractograma de las nanopartículas de TiO_2 y $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$. Los picos correspondientes a cada difractograma se marcan con R-Rutilo (JCPDS No. 82–920), A-Anatasa (JCPDS No. 84–1285) y Sm- $Sm_2Ti_2O_7$ (JCPDS 73–1699). (b) Difractograma de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio.

De forma similar en la Fig. 4.2a observamos los difractogramas de la matriz TiO_2 , las nanopartículas $TiO_2 : 0,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$, $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ y $TiO_2 : 2,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$. la Fig. 4.2b se observa el difractograma para las nanopartículas de $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio. De forma análoga los picos correspondientes a cada difractograma se marcan con R-Rutilo (JCPDS No. 82–920), A-Anatasa (JCPDS No. 84–1285) y Tm- $Tm_2Ti_2O_7$, con fase tetragonal y grupo espacial $Fd - 3m$ (JCPDS 23–590). Estos resultados nos indican que la incorporación de los iones Sm^{3+}/Yb^{3+} o los iones Tm^{3+}/Yb^{3+} , inducen la formación de un compuesto donde además de la fase rutilo, se induce la formación de la fase anatasa y otra fase asociada a los iones Sm^{3+} o Tm^{3+} [26].

El tamaño de los cristales que componen a cada fase cristalina fueron calculados por los métodos de Debye-Scherrer [26, 27], y de Williamson-Hall [26, 28]. Para determinar el tamaño de los cristales para cada una de las fases cristalinas mediante el método de Debye-Scherrer, se utilizaron los principales picos de difracción de cada difractograma, siendo el localizado en $27,48^\circ$ (110) para la fase rutilo, en $35,29^\circ$ (101) para la fase anatasa, y en $30,76^\circ$ (222)/ $30,76^\circ$ (222) para las fases relacionadas con los iones Sm^{3+}/Tm^{3+} . El cálculo de estos tamaños de cristales se realizaron utilizando la siguiente ecuación:

$$D_s = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (4.1)$$

donde D_s es el tamaño de cristal, $\lambda = 1,54\text{\AA}$ es la longitud de onda del difractor de rayos-x, β es el ancho de pico medio alto (FWHM) para cada uno de los picos principales de las fases cristalinas y θ es el ángulo asociado a cada uno de los picos principales de las fases cristalinas.

El método de Williamson-Hall es un método estadístico que nos sirve para calcular el tamaño de cristal y las tensiones de las estructuras cristalinas. Utilizando todos los picos del difractograma de rayos-x, pertenecientes a cada fase cristalina, realizamos el cálculo mediante la siguiente ecuación:

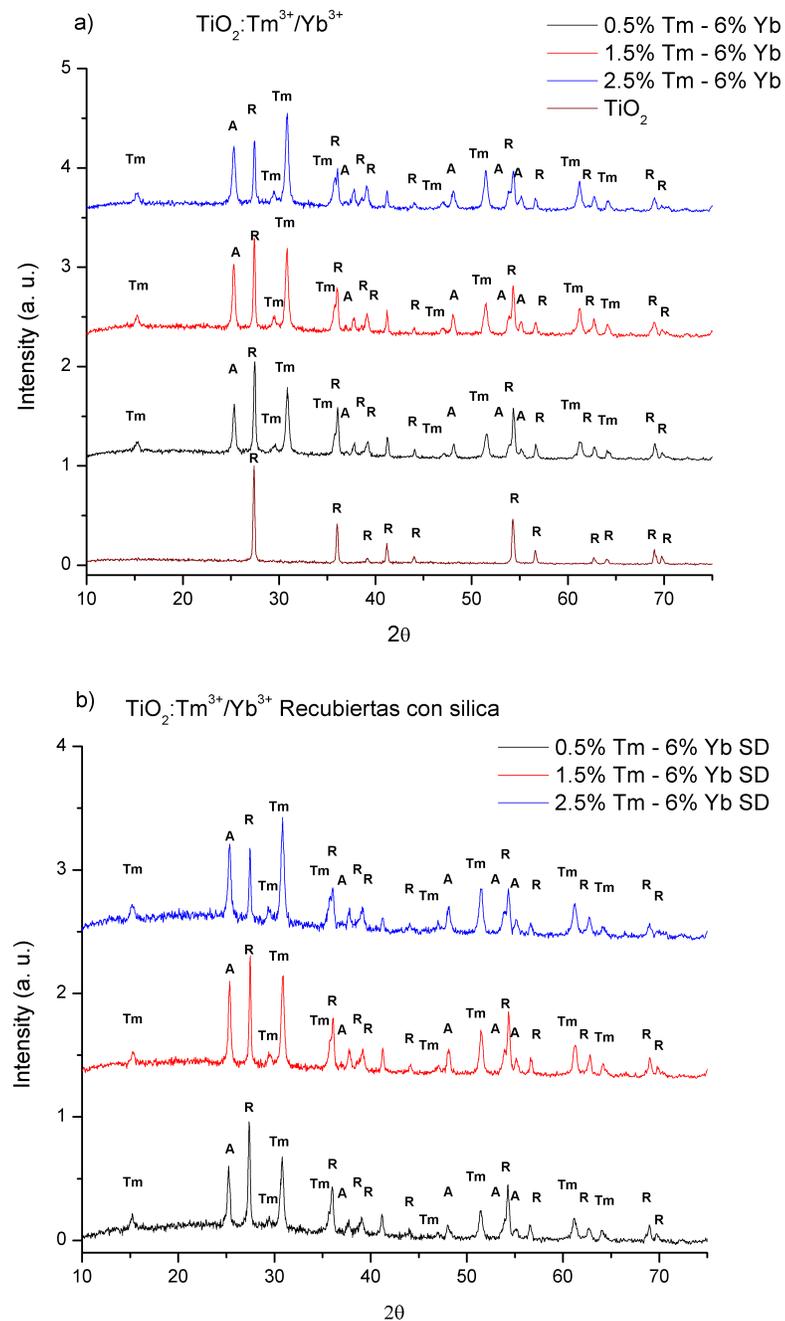


Figura 4.2: (a) Difractograma de las nanopartículas de TiO_2 y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$. Los picos correspondientes a cada difractograma se marcan con R-Rutilo (JCPDS No. 82-920), A-Anatasa (JCPDS No. 84-1285) y Tm- $Tm_2Ti_2O_7$ (JCPDS 23-590). (b) Difractograma de las nanopartículas de $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio.

$$\frac{\beta \cos \theta}{k\lambda} = \frac{\epsilon \sin \theta}{k\lambda} + \frac{1}{D_W}, \quad (4.2)$$

donde D_W es el tamaño de cristal, ϵ son las tensiones de la estructura cristalina, $\lambda = 1,54\text{\AA}$ es la longitud de onda del difractómetro de rayos-x, $k = 0,9$, β es el FWHM de cada pico perteneciente al difractograma y θ es el ángulo de difracción de cada uno de los picos pertenecientes al difractograma de rayos-x.

En la [Tabla 4.1](#) y la [Tabla 4.2](#) se muestran los resultados obtenidos al realizar el cálculo del tamaño de cristal, la tensión y la composición cristalográfica (en porcentaje), para las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ sin recubrir y recubiertas con óxido de silicio, respectivamente. Esto para todas las combinaciones de co-dopaje de los iones Sm^{3+}/Yb^{3+} , utilizando la ec. [4.1](#) para el método de Debye-Scherrer y la ec. [4.2](#) para el método de Williamson-Hall. Mientras que en la [Tabla 4.3](#) y la [Tabla 4.4](#) se muestra información similar, correspondiente a las nanopartículas de $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ sin recubrir y recubiertas con óxido de silicio, respectivamente.

La sustitución de los iones tetravalentes Ti^{4+} por los iones trivalentes (Sm^{3+} o Tm^{3+} , e Yb^{3+}), genera vacancias de oxígeno que tienden a mantener la carga neta neutra. Este proceso propicia las condiciones de síntesis necesarias, para la formación de las fases secundarias durante el proceso de spray pyrolysis [\[18\]](#). Esto da origen a las fases cristalinas adicionales de los difractogramas de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$. En particular, se observa que el porcentaje asociado a las fases cristalinas de Sm^{3+}/Tm^{3+} incrementa conforme aumenta la concentración del dopaje de ambas.

Los tamaños calculados de los cristales por ambos métodos, muestran consistentemente que el tamaño de los cristales calculados mediante el método de Williamson-Hall es mayor que el calculado mediante el de Debye-Scherrer. Esto

Cuadro 4.1: Tamaño de cristal, tensión y composición cristalina de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$. Calculado usando los métodos de Debye-Scherrer (D_S) y Williamson-Hall (D_W).

Sm^{3+} (mol %)	Yb^{3+} (mol %)	Tamaño de cristal (D_S)	Tamaño de cristal (D_W)	Tensión ϵ	Composición cristalina (%)
0	0	44.42	47.79	$0,8 \times 10^{-3}$	100 – Rutile
0.5	6	36.07	45.45	$4,3 \times 10^{-3}$	$43,23 \pm 1,76$ – Rutilo
		25.09	23.25	$2,4 \times 10^{-3}$	$27,71 \pm 1,78$ – Anatasa
		21.71	18.86	$3,9 \times 10^{-3}$	$29,06 \pm 1,88$ – $Sm_2Ti_2O_7$
1.5	6	32.84	47.61	$2,4 \times 10^{-3}$	$33,53 \pm 1,14$ – Rutilo
		25.56	37.03	$4,4 \times 10^{-3}$	$35,17 \pm 1,52$ – Anatasa
		19.17	27.77	$5,5 \times 10^{-3}$	$31,31 \pm 2,12$ – $Sm_2Ti_2O_7$
2.5	6	34.77	43.47	$4,3 \times 10^{-3}$	$42,53 \pm 1,36$ – Rutilo
		27.75	30.30	3×10^{-3}	$25,44 \pm 1,46$ – Anatasa
		21.85	25.64	$3,9 \times 10^{-3}$	$32,03 \pm 2,09$ – $Sm_2Ti_2O_7$

Cuadro 4.2: Tamaño de cristal, tensión y composición cristalina de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio. Calculado usando los métodos de Debye-Scherrer (D_S) y Williamson-Hall (D_W).

Sm^{3+} (mol %)	Yb^{3+} (mol %)	Tamaño de cristal (D_S)	Tamaño de cristal (D_W)	Tensión ϵ	Composición cristalina (%)
0.5	6	-	-	-	- - Rutilo
		25.65	27.77	2×10^{-3}	$65,93 \pm 3,31$ – Anatasa
		18.74	20.40	1×10^{-3}	$34,07 \pm 2,05$ – $Sm_2Ti_2O_7$
1.5	6	23.76	32.25	$2,1 \times 10^{-3}$	$25,89 \pm 1,48$ – Rutilo
		21.58	22.22	1×10^{-3}	$33,52 \pm 2,19$ – Anatasa
		17.13	19.23	$0,7 \times 10^{-3}$	$40,59 \pm 4,42$ – $Sm_2Ti_2O_7$
2.5	6	28.56	38.46	3×10^{-3}	$42,92 \pm 1,67$ – Rutilo
		22.78	33.33	$2,8 \times 10^{-3}$	$18,51 \pm 2,31$ – Anatasa
		21.34	24.39	$1,1 \times 10^{-3}$	$38,57 \pm 1,65$ – $Sm_2Ti_2O_7$

Cuadro 4.3: Tamaño de cristal, tensión y composición cristalina de las nanopartículas de $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$. Calculado usando los métodos de Debye-Scherrer (D_S) y Williamson-Hall (D_W).

Tm^{3+} (mol %)	Yb^{3+} (mol %)	Tamaño de cristal (D_S)	Tamaño de cristal (D_W)	Tensión ϵ	Composición cristalina (%)
0.5	6	36.07	37.03	$3,3 \times 10^{-3}$	$39,17 \pm 1,83$ – Rutilo
		25.09	23.80	$1,3 \times 10^{-3}$	$18,78 \pm 2,27$ – Anatasa
		21.71	21.27	$2,5 \times 10^{-3}$	$42,04 \pm 2,60$ – $Tm_2Ti_2O_7$
1.5	6	38.17	43.37	$3,3 \times 10^{-3}$	$29,14 \pm 1,54$ – Rutilo
		25.65	32.25	$3,8 \times 10^{-3}$	$25,71 \pm 1,99$ – Anatasa
		22.83	22.22	$2,1 \times 10^{-3}$	$45,15 \pm 2,38$ – $Tm_2Ti_2O_7$
2.5	6	35.55	45.45	$5,1 \times 10^{-3}$	$19,96 \pm 1,36$ – Rutilo
		20.94	22.72	$2,2 \times 10^{-3}$	$25,72 \pm 2,64$ – Anatasa
		21.68	20.83	$1,2 \times 10^{-3}$	$54,32 \pm 2,8$ – $Tm_2Ti_2O_7$

Cuadro 4.4: Tamaño de cristal, tensión y composición cristalina de las nanopartículas de $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio. Calculado usando los métodos de Debye-Scherrer (D_S) y Williamson-Hall (D_W).

Tm^{3+} (mol %)	Yb^{3+} (mol %)	Tamaño de cristal (D_S)	Tamaño de cristal (D_W)	Tensión ϵ	Composición cristalina (%)
0.5	6	33.6	35.71	$3,2 \times 10^{-3}$	$31,28 \pm 2,39$ – Rutilo
		25.11	21.27	$0,1 \times 10^{-3}$	$21,61 \pm 5,73$ – Anatasa
		20.65	23.25	$1,8 \times 10^{-3}$	$47,11 \pm 2,73$ – $Tm_2Ti_2O_7$
1.5	6	39.26	33.33	$1,3 \times 10^{-3}$	$24,08 \pm 1,65$ – Rutilo
		26.25	28.57	$2,4 \times 10^{-3}$	$25,28 \pm 1,77$ – Anatasa
		21.97	20.83	$1,8 \times 10^{-3}$	$50,63 \pm 2,25$ – $Tm_2Ti_2O_7$
2.5	6	40.28	37.03	$4,5 \times 10^{-3}$	$23,73 \pm 2,13$ – Rutilo
		22.9	24.39	$1,7 \times 10^{-3}$	$24,43 \pm 1,9$ – Anatasa
		19.79	20.4	$0,2 \times 10^{-3}$	$51,85 \pm 2,41$ – $Tm_2Ti_2O_7$

se da para la mayoría de las fases cristalinas correspondientes a los diferentes copajes de Sm^{3+}/Yb^{3+} y Tm^{3+}/Yb^{3+} . En promedio, al realizar el recubrimiento de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ con óxido de silicio, trae como resultado que el tamaño calculado de los cristales sea menor que el tamaño de las nanopartículas sin recubrir. Del ajuste realizado en el método de Williamson-Hall, observamos que las tensiones (ϵ) pertenecientes a las nanopartículas recubiertas con óxido de silicio en general presentan valores menores en comparación con las nanopartículas sin recubrir. Este resultado es asociado a la disminución de dislocaciones de la estructura cristalina de cada una de las distintas fases cristalinas [26, 29].

Es posible que estas características estructurales puedan estar relacionadas con el incremento de la fotoluminiscencia de las nanopartículas recubiertas con óxido de silicio. Esto puede estar relacionado con la disminución de las dislocaciones y la probable reducción de los defectos sobre la superficie, lo cual ocasiona que exista una menor dispersión de las ondas electromagnéticas pertenecientes a la excitación y emisión del material. Así como una reducción de recombinaciones no-radiativas a través de estados superficiales en las nanopartículas.

4.1.2. Morfología

En la Fig. 4.3 se muestra la imagen SEM, que ilustra la geometría esférica de las nanopartículas sintetizadas mediante la técnica de spray pyrolysis. En las imágenes se observa que el diámetro de las nanopartículas se encuentra en el rango de 50 nm a 2 μm . La Fig. 4.3a corresponde a las nanopartículas de $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ sin recubrimiento, mientras que la Fig. 4.3b corresponde a estas nanopartículas recubiertas con silica. Mientras que la Fig. 4.3c y la Fig. 4.3d muestran las imágenes para las nanopartículas de $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$, sin recubrimiento y con recubrimiento de silica, respectivamente.

La Fig. 4.4 muestra la imagen TEM para $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$. En la

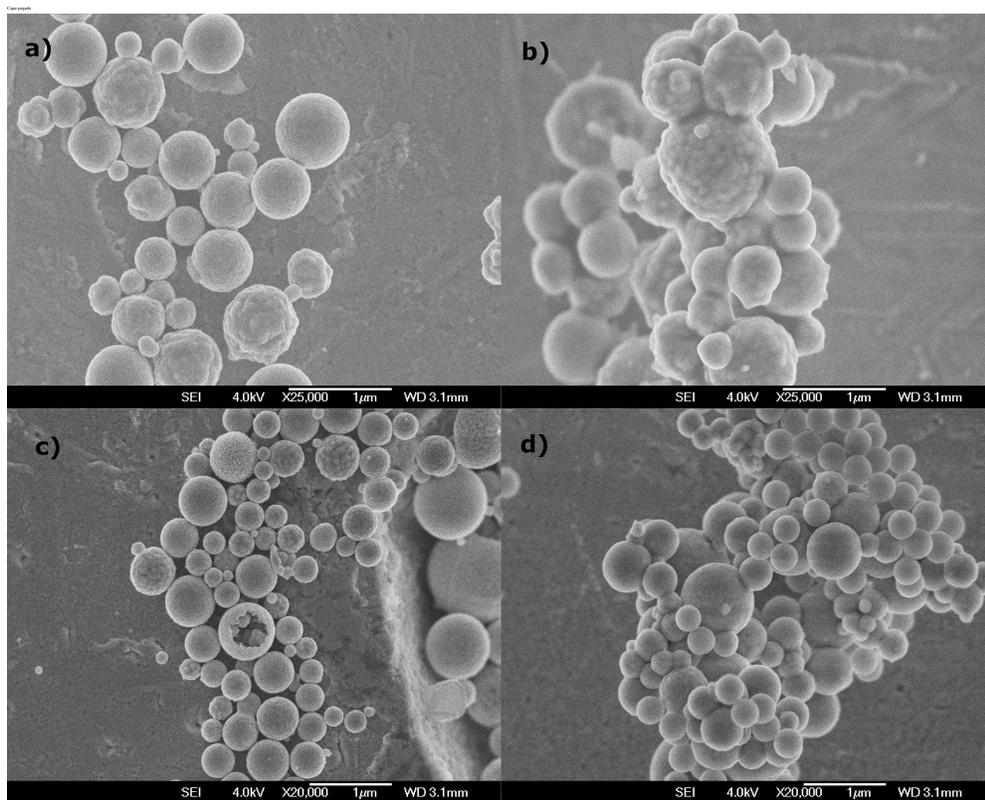


Figura 4.3: Imagen SEM (a) Nanopartículas de $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ sin recubrimiento, (b) Nanopartículas de $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio, (c) Nanopartículas de $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ sin recubrimiento, (d) Nanopartículas de $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio.

Fig. 4.4a se observa la nanopartícula sin recubrimiento. En dicha imagen es posible apreciar que la nanopartícula es un compuesto; formado por un componente amorfo (el cascarón de la superficie), y varios cristales con tamaños cercanos a los calculados mediante los métodos de Debye-Scherrer y Williamson-Hall. En la Fig. 4.4b observamos la imagen correspondiente a la nanopartícula recubierta con silica, con un diámetro de aproximadamente 200 nm, en la imagen es posible apreciar un recubrimiento uniforme de silica de aproximadamente 50 nm de espesor. Mientras que en la Fig. 4.4c se observa la imagen de alta resolución, la cual muestra los cristales que componen a la nanopartícula.

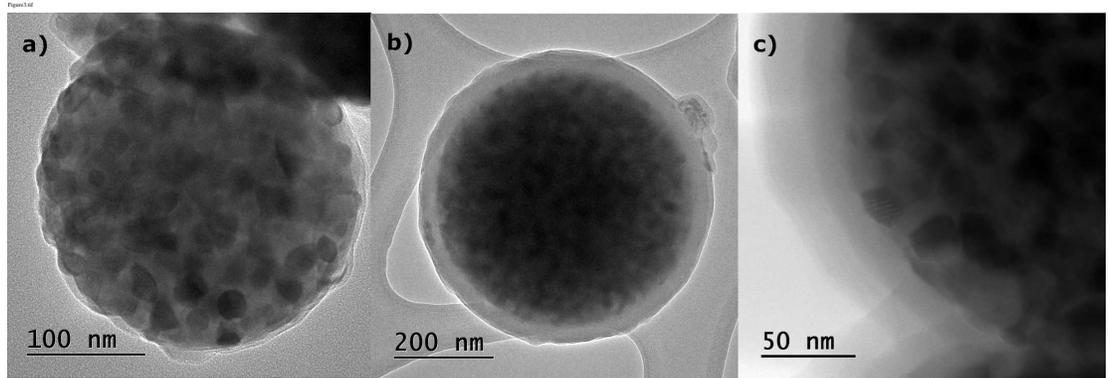


Figura 4.4: Imagen TEM perteneciente a la Nanopartícula de TiO_2 : $1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ (a) sin recubrimiento, (b) recubierta con óxido de silicio, (c) magnificación de la nanopartícula recubierta con óxido de silicio.

4.1.3. Espectroscopia Raman y FTIR

En la Fig. 4.5 se muestran los espectros FTIR pertenecientes a las nanopartículas de TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+} y TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+} sin recubrimiento y con recubrimiento de óxido de silicio. Es posible observar las bandas pertenecientes a las vibraciones del enlace $Ti - O$ en 477 cm^{-1} y 684 cm^{-1} . Las bandas en 1381 cm^{-1} , 1634 cm^{-1} y 2344 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los enlaces CO , $CO - H$ [26, 30, 31]. El recubrimiento con óxido de silicio genera bandas relacionadas al dióxido de silicio $\sim 1075\text{ cm}^{-1}$, y 1223 cm^{-1} correspondiente a los enlaces $Si - O$ y $Si - O - Si$, respectivamente. Así mismo es posible observar al realizar el recubrimiento de las nanopartículas el enlace $Si - O - Ti$ en 947 cm^{-1} . La banda alrededor de 3000 cm^{-1} se relaciona a los enlaces $O - H$. Los enlaces pertenecientes a los grupos $O - H$ y $C - O$, probablemente son adsorbidos por la superficie después de la síntesis de las mismas, estas incrementan cuando se realiza el recubrimiento con óxido de silicio [26, 32, 33].

En la Fig. 4.6 se muestra el espectro Raman las nanopartículas de TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+} y TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+} sin y con recubrimiento de óxido de silicio. Los picos pertenecientes a los modos normales de la fase anatasa se observan en 144 cm^{-1} , 195 cm^{-1} y 640 cm^{-1} (E_g), 397 cm^{-1} (B_{1g}) y 516 cm^{-1} (A_{1g}); mientras que los modos normales de la fase rutilo fueron detectados en 447 cm^{-1} (E_g) y

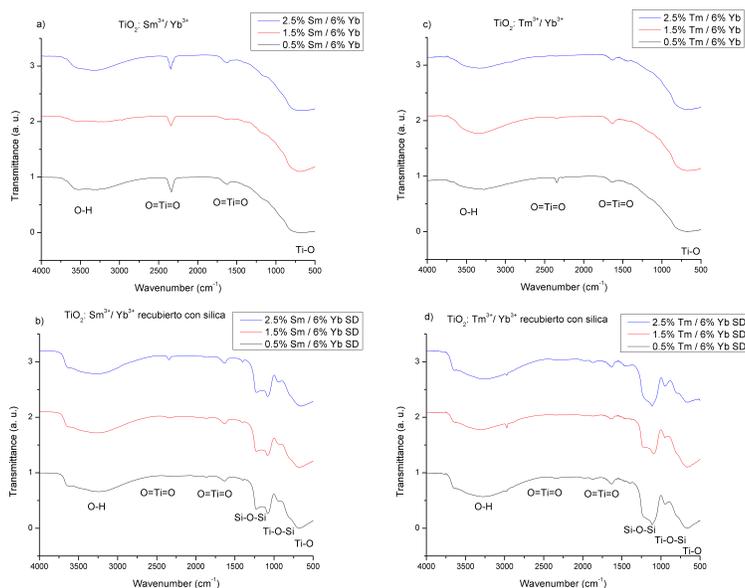


Figura 4.5: Espectro FTIR de las nanopartículas de (a) $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ sin recubrimiento, (b) $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio, (c) $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ sin recubrimiento, (d) $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio.

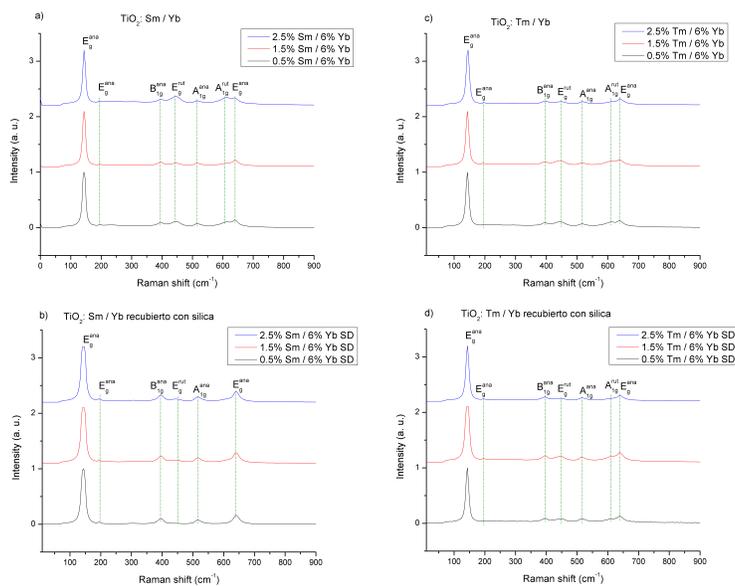


Figura 4.6: Espectro Raman de las nanopartículas de (a) $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ sin recubrimiento, (b) $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio, (c) $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ sin recubrimiento, (d) $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio.

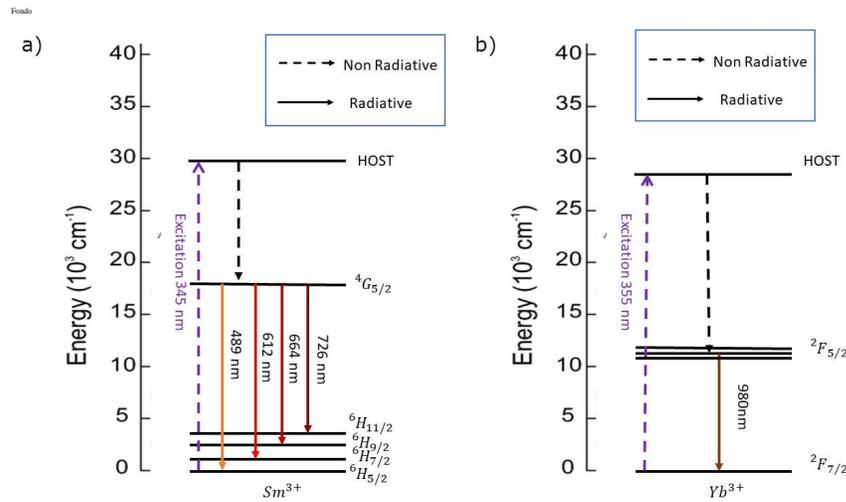


Figura 4.7: Esquema del diagrama de Dieke perteneciente a las transiciones intra-electrónicas de los niveles de energía pertenecientes a: a) Sm^{3+} , ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ (con $J = 5/2$, $J = 7/2$, $J = 9/2$ y $J = 11/2$). b) Yb^{3+} , ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$

611 cm^{-1} (A_{1g}) [26, 34, 35]. El espectro Raman confirma los resultados mostrados en el difractograma de rayos-x, dicho espectro muestra los modos normales pertenecientes a la fase anatasa como resultado de la adición de los Lantánidos como dopantes. El recubrimiento de óxido de silicio tiene como consecuencia una disminución de los picos pertenecientes a la fase de rutilo.

4.1.4. Propiedades luminiscentes

En la Fig. 4.8 se observa el espectro fotoluminiscente para las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$, cubiertas y sin recubrimiento con silica. La emisión luminiscente en el espectro visible (Figs. 4.8b y 4.8d) es asociada con las transiciones intra-electrónicas de los niveles de energía de los iones Sm^{3+} , ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ (con $J = 5/2$, $J = 7/2$, $J = 9/2$ y $J = 11/2$), la Fig. 4.7a muestra el esquema de dichas transiciones [26, 36]. Mientras que en la Fig. 4.9 se observa el espectro fotoluminiscente para las nanopartículas de $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$, recubiertas y sin recubrimiento con óxido de silicio, para la emisión en el IR.

El pico máximo de emisión para el ion Sm^{3+} está localizado en 612 nm

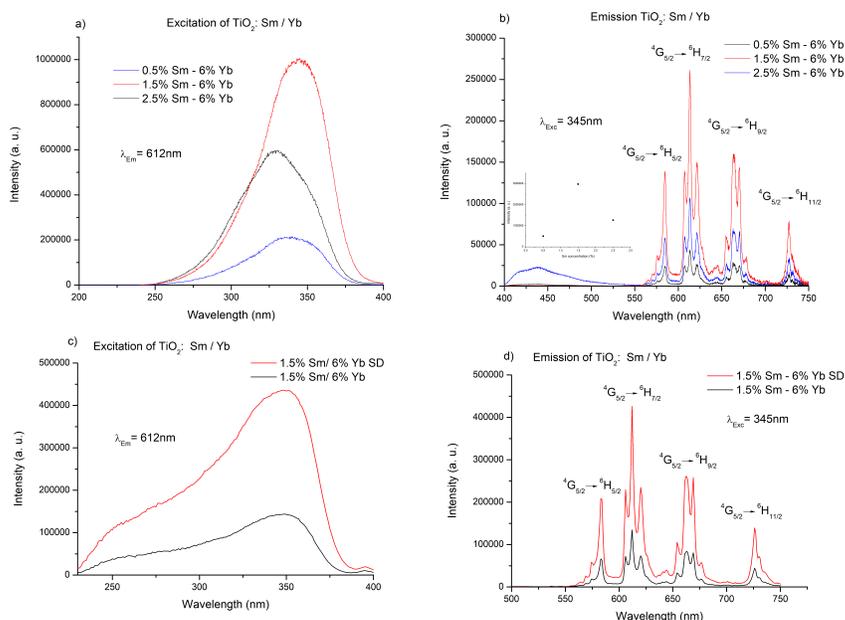


Figura 4.8: Espectro Fotoluminiscente de las nanopartículas (a) Excitación de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ sin recubrimiento, (b) Emisión de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ sin recubrimiento. (c) Comparación entre la excitación de las nanopartículas $TiO_2 : 1,5 \%Sm^{3+}/6 \%Yb^{3+}$ con y sin recubrimiento, (d) Comparación entre la emisión de las nanopartículas $TiO_2 : 1,5 \%Sm^{3+}/6 \%Yb^{3+}$ con y sin recubrimiento.

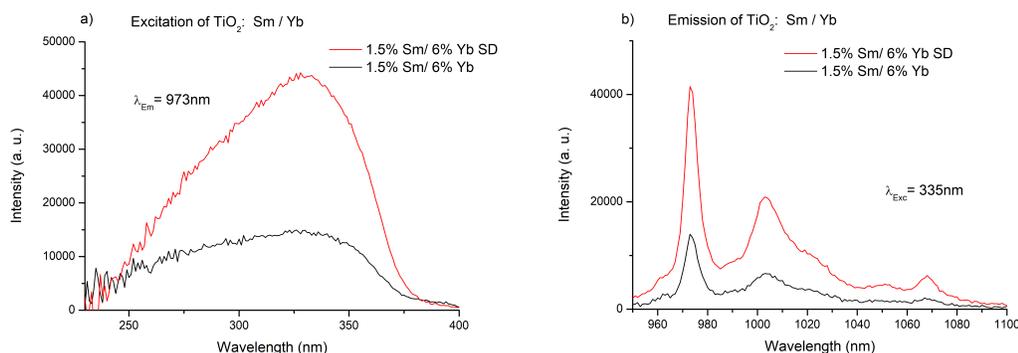


Figura 4.9: Espectro Fotoluminiscente de las nanopartículas en la región IR. (a) Comparación entre la excitación de las nanopartículas $TiO_2 : 1,5 \%Sm^{3+}/6 \%Yb^{3+}$ con y sin recubrimiento, (b) Comparación entre la emisión de las nanopartículas $TiO_2 : 1,5 \%Sm^{3+}/6 \%Yb^{3+}$ con y sin recubrimiento.

(${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$), con un máximo de excitación localizado en 345 nm . Para la emisión IR, el pico dominante se localiza en 973 nm , el cuál es asociado a las transiciones intra-electrónicas de los niveles de energía de los iones Yb^{3+} , ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, para esta emisión el máximo de excitación se localiza en 335 nm , la Fig. 4.7b muestra el esquema de dichas transiciones [26, 37, 38].

Los espectros de excitación para las emisiones en la región visible y la región IR muestran una banda ancha localizada entre 250 y 375 nm . La banda de excitación para la emisión en el IR está localizada en 335 nm , la cual se encuentra un poco desplazada en comparación con el máximo de excitación localizado en 345 nm para la emisión en el visible. Estos espectros de excitación están relacionados con absorción de banda-banda en la matriz de TiO_2 de las nanopartículas, y la subsecuente transferencia de carga a los estados excitados de los iones lantánidos. Los espectros de emisión y excitación para las nanopartículas recubiertas con óxido de silicio mantienen la forma de los espectros asociados a las nanopartículas sin recubrimiento, pero la intensidad de la emisión es aproximadamente 4 veces mayor. Resultados similares son observados para las nanopartículas dopadas con la combinación Tm^{3+}/Yb^{3+} .

En el caso de las nanopartículas de $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$, los espectros fotoluminiscentes de excitación y emisión se muestran en la Fig. 4.11 para las nanopartículas con y sin recubrimiento con óxido de silicio. Los picos del espectro de emisión están asociados a las transiciones intra-electrónicas de los niveles de energía pertenecientes a los iones de Tm^{3+} , la Fig. 4.10a) muestra el esquema de dichas transiciones. La muestra que presenta la máxima intensidad de emisión es $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$. Dichos picos de emisión se localizan en 440 nm (${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$, Fig. 4.11b), y en 806 nm (${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$, Fig. 4.11d) [26, 39, 40].

En la Fig. 4.12 se puede observar el espectro de excitación y emisión en el IR de las nanopartículas de $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$, con y sin recubrimiento. Al

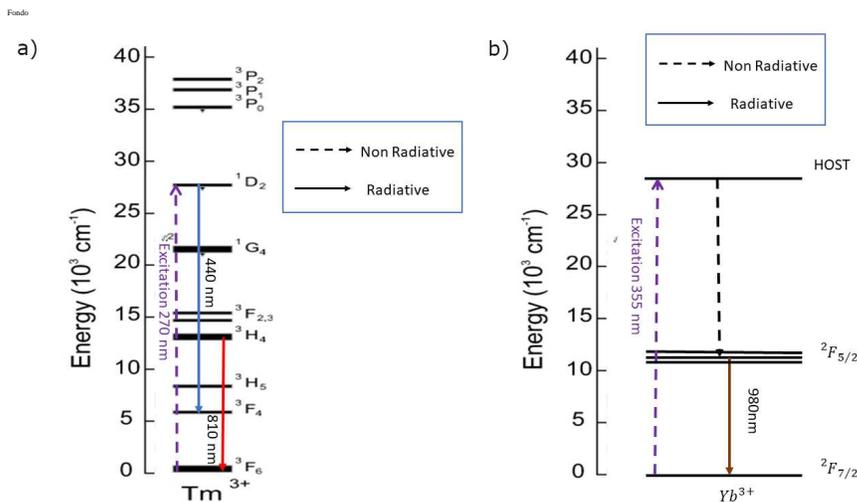


Figura 4.10: Esquema del diagrama de Dieke perteneciente a las transiciones intra-eletrónicas de los niveles de energía pertenecientes a: a) Tm^{3+} , $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ y $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$. b) Yb^{3+} , $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$

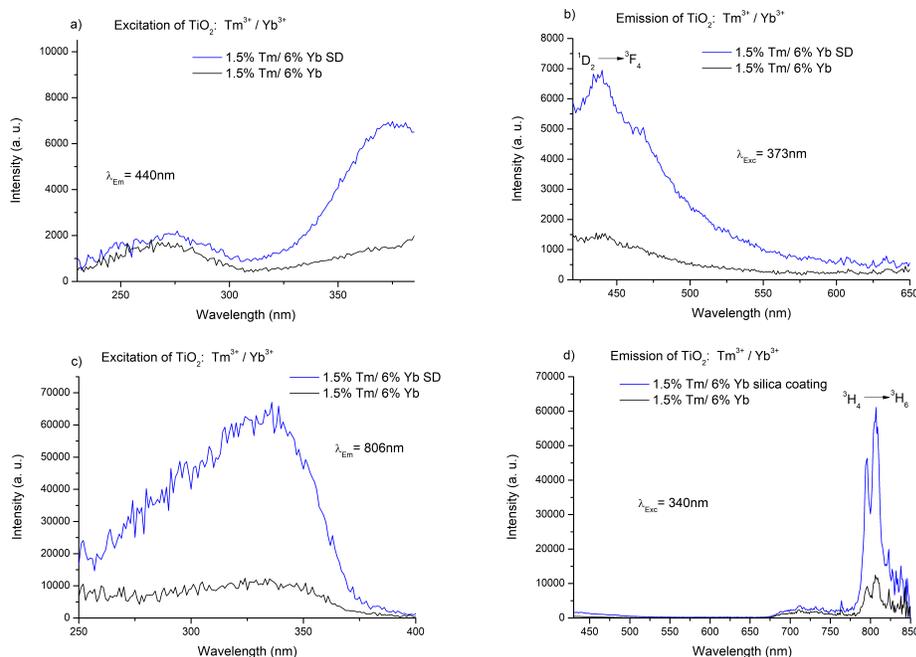


Figura 4.11: Espectro Fotoluminiscente de las nanopartículas en la región IR. (a) Comparación entre la excitación de las nanopartículas TiO_2 : $1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ con y sin recubrimiento, (b) Comparación entre la emisión de las nanopartículas TiO_2 : $1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ con y sin recubrimiento.

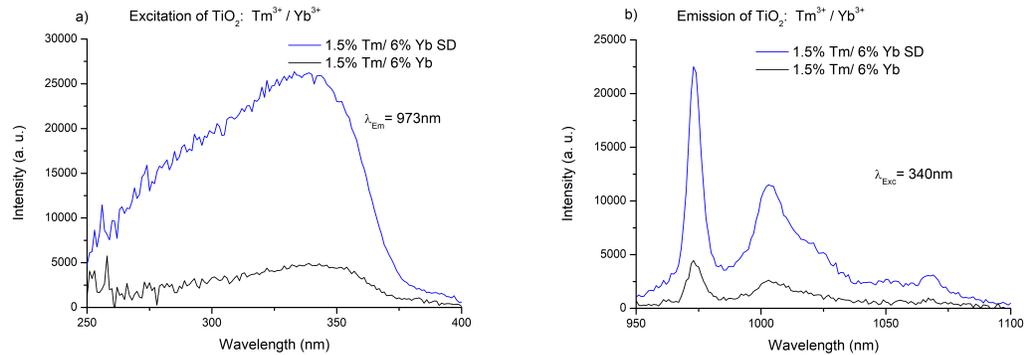


Figura 4.12: Espectro Fotoluminiscente de las nanopartículas en la región IR. (a) Comparación entre la excitación de las nanopartículas $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ con y sin recubrimiento, (b) Comparación entre la emisión de las nanopartículas $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ con y sin recubrimiento.

igual que en el caso de los co-dopajes con los iones Sm^{3+}/Yb^{3+} , el espectro de emisión es el característico de las transiciones intra-electrónicas de los niveles de energía pertenecientes a los iones de Yb^{3+} , la Fig. 4.10b muestra el esquema de dichas transiciones. El máximo de emisión se localiza en 973 nm (${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$). Los espectros de excitación para las muestras dopadas con Tm^{3+} , al igual que en el caso de las muestras dopadas con Sm^{3+} , están asociados con la absorción banda-banda del TiO_2 y la transferencia de carga a los iones Tm^{3+}/Yb^{3+} .

El incremento de la intensidad de la luminiscencia en el caso de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ recubiertas con óxido de silicio, puede estar relacionado con varios factores. Primero, se observa que el recubrimiento favorece un incremento en la fase de anatasa, acompañado de una disminución de la fase de rutilo, esto de acuerdo a los resultados observados en XRD y Raman. Adicionalmente, el recubrimiento ocasiona una reducción en las dislocaciones de los estados sobre la superficie, debido al efecto de pasivación superficial que el recubrimiento de óxido de silicio tiene sobre la superficie. Dicho efecto también trae consigo la disminución de los mecanismos de desactivación (quenching) de los centros luminiscentes, ocasionado por el cambio del índice refracción entre la matriz y el aire.

4.2. Nanopartículas de HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+} sintetizadas por la técnica de spray pyrolysis

Para estudiar las propiedades estructurales, morfológicas y luminiscentes de las nanopartículas de $(HfO_2/SiO_2) : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, se utilizaron las siguientes muestras:

- HfO_2/SiO_2 : 4,5 % Tb^{3+} / 0,5 % Yb^{3+}
- HfO_2/SiO_2 : 4,5 % Tb^{3+} / 1 % Yb^{3+}
- HfO_2/SiO_2 : 4,5 % Tb^{3+} / 1,5 % Yb^{3+}
- HfO_2/SiO_2 : 4,5 % Tb^{3+} / 3 % Yb^{3+}
- HfO_2/SiO_2 : 4,5 % Tb^{3+} / 4,5 % Yb^{3+}
- HfO_2/SiO_2 : 4,5 % Tb^{3+} / 6 % Yb^{3+}
- HfO_2/SiO_2 : 0,5 % Tb^{3+} / 4,5 % Yb^{3+}
- HfO_2/SiO_2 : 1 % Tb^{3+} / 4,5 % Yb^{3+}
- HfO_2/SiO_2 : 1,5 % Tb^{3+} / 4,5 % Yb^{3+}
- HfO_2/SiO_2 : 3 % Tb^{3+} / 4,5 % Yb^{3+}
- HfO_2/SiO_2 : 4,5 % Tb^{3+} / 4,5 % Yb^{3+}
- HfO_2/SiO_2 : 6 % Tb^{3+} / 4,5 % Yb^{3+}

La elección de las combinaciones de los iones dopantes, se realizaron de acuerdo a las propiedades luminiscentes de los mismos.

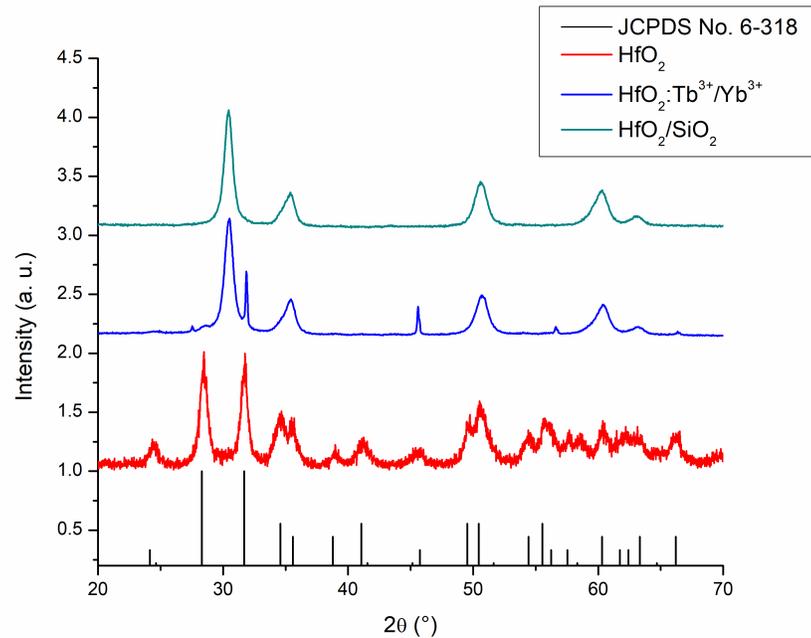


Figura 4.13: Difractograma de las nanopartículas de la matriz HfO_2 , $HfO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ y HfO_2/SiO_2 . Los picos corresponden a los planos de difracción JCPDS No. 6-318, de la fase monoclinica con grupo espacial P21/c.

4.2.1. Difracción de rayos-x

Mediante la síntesis de spray pyrolysis de las nanopartículas de HfO_2 obtenemos que presentan una estructura cristalina perteneciente a la fase monoclinica con grupo espacial P21/c (JCPDS No. 6-318). La Fig. 4.13 nos muestra el difractograma perteneciente a las nanopartículas de HfO_2 , así como los picos pertenecientes a la carta cristalina. Se observa que la incorporación de los iones dopantes Tb^{3+}/Yb^{3+} modifican la estructura cristalina, propiciando la formación de la fase cúbica del HfO_2 . Al agregar el precursor de SiO_2 se obtiene como resultado que la matriz bajo las mismas condiciones de síntesis muda su estructura cristalina, siendo ésta la fase cúbica del óxido de hafnio, sin la presencia de los picos pertenecientes a la fase monoclinica.

En la Fig. 4.14 es posible observar el patrón de difracción de rayos-x perteneciente a $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$. La estructura cristalina pertenece a la

fase cúbica del HfO_2 , con grupo espacial Fm-3m (JCPDS No: 01-078-5757). Los picos de difracción observados en la Fig. 4.14, corresponden a los planos de difracción (111) ubicado en 30.56° , (200) ubicado en 35.43° , (220) ubicado en 50.98° y (311) ubicado en 60.61° . En dicha figura, no se observa ningún pico perteneciente a SiO_2 , por lo que es posible inferir que éste permanece amorfo, además no se observa ningún cambio en la estructura cristalina ocasionada por los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} . Estos resultados sugieren que la incorporación de los iones dopantes Tb^{3+}/Yb^{3+} , se realiza sustituyendo a los iones Hf^{4+} en la estructura cristalina.

El tamaño de cristal para cada una de las combinaciones de los iones dopantes Tb^{3+}/Yb^{3+} , fue calculado por el método de Debye-Scherrer utilizando la ec. 4.1 [26, 27]. Para determinar el tamaño de cristal, a partir de los difractogramas, se utilizó el pico principal de cada difractograma, perteneciente al plano de difracción (111). En la Tabla 4.5 podemos observar la relación que existe entre el co-dopaje de los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} y el tamaño de cristal de cada uno de los difractogramas, el tamaño de los cristales se encuentra entre los valores de 5.04 nm y 6.49 nm . Particularmente el tamaño de cristal para la muestra $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ es de 5.8 nm . Como veremos más adelante, esta muestra presenta las mejores características luminiscentes.

Es posible concluir que la agregación de SiO_2 dentro de los precursores para la síntesis de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, produce un efecto similar al que se obtuvo mediante el recubrimiento con SiO_2 sobre las nanopartículas de TiO_2 , este modifica la estructura cristalina del mismo sin la necesidad de cambiar las condiciones de síntesis.

4.2.2. Morfología

Mediante la imagen SEM que se muestra en la Fig. 4.15 se puede apreciar la morfología de las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, dichas nanopartículas son esféricas y que su diámetro se encuentra en el rango de 50 nm a $1\text{ }\mu\text{m}$.

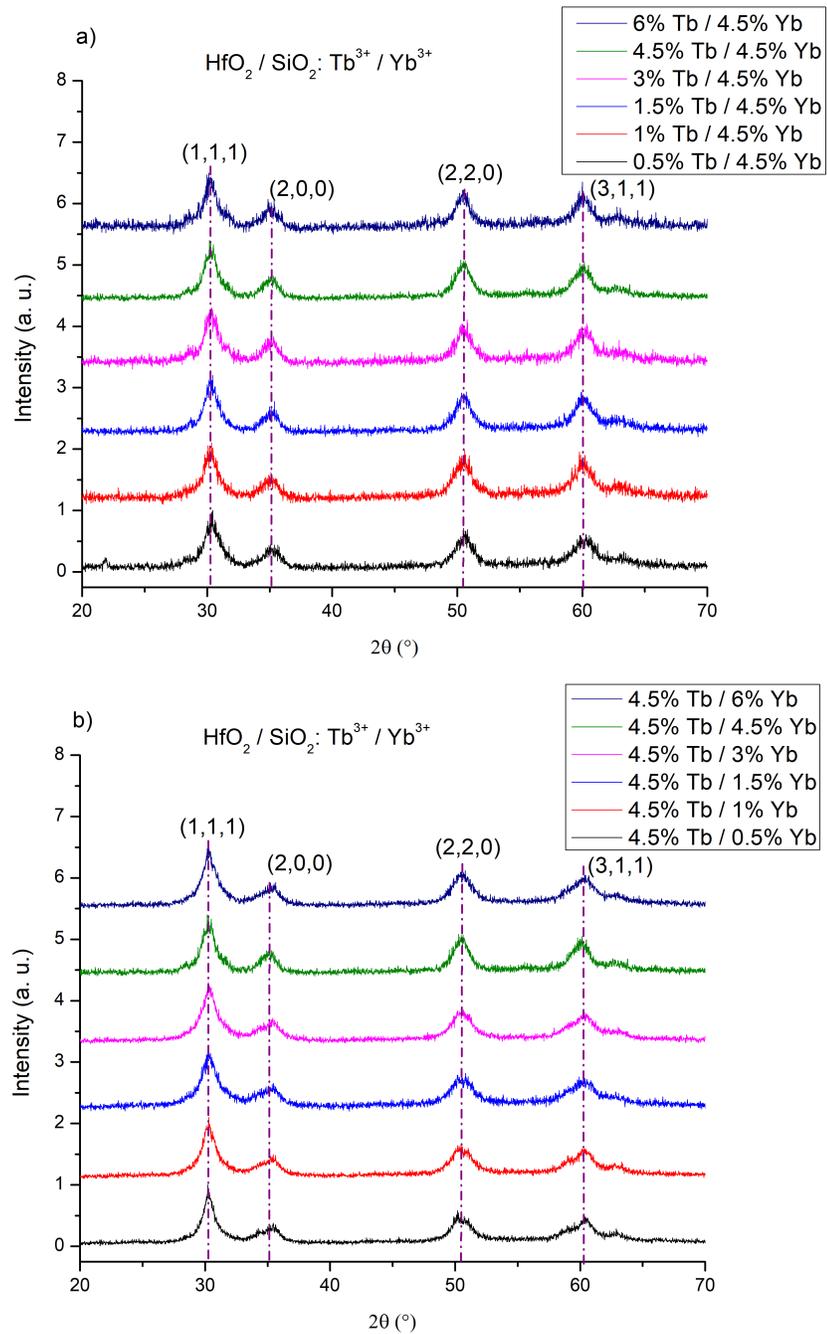


Figura 4.14: Difractograma de las nanopartículas de $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2: \text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Los picos correspondientes a los planos de difracción (111), (200), (220) y (311), pertenecen a la fase cúbica del HfO_2 , con grupo espacial Fm-3m (JCPDS No: 01-078-5757). (a) Para las combinaciones de los iones $x\% \text{Tb}^{3+}/4,5\% \text{Yb}^{3+}$. (b) Para las combinaciones de los iones $4,5\% \text{Tb}^{3+}/y\% \text{Yb}^{3+}$.

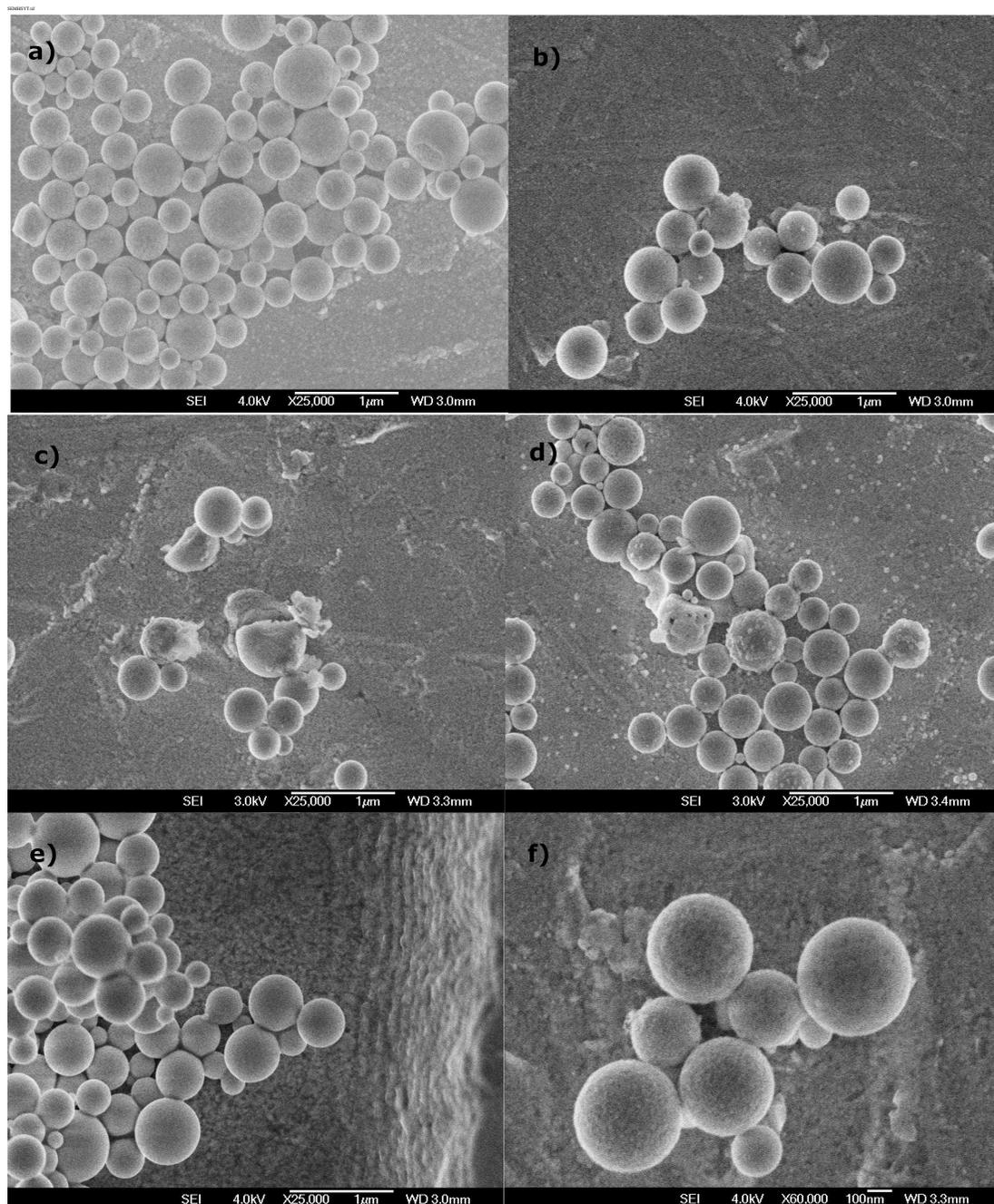


Figura 4.15: Imagen SEM de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, para las diferentes condiciones de síntesis. (a) Flujo de 1.2 Lpm y una temperatura T_1 de 150 °C. (b) Flujo de 2 Lpm y una temperatura T_1 de 150 °C. (c) Flujo de 3 Lpm y una temperatura T_1 de 150 °C. (d) flujo de 2 Lpm y una temperatura T_1 de 300 °C. (e) flujo de 2 Lpm y una temperatura T_1 de 400 °C. (f) flujo de 2 Lpm y una temperatura T_1 de 250 °C.

Cuadro 4.5: Tamaño de cristal de las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$.

Tb^{3+} (mol %)	Yb^{3+} (mol %)	2θ (°)	FWHM	Tamaño de cristal (nm)
0.5	4.5	30.39	1.51	5.42
1	4.5	30.26	1.41	5.79
1.5	4.5	30.32	1.33	6.17
3	4.5	30.35	1.39	5.91
4.5	4.5	30.29	1.41	5.80
6	4.5	30.27	1.45	5.65
4.5	0.5	30.29	1.26	6.49
4.5	1	30.31	1.43	5.74
4.5	1.5	30.36	1.63	5.04
4.5	3	30.34	1.62	5.06
4.5	6	30.35	1.49	5.48

En esta figura se aprecia el comportamiento de la morfología de las nanopartículas, al variar las diferentes condiciones de la síntesis de spray pyrolysis (flujo de gas de arrastre, temperatura de evaporación de solvente y secado). En la Fig. 4.15a se muestran las nanopartículas obtenidas con un flujo de 1.2 Lpm y una temperatura T1 de 150 °C. En la Fig. 4.15b se muestran las nanopartículas obtenidas con un flujo de 2 Lpm y una temperatura T1 de 150 °C. En la Fig. 4.15c se muestran las nanopartículas obtenidas con un flujo de 3 Lpm y una temperatura T1 de 150 °C. En la Fig. 4.15d se muestran las nanopartículas obtenidas con un flujo de 2 Lpm y una temperatura T1 de 300 °C. En la Fig. 4.15e se muestran las nanopartículas obtenidas con un flujo de 2 Lpm y una temperatura T1 de 400 °C. En la Fig. 4.15f se muestran las nanopartículas obtenidas con un flujo de 2 Lpm y una temperatura T1 de 250 °C.

Al realizar la comparación de las distintas de la Fig. 4.15, se observa que las mejores condiciones para la síntesis de las nanopartículas se obtuvieron con un flujo de 2 Lpm y una temperatura T1 de 250 °C. Para dicha síntesis, se obtienen esferas mejor formadas, en la frontera de las mismas no existe una fusión entre ellas, no se observa la presencia de los precursores en las mismas. Con dichas con-

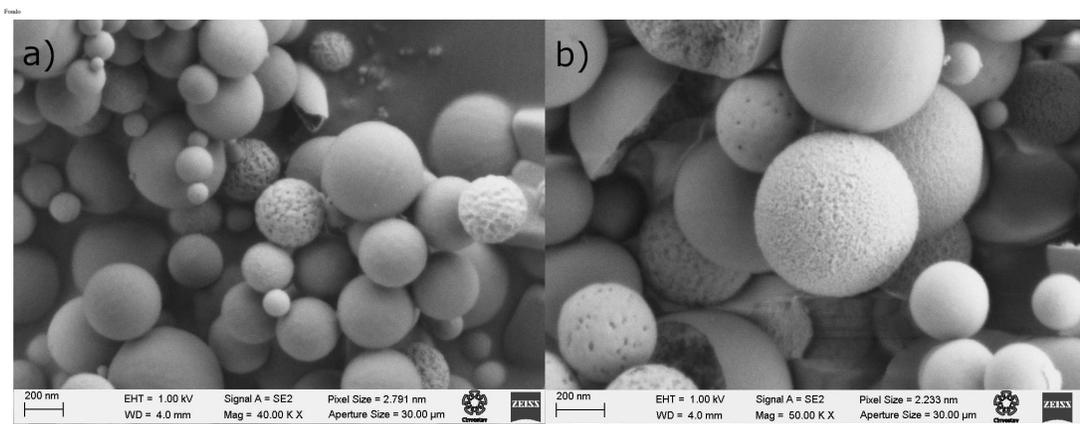


Figura 4.16: Imagen SEM para (a) HfO_2 , (b) $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$.

diciones de síntesis procedió a realizar la comparación de la morfología que existe entre entre las nanopartículas de HfO_2 y las de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$.

En la Fig. 4.16 se muestra, para su comparación HfO_2 y $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$, se observa como éstas están compuestas por una cáscara derivada de la síntesis que no tiene que ver con la inclusión del SiO_2 . De forma similar a las nanopartículas de TiO_2 , la cáscara de las nanopartículas de HfO_2 y $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ es al parecer amorfa y las esferas están formadas por aglomeración de granos cristalinos de HfO_2 .

La Fig. 4.17 muestra la imagen TEM, perteneciente a las nanopartículas de HfO_2 y $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$. Las imágenes confirman la morfología esférica de las nanopartículas, es posible observar en la Fig. 4.17b una nanopartícula cuyo diámetro es de alrededor de 100 nm. Fig. 4.17c muestra la magnificación asociada a la nanopartícula HfO_2 y $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$, en donde se aprecia que el tamaño de los cristales que componen a la nanopartícula es similar al calculado mediante el método de Debye-Scherrer. En la imagen asociada a la transformada de Fourier rápida (FFT, Fig. 4.17c), es posible observar anillos, los cuáles suelen ser asociados a las nanopartículas [24].

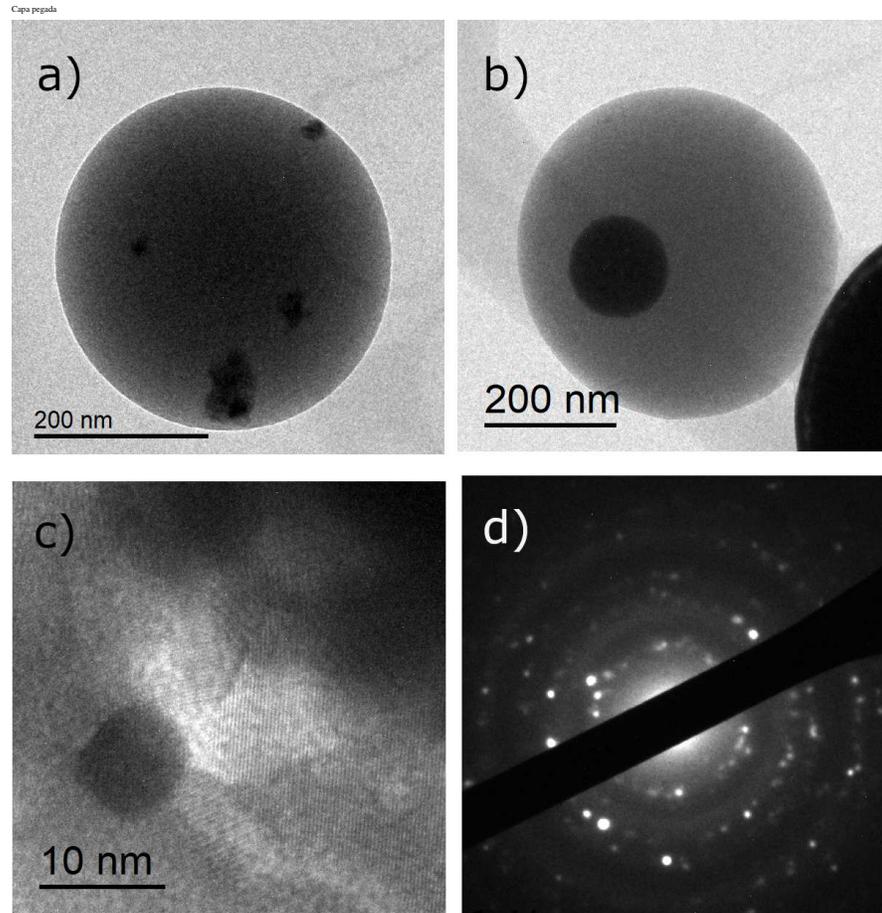


Figura 4.17: Imagen TEM perteneciente a las nanopartículas de (a) HfO_2 , (b) HfO_2/SiO_2 : 4,5% Tb^{3+} /4,5% Yb^{3+} , c) magnificación de HfO_2/SiO_2 : 4,5% Tb^{3+} /4,5% Yb^{3+} y d) FFT-TEM de la nanopartícula HfO_2/SiO_2 : 4,5% Tb^{3+} /4,5% Yb^{3+} .

4.2.3. FTIR

La Fig. 4.18 muestra el espectro FTIR para las nanopartículas $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, para las diferentes combinaciones de Tb^{3+}/Yb^{3+} . Es posible observar las bandas pertenecientes a las vibraciones de los enlaces $Hf-O$ en 474 cm^{-1} , 619 cm^{-1} y 794 cm^{-1} . Las bandas localizadas en 989 cm^{-1} y 1091 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los enlaces $Hf-O-Si$ y $Si-O-Si$. Las bandas localizadas en 1600 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones de los enlaces CO y OH [41, 42].

Los espectros FTIR de las nanopartículas $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ confirman la incorporación del óxido de silicio. Este resultado combinado con el patrón de difracción de rayos-x, indica que el óxido de silicio se incorpora en forma amorfa dentro de las nanopartículas. Ya que en el patrón de difracción no se encuentran picos de difracción asociados al óxido de silicio, esta combinación de óxidos también llega a recibir el nombre de silicato de hafnio amorfo en la literatura.

Al comparar los resultados de las nanopartículas $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ con los obtenidos para las nanopartículas de TiO_2 co-dopadas con los iones Sm^{3+}/Yb^{3+} y Tm^{3+}/Yb^{3+} , y recubiertas con óxido de silicio. Se observa que en ambas situaciones se presentan los enlaces característicos del óxido de silicio, además de los enlaces $Si-O-metal$. Cuando se realiza el recubrimiento, en la sección anterior se mostró que éste tiene influencia sobre la estructura cristalina de las nanopartículas de TiO_2 . Una de las principales diferencias de incluir el silicio en la solución precursora se ve en el tamaño final de las nanopartículas ya que el recubrimiento induce una capa de alrededor de unos 50 nm de espesor adicionales, mientras que para las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ éste se encuentra incorporado a las nanopartículas.

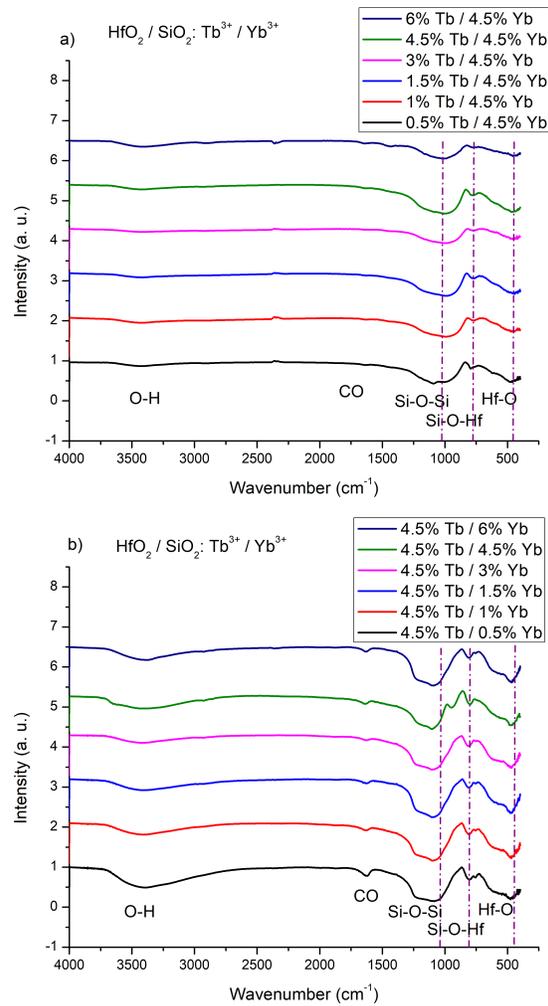


Figura 4.18: Espectro FTIR $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$. (a) Para las combinaciones de los iones $x\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$. (b) Para las combinaciones de los iones $4,5\%Tb^{3+}/y\%Yb^{3+}$.

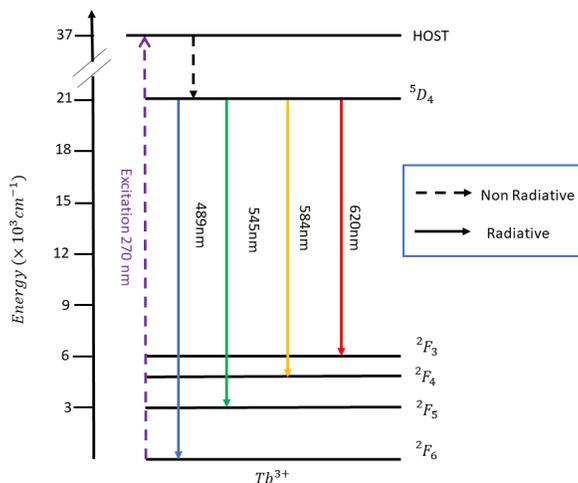


Figura 4.19: Esquema del diagrama de Dieke perteneciente a las transiciones intra-electrónicas de los niveles de energía pertenecientes a Tb^{3+} , ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (con $J = 3$, $J = 4$, $J = 5$ y $J = 6$).

4.2.4. Propiedades luminiscentes

En la Fig. 4.20 se pueden observar las propiedades luminiscentes de las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$. En la Fig. 4.20a se ilustra el comportamiento típico del espectro de excitación, normalizado al valor más alto, de las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, perteneciente a las diferentes concentraciones de los iones dopantes Tb^{3+}/Yb^{3+} . La Fig. 4.20b muestra el espectro de emisión para las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, perteneciente a la concentración de 4,5% Yb^{3+} con las variaciones de la concentración del ion Tb^{3+} (0.5 mol %, 1 mol %, 1.5 mol %, 3 mol %, 4.5 mol % y 6 mol %). Similarmente, la Fig. 4.20c muestra el espectro de emisión para las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, perteneciente a la concentración de 4,5% Tb^{3+} con las variaciones de la concentración del ion Yb^{3+} (0.5 mol %, 1 mol %, 1.5 mol %, 3 mol %, 4.5 mol % y 6 mol %).

Las mejores características luminiscentes se dan para el co-dopaje de los iones de 4,5% $Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$, y el pico máximo de excitación se localiza en 270 nm para todos los casos. El espectro de emisión corresponde a las transiciones intra-electrónicas del ion de Tb^{3+} localizadas en ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (489 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (543

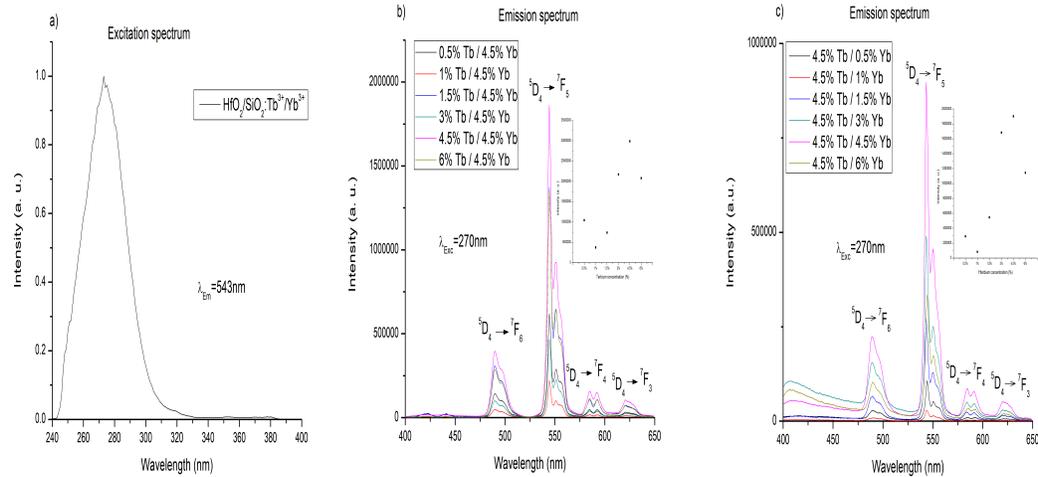


Figura 4.20: Espectro luminiscente de las nanopartículas $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$. (a) Espectro de excitación normalizado para las diferentes combinaciones de los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} , con un máximo en 270 nm . (b) Espectro de emisión para las combinaciones de los iones $x\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ ($x=0,5, 1, 1,5, 3, 4,5$ y 6). (c) Espectro de emisión para las combinaciones de los iones $4,5\%Tb^{3+}/y\%Yb^{3+}$ ($y=0,5, 1, 1,5, 3, 4,5$ y 6).

nm) que resulta ser el máximo de emisión, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (584 nm) y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (620 nm), la Fig. 4.19 muestra el esquema de dichas transiciones [43,44]. El pico de excitación está asociado con absorción y transferencia de carga desde estados asociados con el enlace $O - Tb$.

Fig. 4.21 muestra la comparación entre las intensidades de las nanopartículas de $HfO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ y $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, para la emisión característica del ion Tb^{3+} con excitación en 270 nm . Se observa que la incorporación de SiO_2 aumenta la intensidad de la emisión, esto se debe a que la estructura cristalina asociada a las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ es la fase cúbica del HfO_2 , ya que esta fase tiene las mejores propiedades luminiscentes. El ligero aumento en la emisión concuerda con los difractogramas de los rayos x asociados a las nanopartículas, ya que la incorporación SiO_2 modifica ligeramente la estructura cristalina.

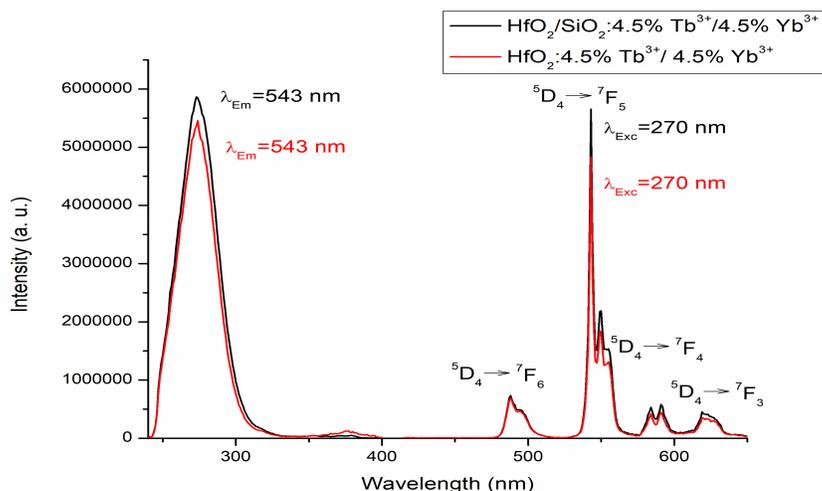


Figura 4.21: Espectro luminiscente de las nanopartículas $HfO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ y $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$, para la excitación en 270 nm .

Al realizar la excitación con un láser de 980 nm se obtienen las transiciones características de los niveles intraelectronicos pertenecientes al ion de Tb^{3+} , el espectro de emisión se puede observar en la Fig. 4.24a y en la Fig. 4.25a. Dado que el ion de Tb^{3+} no tiene estados resonantes en la región infrarroja, es el ion de Yb^{3+} el que absorbe la energía de los fotones provenientes del láser de 980 nm y la transfiere al ion de Tb^{3+} , dicho proceso recibe el nombre de Upconversion (UC) o anti-Stokes, la Fig. 4.22 muestra el esquema del proceso [45]. La Fig. 4.24a confirma que la emisión se debe al proceso de UC, ya que en ésta se muestra la emisión ocasionada por la excitación del láser con una potencia de 498 mW , porque se observa claramente que es a partir de la concentración de $1,5\%Yb^{3+}$ que se da la emisión.

Fig. 4.23 muestra la comparación entre las intensidades de las nanopartículas de $HfO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ y $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, para la emisión característica del ion Tb^{3+} con excitación en 980 nm . El ligero aumento en la emisión de las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, se asocia con la extinción de los planos cristalinos pertenecientes a la fase monoclinica.

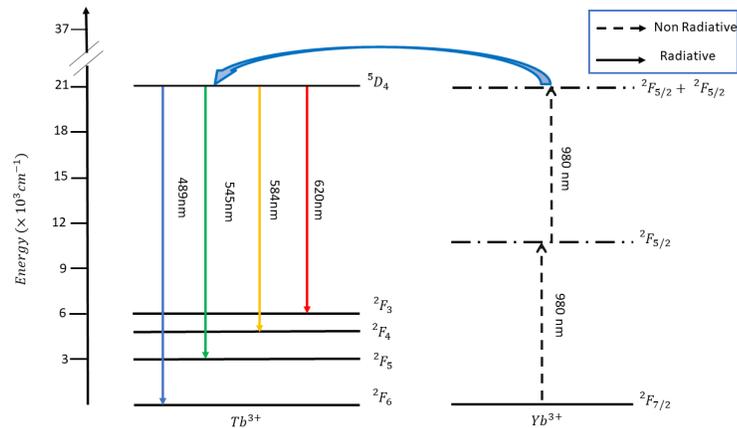


Figura 4.22: Esquema del diagrama de Dieke perteneciente a las transferencia cooperativa de energía del proceso de upconversion. $Tb^{3+}, 2F_{5/2} + 2F_{5/2} \rightarrow 5D_4 \rightarrow 7F_J$ (con $J = 3, J = 4, J = 5$ y $J = 6$).

En la Fig. 4.24b y la Fig. 4.25b se muestran las gráficas correspondientes a las curvas dadas por la siguiente ecuación $\text{Log}[I(\lambda)] = n\text{Log}[P(mW)]$, para las diferentes concentraciones de los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} . La potencia del láser de 980 nm con la cual se excitan las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, resultaron ser de 70.7 mW, 153.5 mW, 239.3 mW, 330.3 mW, 414.3 mW y 498 mW, mientras que la intensidad $I(\lambda)$ es la perteneciente al pico máximo de emisión correspondiente a la transición $5D_4 \rightarrow 7F_6$ (489 nm), $5D_4 \rightarrow 7F_5$ (545 nm) [16, 45, 46].

Al realizar la regresión lineal de las curvas pertenecientes a cada uno de los co-dopajes de los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} obtenemos el valor de la pendiente asociada a cada una de dichas curvas. El valor que obtenido se encuentra en el rango $1 \sim 2$, lo cuál nos indica de que el proceso de UC para la transferencia de energía del ion de Yb^{3+} al ion de Tb^{3+} es de forma cooperativa [16, 45, 46].

En la Fig. 4.27 se muestra el espectro de emisión en la región infrarroja de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$. En la Fig. 4.27a y la Fig. 4.27c se observan los espectros de excitación para las diferentes combinaciones de los iones dopantes Tb^{3+}/Yb^{3+} ,

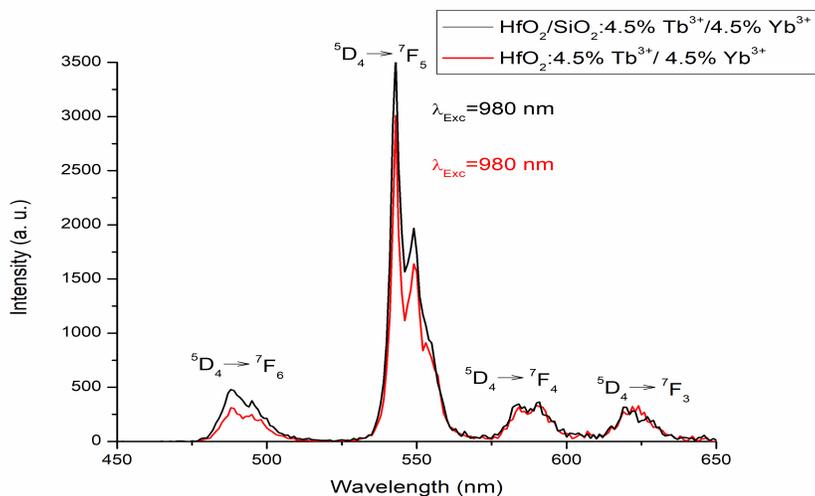


Figura 4.23: Espectro luminiscente de las nanopartículas $HfO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ y $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, para la excitación en 980 nm .

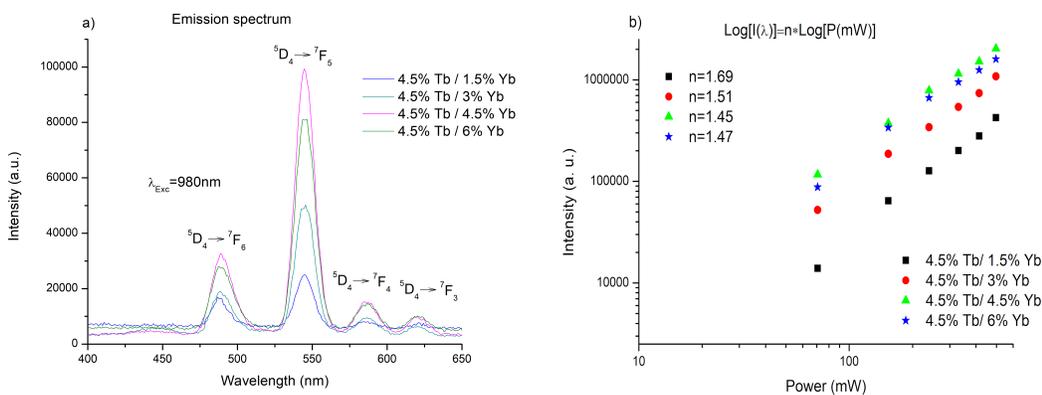


Figura 4.24: (a) Espectro de emisión upconversión para $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/y\%Yb^{3+}$ ($y=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5$ y 6) con excitación de 980 nm . (b) Gráfica log-log de la intensidad luminiscente en el pico principal en función de la potencia de la excitación para las muestras $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/y\%Yb^{3+}$.

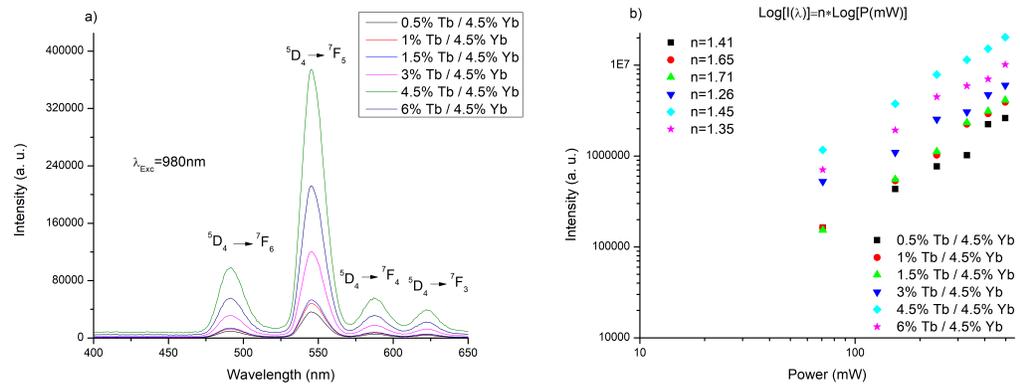


Figura 4.25: (a) Espectro de emisión upconversión para $HfO_2/SiO_2 : x\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ ($x=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5$ y 6) con excitación de 980 nm . (b) Gráfica log-log de la intensidad luminiscente en el pico principal en función de la potencia de la excitación para las muestras $HfO_2/SiO_2 : x\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$.

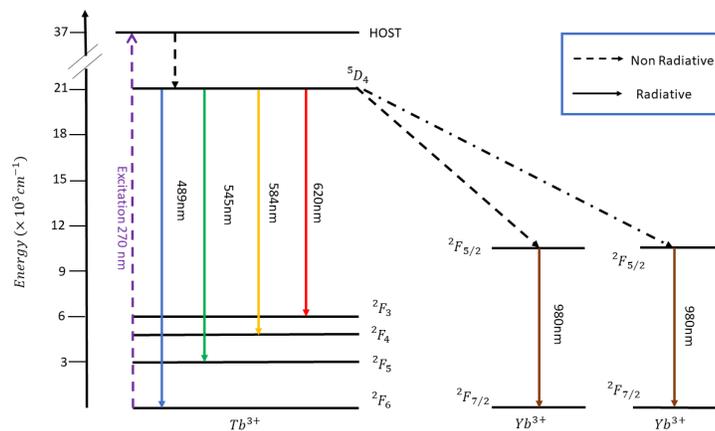


Figura 4.26: Esquema del diagrama de Dieke perteneciente a la transferencia de energía $Tb^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$.

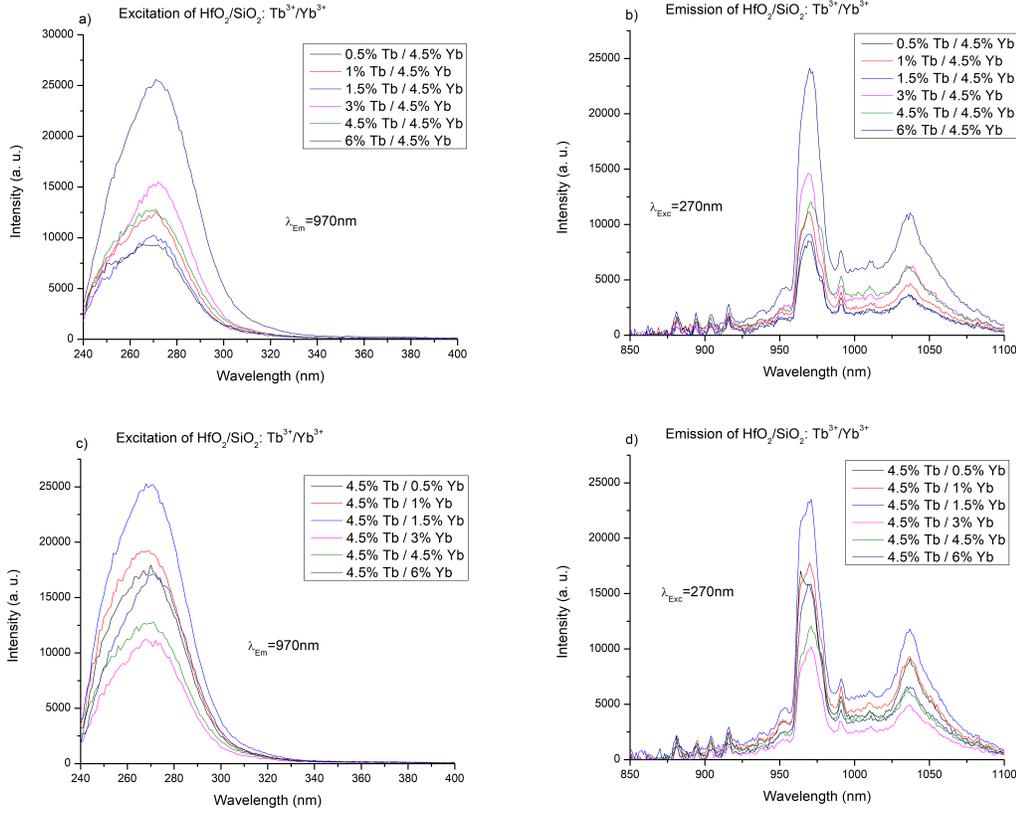


Figura 4.27: (a) Espectro de excitación para $HfO_2/SiO_2 : x \% Tb^{3+} / 4,5 \% Yb^{3+}$ ($x=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5$ y 6) con emisión en 970 nm . (b) Espectro de emisión para $HfO_2/SiO_2 : x \% Tb^{3+} / 4,5 \% Yb^{3+}$ con excitación en 270 nm . (c) Espectro de excitación para $HfO_2/SiO_2 : 4,5 \% Tb^{3+} / y \% Yb^{3+}$ ($y=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5$ y 6) con emisión en 970 nm . (d) Espectro de emisión para $HfO_2/SiO_2 : 4,5 \% Tb^{3+} / y \% Yb^{3+}$ con excitación en 270 nm .

siendo el máximo de excitación el pico perteneciente a 270 nm . De forma similar los espectros de emisión (Fig. 4.27b y Fig. 4.27d), muestran que el máximo pico de emisión está ubicado en 970 nm pertenece a la transición intra-electrónica ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, del ion Yb^{3+} . La Fig. 4.26 muestra el esquema de la transmisión energética entre los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} , para que tenga lugar la emisión perteneciente a la transición intra-electrónica ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ con una excitación de 270 nm .

Para la región del infrarrojo cercano la Fig. 4.28 muestra la comparación entre las intensidades de las nanopartículas de $HfO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ y $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, para la emisión característica del ion Tb^{3+} con un pico máximo de

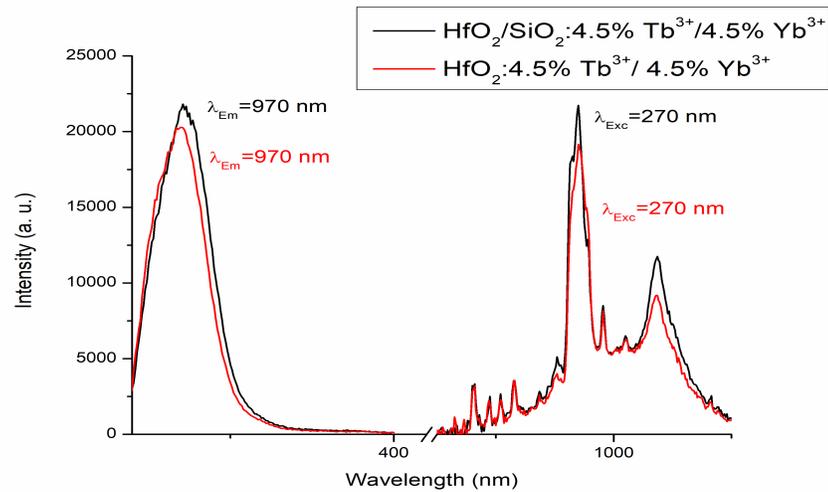


Figura 4.28: Espectro luminiscente de las nanopartículas $HfO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ y $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, para la emisión en 970 nm . La incorporación de SiO_2 ocasiona un ligero aumento en la intensidad de emisión.

emisión en 970 nm . De forma similar a los otros espectros luminiscentes se observa un ligero aumento en la intensidad de emisión para las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$.

De forma similar $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ puede ser excitado en la región del visible y tener una emisión en el infrarrojo. En la Fig. 4.29 se presenta el espectro de excitación con picos máximos en 484 nm y 610 nm , y su emisión correspondiente para cada excitación para las combinaciones de $HfO_2/SiO_2 : x\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ ($x=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5$ y 6). De forma similar la Fig. 4.30 muestra el espectro de excitación con picos máximos en 484 nm y 610 nm , y su emisión correspondiente para cada excitación para las combinaciones de $HfO_2/SiO_2 : x\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$. Ambas emisiones corresponden a la transición intra-electrónica ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (970 nm), del ion Yb^{3+} .

De las figuras 4.27, 4.29 y 4.30 se puede concluir que la emisión en el espectro infrarrojo se debe a la transferencia de energía del ion Tb^{3+} al ion Yb^{3+} . Resulta que la emisión con una excitación en la región ultravioleta es más intensa que la

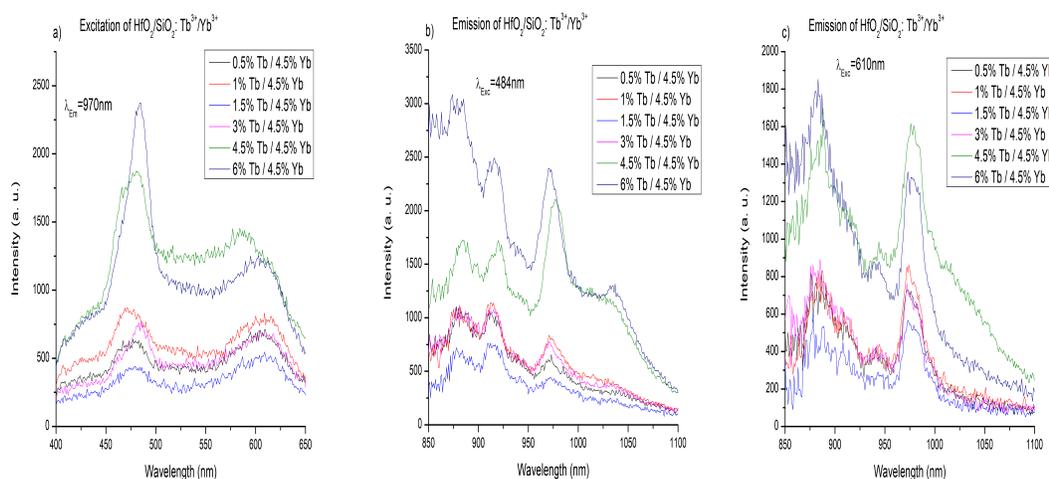


Figura 4.29: (a) Espectro de excitación en el visible para $HfO_2/SiO_2 : x\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ ($x=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5$ y 6) con emisión en 970 nm . (b) Espectro de emisión para $HfO_2/SiO_2 : x\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ con excitación en 484 nm . (c) Espectro de emisión para $HfO_2/SiO_2 : x\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ ($y=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5$ y 6) con excitación en 610 nm .

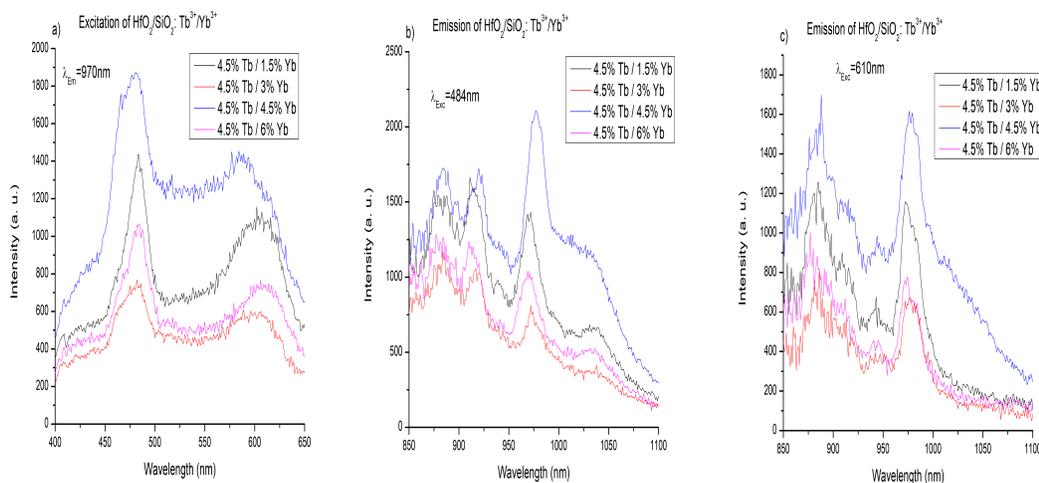


Figura 4.30: (a) Espectro de excitación en el visible para $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/y\%Yb^{3+}$ ($y=0.5, 1, 1.5, 3, 4.5$ y 6) con emisión en 970 nm . (b) Espectro de emisión para $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/y\%Yb^{3+}$ con excitación en 484 nm . (c) Espectro de emisión para $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/y\%Yb^{3+}$ con excitación en 610 nm .

emisión debida a una excitación en el visible. Por lo tanto, la excitación con 270 nm y de emisión tanto en el espectro visible como en el infrarrojo, será considerada para determinar tanto el tipo de transferencia como la eficiencia de la misma entre los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} .

Primero, teóricamente el ion Tb^{3+} actúa como sensibilizador y el ion de Yb^{3+} es el activador cuando la excitación es con luz de 270 nm, consecuentemente el ion de Tb^{3+} transfiere energía al ion de Yb^{3+} para que se de la emisión característica de este último. Para determinar el mecanismo de transferencia de energía, se usa la relación multipolar de transferencia de energía descrita por Dexter y la aproximación de Reisfeld [47–49], en la cual la razón de las intensidades I_{Tb}/I_{Tb+Yb} se relaciona con las concentraciones (C) de los iones dopantes, mediante la siguiente ecuación

$$\frac{I_{Tb}}{I_{Tb+Yb}} \propto C^{n/3}, \quad (4.3)$$

donde I_{Tb} es la intensidad de la emisión en ausencia del ion Yb^{3+} , I_{Tb+Yb} es la intensidad de la emisión en presencia del sensibilizador y el activador, y C es la suma de las concentraciones de los iones Tb^{3+} e Yb^{3+} . En la ec. 4.3 n toma los valores de: $n = 6$ para la transferencia dipolo-dipolo, $n = 8$ para la transferencia dipolo-cuadrupolo y $n = 10$ para la transferencia cuadrupolo-cuadrupolo. Al realizar el ajuste para cada uno de los valores de n , el mejor ajuste determinará el mecanismo de transferencia de energía que domina.

Utilizando la ec. 4.3 se obtienen los valores mostrados en la Tabla 4.6, estos se ajustan mediante el método de Dexter como se aprecia en la Fig. 4.31. Al observar la columna perteneciente a las intensidades I_{Tb}/I_{Tb+Yb} , es posible apreciar que ésta cambia conforme se varía la concentración de Yb^{3+} . Para las primeras concentraciones de Yb^{3+} (0.5 mol % y 1 mol %) el cociente de las intensidades tiene un comportamiento ascendente, a partir de 1.5 mol % el cociente disminuye.

Cuadro 4.6: Resultados de la transferencia de energía entre los iones Tb^{3+} e Yb^{3+} , para la emisión de 545 nm con una excitación de 270 nm .

Tb^{3+} (mol %)	Yb^{3+} (mol %)	I_{Tb}/I_{Tb+Yb}	$(C_{Tb+Yb})^{6/3}$	$(C_{Tb+Yb})^{8/3}$	$(C_{Tb+Yb})^{10/3}$
4.5	0	1	20.25	55.19	150.44
4.5	0.5	13	25	73.10	213.74
4.5	1	14	30.25	94.25	293.68
4.5	1.5	6.90	36	118.86	392.49
4.5	3	2.24	56.25	215.52	825.79
4.5	4.5	1.98	81	350.46	1516.38
4.5	6	3.29	110.25	528.65	2534.92

El comportamiento del cociente de las intensidades para las concentraciones de 3 mol \% , 4.5 mol \% y 6 mol \% sugiere que la transferencia de energía $Tb^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$, disminuye al aumentar la concentración de Yb^{3+} .

El método de Dexter solo puede ser aplicado para las primeras concentraciones de Yb^{3+} , ya que el comportamiento del cociente de las intensidades I_{Tb}/I_{Tb+Yb} sugiere que a partir de $1.5\text{ mol \% } Yb^{3+}$ existe un quenching en la transferencia de energía asociado a las concentraciones del ion Yb^{3+} . Al comparar la emisión del ion Tb^{3+} (Fig. 4.20c) con la emisión del ion Yb^{3+} (Fig. 4.27d), para la excitación de 270 nm , se observa que la intensidad de Tb^{3+} aumenta mientras que Yb^{3+} disminuye. Este comportamiento se puede deber a la posible transferencia inversa de energía $Yb^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$.

Al realizar los ajustes pertinentes, se obtiene el coeficiente de determinación R^2 , entre más cercano sea este valor a 1 indicará que la probabilidad de que ocurra el evento es mayor. Para la transferencia de energía dipolo-dipolo con $n = 6$, la regresión lineal nos arroja un ajuste de $R^2 = 0,571$ para las concentraciones de Yb^{3+} 0 mol \% , 0.5 mol \% y 1 mol \% (Fig. 4.31a). Mientras que para la transferencia dipolo-cuadrupolo con $n = 8$, el ajuste resulta ser $R^2 = 0,539$ para las mismas concentraciones de Yb^{3+} (Fig. 4.31b). Y $R^2 = 0,507$ para dichas concentraciones

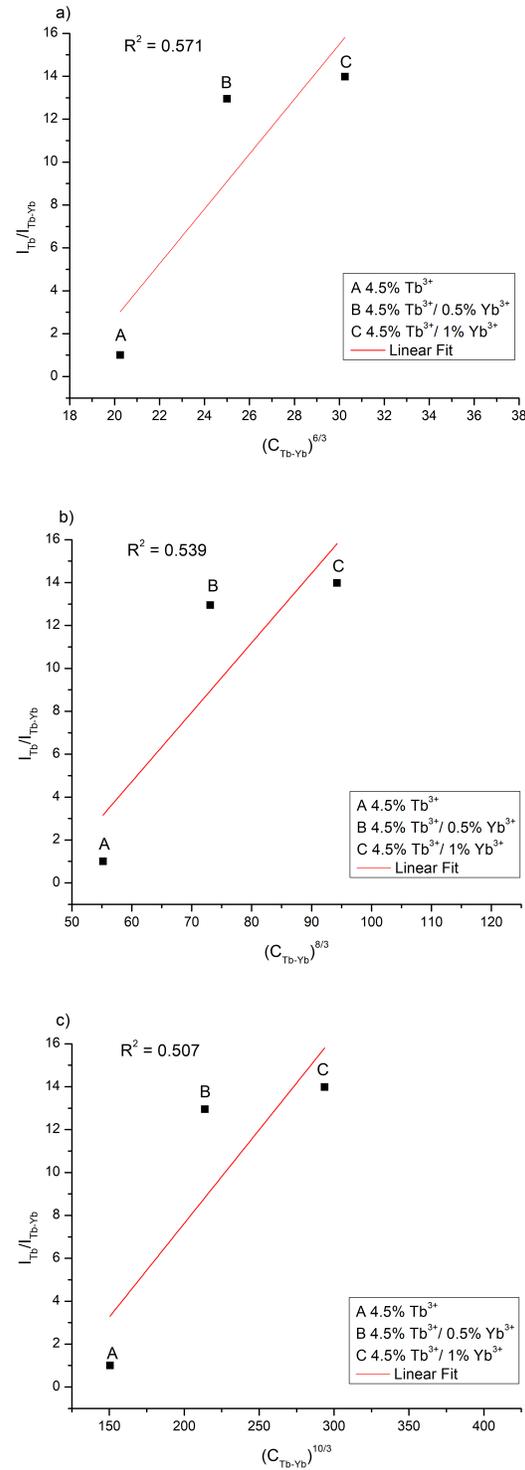


Figura 4.31: Ajuste lineal de utilizando el método de Dexter $I_{Tb}/I_{Tb+Yb} \propto C^{n/3}$, para determinar el tipo de transferencia de energía; a) para la transición dipolo-dipolo $n = 6$, b) para la transición dipolo-cuadrupolo $n = 8$, y c) para la transición cuadrupolo-cuadrupolo $n = 10$.

de Yb^{3+} (Fig. 4.31c). Los resultados obtenidos mediante este análisis permiten concluir que la transferencia de energía dominante es la perteneciente al dipolo-dipolo.

Finalmente, para la estimación de la eficiencia de transferencia de energía entre el ion de Tb^{3+} y el ion de Yb^{3+} (η_{Tb-Yb}) [6, 50], se utiliza el área bajo curvas obtenidas al medir el tiempo de decaimiento de la luminiscencia. Para ello utilizamos la siguiente ecuación

$$\eta_{Tb-Yb} = 1 - \frac{\int I_{Tb-Yb} dt}{\int I_{Tb} dt}, \quad (4.4)$$

donde $\int I_{Tb-Yb} dt$ es la integral bajo la curva del tiempo de decaimiento perteneciente a la combinación de los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} , como dopantes, y $\int I_{Tb} dt$ pertenece al dopaje únicamente del ion Tb^{3+} .

Utilizando la ec. 4.4 se determina la eficiencia cuántica (η_{EQE}), como se muestra en la siguiente ecuación

$$\eta_{EQE} = \eta_{Tb}(1 - \eta_{Tb-Yb}) + 2\eta_{Yb}\eta_{Tb-Yb}, \quad (4.5)$$

donde η_{Tb} es la eficiencia relacionada al ion Tb^{3+} y η_{Yb} es la eficiencia relacionada al ion Yb^{3+} (η_{Yb}) [6, 50].

En la Fig. 4.32 podemos observar las curvas del tiempo de decaimiento pertenecientes a $HfO_2/SiO_2 : 4,5 \% Tb^{3+}$ y a las diferentes combinaciones de $HfO_2/SiO_2 : 4,5 \% Tb^{3+} / y \% Yb^{3+}$. Al realizar el ajuste de las curvas, se obtiene el tiempo de decaimiento τ , para una excitación de 270 nm con emisión en 543 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$). Para determinar dicho tiempo de decaimiento se utiliza la siguiente ecuación

$$I(t) = Y_0 + A_1 e^{t/\tau_1} + A_2 e^{t/\tau_2}. \quad (4.6)$$

En la Tabla 4.7 se exhiben los resultados desprendidos del ajuste realizado en

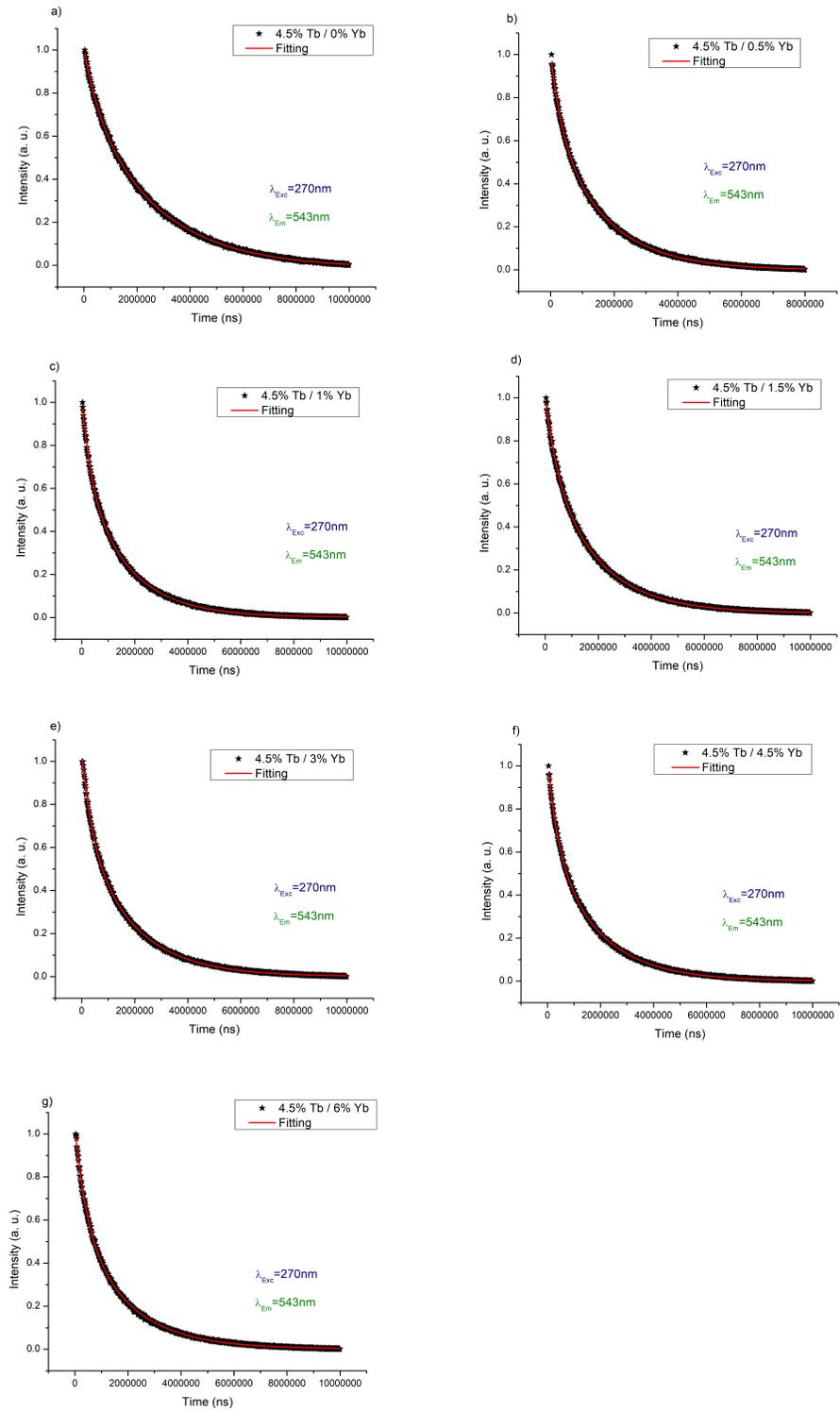


Figura 4.32: Curvas de decaimiento con una excitación de 270 nm y una emisión de 543 nm para HfO_2/SiO_2 : 4,5% $Tb^{3+}/y\%Yb^{3+}$. (a) 4,5% $Tb^{3+}/0\%Yb^{3+}$. (b) 4,5% $Tb^{3+}/0,5\%Yb^{3+}$. (c) 4,5% $Tb^{3+}/1\%Yb^{3+}$. (d) 4,5% $Tb^{3+}/1,5\%Yb^{3+}$. (e) 4,5% $Tb^{3+}/3\%Yb^{3+}$. (f) 4,5% $Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$. (g) 4,5% $Tb^{3+}/6\%Yb^{3+}$.

Cuadro 4.7: Tiempos de decaimiento, eficiencia de transferencia y eficiencia cuántica de las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$.

Tb^{3+} (mol %)	Yb^{3+} (mol %)	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)	η_{Tb-Yb} (%)	η_{EQE} (%)
4.5	0	0.01	2.61	-	-
4.5	0.5	0.36	1.64	40.8	59.2
4.5	1	0.37	1.68	39.4	60.6
4.5	1.5	0.45	1.86	29.2	70.8
4.5	3	0.42	1.89	31.1	68.9
4.5	4.5	0.42	1.83	35.4	64.6
4.5	6	0.44	1.85	35.6	64.4

la Fig. 4.32. También se presentan los resultados derivados de la aplicación de las ecuaciones 4.4, 4.5 y 4.6. Para determinar el valor de η_{EQE} , el valor de $\eta_{Yb} = 0$, esto se debe a que $HfO_2/SiO_2 : Yb^{3+}$ no presenta emisión. Además de que el valor mostrado en la tabla depende del valor de η_{Tb} , sin pérdida de generalidad, se toma el valor de $\eta_{Tb} = 1$ ya que éste presenta la emisión más intensa asociada al ion Yb^{3+} , para la matriz HfO_2/SiO_2 .

Al realizar el ajuste del tiempo de decaimiento τ se obtienen dos valores, en la tabla 4.7 se muestran los valores asociados a las diferentes combinaciones de los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} . Dadas las condiciones de respuesta del equipo, la cual es de 0.01 ms, se centra la atención en el tiempo de decaimiento lento del ajuste.

El tiempo de decaimiento para la muestra que no contiene Yb^{3+} resulta ser el que tiene el valor más alto, así mismo su área bajo la curva de esta emisión es la más grande. Al agregar las diferentes concentraciones del ion de Yb^{3+} el tiempo de decaimiento τ se encuentra en el rango de 1,64 ~ 1,89, y que el área de las curvas asociadas a la emisión de 543 nm disminuyen en comparación con la muestra que únicamente está dopada con Tb^{3+} .

Al realizar el cálculo de la transferencia de energía del ion Tb^{3+} al ion Yb^{3+}

utilizando la ec. 4.4, se encuentra que el porcentaje asociado a dichas transferencias esta en el rango de 29,2% \sim 40,8%. Los valores de de la transferencia de energía confirman lo observado mediante la aplicación del método de Dexter, la transferencia de energía $Tb^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$, disminuye al aumentar la concentración de Yb^{3+} . Lo cual sugiere que existe un quenching de la transefrenca de energía asociado a la combinación de la concentración de los dopantes que fungen como aceptor y donador en las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$.

Con los valores obtenidos de la transferencia de energía η_{Tb-Yb} se calculan los valores de la eficiencia cuántica η_{EQE} utilizando la ec. 4.5, estos valores se encuentran en el rango de 59,2% \sim 70,8%. Dado que los valores obtenidos para $\eta_{EQE} < 2$, podemos determinar que la transferencia de energía no origina el fenómeno fotoluminiscente conocido como Downconversion o Quantum Cutting, por lo que la emisión en el infrarrojo característica del ion de Yb^{3+} termina siendo debida al fenómeno de Downshifting.

4.3. Conclusiones parciales

De los resultados obtenidos de las distintas caracterizaciones realizadas a las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$, $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ y $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ sintetizadas mediante la técnica de spray pyrolysis, es posible obtener las siguientes conclusiones:

- El análisis estructural de las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ mostró que estas son policristalinas, compuestas por una mezcla de cristales de rutilo, anatasa y $Sm_2/Tm_2Ti_2O_7$, y probablemente una fase amorfa que se alcanza a distinguir en la imagen TEM. De forma similar las nanopartículas de $HfO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, tienen una estructura policristalina, compuesta por la mezcla de cristales pertenecientes a la fase cúbica y monoclinica.

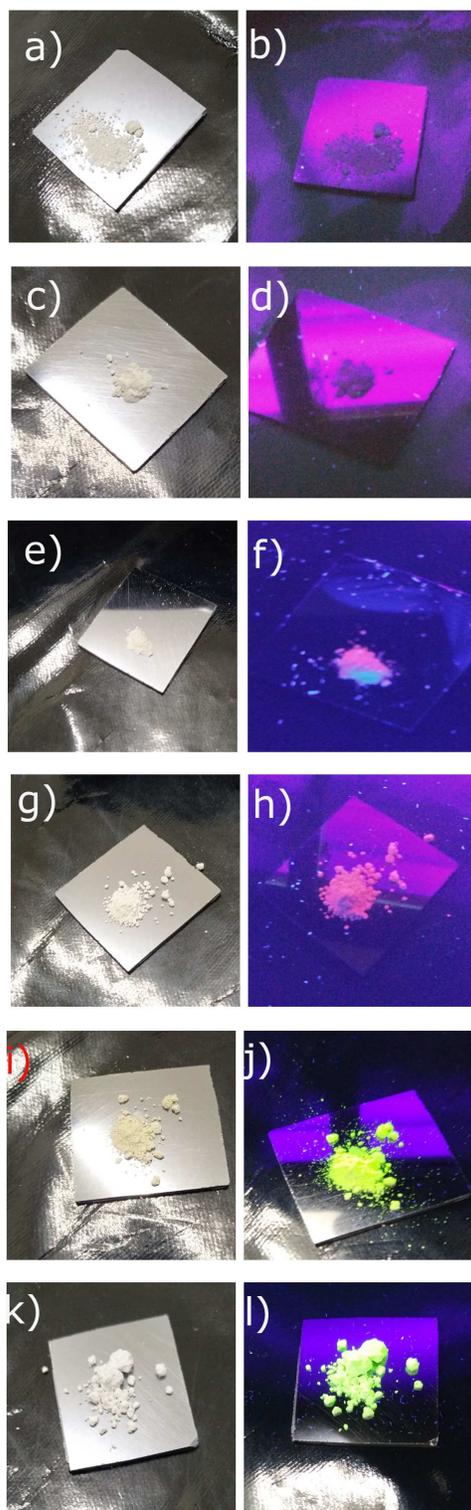


Figura 4.33: Emisión en el visible de las nanopartículas excitadas con una lámpara UV. Para $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ (a) material y (b) emisión. $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ con recubrimiento (c) material y (d) emisión. $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ (e) material y (f) emisión. $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ con recubrimiento (g) material y (h) emisión. $HfO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ (i) material y (j) emisión. $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ (k) material y (l) emisión.

-
- Los difractogramas de rayos-x sugieren que la estructura asociada a las nanopartículas de $HfO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, es más estable que las asociadas a $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$. El recubrimiento con SiO_2 sobre las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ modifica su estructura cristalina, favoreciendo la formación de la fase de anatasa. Mientras que la incorporación de SiO_2 en las nanopartículas de HfO_2/SiO_2 también modifica ligeramente la estructura cristalina, dando como resultado la fase cúbica del óxido de hafnio.
 - Las mejores intensidades de emisión en la región visible fueron obtenidas para las nanopartículas de $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$, $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ y $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$. En la Fig. 4.33 es posible observar la emisión en el visible para las nanopartículas excitadas con una lámpara UV. Mientras que las mejores características para los espectros luminiscentes del infrarrojo cercano se obtuvieron para las nanopartículas de $TiO_2 : 1,5\%Sm^{3+}/6\%Yb^{3+}$, $TiO_2 : 1,5\%Tm^{3+}/6\%Yb^{3+}$ y $HfO_2/SiO_2 : 4,5\%Tb^{3+}/1,5\%Yb^{3+}$.
 - No es posible observar el fenómeno de upconversion para estas nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$, $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$. Esto puede deberse a la estructura dichas nanopartículas, en la cuál es posible que los iones Sm^{3+}/Yb^{3+} y Tm^{3+}/Yb^{3+} no se encuentren localizados en la misma estructura cristalina. Y como consecuencia no es posible que se lleve acabo la transferencia de energía entre los iones.
 - A diferencia de las nanopartículas de óxido de titanio, en las nanopartículas de $(HfO_2/SiO_2) : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ si ocurre el fenómeno de upconversion. Las nanopartículas $(HfO_2/SiO_2) : 4,5\%Tb^{3+}/4,5\%Yb^{3+}$ tienen las mejores características luminiscentes, son las más intensas con la excitación del láser de 980 nm. Al realizar el ajuste de las gráficas $Log(I)vsLog(P)$, encontramos que los valores de las rectas la pendiente $n > 1$, por lo que dicho proceso de transferencia de upconversion se da por transferencia cooperativa de
-

energía.

- En la región del infrarrojo las nanopartículas de $(HfO_2/SiO_2) : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ presentan la emisión característica del ion Yb^{3+} ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$), con excitación en 270 nm , 484 nm y 610 nm . La excitación que produce una mejor emisión es la perteneciente a 270 nm , la cual es originada por la transferencia de energía dipolo-dipolo del ion Tb^{3+} al ion Yb^{3+} , de acuerdo al análisis de Dexter. Y del análisis de las curvas de los tiempos de decaimiento podemos determinar la eficiencia de esta transferencia de energía, la cual se encuentra en el rango de $29,2\% \sim 40,8\%$. El cálculo de la eficiencia cuántica nos arroja un valor < 1 , con lo cual se determina que este mecanismo de transferencia de energía entre los iones no es un proceso de fotoluminiscencia Quantum cutting (Downconversion), sino que es un proceso de fotoluminiscencia Downshifting.
-

Conclusiones

En este capítulo se presentan las principales contribuciones de este trabajo, y algunas perspectivas para el trabajo futuro relacionado con este tema de investigación.

- Se reporta la síntesis las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$ mediante la técnica de spray pyrolysis, cuya morfología resulta ser esférica. El recubrimiento con óxido de silicio tiene un efecto sobre las características estructurales y ópticas de las nanopartículas.
- Los espectros luminiscentes asociados a las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Yb^{3+}$ y $TiO_2 : Tm^{3+}/Yb^{3+}$, presentan los picos característicos a las transiciones intra-electrónicas asociados a los niveles de energía de los iones. El recubrimiento con óxido de silicio no sólo preserva las propiedades luminiscentes, sino que aumenta la intensidad de las mismas (aproximadamente en un factor de 4 veces).
- El incremento en la intensidad de las nanopartículas recubiertas con óxido de silicio, puede deberse a que la fase de anatasa es favorecida al realizar dicho recubrimiento, así como también a la reducción de las dislocaciones y la pasivación de la superficie.
- Para las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, la formación de la fase

cristalina cúbica del óxido de hafnio es favorecida por la incorporación del SiO_2 y de las tierras raras. El óxido de silicio permanece en fase amorfa, de forma similar a cuando se realiza el recubrimiento.

- Los espectros fotoluminiscentes asociados a las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, muestran que el espectro de emisión es el característico de los iones Tb^{3+}/Yb^{3+} en la región visible como en el infrarrojo respectivamente.
- A diferencia de las nanopartículas de óxido de titanio, en las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ si ocurre el fenómeno de upconversion, con una excitación del láser de 980 nm . Al realizar el ajuste de las gráficas $Log(I)vsLog(P)$, encontramos que los valores de las rectas la pendiente $n > 1$, por lo que dicho proceso corresponde a la transferencia cooperativa de energía.
- En la región del infrarrojo las nanopartículas de $HfO_2/SiO_2 : Tb^{3+}/Yb^{3+}$ presentan la emisión característica del ion Yb^{3+} , con excitación en 270 nm , 484 nm y 610 nm . Para 270 nm , la emisión es originada por la transferencia de energía dipolo-dipolo del ion Tb^{3+} al ion Yb^{3+} . La eficiencia de esta transferencia de energía se encuentra en el rango de $29,2\% \sim 40,8\%$. El cálculo de la eficiencia cuántica nos arroja un valor < 1 , con lo cual se determina que este mecanismo de transferencia de energía entre los iones no es un proceso de fotoluminiscencia Quantum cutting (Downconversion).

5.1. Perspectivas y trabajo futuro

A continuación se presentan algunas perspectivas del trabajo relacionado con el tema de investigación.

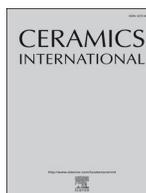
- Dentro del trabajo realizado en Brasil se sintetizaron las nanopartículas de $TiO_2 : Sm^{3+}/Tm^{3+}/Yb^{3+}$ mediante la técnica de spray pyrolysis, y posteriormente se realizó el recubrimiento con SiO_2 de las mismas. Se propone
-

estudiar las características de estos materiales. Dado que el TiO_2 tiene propiedades fotocatalíticas, es pertinente estudiar esta propiedad en las nanopartículas presentadas.

- De forma preliminar se hicieron pruebas de toxicidad a las nanopartículas de $(HfO_2/SiO_2) : Tb^{3+}/Yb^{3+}$, dando como resultado el hecho de que éstas no resultan ser tóxicas para los cultivos celulares. Basado en estos resultados preliminares, es pertinente estudiar la posibilidad de que este material pueda ser utilizado como dosímetro.
 - La forma esférica de las nanopartículas estudiadas, nos permite suponer que estas pueden ser funcionalizadas químicamente, utilizando diferentes ligandos para mejorar sus propiedades luminiscentes. Además, de ser incorporadas en estructuras inorgánicas o metal-orgánicas (MOFs).
 - Finalmente el sistema de spray pyrolysis, puede ser optimizado para realizar una discretización del tamaño de las nanopartículas obtenidas en dicha síntesis. Con ello será posible obtener nanopartículas esféricas de menor tamaño cuya distribución de tamaño no varíe más allá de los 100 nm , con la finalidad de obtener nanopartículas que sean excelentes candidatos para ser utilizados como marcadores biológicos.
-

6

Apéndice



Effect of silica coating on the structural and luminescent properties of $\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ or $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped TiO_2 nanoparticles

Vicente Vargas^{a,*}, Anastasiya Sedova^a, Susane Moscardini^b, Lucas Rocha^b, Ciro Falcony^c

^a Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, San Pedro Zacatenco, Gustavo A. Madero CDMX, 07360, Mexico

^b Universidade de Franca, Av. Armando Salles Oliveira, 201, 14.404-600, Franca, SP, Brazil

^c Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Departamento de Física, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, San Pedro Zacatenco, Gustavo A. Madero CDMX, 07360, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Spray pyrolysis
Nanocomposites B.
Optical properties C.
 TiO_2 D

ABSTRACT

The luminescent characteristics of spherical titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles (NP's) doped with $\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ with and without a silica coating were analyzed. These nanoparticles were synthesized using the spray pyrolysis technique and coated with silica through a wet chemical process. The $\text{Sm}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ and Yb^{3+} doping induces a triphasic poly-crystalline structure of rutile and anatase TiO_2 and a $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ cubic phase. A Williamson-Hall analysis was used to monitor the tensions of the NP's crystallites at the various doping concentrations and with addition of the silica shell. The luminescent spectra presented the characteristic emission peaks for the electronic energy levels transitions of the $\text{Sm}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ and Yb^{3+} ions. The $\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped NP's showed a maximum emission peak in the visible region at 612 nm, associated with ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ transitions of the Sm^{3+} ions. The IR emission peak at 973 nm (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) pertaining to Yb^{3+} . For the combination of $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, two emissions associated with Tm^{3+} ions were observed at 440 nm (${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$) and 806 nm (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$). The emission at 973 nm (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) is correlated to the Yb^{3+} ions. Silica coating of the NP's resulted in luminescence emission intensity increase of about 4 times.

1. Introduction

Titanium dioxide is considered a wide bandgap semiconductor (Eg~3.2 eV) with high refractive index, low absorption in the visible and high thermal and chemical stabilities [1]. TiO_2 usually crystallizes in several phases, being the rutile phase the most stable, the other common phases are anatase and brookite which are metastable and tend to convert to rutile at high temperatures. It is been reported that silica addition hinders the transformation of the anatase phase into rutile, thus improving TiO_2 thermal stability [2]. Titanium dioxide properties such as chemical [3], optical [4], electronic and photocatalytic [5], have been extensively studied. TiO_2 has been used for numerous applications including photodegradation of organic compounds [6] such as organic dyes in water [7]. Recently, TiO_2 NP's doped with rare earth elements have expanded the use of this material in optical waveguides [8], solar energy harvesting (for more efficient solar cells) [9] and in light emitting devices (LEDs) [10]. The methods reported for the synthesis of TiO_2 nanoparticles (NP's) involve among many others sol-gel [11], hydrothermal [12] and spray pyrolysis

[1,13]. The later presents several advantages including a relative low-cost, no vacuum is needed, process which is easily scalable to industrial production.

In the current work, luminescent, structural and morphological properties of TiO_2 NP's doped with Sm^{3+} and Yb^{3+} ($\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) and with Tm^{3+} and Yb^{3+} ($\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$), synthesized using spray pyrolysis technique are reported. In particular, the influence of a silica shell on the photoluminescent efficiency of spherical NP's is described.

2. Experimental section

2.1. Materials

The following chemical compounds were used in the synthesis of the TiO_2 NP's: Lanthanide chlorides (Sm, Tm and Yb), titanium isopropoxide (Ti $[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 97%), NH_4OH (30%), Tetraethyl orthosilicate (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 98%), ethanol (95%), deionized water (DI). All these materials were purchased from the Sigma-Aldrich Company.

* Corresponding author.

E-mail address: vicente.vargas@cinvestav.mx (V. Vargas).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.044>

Received 20 September 2019; Received in revised form 4 October 2019; Accepted 4 October 2019

Available online 05 October 2019

0272-8842/ © 2019 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

2.2. Synthesis of TiO₂ NP's by spray pyrolysis

The synthesis of TiO₂, TiO₂:Sm³⁺/Yb³⁺ and TiO₂:Tm³⁺/Yb³⁺ was carried out by means of the spray pyrolysis technique [14,15]. For this purpose, a solution of 3.2×10^{-2} mol of TiO₂ was prepared using titanium isopropoxide dissolved in the mixture consisting of DI (90%) and ethanol (10%). Various combinations of SmCl₃ (0.5 mol%, 1.5 mol%, 2.5 mol%) with YbCl₃ (6 mol%), or TmCl₃ (0.5 mol%, 1.5 mol%, 2.5 mol%) with YbCl₃ (6 mol%) were added to this solution. The final spraying solution was then ultrasonically nebulized (2.4 MHz) generating droplets with diameters range of 1–10 μm. This mist was transported into the furnace, (using air as drag gas (4 lpm)), through the first zone which was held at 125 °C (solvent evaporation step) followed by a 1000 °C zone (pyrolysis reaction step). The resulting particles were collected at the exit of the oven with a parallel plate capacitor operating at 12 kV, as previously described [16,17]. The particles obtained had a spherical shape with sizes distribution in the 50 nm to 2 μm range.

2.3. Silica shell

To obtain silica coated NP's, 50 mg of TiO₂:Sm³⁺/Yb³⁺ or TiO₂:Tm³⁺/Yb³⁺ NP's were first dispersed in 1.44 mL of DI. Afterwards, 20 mL of ethanol and 0.4 mL of NH₄OH, were added to sensitize the NP's surface, and stirred for 30 min. Subsequently, 0.6 mL of TEOS was added and stirred for 1 h, as previously described [18].

2.4. Characterization

The crystalline structure of the NP's was analyzed with a Deker X-ray diffractometer (1.54 Å wavelength), operating at 30 keV, step of 0.04°/5°. The Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analyses were performed using JEOL-JEMARN200F, while Transmission Electron Microscopy (TEM) images were taken with a JEOL ARM200F. The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectrum was obtained using Deker spectrophotometer. The Raman spectra was obtained using Witec Alpha 300 Confocal Raman Imaging, operating at 633 nm. The photo-luminescence characterization was performed by an Edinburgh Inst. M. 960S spectrophotometer.

3. Results and discussions

3.1. X-ray methods

The x-ray diffractograms in Fig. 1a shows the results for pure and doped TiO₂ NP's (TiO₂: 1.5% Sm³⁺/6% Yb³⁺ and TiO₂: 1.5% Tm³⁺/6% Yb³⁺). In Fig. 1b the diffractograms of the silica coated TiO₂: 1.5% Sm³⁺/6% Yb³⁺ and TiO₂: 1.5% Tm³⁺/6% Yb³⁺ NP's, are presented. The crystalline structure of the undoped TiO₂ NP's is the rutile tetragonal phase, spatial group *P4₂/mmm* (JCPDS No. 82–920), the corresponding diffraction peaks are marked with an R. The diffractograms of the doped NP's showed additional phases corresponding to the anatase (peaks marked A), tetragonal space group *I4₁/amd* (JCPDS No. 84–1285), and either Tm³⁺/Yb³⁺ (peaks marked Tm), spatial group *Fd-3m* (JCPDS No. 23–590) for Tm³⁺/Yb³⁺ doping, or Sm³⁺/Yb³⁺ (peaks marked Sm), spatial group *Fd-3m* (JCPDS 73–1699) for Sm³⁺/Yb³⁺ doping. These results indicate that the incorporation of Sm³⁺/Yb³⁺ or Tm³⁺/Yb³⁺ induce, beside the rutile phase, the formation of a TiO₂ anatase and a segregation phase associated with Tm³⁺ or Sm³⁺ doping. Thus, it is most likely that the synthesized NP's are a composite of these three crystallite phases. Doped NP's present a broad background centred at 2θ ~22°, which is associated with an amorphous component that is not present in the undoped TiO₂ NP's. This amorphous background is slightly larger for the silica coated NP's, for SiO₂ it appears as a peak when crystallized by annealing above 1600 °C [19].

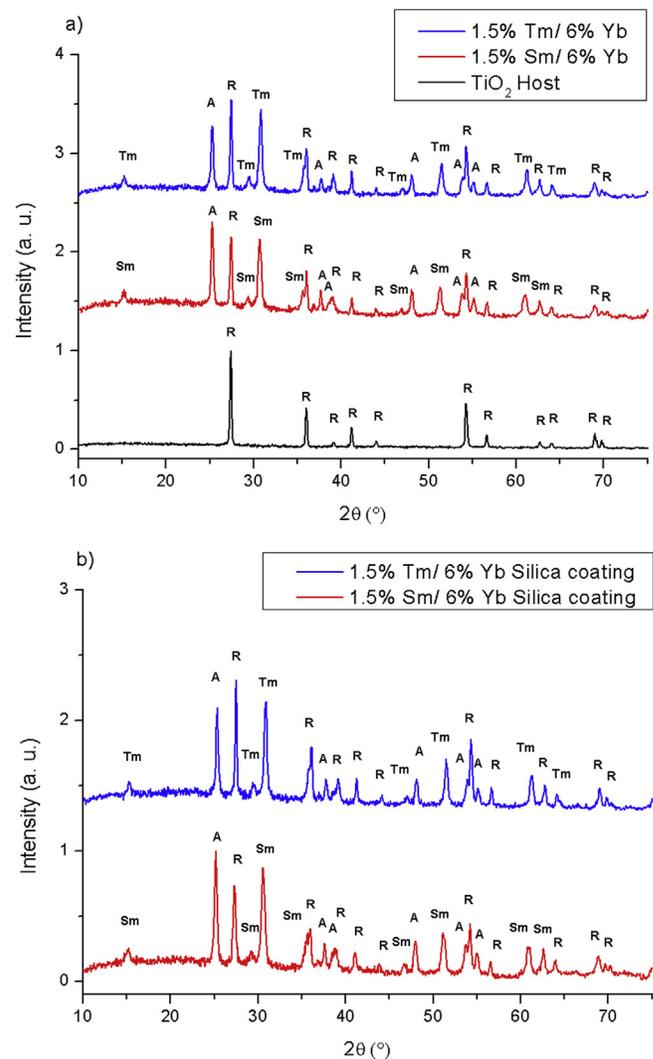


Fig. 1. (a) XRD patterns of the pure TiO₂ host, TiO₂: 1.5% Sm³⁺/6% Yb³⁺ and TiO₂: 1.5% Tm³⁺/6% Yb³⁺ NP's. The corresponding diffraction peaks are marked with an R-Rutile (JCPDS No. 82–920), A-Anatase (JCPDS No. 84–1285), and either Tm–Tm₂Ti₂O₇ (JCPDS No. 23–590) or Sm–Sm₂Ti₂O₇ (JCPDS 73–1699). (b) XRD patterns for silica coated TiO₂: 1.5% Sm³⁺/6% Yb³⁺ and TiO₂: 1.5% Tm³⁺/6% Yb³⁺ NP's.

The crystallite size for each crystalline phase was calculated by the methods of Debye-Scherrer [20], and the Williamson-Hall [21,22]. To determine the crystallite size by means of the Debye-Scherrer method, the principal diffraction peaks, located at 27.48° (110) for the rutile phase, at 35.29° (101) for the anatase phase and at 30.76° (222)/30.76° (222) for the Tm³⁺/Sm³⁺ related phase, were used. The calculation was performed using the following equation:

$$D_s = 0.9\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

Where D_s is the crystal size, λ is the wavelength of the x-ray diffractometer, β is the Full width at half maximum (FWHM) for the main diffraction peak of each crystallite phase. The Williamson-Hall method is a statistical method for the calculation of the crystal size and the strain due to the stresses generated in the crystal. Using the peaks of the diffractogram obtained from the x-ray measurements for each crystalline structure, the calculation was carried out using the following equation:

$$\beta\cos\theta/k\lambda = \varepsilon\sin\theta/k\lambda + 1/D_w \quad (2)$$

Where D_w is the crystal size, λ is the wavelength of the x-ray

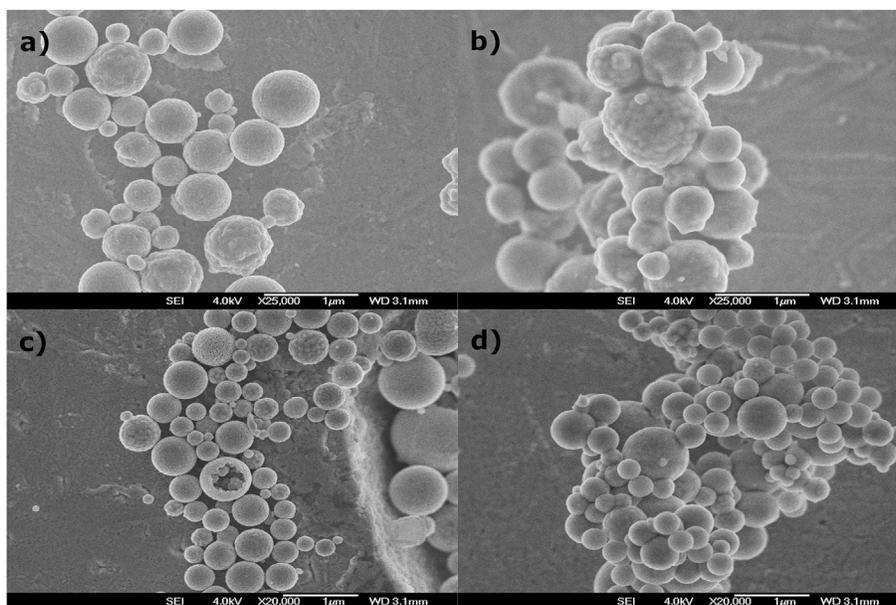


Fig. 2. SEM images of TiO_2 : 1.5% Sm^{3+} /6% Yb^{3+} (a) uncoated and (b) silica coated NP's, and of TiO_2 : 1.5% Tm^{3+} /6% Yb^{3+} (c) uncoated and (d) silica coated NP's.

diffractometer by the factor of $k = 0.9$, β is the FWHM and ϵ is the strain.

Tables 1 and 2 list the crystallite sizes, strain and the crystallographic composition (in percentage) for TiO_2 : Sm^{3+} / Yb^{3+} and TiO_2 : Tm^{3+} / Yb^{3+} NP's, respectively (for all the dopant concentrations), calculated using the methods described above. Tables 3 and 4 display similar information for the silica coated NP's. The substitution of trivalent ions (Sm^{3+} or Tm^{3+} , and Yb^{3+}) by tetravalent Ti^{4+} atoms is known to generate oxygen vacancies to insure charge neutrality, giving rise to the proper conditions for the formation of secondary phases during the spray pyrolysis process [23]. This is the origin of the additional crystalline phases in TiO_2 : Sm^{3+} / Yb^{3+} and TiO_2 : Tm^{3+} / Yb^{3+} NP's. In particular, the crystallographic percent of the $\text{Sm}_2/\text{Tm}_2 \text{Ti}_2\text{O}_7$ phase was found to be higher with the increased dopants concentration for both uncoated and silica coated NP's. The percent of the anatase phase, is the largest for the 1.5% content of either Sm^{3+} or Tm^{3+} . Similar tendency was found for the calculated strains associated with this phase. These results are coincident with the maximum photoluminescence emission intensities (Figs. 6–10). The calculated crystallite sizes are consistently higher for the Williamson-Hall method; however, the behaviour is similar for both methods. The average crystallite sizes for NP's with a silica shell are in general smaller than those for the uncoated material. Also, the crystal strain values found to be smaller for the silica coated NP's compared to the uncoated ones. These results are associated with a decrease in the number of dislocations in the crystalline structure [22]. These structural characteristics may be related to the increase in the photoluminescence emission

intensities for the silica coated particles (Figs. 6–10). We believe that the decrease in the amount of the dislocations and probable reduction of surface states causing a smaller dispersion of the excitation wavelengths and its corresponding emissions.

3.2. Morphology

SEM images shown in Fig. 2 illustrate the spherical morphology of the uncoated and silica coated NP's synthesized by the spray pyrolysis technique. Images of uncoated and silica coated TiO_2 : 1.5% Sm^{3+} /6% Yb^{3+} NP's, with diameters in the range of 50 nm to 2 μm , are depicted in Fig. 2a and b, respectively. In the same manner Fig. 2c and d shows the corresponding images for the TiO_2 : 1.5% Tm^{3+} /6% Yb^{3+} NP's. For the NP's doped with Tm^{3+} ions, hollow spheres were observed (Fig. 2c). Fig. 3 shows TEM images of TiO_2 : 1.5% Sm^{3+} /6% Yb^{3+} NP's. In Fig. 3a the uncoated nanoparticle (NP) is depicted. It can be observed that the single NP composite consist of an amorphous component and various crystallites with sizes close to those calculated by means of the Debye-Scherrer and by Williamson-Hall methods. Fig. 3b shows the image corresponding to a silica coated NP of approximately 200 nm in diameter with a uniform, amorphous silica shell ~ 50 nm thick. A high resolution TEM close-up (Fig. 3c) shows the crystalline nature of the grains composing the NP.

3.3. FTIR and Raman spectroscopy

Fig. 4a and b shows the FTIR spectra of uncoated and silica coated

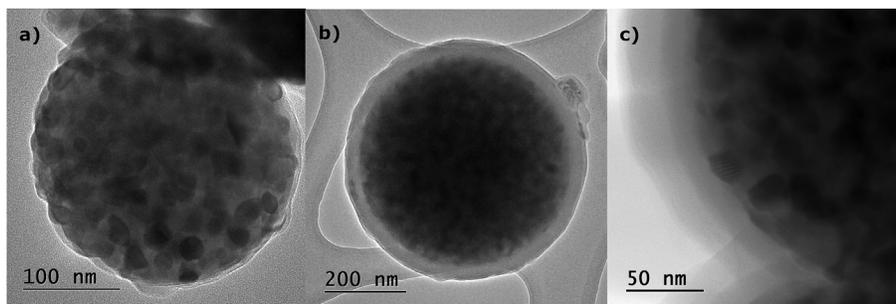


Fig. 3. TEM images of TiO_2 : 1.5% Sm^{3+} /6% Yb^{3+} (a) uncoated (b) silica coated and (c) high magnification of the silica coated NP.

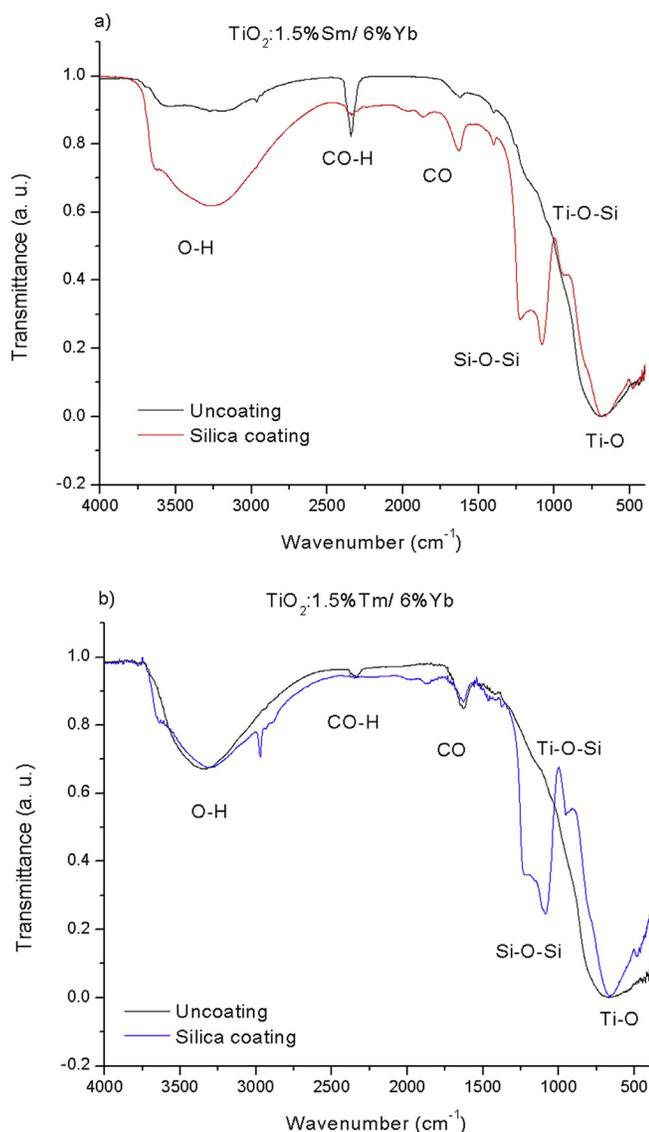


Fig. 4. FTIR spectra of uncoated and silica coated (a) TiO_2 : 1.5% Sm^{3+} /6% Yb^{3+} and (b) TiO_2 : 1.5% Tm^{3+} /6% Yb^{3+} NPs.

TiO_2 : 1.5% Sm^{3+} /6% Yb^{3+} and TiO_2 : 1.5% Tm^{3+} /6% Yb^{3+} NPs, respectively. It is possible to observe the bands belonging to the vibrations of the Ti–O bond at 477 cm^{-1} and 684 cm^{-1} . The bands at 1381 cm^{-1} , 1634 cm^{-1} and 2344 cm^{-1} correspond to the vibrations of CO, CO–H [24,25]. The silica coating generates bands relating to the silicon dioxide at $\sim 1075\text{ cm}^{-1}$ and 1223 cm^{-1} corresponding to the Si–O and the Si–O–Si bonds, respectively. The band belonging to the Si–O–Ti bond at 947 cm^{-1} was also observed [26,27]. The broad band above 3000 cm^{-1} , related to the water and/or O–H impurities. The O–H and C–O groups probably been adsorbed to the NP's surface after the synthesis.

Fig. 5a shows the Raman spectra of the uncoated and silica coated TiO_2 : 1.5% Sm^{3+} /6% Yb^{3+} NPs, Fig. 5b shows similar spectra for TiO_2 : 1.5% Tm^{3+} /6% Yb^{3+} NPs. The Raman peaks of anatase component were observed at 144 cm^{-1} , 195 cm^{-1} and 640 cm^{-1} (E_g), 397 cm^{-1} (B_{1g}) and 516 cm^{-1} (A_{1g}); Raman bands of rutile component were detected at 447 cm^{-1} (E_g) and 611 cm^{-1} (A_{1g}) [28–30]. The Raman spectra confirmed the XRD results (described above) in which the anatase phase is adopted by the influence of rare earth dopants addition, introduced during the spray pyrolysis process. The silica coating on the NP's results in a reduction of the rutile related peaks, as

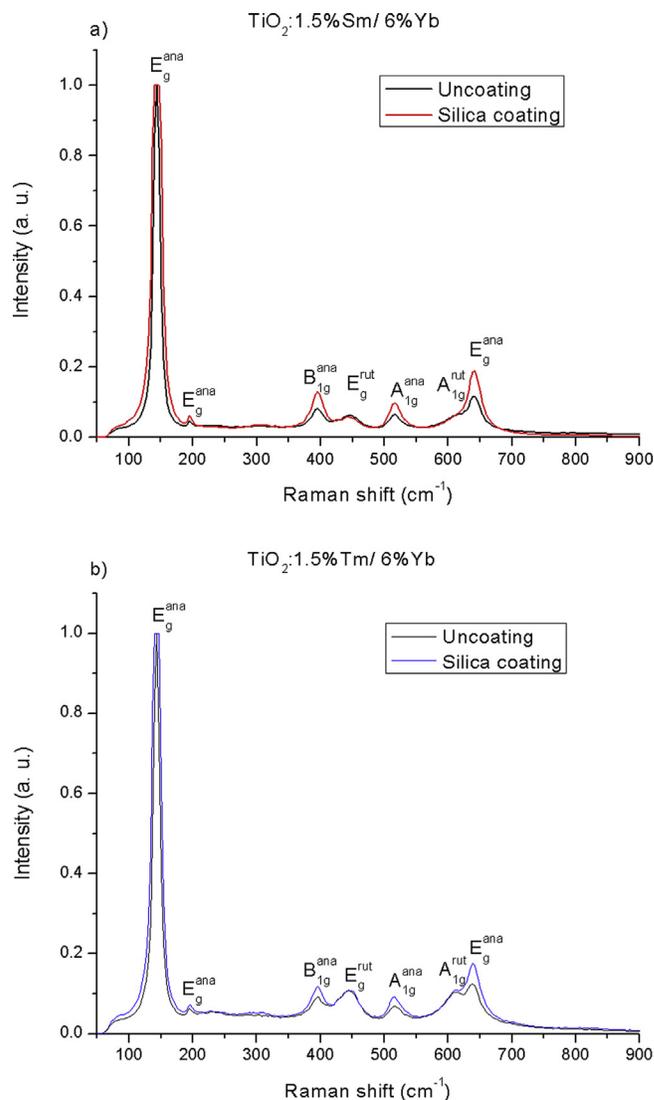


Fig. 5. Raman spectra of the anatase and rutile uncoated and silica coated (a) TiO_2 : 1.5% Sm^{3+} /6% Yb^{3+} and (b) TiO_2 : 1.5% Tm^{3+} /6% Yb^{3+} NPs.

well confirming the XRD results.

3.4. Luminescent properties

Figs. 6 and 7 show the photoluminescence of uncoated and silica coated TiO_2 : 1.5% Sm^{3+} /6% Yb^{3+} NPs, for which the maximum luminescence emission intensities were observed, both in the visible and in the IR spectral ranges. Similar spectral characteristics were observed for the rest of the samples doped with Sm^{3+} / Yb^{3+} ions (0.5 mol%, 1.5 mol% and 2.5 mol% of Sm^{3+} , and 6 mol% of Yb^{3+}). The downshift luminescence emission in the visible is associated with intra electronic energy levels transitions of the Sm^{3+} ions, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ (with $J = 5/2, 7/2, 9/2$ and $11/2$) [12]. The maximum peak of emission being located at 612 nm (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$), when being excited with 345 nm . The IR emission, dominant peak at 973 nm , is associated with the ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ intra electronic energy levels transitions of the Yb^{3+} ions [31], the excitation wavelength was 335 nm [32]. The excitation spectra for both visible and IR emissions are broad bands between 250 and 375 nm . These excitation spectra are related to the band to band absorption of the TiO_2 NP's host and subsequent charge transfer to the excited states of the lanthanide ions. The excitation band for the IR emission is peaked at 335 nm , a bit shifted with respect to the observed peak at 345 nm for the visible emission. The emission and excitation spectra for the silica

Table 1Crystallite size, strain and the crystalline composition of TiO₂: Sm³⁺/Yb³⁺ NP's, calculated using Debye-Scherrer (D_s) and the Williamson-Hall (D_w) methods.

Tm ³⁺ (mol%)	Yb ³⁺ (mol%)	Crystal size D _s (nm)	Crystal Size D _w (nm)	Strain ε	Crystalline composition (%)
0	0	44.42	47.79	0.8 × 10 ⁻³	100 – Rutile
0.5	6	36.07	45.45	4.3 × 10 ⁻³	43.23 ± 1.76 – Rutile
		25.09	23.25	2.4 × 10 ⁻³	27.71 ± 1.78 – Anatase
		21.71	18.86	3.9 × 10 ⁻³	29.06 ± 1.88 – Sm ₂ Ti ₂ O ₇
1.5	6	32.84	47.61	2.4 × 10 ⁻³	33.53 ± 1.14 – Rutile
		25.56	37.03	4.4 × 10 ⁻³	35.17 ± 1.52 – Anatase
		19.17	27.77	5.5 × 10 ⁻³	31.31 ± 2.12 – Sm ₂ Ti ₂ O ₇
2.5	6	34.77	43.47	4.3 × 10 ⁻³	42.53 ± 1.36 – Rutile
		27.75	30.30	3 × 10 ⁻³	25.44 ± 1.46 – Anatase
		21.85	25.64	3.9 × 10 ⁻³	32.03 ± 2.09 – Sm ₂ Ti ₂ O ₇

Table 2Crystallite size, strain and the crystalline composition of TiO₂: Tm³⁺/Yb³⁺ NP's, calculated using Debye-Scherrer (D_s) and the Williamson-Hall (D_w) methods.

Tm ³⁺ (mol%)	Yb ³⁺ (mol%)	Crystal size D _s (nm)	Crystal Size D _w (nm)	Strain ε	Crystalline composition (%)
0.5	6	36.07	37.03	3.3 × 10 ⁻³	39.17 ± 1.83 – Rutile
		25.09	23.80	1.3 × 10 ⁻³	18.78 ± 2.27 – Anatase
		21.71	21.27	2.5 × 10 ⁻³	42.04 ± 2.60 – Tm ₂ Ti ₂ O ₇
1.5	6	38.17	43.37	3.3 × 10 ⁻³	29.14 ± 1.54 – Rutile
		25.65	32.25	3.8 × 10 ⁻³	25.71 ± 1.99 – Anatase
		22.83	22.22	2.1 × 10 ⁻³	45.15 ± 2.38 – Tm ₂ Ti ₂ O ₇
2.5	6	35.55	45.45	5.1 × 10 ⁻³	19.96 ± 1.36 – Rutile
		20.94	22.72	2.2 × 10 ⁻³	25.72 ± 2.64 – Anatase
		21.68	20.83	1.2 × 10 ⁻³	54.32 ± 2.8 – Tm ₂ Ti ₂ O ₇

Table 3Crystallite size, strain and the crystalline composition of the silica coated TiO₂: Sm³⁺/Yb³⁺ NP's, calculated using Debye-Scherrer (D_s) and the Williamson-Hall (D_w) methods.

Tm ³⁺ (mol%)	Yb ³⁺ (mol%)	Crystal size D _s (nm)	Crystal Size D _w (nm)	Strain ε	Crystalline composition (%)
0.5	6	–	–	–	– – Rutile
		25.65	27.77	2 × 10 ⁻³	65.93 ± 3.31 – Anatase
		18.74	20.40	1 × 10 ⁻³	34.07 ± 2.05 – Sm ₂ Ti ₂ O ₇
1.5	6	23.76	32.25	2.1 × 10 ⁻³	25.89 ± 1.48 – Rutile
		21.58	22.22	1 × 10 ⁻³	33.52 ± 2.19 – Anatase
		17.13	19.23	0.7 × 10 ⁻³	40.59 ± 4.42 – Sm ₂ Ti ₂ O ₇
2.5	6	28.56	38.46	3 × 10 ⁻³	42.92 ± 1.67 – Rutile
		22.78	33.33	2.8 × 10 ⁻³	18.51 ± 2.31 – Anatase
		21.34	24.39	1.1 × 10 ⁻³	38.57 ± 1.65 – Sm ₂ Ti ₂ O ₇

Table 4Crystallite size, strain and the crystalline composition of the silica coated TiO₂: Tm³⁺/Yb³⁺ NP's, calculated using Debye-Scherrer (D_s) and the Williamson-Hall (D_w) methods.

Tm ³⁺ (mol%)	Yb ³⁺ (mol%)	Crystal size D _s (nm)	Crystal Size D _w (nm)	Strain ε	Crystalline composition (%)
0.5	6	33.6	35.71	3.2 × 10 ⁻³	31.28 ± 2.39 – Rutile
		25.11	21.27	0.1 × 10 ⁻³	21.61 ± 5.73 – Anatase
		20.65	23.25	1.8 × 10 ⁻³	47.11 ± 2.73 – Tm ₂ Ti ₂ O ₇
1.5	6	39.26	33.33	1.3 × 10 ⁻³	24.08 ± 1.65 – Rutile
		26.25	28.57	2.4 × 10 ⁻³	25.28 ± 1.77 – Anatase
		21.97	20.83	1.8 × 10 ⁻³	50.63 ± 2.25 – Tm ₂ Ti ₂ O ₇
2.5	6	40.28	37.03	4.5 × 10 ⁻³	23.73 ± 2.13 – Rutile
		22.9	24.39	1.7 × 10 ⁻³	24.43 ± 1.9 – Anatase
		19.79	20.4	0.2 × 10 ⁻³	51.85 ± 2.41 – Tm ₂ Ti ₂ O ₇

coated NP's are similar in shape to those of the uncoated ones, but with emission intensity of about 4 times higher. Similar results were observed for the Tm³⁺ doped NP's (Figs. 8–10).

In the case of TiO₂:Tm³⁺/Yb³⁺ NP's, the excitation and emission luminescence spectra (Figs. 8 and 9) present emission peaks associated with the intra electronic energy levels transitions of the Tm³⁺ ions, TiO₂: 1.5% Tm³⁺/6% Yb³⁺ NP's presented the maximum luminescence

intensity. These emissions peaks are located at 440 nm (¹D₂ → ³F₄, Fig. 8b) [33] and at 806 nm (³H₄ → ³H₆, Fig. 9b) [34]. The IR emission (Fig. 10b) spectra shows the characteristic intra electronic energy levels transitions associated with the Yb³⁺ ions at 973 nm (²F_{5/2} → ²F_{7/2}). The Tm³⁺ doped samples excitation spectra, as in the case of Sm³⁺ doped samples, is associated with band to band absorption of TiO₂ and charge transfer to the Tm³⁺/Yb³⁺ ions.

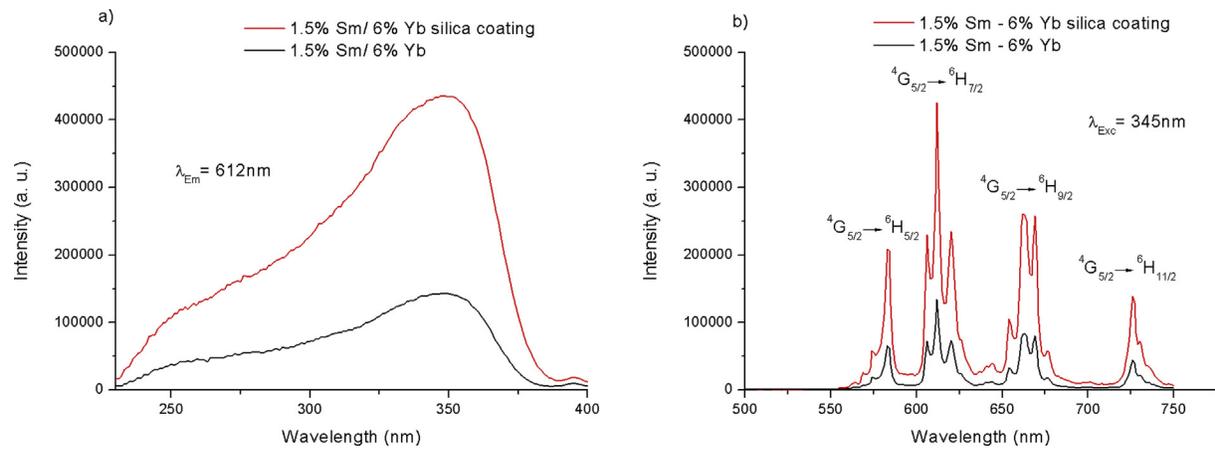


Fig. 6. (a) Excitation (maximum emission at $\lambda_{em} = 612$ nm) and (b) Emission (excitation wavelength $\lambda_{ex} = 345$ nm) spectra of uncoated and silica coated TiO_2 : 1.5% Sm^{3+} /6% Yb^{3+} NP's.

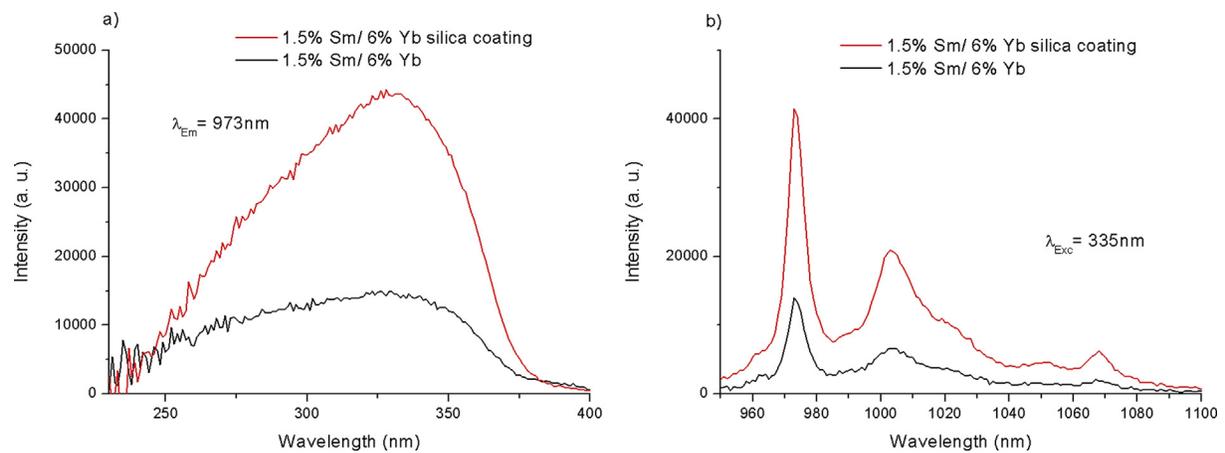


Fig. 7. (a) Excitation (maximum emission at $\lambda_{em} = 973$ nm) and (b) Emission (excitation wavelength $\lambda_{ex} = 335$ nm) spectra of uncoated and silica coated TiO_2 : 1.5% Sm^{3+} /6% Yb^{3+} NP's.

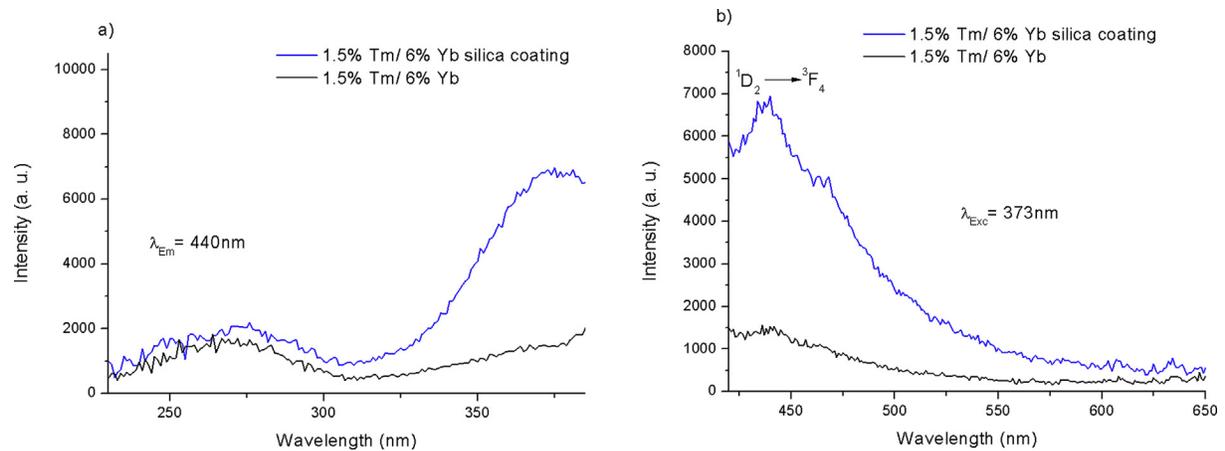


Fig. 8. (a) Excitation (maximum emission at $\lambda_{em} = 440$ nm) and (b) Emission (excitation wavelength $\lambda_{ex} = 373$ nm) spectra of uncoated and silica coated TiO_2 : 1.5% Tm^{3+} /6% Yb^{3+} NP's.

There are several explanations for the luminescence increment in the case of the silica coated TiO_2 : 1.5% Sm^{3+} /6% Yb^{3+} and TiO_2 : 1.5% Tm^{3+} /6% Yb^{3+} NP's. First, there is an increase of the anatase phase which is favored by the silica shell, according to the XRD and Raman results discussed above. In addition, there is a reduction of the surface states and dislocations, due to the surface passivation effect of the silica shell on the NP's.

4. Conclusions

In this work, the synthesis of spherical TiO_2 : Sm^{3+} / Yb^{3+} and TiO_2 : Tm^{3+} / Yb^{3+} NP's, by means of the spray pyrolysis technique, as well as the effect of a silica shell on their structural and optical characteristics is reported. The structural analysis of these NP's indicated that they are polycrystalline, composed of a mixture of rutile, anatase

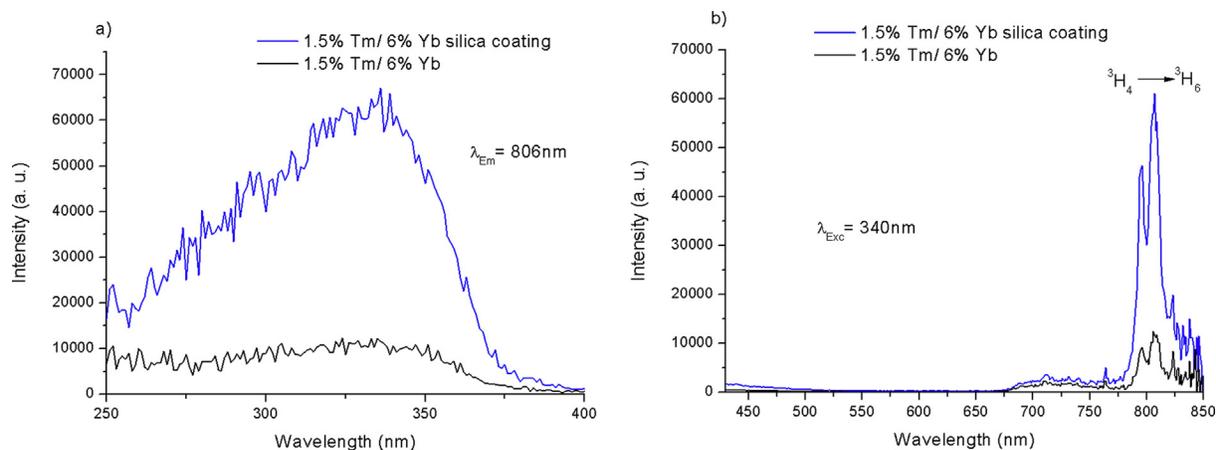


Fig. 9. (a) Excitation (maximum emission at $\lambda_{em} = 806$ nm) and (b) Emission (excitation wavelength $\lambda_{ex} = 340$ nm) spectra of uncoated and silica coated TiO_2 : 1.5% Tm^{3+} /6% Yb^{3+} NPs.

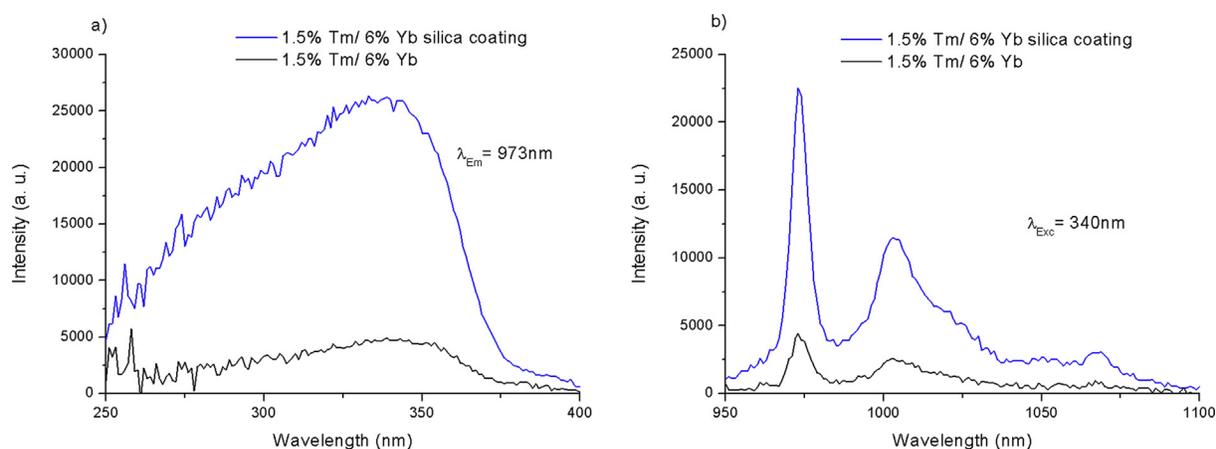


Fig. 10. (a) Excitation (maximum emission at $\lambda_{em} = 973$ nm) and (b) Emission (excitation wavelength $\lambda_{ex} = 340$ nm) spectra of uncoated and silica coated TiO_2 : 1.5% Tm^{3+} /6% Yb^{3+} NPs.

and a $\text{Sm}_2/\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ crystallites, and probably of an amorphous phase. The photoluminescent spectra for these NPs presented the characteristic emission peaks for the intra electronic energy levels transitions of $\text{Sm}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ and Yb^{3+} ions. The best intensity emissions were obtained for TiO_2 : 1.5% Sm^{3+} /6% Yb^{3+} and TiO_2 : 1.5% Tm^{3+} /6% Yb^{3+} NPs. The excitation spectra, in all the cases, is associated with band to band absorption of the TiO_2 NP's host matrix and subsequent charge transfer to the lanthanide ions. The silica-coated NP's not only maintain their luminescent properties but also found to have higher intensities (about a factor of 4). This increment could be due to the greater amount of the anatase phase which is favored by the silica shell on the NP's surface, together with a reduction of the surface states and dislocations, induced by the surface passivation of silica. These materials could be excellent candidates for use as biomedical as well for solar energy harvesting applications.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

We acknowledge the technical assistance of Z. Rivera, Dr. R. J. Frago and M. Guerrero from the Physics Department of CINVESTAV-IPN. Thanks are extended to Dr. M. García Hipólito from UNAM for his

support in TEM characterization. We are also thankful for the financial support from CONACYT. The authors also thank the São Paulo Research Foundation (FAPESP, grant 2015/20298–0) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, grants: 302702/2018-0 L A R.).

References

- [1] L. Ntozakhe, R.T. Taziwa, H.H. Mungondori, Influence of nitrogen doping on TiO_2 nanoparticles synthesized by pneumatic spray pyrolysis method, *Mater. Res. Express* 6 (2019), <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2260>.
- [2] J. Feltrin, A.D.N. Jr, D. Hotza, J.R. Frade, Design guidelines for titania-silica-alumina ceramics with tuned anatase to rutile transformation, *Ceram. Int.* 45 (2019) 5179–5188, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.026>.
- [3] H.L. Shindume, Z. Zhao, N. Wang, H. Liu, A. Umar, J. Zhang, T. Wu, Z. Guo, Enhanced photocatalytic activity of B, N-codoped TiO_2 by a new molten nitrate process, *J. Phys. Chem. C* 19 (2019) 88–90, <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15745>.
- [4] T. Zhu, S.P. Gao, The stability, electronic structure, and optical property of TiO_2 polymorphs, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 11385–11396, <https://doi.org/10.1021/jp412462m>.
- [5] Y. Wang, X. Wang, M. Zhang, L. Fang, L. Jin, J. Gao, Y. Zhang, B. Yang, G. He, Z. Sun, TiO_2 nanorod array film decorated with rGO nanosheets for enhancing photocatalytic and photoelectrochemical properties, *J. Alloy. Comp.* 770 (2019) 243–251, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.098>.
- [6] J. Trawiński, R. Skibiński, Rapid degradation of clozapine by heterogeneous photocatalysis. Comparison with direct photolysis, kinetics, identification of transformation products and scavenger study, *Sci. Total Environ.* 665 (2019) 557–567, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.124>.
- [7] C.G. Joseph, L. Elilarasi, Removal of methylene blue dye from aqueous solution using a newly synthesized TiO_2 - SiO_2 photocatalyst in the presence of active chlorine species, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 206 (2017), <https://doi.org/10.1088/1757-6717/206/1/012001>.

- 1088/1757-899X/206/1/012090.
- [8] D.T. Vu, H.W. Chiu, R. Nababan, Q.M. Le, S.W. Kuo, L.K. Chau, C.C. Ting, H.C. Kan, C.C. Hsu, Enhancing upconversion luminescence emission of rare earth nanophosphors in aqueous solution with thousands fold enhancement factor by low refractive index resonant waveguide grating, *ACS Photonics* 5 (2018) 3263–3271, <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.8b00494>.
- [9] M. Qamar, B. Zhang, Y. Feng, Enhanced photon harvesting in dye-sensitized solar cells by doping TiO₂ photoanode with NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ microrods, *Opt. Mater.* 89 (2019) 368–374, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.01.049>.
- [10] S.H. Oh, T.H. Lee, K. Son, T.G. Kim, Fabrication of HfO₂/TiO₂-based conductive distributed Bragg reflectors: its application to GaN-based near-ultraviolet micro-light-emitting diodes, *J. Alloy. Comp.* 773 (2019) 490–495, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.287>.
- [11] K. Zou, G. Dong, J. Liu, B. Xu, D. Wang, Journal of Materials Science & Technology Effects of calcination temperature and Li⁺ ions doping on structure and upconversion luminescence properties of TiO₂:Ho³⁺ + Yb³⁺ nanocrystals, *J. Mater. Sci. Technol.* 35 (2019) 483–490, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.10.018>.
- [12] Y. Qin, Z. Hu, B. Han, W. Sea, K. Keong, Sol-hydrothermal synthesis of TiO₂:Sm³⁺ + nanoparticles and their enhanced photovoltaic properties, *J. Alloy. Comp.* 686 (2016) 803–809, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.179>.
- [13] J. Park, B. Yang, J. Lee, I. Kim, J. Kim, H. Park, I.W. Nah, S. Lee, Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of reduced graphene oxide/anatase TiO₂ composite and its application in the photocatalytic degradation of methylene blue in water, *Chemosphere* 191 (2018) 738–746, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.094>.
- [14] V. Pani, B. Friedrich, Applied Surface Science Mixed RuO₂/TiO₂ Uniform Microspheres Synthesized by Low-Temperature Ultrasonic Spray Pyrolysis and Their Advanced Electrochemical vol. 464, (2019), pp. 1–9.
- [15] C. Falcony, M. Aguilar-Frutis, M. García-Hipólito, Spray pyrolysis technique; high-K dielectric films and luminescent materials: a review, *Micromachines* 9 (2018) 414, <https://doi.org/10.3390/mi9080414>.
- [16] G.S. Freiria, E.J. Nassar, M. Verelst, L.A. Rocha, Influence of the electrostatic filter field on particle size control of (La_{0.98}Eu_{0.01}Bi_{0.01})NbO₄ red phosphor prepared using spray pyrolysis, *J. Lumin.* 169 (2016) 844–849, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.022>.
- [17] L.A. Rocha, J.D.C. Freiria, J.M.A. Caiut, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, M. Verelst, J. Dexpert-Ghys, Luminescence properties of Eu-complex formations into ordered mesoporous silica particles obtained by the spray pyrolysis process, *Nanotechnology* 26 (2015) 335604, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/33/335604>.
- [18] L.A. Rocha, J.M.A. Caiut, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, M.A.U. Martines, J.D.C. Freiria, J. Dexpert-Ghys, M. Verelst, Non-leachable highly luminescent ordered mesoporous SiO₂ spherical particles, *Nanotechnology* 21 (2010), <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/15/155603>.
- [19] J.S. Lee, Y.J. Kim, Synthesis and luminescent properties of Al₂O₃-SiO₂ phosphors, *Ceram. Int.* 38 (2012) 563–566, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.098>.
- [20] N.S. Allen, V. Vishnyakov, P.J. Kelly, R.J. Kriek, N. Mahdjoub, C. Hill, Characterisation and photocatalytic assessment of TiO₂ nano-polymorphs: influence of crystallite size and influence of thermal treatment on paint coatings and dye fading kinetics, *J. Phys. Chem. Solids* 126 (2019) 131–142, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.11.004>.
- [21] M.B. Rahaei, A. Kazemzadeh, T. Ebadzadeh, others, Mechanochemical synthesis of nano TiC powder by mechanical milling of titanium and graphite powders, *Powder Technol.* 217 (2012) 369–376, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.10.050>.
- [22] G.K. Williamson, W.H. Hall, X-Ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metall.* 1 (1953) 22–31, [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6).
- [23] L.M. Gary, Z. Shi-Chang, V.J. Gopal, Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, (1993), pp. 2707–2726.
- [24] G. Rajakumar, A.A. Rahuman, B. Priyamvada, V.G. Khanna, D.K. Kumar, P.J. Sujin, Eclipta prostrata leaf aqueous extract mediated synthesis of titanium dioxide nanoparticles, *Mater. Lett.* 68 (2012) 115–117, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.10.038>.
- [25] J. a Chudek, M.W. Mcquire, G.W. Mcquire, C.H. Rochester, Ln sifu FTIR study of CO-H₂ reactions over Rh/TiO₂ catalysts at high pressure and temperature, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* 90 (1994) 3699–3709, <https://doi.org/10.1039/FT9949003699>.
- [26] A. Adamczyk, E. Długoń, The FTIR studies of gels and thin films of Al₂O₃-TiO₂ and Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ systems, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 89 (2012) 11–17, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.12.018>.
- [27] Q. Fang, M. Meier, J.J. Yu, Z.M. Wang, J.Y. Zhang, J.X. Wu, A. Kenyon, P. Hoffmann, I.W. Boyd, FTIR and XPS investigation of Er-doped SiO₂-TiO₂ films, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 105 (2003) 209–213, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.08.047>.
- [28] H.L. Ma, J.Y. Yang, Y. Dai, Y.B. Zhang, B. Lu, G.H. Ma, Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7497–7500, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.03.047>.
- [29] T. Mazza, E. Barborini, P. Piseri, P. Milani, D. Cattaneo, A. Li Bassi, C.E. Bottani, C. Ducati, Raman spectroscopy characterization of TiO₂ rutile nanocrystals, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 75 (2007) 1–5, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.045416>.
- [30] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, Raman spectrum of anatase, TiO₂, *J. Raman Spectrosc.* 7 (1978) 321–324, <https://doi.org/10.1002/jrs.1250070606>.
- [31] J.C.G. Bünzli, S.V. Eliseeva, Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion, *J. Rare Earths* 28 (2010) 824–842, [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60208-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60208-8).
- [32] K. Suresh, C.K. Jayasankar, Spectral investigations of Sm³⁺/Yb³⁺: TeO₂ + ZnO + Nb₂O₅ + TiO₂ glasses for the conversion of Si-based solar cell applications, *J. Alloy. Comp.* 750 (2018) 420–427, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.292>.
- [33] W. Wang, W. Huang, Y. Ni, C. Lu, Z. Xu, Different upconversion properties of β-NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺/Er³⁺ in affecting the near-infrared-driven photocatalytic activity of high-reactive TiO₂, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 340–348, <https://doi.org/10.1021/am404389g>.
- [34] Y. Wei, X. Yang, Y. Ma, S. Wang, Q. Yuan, Lanthanide-doped nanoparticles with near-infrared-to-near-infrared luminescence for bioimaging, *Chin. J. Chem.* 34 (2016) 558–569, <https://doi.org/10.1002/cjoc.201500755>.

Bibliografía

- [1] Ru-Shi Liu. *Phosphors, Up Conversion Nano Particles, Quantum Dots and Their Applications*, volume 1. Springer, 2016.
- [2] Erika Maeda, Toshihide Nabatame, Kazuya Yuge, Masafumi Hirose, Mari Inoue, Akihiko Ohi, Naoki Ikeda, Koji Shiozaki, and Hajime Kiyono. Change of characteristics of n-gan mos capacitors with hf-rich hfsiox gate dielectrics by post-deposition annealing. *Microelectronic Engineering*, page 111036, 2019.
- [3] L Ntozakhe, RT Taziwa, and HH Mungondori. Influence of nitrogen doping on tio2 nanoparticles synthesized by pneumatic spray pyrolysis method. *Materials Research Express*, 6(8):0850a9, 2019.
- [4] GM Cabello González, P Concepción, AL Villanueva Perales, A Martínez, M Campoy, and F Vidal-Barrero. Ethanol conversion into 1, 3-butadiene over a mixed hf-zn catalyst: Effect of reaction conditions and water content in ethanol. *Fuel Processing Technology*, 193:263–272, 2019.
- [5] Larysa Khomenkova, Nadiia Korsunska, Christophe Labbé, Xavier Portier, and Fabrice Gourbilleau. The peculiarities of structural and optical properties of hfo2-based films co-doped with silicon and erbium. *Applied Surface Science*, 471:521–527, 2019.

-
- [6] Duc Tu Vu, Hsien-Wen Chiu, Robasa Nababan, Quoc Minh Le, Shiao-Wei Kuo, Lai-Kwan Chau, Chu-Chi Ting, Hung-Chih Kan, and Chia-Chen Hsu. Enhancing upconversion luminescence emission of rare earth nanophosphors in aqueous solution with thousands fold enhancement factor by low refractive index resonant waveguide grating. *ACS Photonics*, 5(8):3263–3271, 2018.
- [7] Francesco Enrichi, C Armellini, G Battaglin, F Belluomo, S Belmokhtar, A Bouajaj, E Cattaruzza, M Ferrari, F Gonella, A Lukowiak, et al. Silver doping of silica-hafnia waveguides containing tb^{3+}/yb^{3+} rare earths for downconversion in pv solar cells. *Optical Materials*, 60:264–269, 2016.
- [8] A Bouajaj, S Belmokhtar, MR Britel, C Armellini, Brigitte Boulard, F Belluomo, A Di Stefano, S Polizzi, A Lukowiak, M Ferrari, et al. tb^{3+}/yb^{3+} codoped silica-hafnia glass and glass-ceramic waveguides to improve the efficiency of photovoltaic solar cells. *Optical Materials*, 52:62–68, 2016.
- [9] Muhammad Qamar, Bao Zhang, and Yaqing Feng. Enhanced photon harvesting in dye-sensitized solar cells by doping tio2 photoanode with $na\text{y}f_4 : Yb^{3+}, tm^{3+}$ microrods. *Optical Materials*, 89:368–374, 2019.
- [10] Sang Hoon Oh, Tae Ho Lee, Kyung-Rock Son, and Tae Geun Kim. Fabrication of hfo2/tio2-based conductive distributed bragg reflectors: Its application to gan-based near-ultraviolet micro-light-emitting diodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 773:490–495, 2019.
- [11] Brian Henderson and G Frank Imbusch. *Optical spectroscopy of inorganic solids*, volume 44. Oxford University Press, 2006.
- [12] Abraham N. Meza Rocha. *Efecto de la incorporación de litio en las propiedades luminiscentes de películas de $Y_2O_3 : Er^{3+}$ depositadas por medio de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico*. PhD thesis, Cinvestav del I.P.N., 2014.
- [13] P Hanninen and HH Lanthanide. *Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
-

-
- [14] Michael Gaft, Renata Reisfeld, and Gerard Panczer. *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials*. Springer, 2015.
- [15] Hao Dong, Ling-Dong Sun, and Chun-Hua Yan. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications. *Chemical Society Reviews*, 44(6):1608–1634, 2015.
- [16] IR Martín, AC Yanes, J Mendez-Ramos, ME Torres, and VD Rodríguez. Cooperative energy transfer in $yb^{3+} - tb^{3+}$ codoped silica sol-gel glasses. *Journal of Applied Physics*, 89(5):2520–2524, 2001.
- [17] Richard Scheps. Upconversion laser processes. *Progress in Quantum Electronics*, 20(4):271–358, 1996.
- [18] Gary L Messing, Shi-Chang Zhang, and Gopal V Jayanthi. Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(11):2707–2726, 1993.
- [19] Ciro Falcony, Miguel Angel Aguilar-Frutis, and Manuel García-Hipólito. Spray pyrolysis technique; high-k dielectric films and luminescent materials: a review. *Micromachines*, 9(8):414, 2018.
- [20] GS Freiria, Eduardo J Nassar, Marc Verelst, and Lucas A Rocha. Influence of the electrostatic filter field on particle size control of $(La_{0.98}Eu_{0.01}Bi_{0.01})NbO_4$ red phosphor prepared using spray pyrolysis. *Journal of Luminescence*, 169:844–849, 2016.
- [21] LA Rocha, JMA Caiut, Younes Messaddeq, Sidney José Lima Ribeiro, MAU Martines, J do C Freiria, J Dexpert-Ghys, and M Verelst. Non-leachable highly luminescent ordered mesoporous SiO_2 spherical particles. *Nanotechnology*, 21(15):155603, 2010.
- [22] Bob B He. *Two-dimensional X-ray diffraction*, volume 2. Wiley Online Library, 2009.
-

-
- [23] Joseph I Goldstein, Dale E Newbury, Joseph R Michael, Nicholas WM Ritchie, John Henry J Scott, and David C Joy. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.
- [24] Stephen J Pennycook and Peter D Nellist. *Scanning transmission electron microscopy: imaging and analysis*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [25] Hans Kuzmany. *Solid-state spectroscopy: an introduction*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [26] Vicente Vargas, Anastasiya Sedova, Susane Moscardini, Lucas Rocha, and Ciro Falcony. Effect of silica coating on the structural and luminescent properties of $sm^{3+}/yb^{3+}ortm^{3+}/yb^{3+}$ co-doped tio2 nanoparticles. *Ceramics International*, 2019.
- [27] Norman S Allen, Vladimir Vishnyakov, Peter J Kelly, Roelf J Kriek, Noredine Mahdjoub, and Claire Hill. Characterisation and photocatalytic assessment of tio2 nano-polymorphs: Influence of crystallite size and influence of thermal treatment on paint coatings and dye fading kinetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 126:131–142, 2019.
- [28] Mohammad Bagher Rahaei, A Kazemzadeh, T Ebadzadeh, et al. Mechanochemical synthesis of nano tic powder by mechanical milling of titanium and graphite powders. *Powder Technology*, 217:369–376, 2012.
- [29] GK Williamson and WH Hall. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta metallurgica*, 1(1):22–31, 1953.
- [30] G Rajakumar, A Abdul Rahuman, B Priyamvada, V Gopiesh Khanna, D Kishore Kumar, and PJ Sujin. Eclipta prostrata leaf aqueous extract mediated synthesis of titanium dioxide nanoparticles. *Materials Letters*, 68:115–117, 2012.
- [31] John A Chudek, Mandy W McQuire, Glen W McQuire, and Colin H Rochester. In situ ftir study of co-h2 reactions over rh/tio2 catalysts at high pressu-
-

-
- re and temperature. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90(24):3699–3709, 1994.
- [32] Anna Adamczyk and Elzbieta Dlugon. The ftir studies of gels and thin films of $\text{al}_2\text{o}_3\text{-tio}_2$ and $\text{al}_2\text{o}_3\text{-tio}_2\text{-sio}_2$ systems. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 89:11–17, 2012.
- [33] Q Fang, M Meier, JJ Yu, ZM Wang, J-Y Zhang, JX Wu, A Kenyon, P Hoffmann, and Ian W Boyd. Ftir and xps investigation of er-doped $\text{sio}_2\text{-tio}_2$ films. *Materials Science and Engineering: B*, 105(1-3):209–213, 2003.
- [34] HL Ma, JY Yang, Y Dai, YB Zhang, B Lu, and GH Ma. Raman study of phase transformation of tio_2 rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser. *Applied surface science*, 253(18):7497–7500, 2007.
- [35] Toshiaki Ohsaka, Fujio Izumi, and Yoshinori Fujiki. Raman spectrum of anatase, tio_2 . *Journal of Raman spectroscopy*, 7(6):321–324, 1978.
- [36] Yiyang Qin, Zhiqiang Hu, Boon Han Lim, Wei Sea Chang, Kok Keong Chong, Putao Zhang, and Haitao Zhang. Sol-hydrothermal synthesis of $\text{tio}_2 : \text{Sm}^{3+}$ nanoparticles and their enhanced photovoltaic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 686:803–809, 2016.
- [37] Jean-Claude G Bunzli and Svetlana V Eliseeva. Lanthanide nir luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. *Journal of Rare Earths*, 28(6):824–842, 2010.
- [38] K Suresh and CK Jayasankar. Spectral investigations of $\text{sm}^{3+}/\text{yb}^{3+} : \text{Teo}^{2+}\text{zno}^+\text{nb}_2\text{o}^{5+}\text{tio}_2$ glasses for the conversion of si-based solar cell applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 750:420–427, 2018.
- [39] Wei Wang, Wenjuan Huang, Yaru Ni, Chunhua Lu, and Zhongzi Xu. Different upconversion properties of $\beta\text{-nayf}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{tm}^{3+}/\text{er}^{3+}$ in affecting the near-infrared-driven photocatalytic activity of high-reactive tio_2 . *ACS applied materials & interfaces*, 6(1):340–348, 2013.
-

-
- [40] Yurong Wei, Xiangdong Yang, Yurou Ma, Shengfu Wang, and Quan Yuan. Lanthanide-doped nanoparticles with near-infrared-to-near-infrared luminescence for bioimaging. *Chinese Journal of Chemistry*, 34(6):558–569, 2016.
- [41] TP Smirnova, LV Yakovkina, SA Beloshapkin, VV Kaichev, NI Alferova, and Song Jeong-Hwan. Interfaces analysis of the hfo2/sio2/si structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(5):836–840, 2010.
- [42] G He, LD Zhang, and Q Fang. Silicate layer formation at hfo2/sio2/si interface determined by x-ray photoelectron spectroscopy and infrared spectroscopy. *Journal of applied physics*, 100(8):083517, 2006.
- [43] Rocío Estefanía Rojas-Hernandez, Luís F Santos, and Rui M Almeida. tb^{3+}/yb^{3+} doped aluminosilicate phosphors for near infrared emission and efficient down-conversion. *Journal of Luminescence*, 197:180–186, 2018.
- [44] A Bouajaj, S Belmokhtar, MR Britel, C Armellini, Brigitte Boulard, F Belluomo, A Di Stefano, S Polizzi, A Lukowiak, M Ferrari, et al. tb^{3+}/yb^{3+} codoped silica–hafnia glass and glass–ceramic waveguides to improve the efficiency of photovoltaic solar cells. *Optical Materials*, 52:62–68, 2016.
- [45] Richard Scheps. Upconversion laser processes. *Progress in Quantum Electronics*, 20(4):271–358, 1996.
- [46] FW Ostermayer Jr and LG Van Uitert. Cooperative energy transfer from yb^{3+} to tb^{3+} in yf3. *Physical Review B*, 1(11):4208, 1970.
- [47] D LSCHULMANJH Dexter and James H Schulman. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors. *The Journal of Chemical Physics*, 22(6):1063–1070, 1954.
- [48] Renata Reisfeld, Esther Greenberg, Rance Velapoldi, and Baruch Barnett. Luminescence quantum efficiency of gd and tb in borate glasses and the mechanism of energy transfer between them. *The Journal of Chemical Physics*, 56(4):1698–1705, 1972.
-

- [49] Jun-Lin Yuan, Xiao-Yan Zeng, Jing-Tai Zhao, Zhi-Jun Zhang, Hao-Hong Chen, and Xin-Xin Yang. Energy transfer mechanisms in tb^{3+},yb^{3+} codoped y_2o_3 downconversion phosphor. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(10):105406, 2008.
- [50] Eiichiro Nakazawa and Shigeo Shionoya. Energy transfer between trivalent rare-earth ions in inorganic solids. *The Journal of Chemical Physics*, 47(9):3211–3219, 1967.
-