



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA**

## **“DESARROLLO DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS LUMINISCENTES”**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES**

**PRESENTA:  
M.C. EDER RESÉNDIZ LÓPEZ**

**TUTOR PRINCIPAL:  
DR. PEDRO SALAS CASTILLO  
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA, CFATA-UNAM**

**CO-TUTOR  
DR. LUIS ARMANDO DÍAZ TORRES  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA, CIO**

**COMITÉ TUTOR  
DR. VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES  
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA, CFATA-UNAM  
DRA. MA. CONCEPCIÓN ARENAS ARROCENA  
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES UNIDAD LEÓN, ENES-UNAM**

**SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, MAYO 2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis padres:

Víctor F. Reséndiz Organista †

Y Julieta López Jiménez

Por su amor, apoyo incondicional y paciencia.

Gracias por ser el mejor ejemplo de fortaleza.

A mis hermanos:

Bella Nira Reséndiz López y

Aldo Reséndiz López

Tienen mi admiración y cariño.

Gracias por estar conmigo en todo momento.

A mis sobrinos:

Víctor Reséndiz López

Biaani Guadalupe Reséndiz Valdez

Eliseo Reséndiz López

Aldo Diario Reséndiz Valdez

Por el inmenso cariño que me han brindado.

## **Agradecimientos**

En primer lugar a la máxima casa de estudios **Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)**. Al **Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA)** Donde conté con la fortuna de realizar mis estudios de doctorado. Al **Dr. Pedro Salas Castillo** por su apoyo y motivación para la realización de la presente Tesis.

Al **Centro de Investigaciones en Óptica (CIO)** de la ciudad de León Gto., donde realicé el análisis muy importante para el presente trabajo de investigación y por el apoyo obtenido. Y particularmente al co-director de tesis el **Dr. Luis Armando Díaz Torres** por el apoyo brindado. Al **Dr. Haggeo Desirena Enríquez** por el apoyo en la configuración y obtención de propiedades ópticas.

A los tutores de mi comité: **Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses** y **Dra. Ma. Concepción Arenas Arrocena** por revisar este trabajo y aportar sus valiosos comentarios.

A doctores y técnicos de laboratorios donde tuve la posibilidad de realizar mis análisis. A la **Dra. Beatriz Millán Malo** por su ayuda en el análisis de la difracción de rayos X, a la **M en I.Q. Alicia del Real López** por su ayuda en la obtención de imágenes de la microscopia electrónica de barrido y a la Técnico Sra. **Ma. Lourdes Palma Tirado** por su valioso apoyo en la obtención de imágenes de la microscopia electrónica de transmisión. A **M. en C. Guillermo Vázquez Sánchez** del centro de cómputo del CFATA por el apoyo durante la realización de mis estudios de doctorado.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM), en especial al **Dr. Luis Felipe Del Castillo Dávila** Y **Dr. Heriberto Pfeiffer Perea** gracias por el apoyo recibido durante mis estudios de posgrado.

Al CONACYT por el apoyo económico brindado durante mis estudios de doctorado.

# Índice

<b>Resumen</b>	1
<b>Capítulo I</b>	2
I. Introducción	3
I.1. Nanofósforos	4
I.1.1. Antecedentes	5
I.1.2. Motivación	5
I.1.3. Aplicaciones	6
I.1.4. Objetivos	7
<b>Capítulo II</b>	10
II. Luminiscencia	11
II.1. Tipos de Luminiscencia	16
II.2. Conversión descendente y Conversión ascendente	18
II.2.1. Conversión descendente	20
II.2.2. Conversión ascendente	20
II.3. Mecanismos de la emisión por conversión ascendente	22
II.4. Matrices e iones dopantes	23
II.4.1. Matrices	24
II.4.2. Iones dopantes	25
II.4.3. Aplicaciones	27
<b>Capítulo III</b>	28
III. Trabajo Experimental	29
III.1. Síntesis de materiales nanocristalinos	31
III.1.1. Método Hidrotermal	31
III.1.2. Síntesis de fósforos	32
III.2. Caracterización	33
III.2.1. Microscopia electrónica	34
III.2.2. Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)	38
III.2.3. Difracción de Rayos X (XRD)	40

III.2.4. Propiedades ópticas	44
III.2.4.1. Espectros de absorción	47
III.2.4.2. Espectros de emisión	48
III.2.4.3. Espectroscopia infrarroja	50
III.2.5. Diagrama de cromaticidad	52
<b>Capítulo IV</b>	<b>55</b>
IV. Resultados	56
IV.1. Efecto de la temperatura en los fósforos de $Y_2O_3:Yb^{3+}-Er^{3+}$	57
IV.1.1. Estructura cristalina para diferente temperatura	57
IV.1.2. Morfología a diferente temperatura	58
IV.1.3. Efecto de la temperatura en la luminiscencia de los fósforos de $Y_2O_3:Yb^{3+}-Er^{3+}$	60
IV.2. Influencia de agentes precipitantes en los fósforos de $Y_2O_3:Yb^{3+}-Er^{3+}$	61
IV.2.1. Estructura cristalina para diferente agente precipitante	61
IV.2.2. Morfología para diferente agente precipitante	63
IV.2.3. Absorción para diferente agente precipitante	67
IV.2.4. Influencia del agente precipitante en la luminiscencia de $Y_2O_3:Yb^{3+}-Er^{3+}$	68
IV.3. Efecto de la relación de los iones dopantes en el fosforo de $Y_2O_3:Yb^{3+}-Er^{3+}$	76
IV.3.1. Estructura cristalina para diferente relación de $Er^{3+}:Yb^{3+}$	76
IV.3.2. Morfología para diferente relación de $Er^{3+}:Yb^{3+}$	78
IV.3.3. Absorción para diferente relación de $Er^{3+}:Yb^{3+}$	80
IV.3.4. Efecto de la relación de $Er^{3+}:Yb^{3+}$ en la luminiscencia	81
<b>Capítulo V</b>	<b>89</b>
V. Conclusiones	90
<b>Referencias</b>	<b>93</b>
<b>Artículo</b>	<b>97</b>

**Resumen:** Nanocristales de  $Y_2O_3$  dopado con  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  fueron sintetizados por el método hidrotermal. Las muestras han sido preparadas usando Tiourea ( $SC(NH_2)_2$ ) e hidróxido de Litio (LiOH) y tres muestras de referencia (Urea-LiOH, Urea y LiOH) como agentes precipitantes en el proceso de síntesis. Las caracterizaciones de los fósforos fueron mediante la difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de transmisión (TEM), microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia fotoluminiscente. Se estudiaron los efectos de la Tiourea y LiOH sobre las propiedades estructurales, morfológicas y fotoluminiscentes de  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$ . El análisis de XRD nos indicó que las muestras presentan la fase cubica de la itria. Las mediciones de la microscopia electrónica mostraron formas esféricas regulares con diámetros de las partículas estrechos. Los nanofósforos preparados con Tiourea e hidróxido de Litio como agentes precipitantes exhibieron una fuerte luminiscencia por *up-conversion* en el visible bajo una fuente de excitación de 970 nm comparado con las otras muestras de referencia. Los estudios fotoluminiscentes revelaron que los fósforos tienen emisiones verde principalmente en 563 nm y roja en 660 nm correspondiendo a las transiciones  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  del  $Er^{3+}$ , respectivamente. Adicionalmente, fósforos de  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  fueron obtenidos variando la concentración de los iones dopantes  $Er^{3+}:Yb^{3+}$  (1:2, 1:4, 1:8 y 1:12 %mol). El análisis de XRD indicó que para todas las concentraciones usadas las muestras presentaron la fase cubica pura. La microscopia electrónica mostró formas esféricas regulares con casi el mismo tamaño para todas las concentraciones. Estos nanofósforos exhibieron fuerte luminiscencia por *up-conversion* bajo la excitación de 970 nm y nos manifestó que la intensidad relativa de la emisión verde llega a ser más fuerte con la disminución de la concentración de  $Yb^{3+}$  mientras que la emisión roja aumenta. Finalmente, se pudo sintonizar la emisión de luz de las muestras de verde-amarillento (1:2), amarillo-verde (1:4), amarillo-naranja (1:8) y hasta llegar al naranja-rojizo (1:12).

# CAPÍTULO I

## I. INTRODUCCIÓN

I.1 Nanofósforos

I.2 Motivación

I.3 Objetivos

# I. INTRODUCCIÓN

---

La Nanociencia es un área emergente de la ciencia que se ocupa del estudio de materiales de dimensiones nanométricas, esto es, del orden de  $10^{-9}$  m, y esto abarca tanto la síntesis de estos materiales como la caracterización de sus propiedades a esta escala. Y se dice que es una ciencia interdisciplinaria porque incluye conocimientos de muchas ramas como la química, física, biología e ingeniería, donde científicos de estos campos tratan de comprender el comportamiento de la materia a la escala nanométrica, donde dicho intervalo es de 1 a 100 nanómetros. Richard Feynman, premio Nobel de Física (1965), es considerado como el padre de la Nanociencia, ya que propuso fabricar productos a partir de un reordenamiento de átomos y moléculas. En 1959, en la reunión anual de la sociedad americana de Física; Feynman dio una plática titulada

“*There is Plenty of Room at the Bottom*” [1] donde analizaba cómo computadoras trabajando con átomos individuales podrían consumir muy poca energía y conseguir velocidades asombrosas. El Físico enfatizó que las estructuras pequeñas deben presentar propiedades y fenómenos muy diferentes a los cotidianos, porque todo lo que sucede en el mundo de lo pequeño pertenece al reino de la mecánica cuántica.

El científico japonés Norio Taniguchi introdujo 15 años después de la plática de Feynman, el término nanotecnología. La palabra nanotecnología es usada generalmente para definir las ciencias y técnicas que se aplican a un nivel de nanoescala, permitiendo trabajar y manipular estructuras moleculares y sus átomos. En síntesis, esto nos llevaría a la posibilidad de fabricar materiales y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas. La nanotecnología podría definirse como el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a la escala nanométrica. La Nanociencia es la comprensión fundamental de los fenómenos a la nanoescala y, en buena parte, la condición necesaria para hacer realidad la nanotecnología.

Cuando se manipula la materia a la escala tan minúscula de átomos y moléculas, ésta presenta fenómenos y propiedades totalmente nuevos. Por lo tanto, el interés al utilizar la nanotecnología es crear materiales, estructuras, dispositivos y sistemas novedosos y con bajo costo que cuenten con propiedades únicas, lo cual tendría un gran impacto en diversas áreas como la medicina, la biología, el medioambiente, la informática, la optoelectrónica, entre muchas áreas más.

## I.1 Nanofósforos

Los fósforos [2] o nanofósforos (en la escala nanométrica) son de forma general, materiales o sustancias que exhiben el fenómeno de luminiscencia. Los nanofósforos están empezando a ser utilizados en un amplio número de industrias para

usos electrónicos, magnéticos, biomédicos, optoelectrónicos y en diversas áreas como en telecomunicaciones, láseres, sensores, bioimagen [3-5], etc.

### **I.1.1 Antecedentes**

Durante las últimas décadas, ha existido un interés en materiales nanoestructurados fluorescentes debido a sus propiedades luminiscentes por conversión ascendente (*Up-Conversion*) ya que cuenta con potenciales aplicaciones en medicina, biología, *displays* [6-8]. Y ha existido un interés renovado en los últimos años, enfocándose en los materiales nanocristalinos luminiscentes dopados con iones de tierras raras debido a sus amplias aplicaciones potenciales tales como fósforos de alto rendimiento, diagnósticos en biomedicina [9], en láseres de estado sólido [10], sensores [11] y aplicaciones biotecnológicas [12]. Una manera significativa para la generación de luz en el rango visible se fundamenta en los procesos de *Up-Conversion* que consiste en la conversión de fotones del infrarrojo-cercano (*near Infrared* o NIR) a fotones en el visible vía procesos multifotónicos. Materiales con tierras raras han mostrado un amplio rango de aplicaciones importantes en telecomunicaciones, bioimagen, celdas solares, además de los ya mencionados. Entre muchos materiales fluorescentes, es bien sabido que el óxido de itrio es un material luminiscente comúnmente usado y es conocido por ser uno de los más importantes materiales fluorescentes cuando es dopado con iones de tierras raras [13-17].

### **I.1.2 Motivación**

Investigaciones recientes han mostrado que matrices con baja energía fonónica promueven una eficiencia luminiscente alta por *up-conversion* reduciendo la relajación multifonónica no-radiativa. Sin embargo, hay materiales que presentan pobres propiedades mecánicas y son sensibles a la humedad e incluso son difíciles de sintetizar y llegan a ser dañinos para el medio ambiente, gran cantidad de los óxidos son estables químicamente y no son tóxicos, además de contar con buena eficiencia

luminiscente, como el óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ). Este material es transparente a un amplio rango de longitudes de onda, cuenta baja conductividad térmica, alto punto de fusión, tiene baja energía fonónica y su síntesis en el régimen nanométrico es sencillo, adicionalmente cuenta con una banda prohibida amplia lo que los hace atractivos para aplicaciones ópticas en los rangos de los espectros visible y ultravioleta (UV). Por lo tanto, fósforos de itria ( $Y_2O_3$ ) suelen ser dopados con iones de tierras raras ( $RE^{3+}$ ) lo que permite que estén siendo utilizadas en diversos campos como en laser, pantallas ópticas y dispositivos de emisión de luz, entre otras más.

Existen varias causas para poder obtener materiales con propiedades luminiscentes. Como se acaba de mencionar, una de estas causas depende de la matriz donde dependiendo del material soporte a utilizar se puede obtener diferentes propiedades fotónicas. También es muy importante el tipo de elementos dopantes utilizados en la matriz, así como las cantidades o concentraciones de éstos. Finalmente otras causas importantes en la obtención de materiales con propiedades luminiscentes están relacionadas con el tamaño, distribución de tamaño y forma de las partículas sintetizadas.

### I.1.3 Aplicaciones

Los nanomateriales están avanzando con descubrimientos casi a diario en muchos frentes como las áreas de electrónicos, magnéticos, optoelectrónicos, biomédicos, farmacéuticos, cosméticos, energéticos, de navegación y en la ciencia de los materiales en general. Dentro del desarrollo de nuevos materiales potencialmente útiles en la actualidad destacan:

- ❖ Sensores útiles en la detención de impurezas ambientales y biológicas
- ❖ Concentradores luminiscentes solares
- ❖ Láseres de estado sólido sintonizables en el rango visible
- ❖ Guías de onda
- ❖ Pantallas de emisión de campo

- ❖ Complejos de iones de tierras raras que puedan ser utilizados para diagnóstico y marcado biológico.
- ❖ En instrumentos de medición, como relojes, termómetros, brújulas, controles de navegación en aviones, etc.

Los materiales nanoestructurados tienen una importancia muy especial y al ser dopados con iones de tierras raras ( $\text{La}^{3+}$ ) nos dan propiedades luminiscentes con importantes aplicaciones como en la industria textil, en la opto-electrónica, entre otras. A continuación se presentan unos ejemplos adicionales de estas aplicaciones:

- ❖ Uniformes y/o chalecos de policías y bomberos que son hechos con base a materiales fluorescentes los cuales al contacto con luz UV o luz blanca en la noche les permite emitir un brillo o un tipo de luz radiante con lo cual los podemos detectar, así mismo existen otros tipos de prendas de carácter lúdico.
- ❖ Tableros de vehículos, sistemas de navegación, etc., son diseñados con materiales luminiscentes y cuentan con propiedades optoelectrónicas relevantes.
- ❖ En sensores, en almacenamiento óptico de alta densidad, impresión láser, así como láseres para la región del visible, etc.

Esto es solo una pequeña cantidad de aplicaciones de materiales luminiscentes que se dan como antecedente, y son el motivo por el cual, el presente trabajo de investigación se enfoca en el estudio de materiales luminiscentes. Ya que éstos han generado gran interés debido a su uso y en una gran variedad de potenciales aplicaciones.

### **I.1.4 Objetivos**

Debido a lo anterior, en el presente trabajo se pretende obtener fósforos nanocristalinos de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopados con iones de tierras raras como  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  vía síntesis hidrotermal. El objetivo principal de este trabajo de investigación es estudiar la influencia de los iones Li y S en las propiedades luminiscentes de conversión

ascendente (*up-conversion*) de los materiales nanocristalinos de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  mediante la utilización de hidróxido de Litio y Tiourea en el proceso de síntesis en la preparación de los nanofósforos. Otro objetivo importante es estudiar la variación en la concentración de los iones dopantes de tierras raras ( $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ ), así como su influencia en la luminiscencia en los nanofósforos de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ . Adicionalmente, se presentan otros objetivos relevantes del presente trabajo de investigación:

### **Objetivo general**

Síntesis, caracterización y análisis de fósforos nanocristalinos ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) dopados con iones de tierras raras ( $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ ).

### **Objetivos puntuales**

- **Síntesis:** Obtención de materiales nanoestructurados de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  sintetizados con diferentes agentes precipitantes como hidróxido de Litio y Tiourea manteniendo la relación de  $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$  constante. Así como la obtención de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopadas con  $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  variando la concentración de iones dopantes.
- **Caracterización:** morfología y composición mediante microscopía electrónica, la fase cristalina por la difracción de rayos X; composición elemental mediante los estudios de EDS y el estudio de la espectroscopía infrarroja.
- **Propiedades estructurales:** Obtención de propiedades estructurales en función de diferentes agentes precipitantes y diferente relación de iones dopantes ( $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ ) utilizados en la síntesis.
- **Propiedades fotoluminiscentes:** Análisis de los espectros de absorción y emisión de los sistemas ya mencionados  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopados con iones de tierras raras como  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .

Después de esta breve introducción de los nanomateriales y los nanofósforos donde se presenta además motivación y objetivos del trabajo a realizar, en el siguiente capítulo se da una descripción general de la luminiscencia, así como de los diferentes tipos de luminiscencia que existen; veremos también con más detalle las propiedades con las que debe tener las matrices y los iones para obtener luminiscencia importante. En el tercer capítulo se presenta detalladamente el desarrollo experimental utilizado en el presente trabajo de investigación. En el cuarto capítulo está dedicado al análisis y discusión de los resultados obtenidos y, finalmente se presentan nuestras conclusiones, así como las perspectivas para trabajos a futuro.

# CAPÍTULO II

## II. LUMINISCENCIA

II.1. Tipos de Luminiscencia

II.2. Conversión descendente y Conversión ascendente

II.3. Mecanismos para la emisión por conversión ascendente

II.4. Matrices e iones dopantes

## **II. LUMINISCENCIA**

---

Como sabemos el primer medio artificial conocido por el hombre para iluminar fue el fuego, además claro permitiéndole protegerse del frío y de posibles amenazas. Con el desarrollo del hombre se fueron adquiriendo dispositivos cada vez más sofisticados para iluminar, pasando de utilizar velas y lámparas de gas a lámparas eléctricas, en años recientes se ha pasado de la utilización de iluminación incandescente a lámparas fluorescentes y diodos emisores de luz (LEDs). Con la evolución de los dispositivos, se ha pasado de cubrir una amplia gama del espectro electromagnético a solo la región visible como se puede ver en la figura II.1. De esta manera, se han podido obtener dispositivos de iluminación más eficientes como

lámparas fluorescentes donde la iluminación se orienta a generar exclusivamente en la región visible, lo que implica un menor consumo de energía [10-14,17,18].

Esta forma de crear luz donde se tiene preferencia en la región del visible sobre el resto del espectro electromagnético permite clasificar el proceso de crear la luz en dos categorías, una es la conocida como *incandescencia* y la otra de manera general es conocida como *luminiscencia*, en el presente trabajo de investigación nos enfocaremos en la fotoluminiscencia

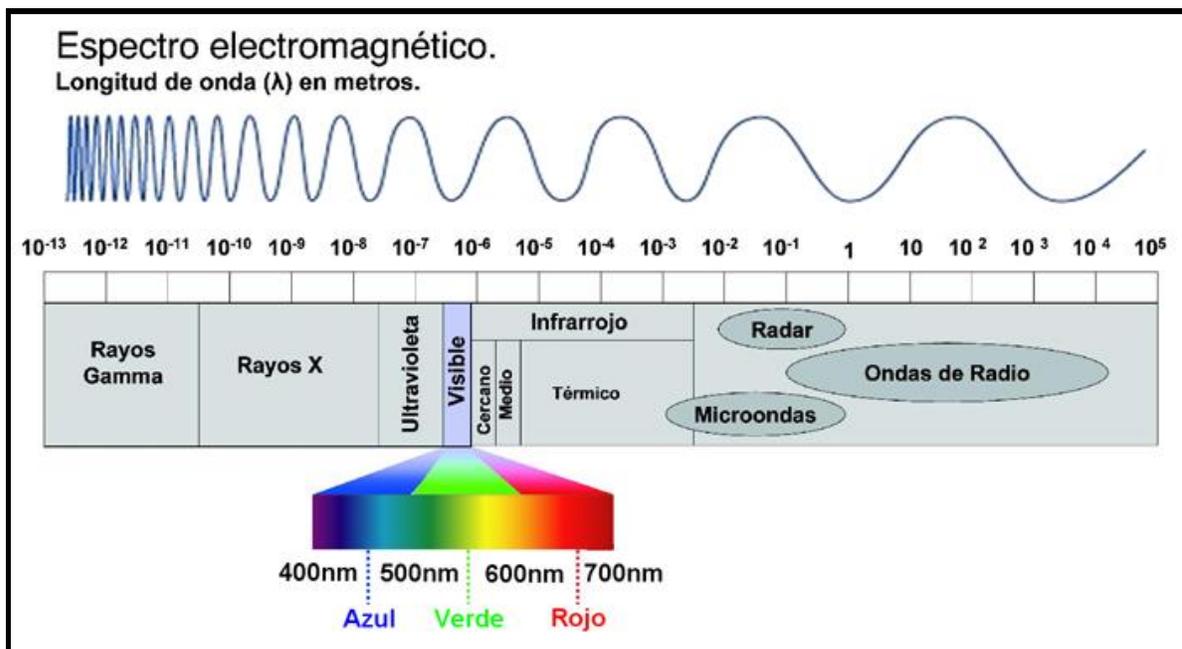


Figura II.1. Espectro electromagnético y la región visible de los 400 a los 780 nanómetros.

La incandescencia [19], es la emisión de luz debida a la energía calorífica que libera un cuerpo, el cual una vez que alcanza una cierta temperatura, emite una radiación luminosa. Este es el tipo de luz que comúnmente se ve en los focos eléctricos, en el que un metal (filamento de Tungsteno) cuando es atravesado por una corriente eléctrica es calentado hasta adquirir una tonalidad rojiza, alcanza así la incandescencia y emite una luz brillante. De la misma manera como en los focos eléctricos también lo vemos en la luz solar, el fuego, e inclusive en la lava de los volcanes donde se obtiene luz debido a que un sólido ha sido calentado hasta la incandescencia. En este tipo de

luminosidad menos del 10% del total de la energía liberada cae en la región del visible, lo cual contribuye al proceso de iluminación, pero más del 90% de la energía se desperdicia, disipándose en forma de calor [20]. En la figura II.2 vemos dos ejemplos de incandescencia donde por un lado se tiene a un metal que fue calentado en un horno a cierta temperatura y emite una luz brillante, y la generada por un foco eléctrico al calentar el filamento como se mencionó arriba.



Figura II.2. Ejemplos de emisión de luz por incandescencia (a) metal al rojo vivo y (b) foco.

Luminiscencia [21-24], mientras que la incandescencia involucra la vibración de átomos enteros, la luminiscencia involucra sólo a los electrones y al contrario de la incandescencia, la luminiscencia es una manera de obtención de luz de forma “fría” en la que la emisión de radiación lumínica es provocada en condiciones de baja temperatura. Esto es, cuando un sólido recibe energía procedente de una radiación incidente, ésta es absorbida por su estructura electrónica y posteriormente es de nuevo emitida cuando los electrones vuelven a su estado fundamental. La figura II.3 muestra dos ejemplos de luz por luminiscencia, II.3(a) un reloj y II.3(b) una luciérnaga. Para que se lleve a cabo esta emisión, se tienen que dar dos procesos, esto es, los materiales luminiscentes deben absorber energía y posteriormente la emiten; estos pasos importantes se describen a continuación [18].

1. Absorción: Es cuando la energía incidente hace que los electrones de los átomos del material se exciten y se muevan de las orbitas de menor energía de los átomos a las de mayor energía.
2. Emisión: De cierta manera es el proceso inverso a la absorción y este es un proceso que puede ser espontáneo o estimulado, donde los electrones de los niveles superiores o excitados caen a sus estados originales, y el exceso de energía se emite en forma de un fotón.



Figura II.3. Ejemplos de emisión de luz por luminiscencia (a) un reloj y (b) luciérnaga.

Los procesos anteriores son esquematizados en la figura II.4, donde tenemos que en el caso de la absorción (fig. II.4.a) el nivel ocupado, está en el estado base o fundamental (antes) y cuando le incide un fotón el electrón se excita pasando a un estado de mayor energía (después). Mientras que para el proceso de emisión tenemos dos casos, en el primero tenemos que el electrón cae espontáneamente al nivel más bajo y libera un fotón y a este caso se le conoce como emisión espontánea (fig. II.4.b), mientras que en el segundo caso, se tiene un fotón incidente con una energía igual a la diferencia entre niveles e interactúa con un electrón en un nivel excitado, lo que provoca que el

electrón caiga a un nivel bajo y termina emitiendo un fotón de igual energía que el incidente, a este proceso se le conoce como emisión estimulada (fig. II.4.c).

Cabe decir que en estos casos hemos considerado que los niveles de energía son los mismos antes y después de la absorción y emisión. En general, esto no siempre es cierto, como lo descubrió George Stokes [24]. Él observó que la emisión producida luego de la absorción es casi siempre de menor energía que la utilizada en la excitación, es decir, que tenía longitud de onda más larga y a este corrimiento en frecuencia o incremento en la longitud de onda se le denomina Corrimiento Stokes. Este fenómeno puede explicarse si se toma en cuenta que existen niveles excitados intermedios que actúan como trampas, donde los electrones excitados permanecen cierto tiempo antes de decaer al estado base emitiendo un fotón [18,24].

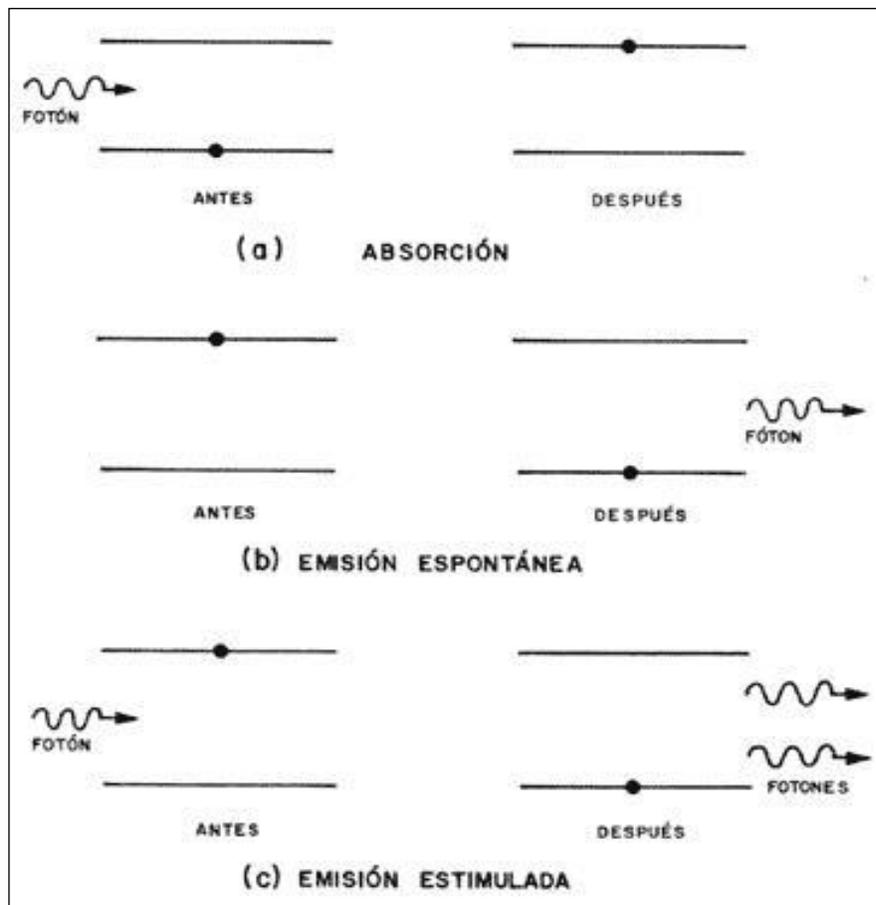


Figura II.4. Transiciones ópticas en un átomo, procesos de absorción y emisión.

## II.1. Tipos de Luminiscencia

Los materiales luminiscentes, que también son conocidos como fósforos, pueden ser considerados como convertidores de energía [13,18] en virtud de que son capaces de absorber energía de una longitud de onda y emitirla posteriormente con la misma, menor o mayor longitud de onda. Hasta aquí hemos visto que un sistema puede absorber fotones de cierta frecuencia y llegar a un estado excitado y posteriormente regresa al estado fundamental mediante la emisión de un fotón. Sin embargo, la absorción de luz es solo uno de los múltiples mecanismos por el que un sistema puede ser excitado [18,24]. En un sentido general podemos decir que la luminiscencia es la emisión de luz de un sistema que esta excitado por alguna forma de energía. En la tabla II.1 podemos ver los tipos más importantes de luminiscencia de acuerdo al mecanismo de excitación.

Como se mencionó, dependiendo del mecanismo que la origina, es posible hablar de varias tipos de luminiscencia [24] como por ejemplo la fotoluminiscencia el cual trata el presente trabajo de investigación, termoluminiscencia, quimioluminiscencia, electroluminiscencia y radioluminiscencia, entre otras (tabla II.1).

Cuando la energía de excitación es de origen electromagnético en el rango óptico se habla de **Fotoluminiscencia**. En este tipo de luminiscencia, hay sustancias que son capaces de absorber luz con longitud de onda corta y posteriormente la emiten en longitud de onda larga. En este caso la emisión de luz tiene lugar a un tiempo característico ( $\tau$ ) después de la absorción de la radiación y es este parámetro el que permite subdividir la fotoluminiscencia en: Fluorescencia, es la luminiscencia causada por una radiación electromagnética y se caracteriza por tener un tiempo característico  $\tau < 10^{-8}$  segundos. Estos materiales pueden absorber energía de cierta longitud de onda y emitirla en una diferente, en este tipo de luminiscencia la emisión persiste mientras se tenga una fuente de excitación. El término fluorescencia proviene del mineral que presenta este fenómeno por naturaleza, la fluorita. La Fosforescencia, es una

luminiscencia que perdura una vez cortada la fuente de excitación. Se considera fosforescencia si  $\tau > 10^{-8}$  segundos [23]. Es decir, cuando en un material la luminiscencia continúa un cierto tiempo (minutos, horas, etc.) aunque se elimine la fuente de excitación, se habla de fosforescencia.

Tipo	Mecanismo de Excitación
Fotoluminiscencia	Luz
Cátodoluminiscencia	Electrones
Radioluminiscencia	Rayos X, $\alpha$ , $\beta$
Termoluminiscencia	Calor
Electroluminiscencia	Campo eléctrico o corriente
Triboluminiscencia	Energía mecánica
Sonoluminiscencia	Ondas de sonido
Quimioluminiscencia Y Bioluminiscencia	Reacciones químicas

Tabla II.1. Tipos de Luminiscencia.

Otro tipo de luminiscencia que se presenta en ciertos materiales es la **Termoluminiscencia** la cual se da únicamente cuando son calentados a temperaturas por debajo del rojo, siendo el calor el desencadenante del proceso de des-excitación mediante la emisión de fotones. La luz visible es inicialmente débil, acentuándose entre los 50 y 100 °C y cesando su emisión partir de los 475 °C. La calcita, el apatito, la escapolita, la lepidolita y ciertos feldspatos son minerales termoluminiscentes. La clorofana (variedad de la fluorita), por ejemplo, emite una radiación verde muy característica. La **Quimioluminiscencia** aparece como resultado de reacciones químicas. Una clase particular de este fenómeno lo constituye la bioluminiscencia, que es producida por reacciones químicas de origen biológico; uno de los casos más conocidos es la luz emitida por las luciérnagas (figura II.3a). Mientras que en la **Triboluminiscencia** ciertos minerales no metálicos y fácilmente exfoliables poseen la propiedad de emitir luz cuando son sometidos a acciones mecánicas, por ejemplo, al ser molidos o rayados. La fluorita, la esfalerita, la lepidolita y, en menor medida, la

pectolita, la amblygonita, los feldespatos y la calcita presentan este fenómeno de triboluminiscencia. En la **Electroluminiscencia** tenemos que este efecto es provocado por la acción de corrientes eléctricas, la **Radioluminiscencia** es motivada por la excitación de radiación electromagnética de alta energía rayos-X, rayos- $\alpha$ , rayos- $\beta$ , etc., fue observada por vez primera en el Radio, gracias a las investigaciones de Marie y Pierre Curie. La luminiscencia también puede ser producida bajo excitación con un haz de electrones y en este caso se le conoce como **Cátodoluminiscencia**, y cuando ondas acústicas pasan a través de un material pueden producir la **Sonoluminiscencia**.

Finalmente cabe destacar que es posible obtener luminiscencia en diversos materiales y no necesariamente en aquellos que la poseen intrínsecamente, mediante la incorporación de activadores [25,26]. De tal forma que a los materiales que presentan la fluorescencia en estado puro se les conoce como *autoactivados* y existen pocos materiales que poseen esta propiedad entre ellos destacan la powellita y algunos minerales del uranio. Diferentes activadores pueden otorgar a un mismo material diferentes colores, y los tipos de activadores varían de un material a otro. Una fuente importante de luminiscencia la constituyen los defectos de la red del material; un ejemplo es la calcita la cual normalmente es fluorescente, aunque puede exhibir diversas tonalidades en función de los activadores presentes. Análogamente a los activadores, existen los inhibidores que pueden por el contrario destruir la luminiscencia.

## II.2. Conversión descendente y Conversión ascendente

Los materiales luminiscentes juegan un papel importante en muchas áreas tecnológicas como en la fabricación de pantallas, en láseres de estado sólido, LEDs, por mencionar algunos. Ya se ha señalado previamente que existen diferentes materiales que actúan como activadores con propiedades luminiscentes, siendo los más usados los iones de tierras raras [18,27-31] que han ganado mucha importancia

debido a las características muy particulares que los distinguen de otros tipos de activadores ópticos. Una de las propiedades de los iones de tierras raras es que poseen regiones de absorción y emisión muy estrechas y bien definidas, además tienden a ser poco sensibles a cambios en el material al cual dopan, también llamado material soporte o matriz. Además cabe decir que éstos materiales poseen vidas medias muy largas, así como su eficiencia cuántica tiende a ser elevada. Todo lo anterior, hace a los iones de tierras raras muy importantes en una amplia gama de aplicaciones optoelectrónicas [32,33].

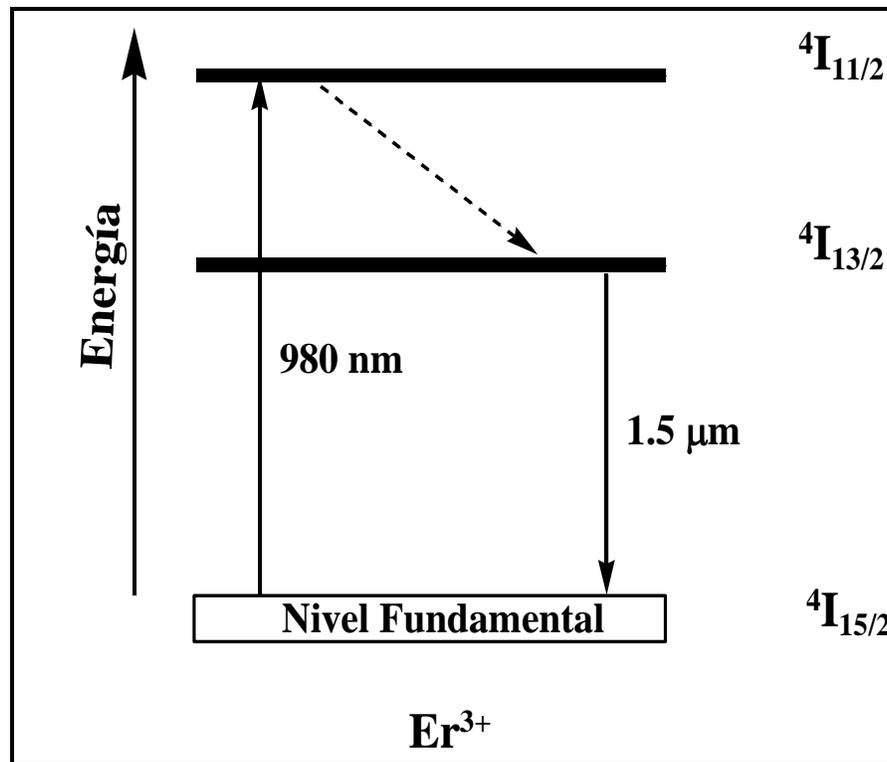


Figura II.5. Emisión por conversión descendente del ion Erblio ( $\text{Er}^{3+}$ ).

La capacidad de estos iones para fungir como activadores está asociada a la configuración electrónica 4f que poseen [34], la cual les da una gran estabilidad, ya que los electrones de estas capas están protegidas por las capas  $5s^2$  y  $5p^6$ , minimizando con ello los efectos externos asociados con los enlaces que forman en la matriz. Cabe decir, que es importante una adecuada selección del material soporte, si

bien el efecto que tiene sobre las propiedades ópticas de los iones de tierras raras es pequeño, si tiene un efecto sobre los diferentes mecanismos que participan en la emisión luminiscente. La configuración electrónica preferencial de los iones de tierras raras es trivalente ( $\text{La}^{3+}$ ) y esto es consecuencia de la toma de electrones de las capas  $6s^2$  y  $4f^1$ , adoptando así la configuración del Xenón más un determinado número de electrones f [18,34].

### II.2.1. Conversión descendente

En este capítulo nos enfocamos en el estudio de la luminiscencia por conversión ascendente (*Up-Conversion*) en nanocristales dopados con iones de tierras raras, pero en la presente sección daremos una breve descripción de la conversión descendente (*Down-Conversion*). En la figura II.5, se presentan los primeros niveles energéticos del ion  $\text{Er}^{3+}$ ; este fenómeno comienza con la excitación del material utilizando un haz de fotones con longitud de onda de 980 nm. Lo que provoca que los electrones absorban la energía y asciendan a un estado excitado, esto es, del estado base  $^4\text{I}_{15/2}$  al nivel excitado  $^4\text{I}_{11/2}$  del cual posteriormente decaen al nivel  $^4\text{I}_{13/2}$  a través de un decaimiento rápido no radiativo y finalmente descienden al estado fundamental liberando su exceso de energía mediante la emisión de un fotón con longitud de onda de 1.5  $\mu\text{m}$ . De esta manera, este mecanismo implica que tenemos una conversión descendente de la energía por parte de los fotones utilizados en la excitación con relación a los fotones obtenidos en la emisión los cuales son de menor energía [18].

### II.2.2. Conversión ascendente

Existe una amplia variedad de mecanismos de conversión ascendente, algunos de los cuales serán descritos en breve. A diferencia del caso previo, cuando obtenemos fotones más energéticos que los utilizados en la excitación, se dice que ocurre el fenómeno de conversión ascendente (*Up-Conversion*) [18,21-24,34]. La figura II.6 ejemplifica la conversión ascendente nuevamente para un ion  $\text{Er}^{3+}$ , en el cual a partir

de excitar al ion en los 1.5  $\mu\text{m}$  se obtiene una emisión en la región de los 980 nm. Este fenómeno, pudiera parecer que contradice la ley de la conservación de la energía, dado que a partir de una fuente de excitación de menor energía con longitud de onda ( $\lambda$ ) de 1.5  $\mu\text{m}$  estamos obteniendo radiación de mayor energía con  $\lambda = 980$  nm. La razón por la cual a que esto es posible es porque dos o más fotones están siendo absorbidos por un mismo ión, el cual posteriormente libera dicha energía mediante la emisión de un solo fotón.

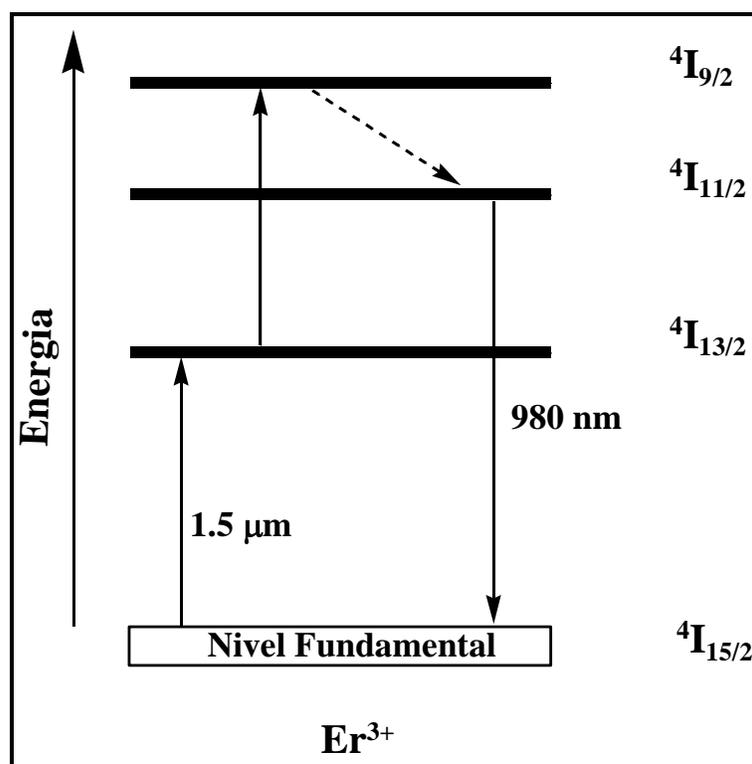


Figura II.6. Emisión por conversión ascendente del ion Erblio ( $\text{Er}^{3+}$ ).

Ambos procesos de conversión tanto ascendente como descendente están determinados por el material soporte, el cual definirá qué proceso prevalecerá.

En la actualidad, se ha observado que al combinar iones de tierras raras se pueden incrementar los rendimientos de los materiales luminiscentes; así empezó el uso de iones sensibilizadores como el iterbio en combinación con iones activadores como el erbio, tulio y holmio. Permitió obtener eficiencias superiores en uno o más órdenes de

magnitud. Esto ha creado un nuevo interés en la búsqueda de materiales luminiscentes más eficientes, pero la carencia de buenas fuentes de excitación ha delimitado su desarrollo; el desarrollo de nuevas fuentes de excitación y más eficientes como los diodos láser que en la actualidad son usados en el campo de las telecomunicaciones para la excitación en la región de los 980 nm ha permitido que la conversión ascendente ahora sea una aplicación muy viable.

En el presente proyecto se desea utilizar iones de tierras raras como erbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) e iterbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ) con fines ópticos, y esto debido a que al ión erbio se le ha encontrado una amplia aplicabilidad debido a la banda de emisión que presenta en el visible.

### **II.3. Mecanismos de la emisión por conversión ascendente**

En general, la emisión luminiscente mediante la conversión ascendente (*Up-conversion*) puede estar relacionada con alguno de los siguientes mecanismos, ya sean solos o en combinación [18,23,24,34]:

- Absorción en el estado base y absorción en el estado excitado (GSA/ESA), estos mecanismos implican la participación de un solo ion, el cual primeramente se encuentra en el estado base y mediante la absorción de un fotón de la fuente de excitación pasa del estado fundamental a un estado intermedio metaestable excitado (GSA), posteriormente puede absorber un segundo fotón de la fuente y pasar a un estado de mayor energía (ESA) donde posteriormente un fotón es emitido.
- Transferencia de energía (ET), este mecanismo es en general el más eficiente de todos e implica la transferencia de energía, ya sea entre iones de la misma especie o bien entre iones de especies diferentes, siendo el ion inicialmente excitado el que transfiere su energía, llamado sensibilizador (S) y el ion cuya energía es recibida del primero y que emite el fotón de salida es llamado activador (A). También son conocidos aunque no apropiadamente como

donador y aceptor, respectivamente. Cabe señalar que también es posible la transferencia de energía de regreso, esto es que un ion reciba y ceda su energía a un ion de la misma especie del que la recibió originalmente.

- Relajación cruzada (CR), en este caso interviene dos iones, uno de ellos decae a un estado inferior cediéndola todo o parte de su energía al otro ion, este último al recibir dicha energía asciende a un nivel superior, este mecanismo corresponde a una transferencia de energía pero del tipo descendente (*Down-conversion*).
- Conversión ascendente cooperativa, ya sea entre dos iones o entre un par de iones y un tercer ión. Este mecanismo es parecido a la transferencia de energía, pero su eficiencia es en general mucho menor, esto debido a que están asociados niveles semi-virtuales [18].

La figura II.7 muestra de manera esquemática los mecanismos más importantes relacionados con la emisión mediante conversión ascendente.

## II.4. Matrices e iones dopantes

Una variedad de propiedades ópticas interesantes y aplicaciones de materiales luminiscentes dependen de la presencia de los llamados centros ópticamente activos. Estos centros consisten de iones dopantes que son introducidos intencionalmente dentro del cristal o material soporte durante el proceso de crecimiento, o como defectos de la red cristalina y son creados por varios métodos. Ambos tipos de centros localizados proporcionan niveles de energía dentro de la banda prohibida del material, y así ellos pueden dar lugar a la aparición de transiciones ópticas a frecuencias más bajas que la del borde de absorción fundamental. Para que esto se pueda cumplir es importante el tipo de material soporte o matriz, así como del ion dopante utilizado.

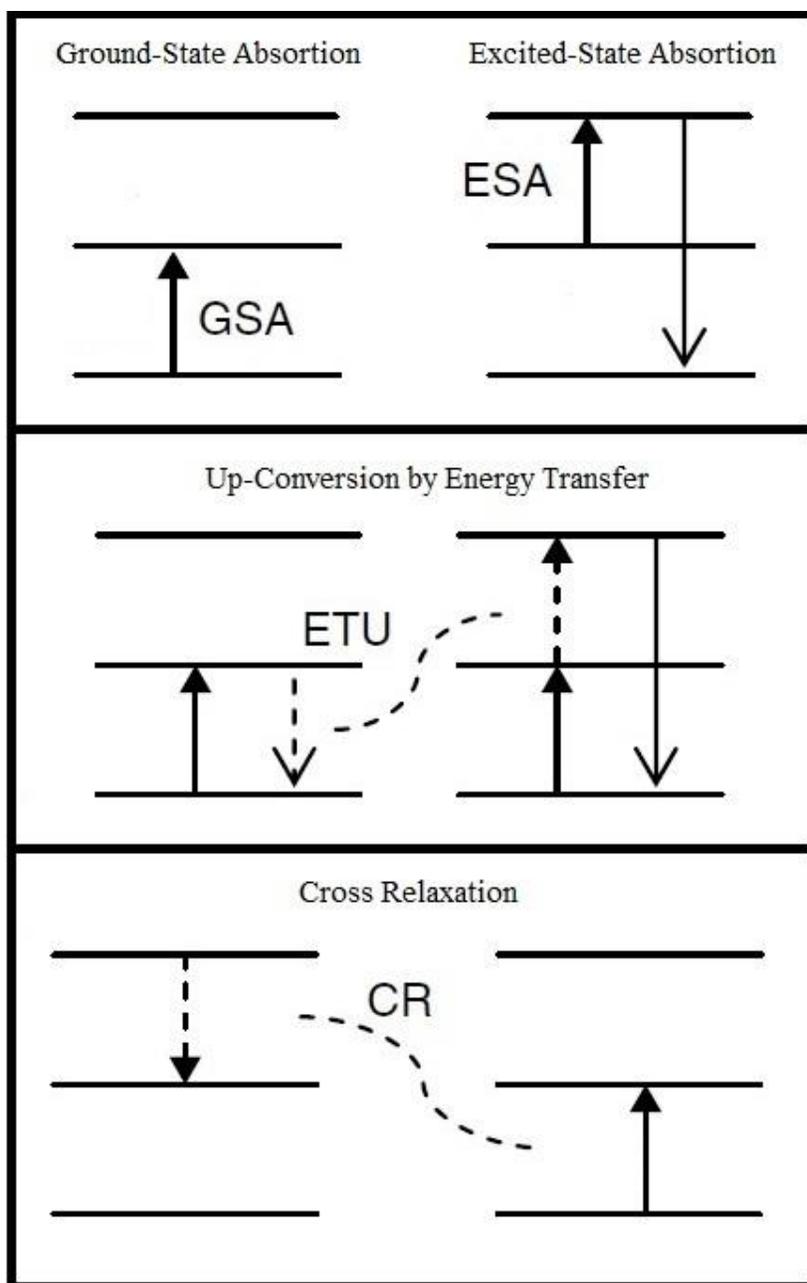


Figura II.7. Mecanismos típicos en la conversión ascendente.

### II.4.1. Matrices

Como se ha mencionado, el material soporte en el cual serán depositados los iones de tierras raras es importante ya que debe favorecer los mecanismos de la luminiscencia así como ser compatible con las aplicaciones para las cuales se desea utilizar el material [10-12]. Además de que el material soporte debe cumplir para ser

utilizado en aplicaciones ópticas el de ser transparente en la región espectral donde ocurrirá la amplificación de la luz. Por ejemplo, los materiales luminiscentes o fósforos en forma de polvos utilizados para convertir la radiación UV generada por el plasma de mercurio o xenón dentro de las lámparas fluorescentes necesitan entregar luz estable y homogénea aun después de una exposición prolongada a esta radiación energéticamente alta.

Debido a lo anterior, una de las matrices más importantes es el óxido de itrio o Itria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ); ha sido un material ampliamente usado en cerámicas, en vidrios y resulta ser un material soporte muy prometedor para aplicaciones optoelectrónicas debido a sus características. Ya que posee una alta conductividad térmica ( $k = 0.33 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) lo cual permite no solo que sea estable sino que además disipe en forma eficiente el calor generado al ser estimulado con fuentes de excitación, también posee una buena estabilidad química. Su alta temperatura de cambio de fase ( $\sim 2280^\circ\text{C}$ ) y punto de fusión ( $\sim 2430^\circ\text{C}$ ) permiten que soporte temperaturas muy elevadas sin sufrir cambios en su estructura. Además, posee una baja energía fonónica ( $600 \text{ cm}^{-1}$ ) y una amplia ventana óptica ( $0.2\text{-}8 \mu\text{m}$ ), todos estos factores y más hacen que el óxido de itrio sea una excelente opción para la producción de materiales luminiscentes más eficientes [13,26]. Dentro de su amplia gama de aplicaciones, la Itria en combinación con iones de tierras raras se ha utilizado en los tubos de rayos catódicos, en las pantallas de emisión de campo, lámparas fluorescentes.

#### II.4.2. Iones dopantes

Las características ópticas de un centro luminiscente dependen del tipo de dopante, como también del material soporte en el que está incorporado. Por ejemplo, iones de  $\text{Cr}^{3+}$  en cristales de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (laser Rubí) dan las líneas de emisión finas en los 695 nm. Sin embargo, la incorporación de los mismos iones dentro de  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  (laser de Alejandrita) produce una banda de emisión centrada en alrededor de 750 nm, que es usado para generar la radiación laser sintonizable en un rango espectral amplio en el infrarrojo.

Un ion de suma importancia es el erbio ( $\text{Er}^{3+}$ ) y es atractivo para ser usado con la itria debido a que cuenta con propiedades físicas que son similares a las del ion de Itrio ( $\text{Y}^{3+}$ ), ya que tienen casi el mismo radio iónico [35]. Además, se ha observado que la presencia del ión  $\text{Er}^{3+}$  puede generar emisión por conversión ascendente en la región del visible bajo excitación en el infrarrojo cercano [25], pero por otro lado, el ión  $\text{Er}^{3+}$  presenta una sección transversal pequeña en los 980 nm, una forma de mejorar esto y con ello la eficiencia de excitación del erbio es co-dopar el material soporte con un ión sensibilizador como el iterbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ) [13,35,36], europio ( $\text{Eu}^{3+}$ ), etc. El ion iterbio es el sensibilizador más comúnmente usado, ya que en su configuración electrónica, donde los electrones 4f están menos protegidos, muestra una mayor tendencia a interactuar con la red de los iones vecinos. Otro factor importante de ambos iones es que presentan un traslape entre sus niveles  $^4\text{I}_{11/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) y  $^2\text{F}_{5/2}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ) lo cual favorece la transferencia de energía [13,26,33-36] entre ellos. Esto ha permitido obtener materiales más eficientes que son capaces de emitir en el visible e incluso en el UV utilizando diodos láser como fuentes de excitación. Resultados recientes en torno al sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  muestran gran cantidad de potenciales aplicaciones, por lo cual es necesario contar con un mayor entendimiento de los procesos luminiscentes participantes. Así, la manipulación o el controlar los factores tales como condiciones de síntesis, estructura, morfología, *band gap* (brecha de banda) y respuesta luminiscente son muy importantes para el desarrollo de posibles aplicaciones.

Adicionalmente a estos iones dopantes existen otros iones como el Litio ( $\text{Li}^+$ ) que han sido usados para codopar a los sistemas  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$  o  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$  [37,38] o tridopar en la matriz  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  [39,40] el cual le da un aumento importante a la luminiscencia del material. De la misma manera resultados han mostrado que la incorporación de azufre (S) en materiales luminiscentes [41] tiende a hacer que éstos materiales tengan una emisión considerable. Por lo anterior en el presente trabajo de investigación se desea obtener el sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3$  codopados con los iones de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  como se ha descrito y se incorporará iones de Li y S dentro del material soporte durante el proceso de síntesis con la utilización de hidróxido de Litio ( $\text{LiOH}$ ) y Tiourea ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ).

### II.4.3. Aplicaciones

De estudios recientes y de las nuevas investigaciones emergentes, se puede intuir que existen cinco principales campos donde se han explotado y se pueden seguir explotando los potenciales avances y aplicaciones de los materiales luminiscentes [18] los cuales se presentan a continuación:

- (i) láseres sintonizables por *up-conversion* [42];
- (ii) nuevos materiales para imágenes de baja intensidad del IR [43];
- (iii) materiales intrínsecos con biestabilidad óptica [44,45];
- (iv) sistemas co-dopados como avalancha y emisión caliente [46]; y
- (v) aplicaciones biológicas [47,48].

En síntesis, la importancia que ha estado ganando la luminiscencia en sólidos a partir de sus aplicaciones lo hace un área muy importante de estudiar.

# **CAPÍTULO III**

## **III. TRABAJO EXPERIMENTAL**

III.1. Síntesis de materiales nanocristalinos

III.2. Caracterización

## III. TRABAJO EXPERIMENTAL

---

Los materiales nanoestructurados son aquellos que presentan en su ordenamiento o estructura dimensiones nanométricas, esto es, en el rango de 1 a 100 nm, y son de gran importancia mesoscópica, particularmente en el diseño y creación de nanodispositivos. Las nanoestructuras que poseen al menos una dimensión en el rango antes mencionado, han recibido gran atención en los años recientes debido a sus propiedades, las cuales difieren enormemente de las que presentan en bulto. Es por ello que el desarrollo de nuevas técnicas de síntesis o el mejoramiento o la modificación de metodologías ya existentes que permitan la creación de nuevos materiales es de gran importancia para el desarrollo de la ciencia y la tecnología [49].

Además, hoy en día se sabe que pequeños cambios dentro de estructuras nanométricas altamente ordenadas conlleva a cambios en sus propiedades a nivel macroscópico.

La tendencia a las estructuras nanométricas abre un mundo de posibilidades para la creación de nuevos dispositivos, como se ve reflejado en la fotónica y electrónica [14,49], donde la reducción en las dimensiones está asociada a una mayor eficiencia. Otras aplicaciones tecnológicas están en el campo de la informática donde el almacenamiento de información requiere cada vez de medios con mayor capacidad y menor tamaño, así como en dispositivos electrónicos como transistores de un solo electrón que funcionan a temperatura ambiente donde las interconexiones realizadas con nanotubos presentan propiedades teóricamente por encima de las interconexiones existentes en la actualidad.

Por otro lado, se ha encontrado que materiales con iones de tierras raras son potencialmente útiles en aplicaciones optoelectrónicas tales como pantallas planas, sensores, láseres de estado sólido, entre otros dispositivos. Una marcada atención han recibido los nanofósforos que emiten en la región del visible, especialmente debido al fenómeno de conversión ascendente [18,50], donde la utilización de iones como  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  entre otras más, han dado diferentes resultados de centros activos luminiscentes muy interesantes, para aplicaciones importantes.

Como se ha comentado, la Itria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) resulta ser un material muy atractivo para ser utilizado como el material soporte en aplicaciones fotónicas gracias a que posee un alto punto de fusión y una alta conductividad térmica, entre otras propiedades relevantes. Adicionalmente, considerando que algunos materiales tienen propiedades excepcionales cuando están dentro de la escala nanométrica y de igual manera tienen propiedades ópticas importantes relacionadas y asociadas con su morfología. Si los compuestos de tierras raras pueden ser obtenidos como materiales en una dimensión, es decir, una dimensión de tamaño nanométrico, ellos podrían actuar como materiales altamente funcionalizados.

## III.1. Síntesis de materiales nanocristalinos

### III.1.1. Método Hidrotermal

La síntesis hidrotermal es un método común para sintetizar cristales homogéneos [51,52]. Este método explota la solubilidad de casi todas las sustancias inorgánicas en agua a elevadas temperaturas y presión y la subsecuente cristalización del material disuelto en el líquido. El agua a elevadas temperaturas juega un rol esencial en la transformación del material precursor porque la presión de vapor es mucho más grande y la estructura del agua a elevadas temperaturas es diferente al de temperatura ambiente. Las propiedades de los reactivos, incluyendo la solubilidad y reactividad, también cambian a altas temperaturas. Los cambios mencionados también proporcionan más parámetros para producir diferentes nanopartículas o nanotubos de alta calidad, que no son posibles a bajas temperaturas. Durante la síntesis de nanocristales, parámetros tales como presión del agua, temperatura, tiempo de reacción, y el precursor respectivo pueden ser controlables para mantener una tasa de nucleación simultánea alta y una buena distribución de tamaño. Diferentes tipos de nanopartículas como  $\text{TiO}_2$  [53], nanotubos de  $\text{SnS}_2$  [54], *nanorods* de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [55], y *nanowires* de  $\text{SiC}$  [56] han sido exitosamente sintetizadas en esta manera.

Cabe decir que el solvente no está limitado a solamente agua sino también incluye etanol, metanol, benceno, etc., y el proceso es más apropiadamente llamado síntesis solvotermal. Al igual que el método hidrotérmico, la solución a reaccionar es calentada en o arriba del punto de ebullición del solvente dentro de una autoclave u otro sistema cerrado, la muestra es expuesta a condiciones de presión elevada. Comparado con otras rutas de síntesis a presión atmosférica, el incremento en la temperatura de reacción puede conducir a un incremento acelerado del cristal acompañado por una estrecha distribución de tamaños de partículas y un incremento en la cristalinidad. Un ejemplo, es la precipitación del  $\text{CdTe}$  que bajo condiciones hidrotérmicas conduce a nanopartículas de menor distribución de tamaño y mayor fotoluminiscencia.

### III.1.2. Síntesis de fósforos

Primeramente se obtuvo la síntesis del Óxido de Itrio ( $Y_2O_3$ ) dopado con iones de tierras raras a la concentración de 1% mol de  $Er_2O_3$  y 2% mol de  $Yb_2O_3$ . Estos fueron hechos a tres temperaturas de síntesis distintas (100, 150 y 200°C), esto es para ver a qué temperatura corresponde la mejor emisión luminiscente. Posteriormente se obtuvo la síntesis de los fósforos de  $Y_2O_3:1\%Er^{3+}:2\%Yb^{3+}$  con diferentes agentes precipitantes (Tiourea-LiOH, Urea-LiOH, LiOH o Urea). Cabe recordar que en el presente trabajo se desea la incorporación de iones de  $Li^+$  y debido a esto utilizamos hidróxido de Litio (LiOH) como fuente de iones de Litio. De la misma manera para la incorporación de azufre dentro de la material soporte se ha utilizado Tiourea ( $SC(NH_2)_2$ ) que es una componente organosulfurado y de estructura similar a la Urea ( $CO(NH_2)_2$ ) la cual también utilizaremos en la preparación de muestras de referencia. Finalmente se obtuvieron cuatro muestras de óxido de Itrio dopados con tierras raras para diferente relación de concentración de iones dopantes  $Er^{3+}:Yb^{3+}$  (1:2, 1:4, 1:8, 1:12 % mol). Esta consideración es para obtener una relación de las intensidades luminiscentes del material soporte en función de la concentración de los iones de Erblio ( $Er^{3+}$ ) e Iterbio ( $Yb^{3+}$ ). Los materiales fueron preparados utilizando el método de síntesis hidrotermal, y en donde se utilizaron los siguientes reactivos: Nitrato de Itrio ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), cloruro de Iterbio ( $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ ), Nitrato de Erblio ( $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ) como agentes precursores, Tiourea e Hidróxido de Litio (o Urea-LiOH o LiOH o Urea) como agentes precipitantes. Todos los químicos usados fueron utilizado en grado reactivo, y adquiridos de Sigma Aldrich. Los componentes de cada serie de muestras fueron mezclados en un recipiente de teflón a temperatura ambiente y bajo una fuerte agitación magnética para que los reactivos sean dispersados de forma uniforme en el material. El proceso de síntesis se muestra en la figura III.1 para el caso de diferentes agentes precipitantes. La solución final se logró a través de una lenta adición de las sales de tierras raras, manteniendo un pH constante, la solución fue transferida a una autoclave, la cual se mantuvo sellada y a cierta temperatura por un periodo de 20 horas. Una vez terminado el proceso de reacción las muestras fueron

lavadas mediante filtración con una pequeña cantidad agua destilada y posteriormente fueron colocadas en un horno a 100°C por ~ 24 horas para secarlas. Finalmente, ya que las muestras fueron secadas el siguiente paso fue calcinarlas a 500°C por 1.5 horas y a 1000°C por 3 horas, con un gradiente de temperatura de 10°C/min, para obtener el producto final.

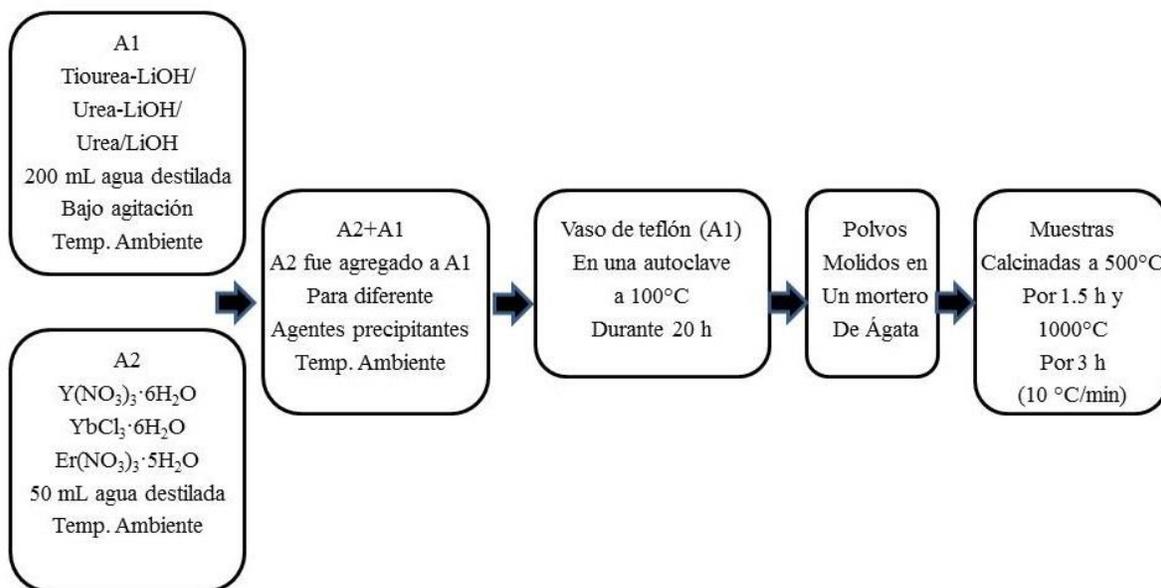


Figura III.1. Diagrama de pasos del proceso de síntesis.

## III.2. Caracterización

Las muestras son caracterizadas y analizadas por microscopia electrónica de transmisión (TEM), microscopia electrónica de barrido (SEM), composición elemental de las muestras (EDS), difracción de rayos X (XRD), así como también los análisis de la fotoluminiscencia, mediante el espectrofotómetro y fluorómetro, para la obtención de los espectros de absorción y emisión, respectivamente. Además de la obtención de la espectroscopia infrarroja (FTIR) de las muestras. A continuación se dará una breve descripción de estas técnicas de caracterización que serán utilizadas en el presente trabajo de investigación.

### III.2.1. Microscopia electrónica

La Microscopia electrónica de transmisión (TEM) es realizada usando el equipo JEOL JEM 1010 con un voltaje de 80 kV. Esta técnica microscópica nos ayuda a tener una mejor y mayor información de la orientación cristalina, la composición química, estructura magnética, incluso el potencial eléctrico del material en observación [57]. Consiste fundamentalmente de un cañón de electrones, lentes condensadoras (o condensador), lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio; las demás son lentes electromagnéticas. En la figura III.2 se presenta esquemáticamente los componentes del microscopio electrónico de transmisión convencional y la trayectoria que siguen los electrones. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Las señales pueden ser electrones retrodispersados, secundarios, Auger, transmitidos y rayos X característicos (figura III.4).

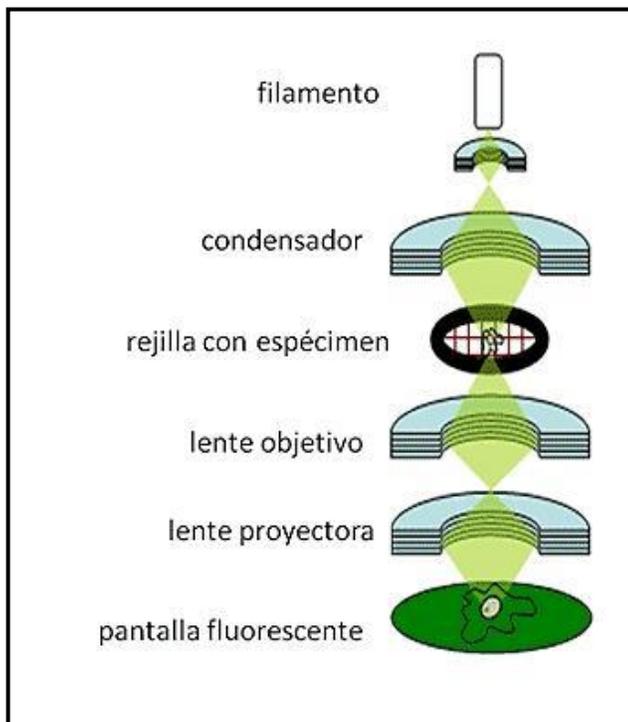


Figura III.2. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

El microscopio cuenta con tres aperturas, las cuales realizan distintas funciones. La apertura condensadora nos permite obtener un haz electrónico más homogéneo, puesto que al no permitir el paso de electrones que se han desviado bastante del eje óptico, reduce en gran medida la aberración cromática. La apertura colocada después de la lente objetiva es utilizada para permitir el paso de un solo haz, del conjunto de haces difractados y el haz transmitido. Si la imagen es producida dejando pasar solo el haz transmitido, se dice que se observa una imagen de campo claro. El contraste de este tipo de imágenes es producido por diferencias en intensidades, ya que se han excluido los haces difractados, las regiones en las cuales se producen los haces difractados se observarán oscuras en una imagen de campo claro. Por otro lado, si la imagen es formada dejando pasar los haces difractados se produce una imagen de campo oscuro. En este tipo de imágenes sólo la región de donde proviene el haz difractado seleccionado se mostrará brillante; el resto de la imagen será oscura y de ahí el nombre. Considerando que la intensidad que incide sobre la muestra deber ser igual a la suma de las intensidades de los haces transmitidos y difractados entre otros, es de esperar que la intensidad de la imagen de campo oscuro disminuya considerablemente. Esto representa un mayor tiempo de exposición al momento de observarlas, la necesidad de una mayor estabilidad de la imagen y la eliminación de las fuentes de vibración.

Otra técnica de microscopia que nos permite obtener imágenes de la morfología y estructura de gran cantidad de materiales con muy buena resolución es la microscopia electrónica de barrido (SEM). Esta técnica es muy similar al microscopio óptico, pero algunas de las diferencias importantes son que la luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes, y las muestras se hacen conductoras agregándole una superficie metálica como oro o plata, para tener una mejor calidad de imagen. Además puede aumentar 100 veces el poder de resolución del microscopio óptico. El SEM tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra, además produce imágenes de alta resolución, lo que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser

examinadas a una gran magnificación. Este análisis es realizado utilizando el equipo JEOL JSM-6060LV operando a 28 kV de voltaje.

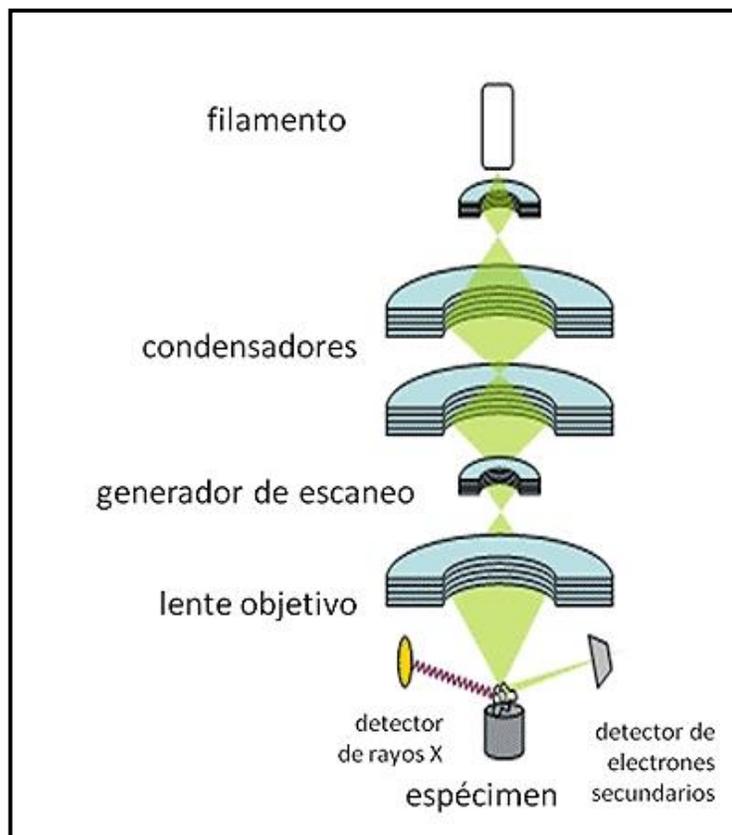


Figura III.3. Esquema del microscopio electrónico de barrido.

El microscopio electrónico de barrido explora la superficie de la muestra punto por punto, y su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz incidente se dispersan sobre la muestra y provocan la aparición de electrones secundarios (figura III.4). Los electrones secundarios son recogidos y contados por un detector situado a los lados. Cada punto leído de la muestra corresponde a un pixel en un monitor de televisión. En la figura III.3 se presenta el esquema del microscopio electrónico de barrido. Se emplean ondas de electrones y campos magnéticos para producir la imagen. Básicamente en el SEM los electrones son acelerados en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su

comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1 a 30 kV. Los electrones acelerados a un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas. Los voltajes más altos se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea. Aunque tiene una menor capacidad de aumento que el microscopio electrónico de transmisión, permite apreciar con mayor facilidad texturas y objetos en tres dimensiones que hayan sido recubiertos metálicamente antes de su observación.

Los microscopios electrónicos sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro puesto que no utilizan luz. Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando buena información morfológica del material analizado. A partir de éste se producen distintos tipos de señales que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Además, se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, asimismo del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

Debido a lo comentado en la microscopia electrónica se puede presentar esquemáticamente la interacción del haz incidente con la muestra y las señales que se originan (figura III.4). Los electrones transmitidos nos dan información estructural y química de la muestra. Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiendo de este modo obtener una imagen topográfica de ésta. Los electrones detectados con el detector adecuado, nos dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos

por tanto hacer un análisis químico de ella. Los electrones que atraviesan la muestra se puede clasificar de dos formas: transmitidos, que pasan a través de la muestra sin ser desviados de su dirección incidente y difractados que son aquellos que sí son desviados de su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y difractados son los que usa una lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio de transmisión. Como ellos pasan a través del material, portan información sobre las características estructurales de la muestra.

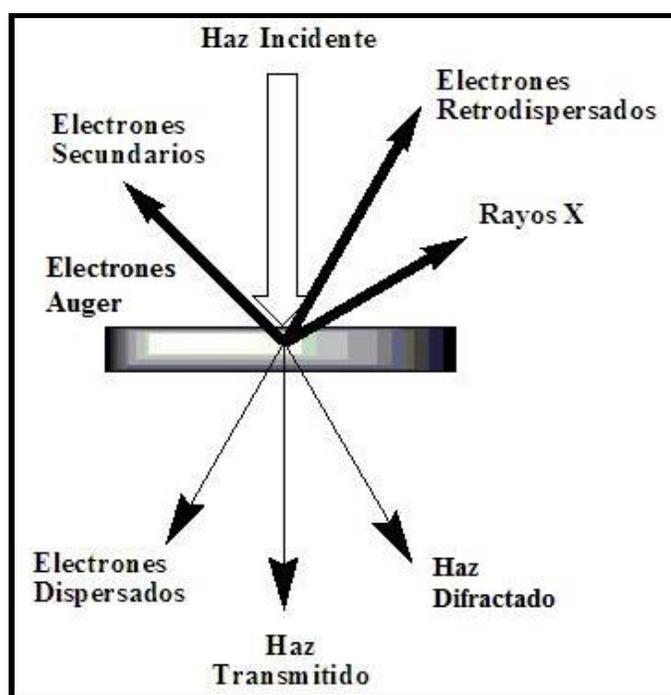


Figura III.4. Interacción haz incidente con la muestra.

### III.2.2. Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)

La espectroscopia dispersiva de los rayos X (EDS, también conocida como EDX) es una técnica química de microanálisis asociada conjuntamente con un microscopio electrónico. La técnica utiliza los rayos X que son emitidos por la muestra durante el bombardeo por el haz electrónico y permiten caracterizar la composición elemental del volumen estudiado. El análisis químico de una muestra puede ser obtenido midiendo la energía y la distribución de la intensidad de la señal de los rayos

X generada por un haz electrónico enfocado que afecta a la muestra. Los rayos X resultan de interacciones inelásticas o de pérdida de energía entre electrones emitidos y los átomos. El electrón incidente interacciona fuertemente con otro electrón e imparte suficiente energía para sacarlo del átomo, dejando una vacante electrónica y al átomo ionizado (Figura III.5).

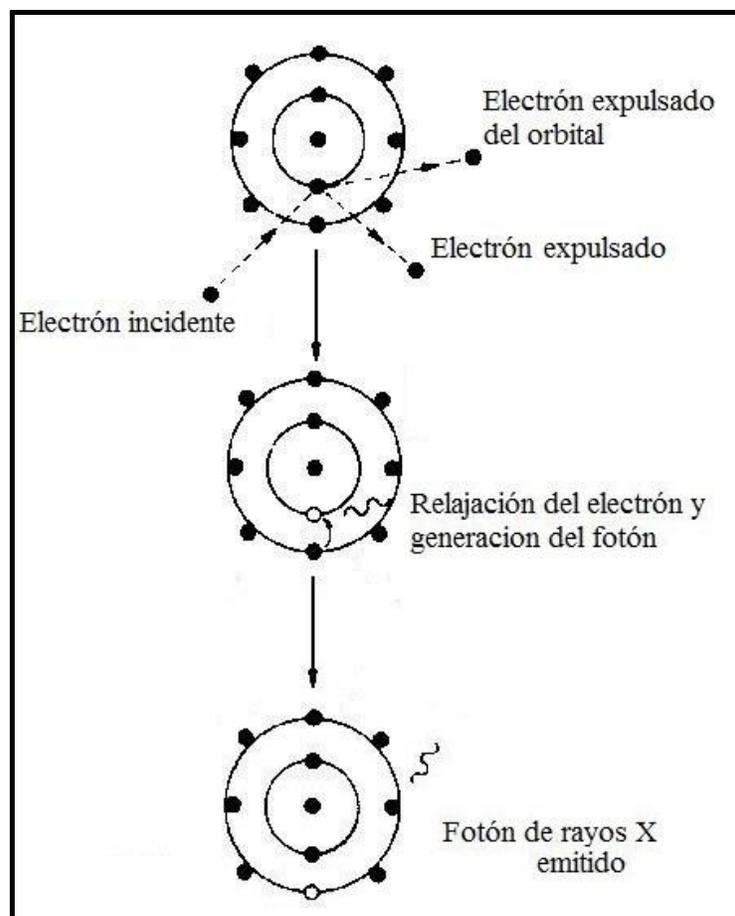


Figura III.5. Representación esquemática de la generación de rayos X (EDS).

Los rayos X característicos se emiten cuando el átomo ionizado se relaja a un estado de energía menor por la transición de un electrón de capa exterior a la vacante del átomo. El detector de rayos X de EDS mide el número de rayos X emitidos en función de su energía. Se obtiene un espectro de las cuentas relativas de rayos X detectadas en función de su energía y se evalúa para determinar cualitativa y cuantitativamente los

elementos presentes en el volumen de la muestra estudiada. Así, los rayos X son llamados característicos porque su energía es igual a la diferencia de energía entre los dos niveles involucrados en la transición y esta diferencia es característica para cada elemento, lo que nos permite identificar la presencia de los distintos elementos que constituyen la muestra estudiada.

La señal de Rayos X de la muestra es tomada por un detector de estado sólido. Una serie de amplificadores en combinación con un detector son usados para convertir la señal de Rayos X en una señal de voltaje y amplificarla. La señal final se envía a una computadora para mostrar los datos en forma de un espectro de intensidad contra energía de emisión de los rayos X. Los picos de energía del espectro son como las huellas digitales de elementos específicos en una muestra.

### **III.2.3. Difracción de Rayos X (XRD)**

Por otro lado tenemos otra técnica muy importante en la caracterización de materiales nanoestructurados y es conocida como difracción de rayos X (XRD), de la cual se dará una breve reseña. Antes que nada cabe decir que los rayos X son radiaciones electromagnéticas, como la luz, pero de longitud de onda mucho más corta y su descubrimiento así como su difracción por los cristales supuso un gran avance del conocimiento científico [58]. Toda sustancia con un orden interno produce un diagrama de difracción de rayos X único, y si hubiera más de una sustancia en un mismo cristal, cada uno mostraría su diagrama independientemente de las otras. Estos rayos fueron descubiertos en 1895 por Röntgen, por ello le concedieron el Premio Nobel en 1901. Él pensó que no tenían nada que ver con la luz, más tarde se demostró que los rayos X son otra onda electromagnética más, como los rayos ultravioleta, los gamma, las ondas de radio o la luz visible. El ser humano no puede ver la mayoría con sus propios ojos. Max Von Lauë, premio Nobel en 1914 por su descubrimiento y demostración de la difracción de los rayos X por los cristales, confirmó la longitud de onda de estos rayos. Sus primeros experimentos en este campo fueron con un cristal de esfalerita. Sir William Henry Bragg y su hijo William, premios Nobel en 1915 por sus

estudios sobre determinación de la estructura cristalina de muchos minerales, formularon de manera sencilla como se difractan los rayos X en los cristales, esto es lo que ahora conocemos como Ley de Bragg, se hará una descripción más adelante.

A continuación, veremos cómo se pueden generar estos rayos. Primeramente, se tiene un equipo que genera mediante un transformador, un voltaje; esto es, una diferencia de potencial entre el cátodo (el filamento) y el ánodo (el blanco). Los rayos X son producidos cuando partículas cargadas eléctricamente de suficiente energía (del filamento) son desaceleradas por los electrones del blanco. En un tubo de rayos catódicos, los electrones de alto voltaje son dirigidos hacia el blanco que es un metal, entonces se tiene que los rayos X son generados al chocar los electrones contra este metal perdiendo su energía total o parcialmente y esta energía perdida se emite en parte como radiación X y son irradiados en todas direcciones (figura III.6), posteriormente estos rayos X interactúan con la muestra a estudiar (figura III.7). Tubos con blancos de cobre que producen su radiación característica a una longitud de onda de 1.5 angstroms ( $\text{\AA}$ ), son comúnmente usadas para muchas aplicaciones.

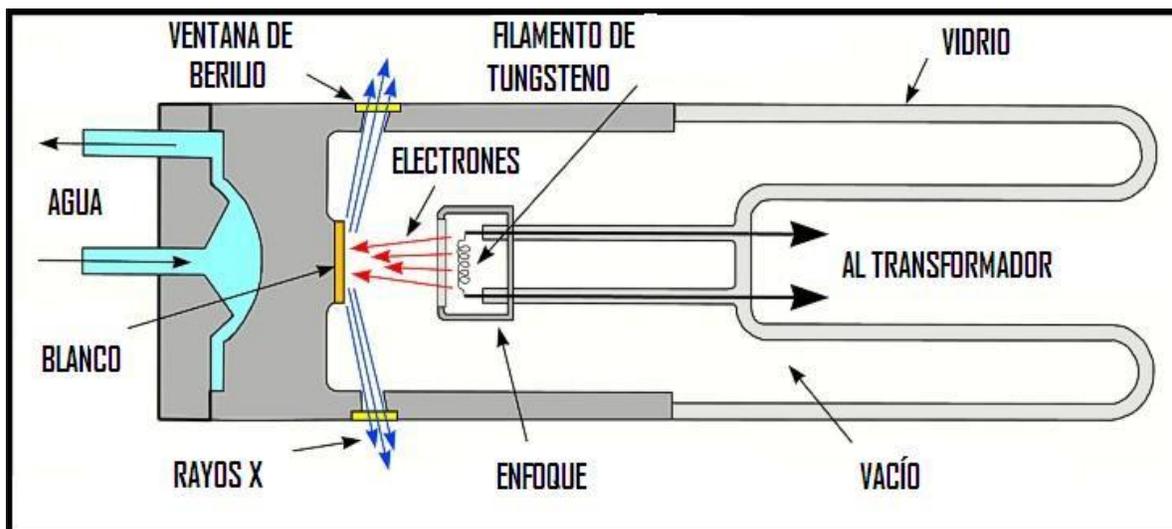


Figura III.6. Esquema de un tubo de rayos X.

Adicionalmente cabe decir que cuando los electrones golpean el ánodo se producen dos tipos de radiación X: blanca y característica. La blanca solo depende del voltaje

que pasa por el cátodo. La característica depende del material del ánodo, que puede ser de Cu, Mb, entre otras. Esta última radiación también se llama monocromática, y se debe a transiciones electrónicas en los átomos del material del blanco.

Una parte importante en el proceso de difracción es la conocida ley de Bragg [58]. W. L. Bragg fue el primero en mostrar que el proceso de dispersión que lleva a la difracción puede ser igualmente visualizada como si los rayos X fueran “reflejados” de los planos imaginarios definidos por los índices de Miller. En la figura III.7 se puede ver que los rayos X inciden sobre dos planos atómicos de un cristal, con índices de Miller ( $hkl$ ) y hacen un ángulo  $\theta$  con dichos planos. La distancia entre los planos es  $d_{hkl}$ . Esto es de suma utilidad si consideramos átomos que son localizados sobre los planos actuando como fuentes de dispersión y así, para estos planos los  $d_{hkl}$  podrían corresponder a una distancia interatómica. Sin embargo, todos los átomos en la celda unidad serán “bañados” con el haz de rayos X propiciando que los haces sean dispersados o difractados en muchas direcciones.

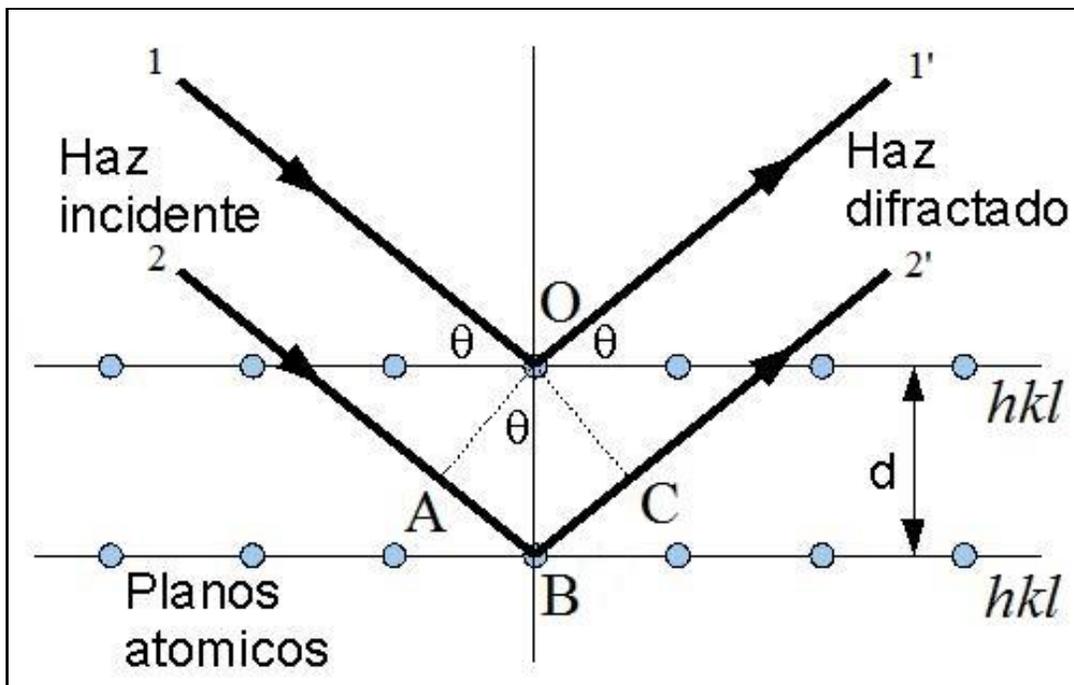


Figura III.7. Esquema de la difracción de rayos X de los planos en un cristal.

Por otro lado, cabe decir si nosotros nos enfocamos solo en el haz 1 y el haz 2, podremos ver que el haz 2 debe viajar una distancia ABC adicional al haz 1. Si el haz 1 y el 2 comienzan en fase, lo que significa que van en línea pico a pico, valle a valle, la distancia extra ABC causará que el haz 2 se desalinee con el haz 1 después de la difracción. El grado de corrimiento de fase es igual a la distancia ABC. Una interferencia constructiva ocurrirá cuando las dos ondas (y todas las ondas difractadas por los planos profundos en el cristal) salen en fase. Esto claro sucederá cuando la distancia  $ABC = 1\lambda$  o  $2\lambda$  o en general, cuando

$$n\lambda = ABC \quad (\text{III.1})$$

donde  $n$  es un entero. Todo lo que se tiene que hacer es obtener la distancia ABC en términos de ángulo  $\theta$  medible. Para hacer esto podemos observar el triángulo ABO y notamos que la distancia  $d\sin\theta = AB$ , o  $2d\sin\theta = ABC$ . Entonces la condición para la que difracción ocurra es,

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{III.2})$$

Esta ecuación primero derivada por W. L. Bragg y conocida como ley de Bragg. Nos permite relacionar la distancia entre un conjunto de planos en un cristal y el ángulo en el que estos planos difractarán los rayos X de una longitud de onda particular. Es usualmente conveniente dividir ambos lados de la ecuación por  $n$  y definir  $d/n$  como  $d_{hkl}$ . Y con esto tenemos que la ecuación de Bragg queda como

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{III.3})$$

Al examinar la ecuación de Bragg podemos notar que cuando  $\lambda$  es conocida y  $\theta$  es medible, se puede calcular la  $d_{hkl}$  y descubrir las dimensiones de la celda unitaria.

La estructura cristalina de los nanofósforos es obtenida usando un difractor ( $\theta - \theta$  Bruker D-8 Advance) teniendo la geometría Bragg-Brentano usando la radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ ) con el ángulo  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  en pasos de  $0.02^\circ$ .

Por otro lado, es importante mencionar que para determinar el tamaño de cristales la fórmula de Scherrer será utilizada y a continuación se presenta:

$$D = K\lambda / \beta\cos(\theta) \quad (\text{III.4})$$

Siendo  $K$  un factor sin dimensión y su valor típicamente esta alrededor de 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es la anchura de la mitad del pico más intenso en el espectro de difracción de rayos X y  $\theta$  es el ángulo de difracción.

### III.2.4. Propiedades ópticas

Otros métodos que se usaran en el presente proyecto de investigación son las técnicas espectroscópicas con el cual estableceremos la fotoluminiscencia de las muestras mediante la utilización de un fluorímetro, de igual manera se obtendrá el espectro de absorción mediante la utilización de un espectrofotómetro, además de la obtención de los modos vibracionales con la ayuda de la espectroscopia infrarroja.

La espectroscopia es una rama de la física que trata del estudio de la radiación absorbida, reflejada, emitida o dispersada por una sustancia [24]. El material a estudiar puede interactuar con diferentes tipos de partículas como neutrones, electrones, protones, etc., y dependiendo con el tipo de partícula con el que interactúe podemos tener varios tipos de espectroscopias, tantos como el número de posibles clasificaciones de acuerdo a la radiación usada y/o el estado de la materia (sólido, líquido, gaseoso) con el que interactúa. Debido a esto, una enorme cantidad de desarrollos en nuevas técnicas experimentales o la sofisticación de las ya existentes, pueden dar lugar a la continua aparición de nuevas técnicas espectroscópicas. Todas estas técnicas tienen su origen en fenómenos básicos como la absorción, reflexión, emisión o dispersión de radiación por la materia bajo ciertas condiciones y en un rango específico de frecuencias.

En la vida diaria, existen diferentes tipos de radiación electromagnética desde la radiación de baja frecuencia o longitud de onda larga generada por un circuito de CA ( $\lambda \sim 10^5$  m) hasta fotones de radiación de alta energía o longitud de onda corta como los rayos gama ( $\lambda \sim 10^{-13}$  m). Estos tipos de radiación son clasificados de acuerdo al espectro electromagnético (figura II.1). El espectro electromagnético es tradicionalmente dividido en siete regiones espectrales los cuales conocemos como ondas de radio, microondas, infrarrojo, visible, ultravioleta, rayos X y rayos  $\gamma$ . Todas

estas radiaciones tienen en común que se propagan a través del espacio como ondas transversales electromagnéticas y a la velocidad de la luz en el vacío ( $c \sim 3 \times 10^8$  m/s). Las regiones del espectro electromagnético difieren en longitud de onda y frecuencia, lo que los lleva a la diferencia substancial en su generación, detección, e interacción con la materia. Debido a lo anterior cada tipo de radiación electromagnética monocromática es usualmente etiquetado por su frecuencia ( $\nu$ ), longitud de onda ( $\lambda$ ), energía de la partícula ( $E$ ) o número de onda ( $\bar{\nu}$ ). Estas magnitudes están interrelacionadas por la siguiente ecuación de energía:

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu} \quad (\text{III.5})$$

Siendo  $h$  es la constante de Planck.

Como hemos comentado, dependiendo el tipo de interacción entre el material y la radiación incidente se pueden obtener diferentes tipos de espectroscopias. Un tipo muy importante para el presente trabajo de investigación del cual hablaremos a continuación se basa en que átomos en sólidos vibran a frecuencias de aproximadamente  $10^{12}$ - $10^{13}$  Hz. Modos vibracionales pueden ser excitados a estados de energía más grandes por radiación infrarroja. La absorción del infrarrojo así como la dispersión de Raman son de las técnicas espectroscópicas vibracionales más relevantes. Ambas técnicas son usadas para caracterizar los modos vibracionales de moléculas y sólidos. Así, entre otros aspectos, técnicas vibracionales son muy útiles en la identificación de estos complejos en diferentes materiales y en la caracterización de los cambios estructurales en sólidos.

Niveles de energía electrónica son separados por un rango de valores de energía. Los electrones localizados en los niveles de energía externos envuelven transiciones en un rango de alrededor de 1-6 eV. Estos electrones son llamados electrones de valencia y pueden ser excitados con radiación ultravioleta (UV), visible (Vis) o infrarrojo cercano (NIR) en una longitud de onda de los 200 a los 3000 nm [24]. A este rango de longitud de onda es comúnmente llamado rango óptico, y da lugar a la espectroscopía óptica.

Enfocándonos en este tipo de espectroscopía, si una muestra sólida es iluminada por un haz de luz (rango óptico) de intensidad  $I_0$ , podremos percibir en general que, la

intensidad de este haz es atenuado después de pasar la muestra; esto es, la intensidad o el haz transmitido  $I_t$  es menor que el haz incidente  $I_0$ . Donde los procesos que contribuyen a esta atenuación son:

- Absorción, si la frecuencia del haz es resonante con una transición del estado base al estado excitado de los átomos en el sólido. Una fracción de esta intensidad es emitida generalmente y usualmente de menor frecuencia que el haz incidente. La otra fracción de la intensidad que es absorbida, es perdida por procesos no radiativos como el calor.
- Reflexión, con una intensidad  $I_R$  de fuentes internas y externas.
- Dispersión, con una intensidad  $I_S$  que se expande en todas direcciones, debido a procesos elásticos (a la misma frecuencia que el haz incidente) o procesos inelásticos (a frecuencias de diferente energía que el haz incidente).

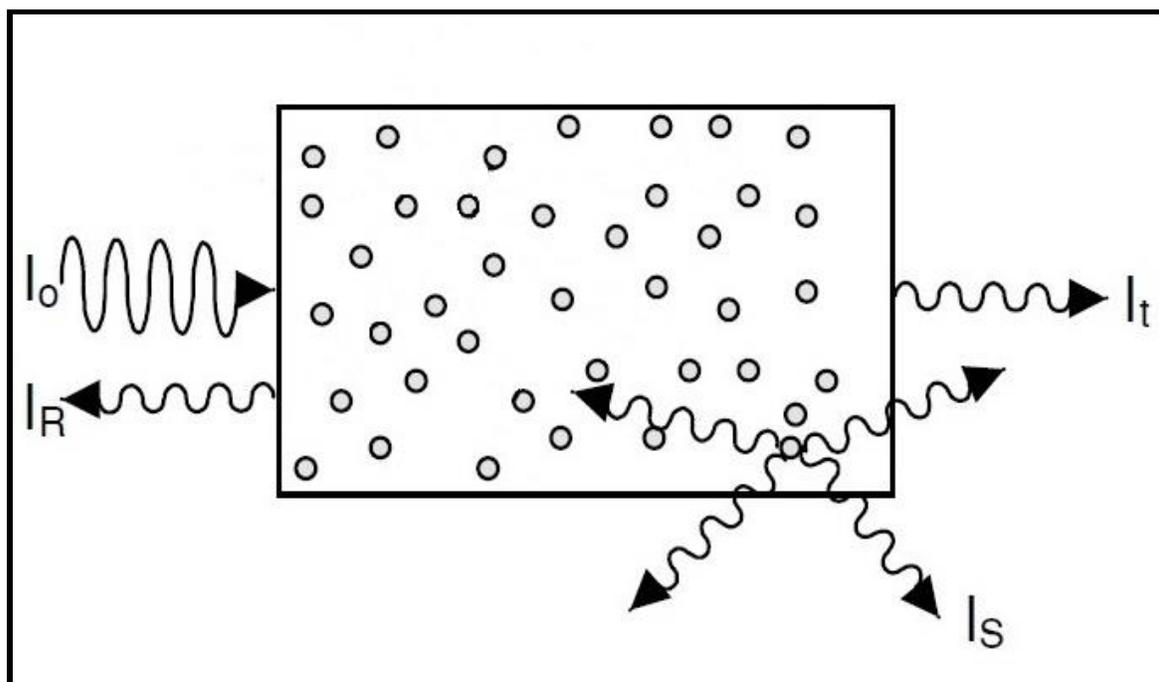


Figura III.8. Posibles haces que emergen cuando una muestra interactúa con un haz incidente.

En la figura III.8 podemos ver los posibles haces emergentes después que un haz entrante de intensidad  $I_0$  interactúa con una muestra. Estos haces emergentes ocurren como resultado de esta interacción entre el haz incidente y los átomos o defectos en el sólido. Parte de la intensidad incidente es reflejada en la misma dirección con una intensidad  $I_R$ . Puede haber haz emitido y haces dispersados con una intensidad  $I_S$  que se expande en todas las direcciones. El haz transmitido tiene una intensidad  $I_t$ .

La espectroscopía óptica (absorción, emisión, reflexión, etc.) analiza la frecuencia e intensidad de los haces emergentes como función de la frecuencia e intensidad del haz incidente. Por medio de espectroscopía óptica, podemos entender el color de un objeto, cómo esto depende sobre los procesos de emisión, reflexión y transmisión de luz por un objeto. Los rangos espectrales (longitud de onda, frecuencia y energía del fotón) correspondientes a cada uno de los colores para una persona promedio, estos son dados en la tabla III.1 [24].

Color	$\lambda$ (nm)	$\nu$ (Hz) ( $\times 10^{14}$ )	E (eV)
Violeta	390-455	7.69-6.59	3.18-2.73
Azul	455-492	6.59-6.10	2.73-2.52
Verde	492-577	6.10-5.20	2.52-2.15
Amarillo	577-597	5.20-5.03	2.15-2.08
Naranja	597-622	5.03-4.82	2.08-1.99
Rojo	622-780	4.82-3.84	1.99-1.59

Tabla III.1. Rangos espectrales asociados con diferentes colores percibidos por una persona promedio.

#### III.2.4.1. Espectros de absorción

Los espectros de absorción son usualmente obtenidos con un instrumento conocido como espectrofotómetro. En la figura III.9 se muestra un diagrama de los elementos principales de este dispositivo. Básicamente, consiste de una fuente de luz (usualmente una lámpara de deuterio para el rango de espectros UV y una lámpara de tungsteno para los rangos espectrales para el Vis e IR), un monocromador que es

usado para seleccionar una frecuencia (o longitud de onda) de todos los provistos por la lámpara, y así poder escanear sobre el rango de frecuencia deseada; una base o sujetador de la muestra, seguido por el detector de luz (normalmente un fotomultiplicador para el rango de UV-Vis y una celda de SPb para el rango de IR) para medir la intensidad de cada uno de los haces monocromáticos después de atravesar la muestra; y finalmente una computadora para ver y guardar los espectros de absorción. Los espectrofotómetros ópticos trabajan en diferentes modos para medir densidad óptica, absorbancia o transmitancia, según sea el análisis que se pretenda obtener. En el presente trabajo los espectros de absorción serán medidos con un espectrofotómetro de *Agilent Technologies* modelo *Cary 5000 UV-Vis-NIR*.

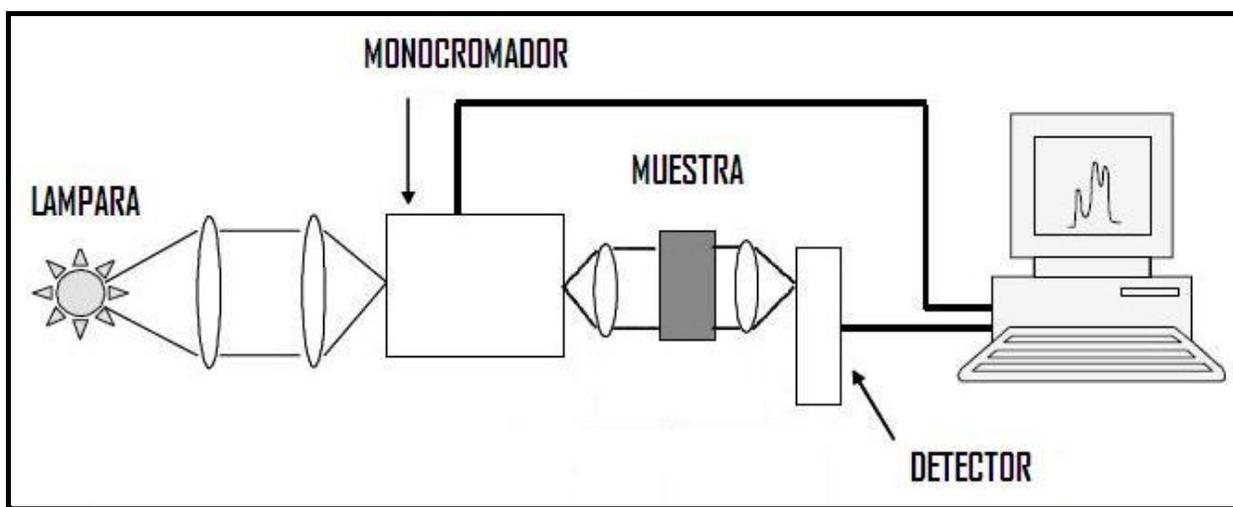


Figura III.9. Esquema de un espectrofotómetro.

#### III.2.4.2. Espectros de emisión

Como hemos visto, un sistema atómico puede absorber fotones de cierta frecuencia, y esto hace que los electrones se exciten y brinquen a estados de mayor energía. Luego, este sistema puede regresar a su estado base por una emisión espontánea o estimulada de fotones (figura II.4). Este proceso de desexcitación es llamado luminiscencia. Pondremos especial atención en el proceso de fotoluminiscencia, un arreglo experimental típico se presenta en la figura III.10. Los

espectros de emisión son medidos por un dispositivo conocido como fluorímetro o espectrofluorímetro y sus elementos principales se muestra en la figura III.10.

La muestra es excitada con una lámpara o fuente de luz luego sigue un monocromador (de excitación) o bien por un láser. La luz emitida es colectada y enfocada por unos lentes que analizan el haz por medio de un segundo monocromador (de emisión) seguido por un detector adecuado conectado a una computadora, donde los espectros pueden ser vistos, analizados y guardados. Cabe tener en cuenta que con este tipo de dispositivo se pueden obtener o registrar dos tipos de espectros como el espectro de emisión y el espectro de excitación.

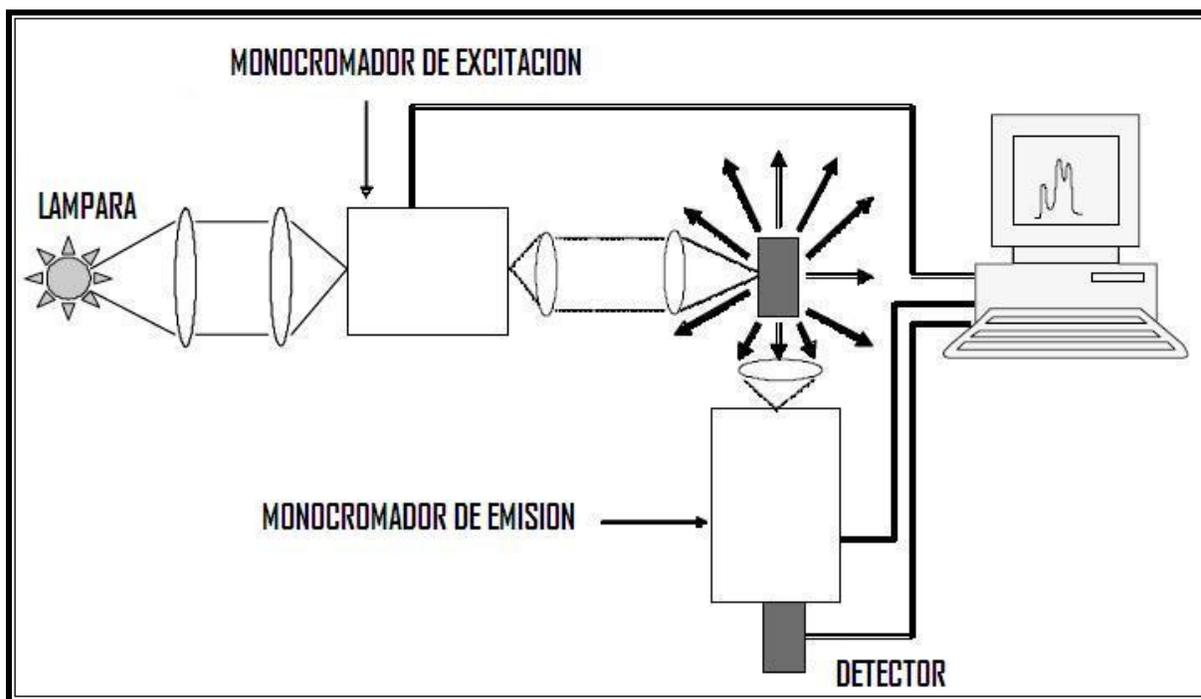


Figura III.10. Diagrama de un espectrofluorímetro.

Según sea el caso o el estudio en cuestión podemos obtener el espectro deseado. Tales espectros pueden ser presentados sobre una escala de longitud de onda ( $\lambda$ ) o con una escala de número de onda ( $\bar{\nu}$ ). La energía dada puede ser descrita en  $\text{cm}^{-1}$  o términos de su frecuencia ( $\nu$ ).

La emisión fluorescente será analizada utilizando un diodo laser de 970 nm de excitación, con un monocromador Acton Pro 2300i de Acton Research y un tubo fotomultiplicador (Hamamatsu) R955 conectado al detector. El sistema es controlado con una PC donde el espectro de emisión es obtenido. El tiempo de vida fluorescente será medido usando el diodo laser, el monocromador y el fotomultiplicador conectado a un osciloscopio digital (Teledyne Lecroy). Las muestras serán soportadas en un tubo capilar de 1 mm de espesor para garantizar la misma cantidad de material a excitar. Especial cuidado se debe tener para mantener alineamiento del sistema experimental para comparar la intensidad de la señal de *up-conversion* para las diferentes muestras a caracterizar. Todas las medidas serán realizadas a temperatura ambiente.

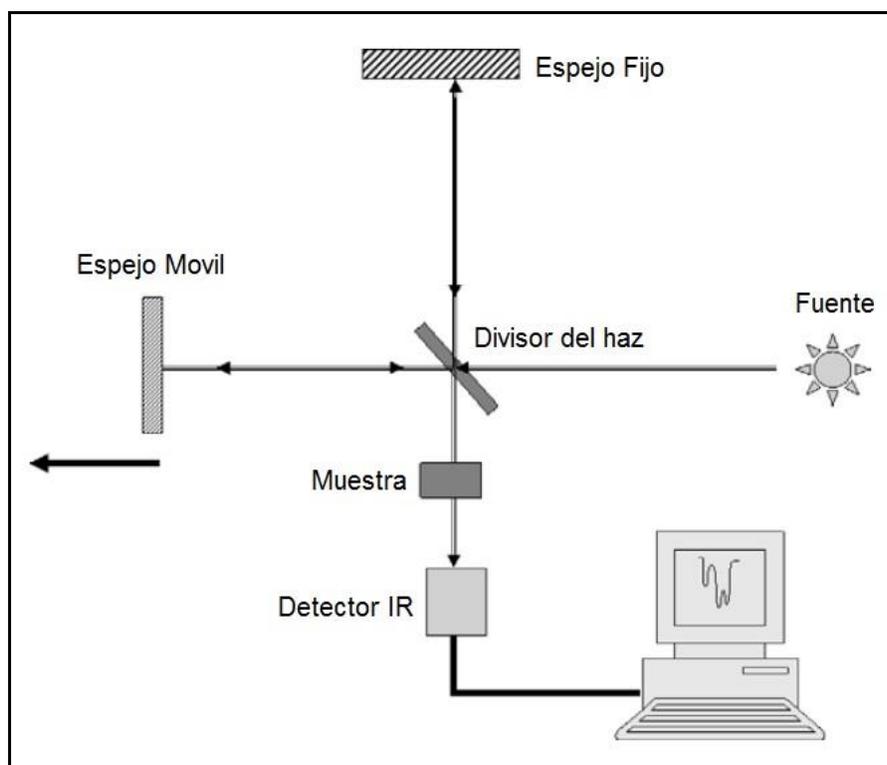


Figura III.11. Diagrama esquemático de un espectrómetro de FTIR.

### III.2.4.3. Espectroscopia infrarroja

Espectros de absorción infrarroja son generalmente medidos por los bien conocidos espectrómetros FTIR (*Fourier Transform InfraRed*). La configuración

básica de estos dispositivos se muestra esquemáticamente en la figura III.11. El instrumento esencial de este espectrómetro es un interferómetro de Michelson [59] que consiste de un espejo fijo, uno espejo móvil, y un divisor de haz. Cuando el haz IR viene de la fuente, alcanza al divisor de haz. Una fracción del haz es reflejada en el divisor de haz hacia el espejo fijo, mientras que la otra fracción pasa a través del divisor de haz hacia el espejo móvil. Estos dos haces son reflejados en el espejo fijo y móvil, respectivamente, y regresan al divisor de haz, donde se recombinan de un nuevo haz que pasa a través de la muestra y es finalmente enfocado en el detector, permitiendo obtener la señal y posteriormente guardarlo.

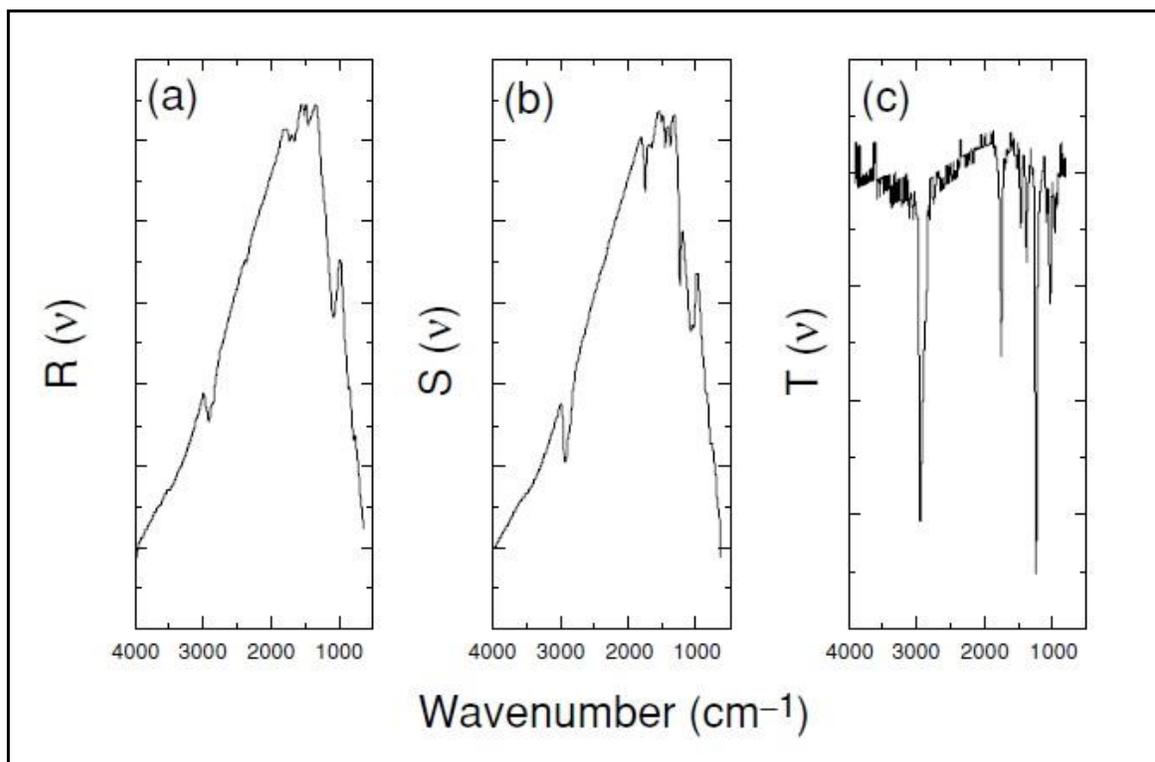


Figura III.12. Espectro de referencia medido a través de un espectrómetro sin muestra (a), un espectro medido con una muestra absorbente (b) y el espectro de transmitancia final.

Los espectrómetros FTIR generalmente proporcionan espectros de transmitancia  $T(\nu)$ . Tres pasos son realizados antes de que el espectro final de la muestra sea obtenida:

(i) un interferograma es medido con el espectrómetro sin muestra. Luego la transformada de Fourier es realizada para dar un espectro de referencia  $R(\nu)$ , como se muestra en la figura III.12(a).

(ii) Posteriormente, un interferograma con la muestra colocada en el espectrómetro es medido. Después de una transformada de Fourier se puede obtener el espectro de la muestra  $S(\nu)$  (figura III.12(b)). Ciertas frecuencias del espectro de referencia son selectivamente absorbidas, y así,  $S(\nu)$  luce muy similar a  $R(\nu)$ , pero con una intensidad más baja a estos números de onda (*wavenumbers*) en los que la muestra absorbe.

(iii) finalmente, el espectro de transmitancia de la muestra es obtenida como una relación de los espectros de referencia y de la muestra,  $T(\nu) = S(\nu)/R(\nu)$ , como se ve en la figura III.12(c).

La espectroscopia FTIR tiene muchas ventajas contra los sistemas dispersivos convencionales entre las cuales destacan que tienen muy buena relación señal a ruido, son especialmente atractivos para analizar señales de luz débiles, y estos espectrómetros FTIR proporcionan una resolución alta comparada con instrumentos dispersivos. Las medidas de la espectroscopia infrarroja serán obtenidas usando un espectrómetro Bruker FT-IR modelo Tensor 37.

### III.2.5. Diagrama de Cromaticidad

La palabra CIE es un acrónimo de *Comission Internationale de l'Eclairage*, que es el nombre francés de la Comisión Internacional sobre la Iluminación [60]. En 1931, la CIE desarrolló un sistema para la especificación de los estímulos cromáticos utilizando los valores triestímulos de tres colores primarios imaginarios y un observador estándar. El observador estándar CIE, de acuerdo con la teoría tricromática de la visión de los colores, un observador puede igualar un estímulo cromático dado mediante la mezcla aditiva de tres primarios. El observador estándar de la CIE es un observador ficticio. Es el resultado de experiencias en las que a muchos observadores reales se les pidió que igualaran una luz monocromática dada por medio de las mezclas de tres luces

primarias. Este observador no es más que una tabla en la que se muestran las cantidades de cada primario que debe utilizar un observador medio para obtener cada una de las longitudes de onda del espectro visible.

Los valores triestímulos de la CIE, el sistema CIE de determinación del color se basa en la elección de tres primarios como colores patrón para la formación por mezclas aditivas de todos los demás colores del espectro. Los valores triestímulos son las cantidades de los tres colores primarios (rojo, verde y azul) que permiten describir un estímulo cromático. Los triestímulos CIE se conocen como X, Y y Z.

En 1931 cuando se especificó el sistema CIE se decidió utilizar tres primarios imaginarios tales que los valores triestímulos X, Y y Z fueran siempre positivos para todos los estímulos reales posibles. El concepto de primarios imaginarios es complejo y no es estrictamente necesaria su comprensión para conocer el uso del sistema. La CIE diseñó su sistema de forma que uno de sus valores triestímulos, el valor Y, fuera directamente proporcional a la luminosidad del total de la mezcla aditiva, esto es, que tuviera una sensibilidad espectral que correspondiera a la sensibilidad luminosa del ojo humano. El brillo Y de una fuente luminosa se obtiene de forma continua por integración de su Distribución de Potencia Espectral (SPD) respecto a su función de la mezcla de color para un Observador CIE Estándar. Cuando a la luminosidad Y se añaden las otras dos componentes X y Z (sin luminosidad), calculadas por medio de la integración de las otras dos funciones de obtención del color, se obtienen las componentes conocidas como valores triestímulos XYZ que tienen la propiedad de llevar incluidas las características espectrales de la visión humana del color.

La tríada de colores primarios (rojo, verde, azul) que utiliza el sistema CIE XYZ son colores que en realidad no existen, son colores imaginarios a los que se llega a través de transformaciones matemáticas. En realidad ni siquiera son visibles pues tanto al rojo como al azul se les asigna luminosidad cero, ya que todo el brillo se le adjudica al imaginario verde primario. Así pues un color cualquiera vendrá determinado por sus componentes de rojo y azul más la luminosidad que tenga el verde. La especificación de un color en el sistema CIE se escribe como el espacio de color CIE (x,y,Y).

Las coordenadas de cromaticidad CIE x,y. Es conveniente, tanto para la comprensión conceptual como para el cálculo, tener una representación del color "puro" en ausencia de la luminosidad. La CIE estandarizó un procedimiento para obtener dos valores cromáticos x e y a partir de los valores triestímulos XYZ, que se obtienen por medio de la transformación proyectiva:

$$x=X/(X+Y+Z), \quad y=Y/(X+Y+Z) \quad (III.6)$$

Siendo la cromaticidad total a  $x + y + z = 1$

De esta manera un color puede mostrarse en un sistema cartesiano (diagrama de cromaticidad) como un punto de coordenadas (x,y). Esto se presenta en la figura III.13, donde también podemos ver la representación de colores del espectro. Finalmente cabe decir que se hicieron revisiones en 1960 y 1976, pero la versión de 1931 permanece como la más ampliamente usada.

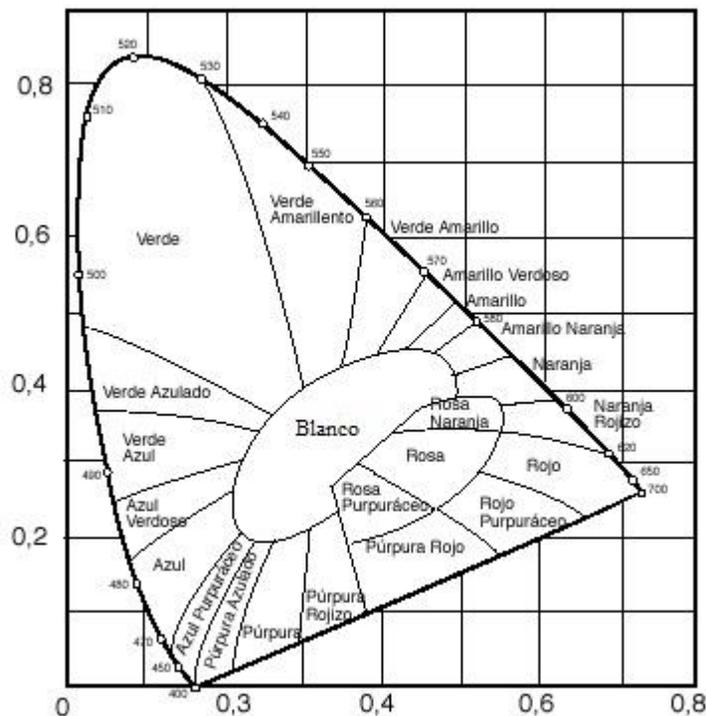


Figura III.13. Diagrama de cromaticidad y representación de colores del espectro.

# CAPÍTULO IV

## IV. RESULTADOS

IV.1. Efecto de la temperatura en los fósforos de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$

IV.2. Influencia de agentes precipitantes en los fósforos de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$

IV.3. Efecto de la relación de los iones dopantes en el fósforo de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$

## IV. RESULTADOS

---

Ya se ha comentado que en años recientes ha habido un interés creciente en la investigación de materiales nanoestructurados, tanto en investigación básica como aplicada, debido a que estos nanomateriales poseen importantes propiedades físicas con aplicaciones optoelectrónicas. Por tanto en el presente trabajo de investigación se desea hacer una contribución al mejoramiento de la intensidad luminiscente. Por lo anterior en el presente capítulo, se presenta un análisis de las propiedades luminiscentes de la matriz de  $Y_2O_3$  co-dopado con los iones de  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$  e incorporando iones de Litio y azufre en el material soporte durante el proceso de síntesis, el sistema es excitado con una fuente de bombeo de 970 nm. También se hará el estudio para la variación de iones dopantes en el material soporte mencionado.

## IV.1. Efecto de la temperatura en los fósforos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$

### IV.1.1. Estructura Cristalina para diferente temperatura

En la figura IV.1 se muestran los patrones de XRD obtenidos para los fósforos nanoestructurados de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  sintetizados en una relación de ion dopante de  $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  (1:2 %mol), donde nuestros agentes precipitantes fueron Tiourea e hidróxido de Litio, en el cual se ha variado la temperatura de síntesis (100, 150 y 200°C). Posteriormente, las muestras fueron lavadas, secadas y calcinadas en una mufla a 500°C por 1.5 hrs y 1000°C durante tres horas; para obtener la fase cristalina de la itria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

Podemos notar en la figura que las tres muestras presentan la fase cubica de la itria, siendo la muestra obtenida a 100°C la que presenta la fase pura. Conforme se aumenta la temperatura hay una disminución en las intensidades de los picos principales de la estructura (150°C) y para la muestra fue preparada a 200°C, vemos que empiezan a aparecer picos (\*) que no pertenecen a la fase pura de la itria, en  $2\theta = 21.9^\circ$  y  $40.9^\circ$ , corresponden a fases segregadas de los elementos presentes,  $\text{LiYO}_2$  (No. de tarjeta 24-0671). Estos picos podrían deberse a que a esas temperaturas se pueden estar generando otros compuestos o fases durante el proceso de síntesis.

En las tres diferentes temperaturas de preparación vemos que todas las muestras presentan los picos principales característicos de la fase de la itria cubica como se mencionó y éstos son indexados al grupo espacial Ia-3 (206), siendo el parámetro de la celda de la fase cubica pura  $a = 10.604 \text{ \AA}$  para el caso de la muestra obtenida a 100 °C, en concordancia con los valores estándar para la itria cubica con número de tarjeta 83-0927. Además, se tiene que para todas las temperaturas vemos que el pico principal corresponde a  $2\theta = 29.2^\circ$ . Adicionalmente, se obtuvieron los tamaños de cristales utilizando la fórmula de Scherrer (ec. III.4) los cuales fueron de 42 nm para la muestra preparada a 100°C, 30 y 40 nm para las sintetizadas a 150 y 200°C, respectivamente.

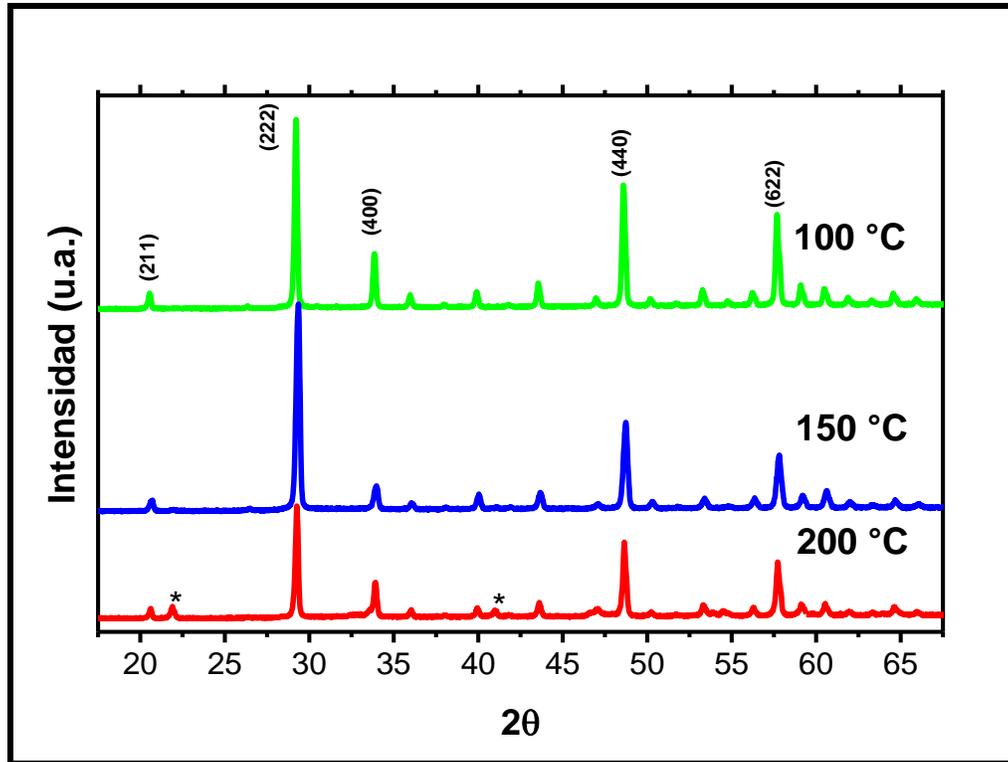


Figura IV.1. XRD de los fósforos a diferentes temperaturas de síntesis.

#### IV.1.2. Morfología a diferente temperatura

Las micrografías obtenidas del microscopio electrónico de barrido de las muestras de  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  para la relación de  $Er^{3+}-Yb^{3+}$  (1:2 % mol) preparadas a diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) y sintetizadas con Tiourea-LiOH se presentan en la figura IV.2. En general, se tienen que las partículas cuentan con formas esféricas regulares, y al analizar las micrografías se puede notar que en las muestras sintetizadas a 100°C, las partículas muestran una distribución de tamaño homogénea con un diámetro promedio de 300 nm, la morfología de estas partículas es que tienden a ser esféricas, pero conforme se aumenta la temperatura de síntesis, las partículas tienden a fusionarse o a permanecer unidas (150°C) llegando a un tamaño promedio de 500 nm y hasta obtener aglomerados para (200 °C) los tamaños llegan a ser de más de 2 micrómetros. Esto puede deberse a que cuando se tiene mayor temperatura en la síntesis de materiales ésta favorece el crecimiento de las partículas [61].

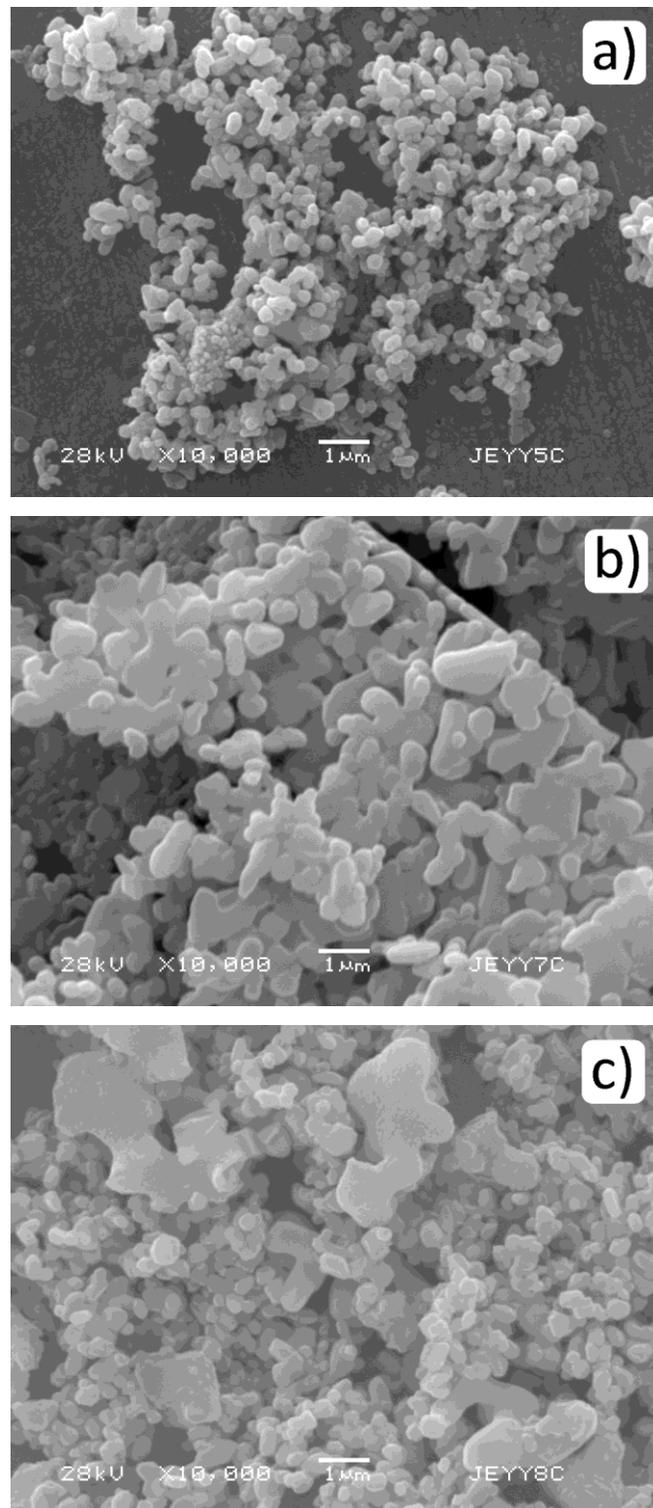


Figura IV.2. Micrografías de SEM de muestras sintetizadas a diferentes temperaturas (a) 100, (b) 150 y (c) 200°C.

### IV.1.3. Efecto de la temperatura en la luminiscencia de los fósforos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$

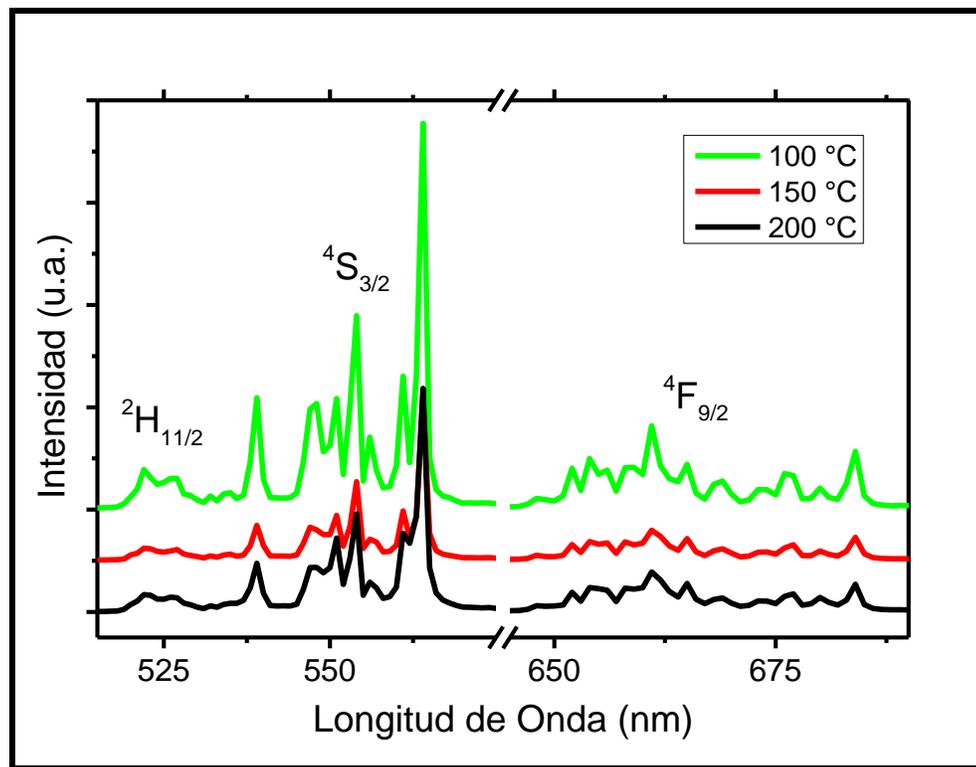


Figura IV.3. Espectro de emisión a diferentes temperaturas.

Los espectros de emisión para el fósforo de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  co-dopado con 1% mol del ion  $\text{Er}^{3+}$  y 2% mol de  $\text{Yb}^{3+}$  sintetizado con Tiourea e hidróxido de Litio a tres diferentes temperaturas (100, 150 y 200°C) y excitado con una fuente de bombeo de 970 nm, se presentan en la figura IV.3. Todos los nanofósforos presentaron emisión en las bandas verde ( $\lambda = 563$  nm pico principal y  $\lambda = 522$  nm) y roja ( $\lambda = 663$  nm). Primeramente podemos ver que el espectro de mayor intensidad en ambas bandas corresponde a la muestra sintetizada a 100°C. Posteriormente, la muestra con mejor emisión (región verde y roja) corresponde a la obtenida a una temperatura de síntesis de 200°C. Esto puede deberse a como vimos en la figura IV.1, en donde para 200°C aparecen dos picos que no corresponden a la fase pura de la itria, pero corresponde a  $\text{LiYO}_2$ , lo cual

podría indicar que estos agregados o impurezas de Li, puede estar aumentando la transferencia de energía al ion activador y estar favoreciendo la emisión [62] respecto de la muestra sintetizada a 150°C. Pero no es suficiente respecto a la muestra obtenida a 100°C. En la figura se han etiquetado los niveles de energía del cual provienen los fotones y caen al estado base ( $^4I_{15/2}$ ). La intensidad de emisión de la muestra de 100°C llega a ser de 40 a 60 % más intensa respecto a las muestras preparadas a 150 o 200°C.

## IV.2. Influencia de agentes precipitantes en los fósforos de $Y_2O_3:Yb^{3+}-Er^{3+}$

### IV.2.1. Estructura cristalina para diferente agente precipitante

En la figura IV.4 se muestran los patrones de XRD obtenidos para los fósforos nanoestructurados de  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  con una relación de dopante de  $Er^{3+}-Yb^{3+}$  (1:2 %mol) sintetizados con Tiourea e hidróxido de Litio (o Urea-LiOH o LiOH o Urea) como agentes precipitantes y siendo la temperatura de síntesis de 100°C, debido a que es la temperatura que presenta mejor emisión como se vio. Las muestras inicialmente fueron calcinadas a 500°C por 1.5 hrs y 1000°C durante 3 hrs para obtener la fase cristalina de la itria. Se puede observar en la figura que cuando la muestra fue sintetizada con Tiourea-LiOH como agentes precipitantes se obtiene la fase cúbica pura de la itria (No. de tarjeta 83-0927). De igual manera, cuando es preparada sólo con Urea como agente precipitante. Hay una disminución en las intensidades de los picos principales en comparación con la muestra obtenida con Tiourea-LiOH. En tanto que la muestra fue preparada con Urea-LiOH o LiOH presentan fases segregadas (\*) las cuales conciernen a  $LiYO_2$  (No. de tarjeta 24-0671).

Para todas las muestras preparadas con diferentes agentes precipitantes siete picos son observados y corresponden a los planos (211), (222), (400), (431), (440), (622) y (662). Todas las muestras presentan (222) como el pico principal y como la orientación preferencial, este pico se encuentra alrededor de 29.2°. En el caso

particular del pico (222) se tiene que hay un ligero corrimiento en  $2\theta$  cuando las muestras son preparadas con diferente agente precipitante. Analizando detalladamente los picos principales en la gráfica, obtenemos que para el caso de la muestra preparada con Tiourea e hidróxido de Litio  $2\theta$  es  $29.21^\circ$ ,  $29.24^\circ$  para el caso Urea junto con hidróxido de Litio,  $29.37^\circ$  cuando la muestra fue preparada sólo con Urea y  $29.14^\circ$  para el caso de sólo hidróxido de Litio (LiOH). Lo que nos indica una variación en el tamaño de los nanocristales, así como el parámetro de la celda unidad.

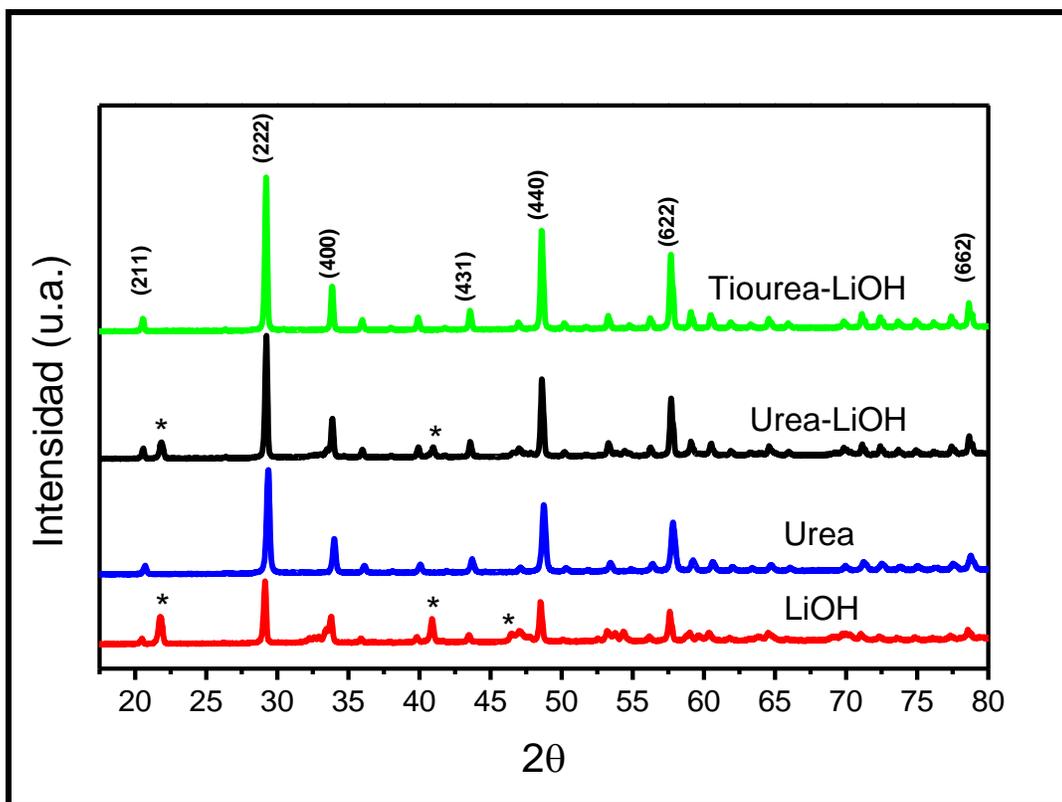


Figura IV.4. XRD para diferentes agentes precipitantes.

Con estos resultados obtenidos y con la gráfica de XRD, además de la ecuación de Scherrer podemos obtener los parámetros de la celda para cada muestra los cuales se presentan en la tabla IV.1. Recordando la ecuación de Scherrer

$$D = (0.9)\lambda / \beta \cos(\theta). \quad (\text{Ec. III.4})$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es la anchura de la mitad del pico más intenso y  $\theta$  es el ángulo de difracción. Estas mediciones primeramente nos indica que la inclusión de iones de  $\text{Li}^+$  favorece el crecimiento de los nanocristales de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopados con iones de tierras raras ( $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ ).

Agente precipitante	Tamaño de cristal (nm)	Parámetro de red (Å)	Volumen de la celda (Å) <sup>3</sup>
Tiourea-LiOH	41.5	a = 10.582	1184.95
Urea-LiOH	41	a = 10.572	1181.60
LiOH	39.5	a = 10.608	1193.71
Urea	32.5	a = 10.526	1166.25

Tabla IV.1. Tamaños de cristal, parámetro de red y volumen de la celda para diferentes agentes precipitantes.

#### IV.2.2. Morfología para diferente agente precipitante

Las micrografías del microscopio electrónico de barrido se presentan en la figura IV.5, donde se muestra la morfología de los fósforos de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  obtenidas para cuatro diferentes agentes precipitantes, sintetizadas a  $100^\circ\text{C}$  y con una relación de ion dopante de 1:2 %mol ( $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ ). Podemos observar para la muestra obtenida con Tiourea-LiOH (figura IV.5(a)) que presentan un tamaño homogéneo y exhibe partículas relativamente uniformes con forma esférica regular; siendo el diámetro medio de 300 nanómetros. Las muestras preparadas con Urea-LiOH (como se puede ver en la figura IV.5(b)) presentan partículas esféricas alrededor de 435 nm, pero en esta muestra, partículas irregulares grandes, así como aglomerados también han sido obtenidos.

El nanofósforo obtenido sólo con LiOH (figura IV.5(c)) también presentan partículas con tendencia a ser esféricas pero con un tamaño promedio de 440 nm e igualmente podemos ver que aparecen aglomerados de más de una micra de tamaño. Las muestras

preparadas sólo con Urea (figura IV.5(d)) presentan principalmente partículas esféricas regulares, aunque también se puede ver que se obtiene barras; el diámetro promedio de las partículas esféricas es de alrededor de 400 nm y las barras tienden a ser mayores a 5  $\mu\text{m}$ . Esto significa que las muestras obtenidas con estos agentes precipitantes muestran principalmente la tendencia de las partículas a ser esféricas, pero el tamaño y distribución de tamaño pueden ser controlados mediante la variación de agentes precipitantes. En la figura IV.6 se presentan los histogramas obtenidos correspondientes a los tamaños de las muestras para diferentes agentes precipitantes y en donde podemos ver los tamaños promedios de las partículas.

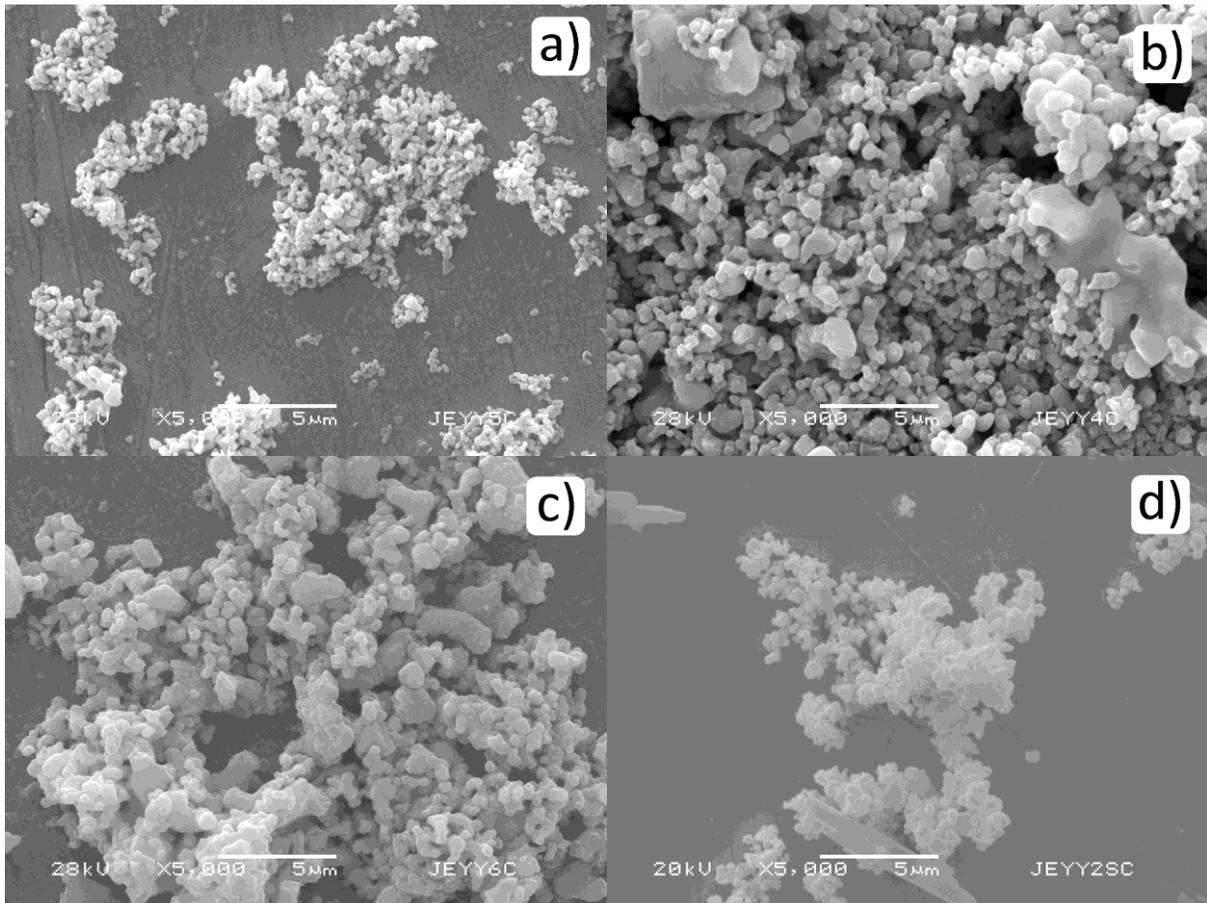


Figura IV.5. Micrografías SEM para diferentes agentes precipitantes, muestras preparadas con (a) Tiourea-LiOH, (b) Urea-LiOH, (c) solo con LiOH y (d) Urea sola.

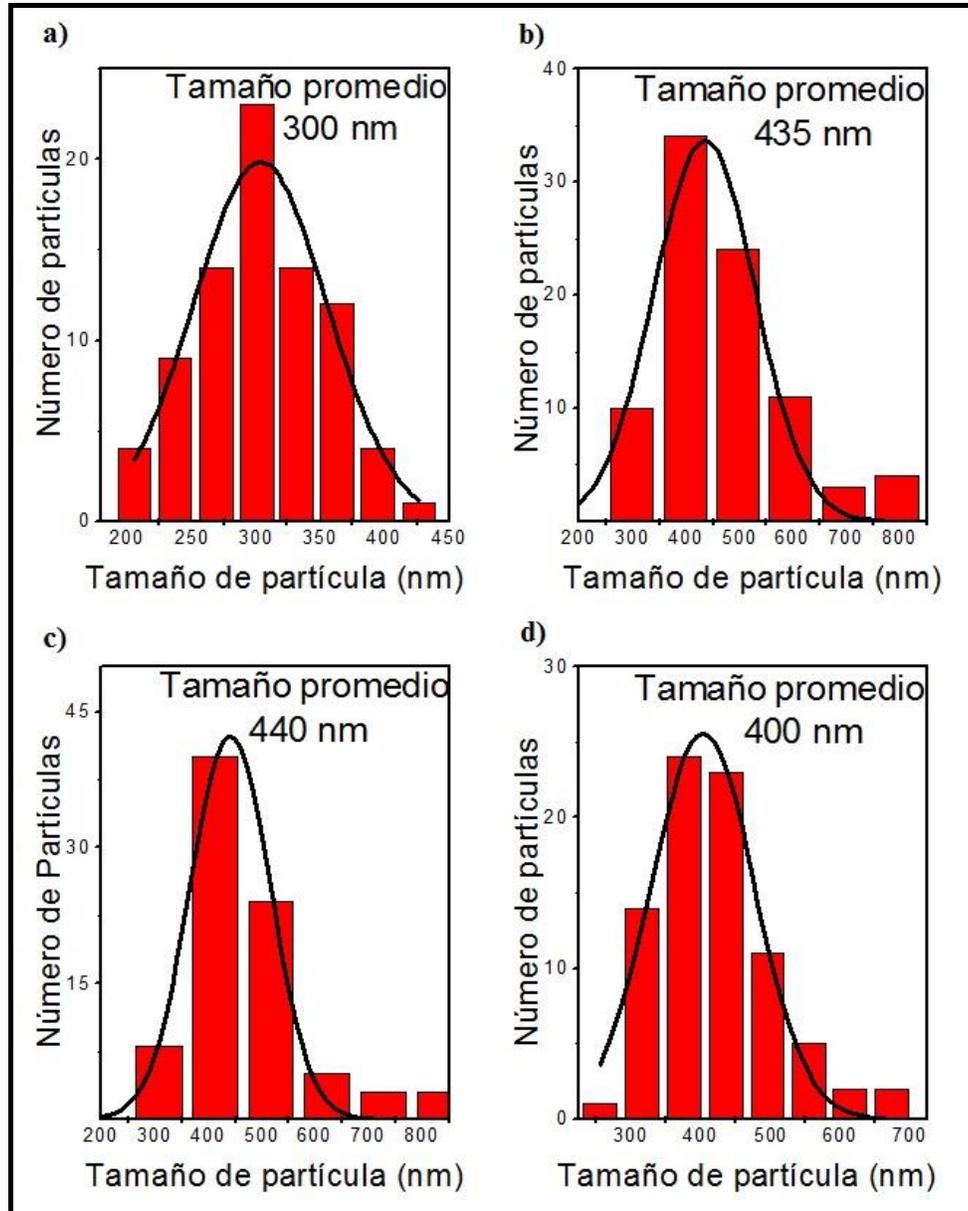


Figura IV.6. Histogramas de tamaños de partículas correspondientes a (a) Tiourea-LiOH, (b) Urea-LiOH, (c) sólo LiOH y (d) sólo preparada con Urea.

En la figura IV.7 se presenta dos imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los nanofósforos de  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  preparados con (a) Tiourea-LiOH y (b) sólo Urea como agentes precipitantes. Estas estructuras de TEM muestran una distribución de tamaño homogénea y estrecha, siendo más notorio en el caso de la muestra obtenida con urea (IV.7(b)). Los tamaños de las estructuras se encuentran entre 50 y 100 nm

para cada nanofósforo de  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  obtenido con diferente agente precipitante. Y donde tenemos que estas estructuras están formadas por nanocristales con tamaños de 41.5 nm obtenidas con Tiourea-LiOH, 41 nm para Urea-LiOH, 39.5 nm sólo para LiOH y 32.5 nm sólo para Urea como agentes precipitantes. Los cuales fueron obtenidos con la ayuda de la gráfica de XRD y la ecuación de Scherrer (tabla IV.1).

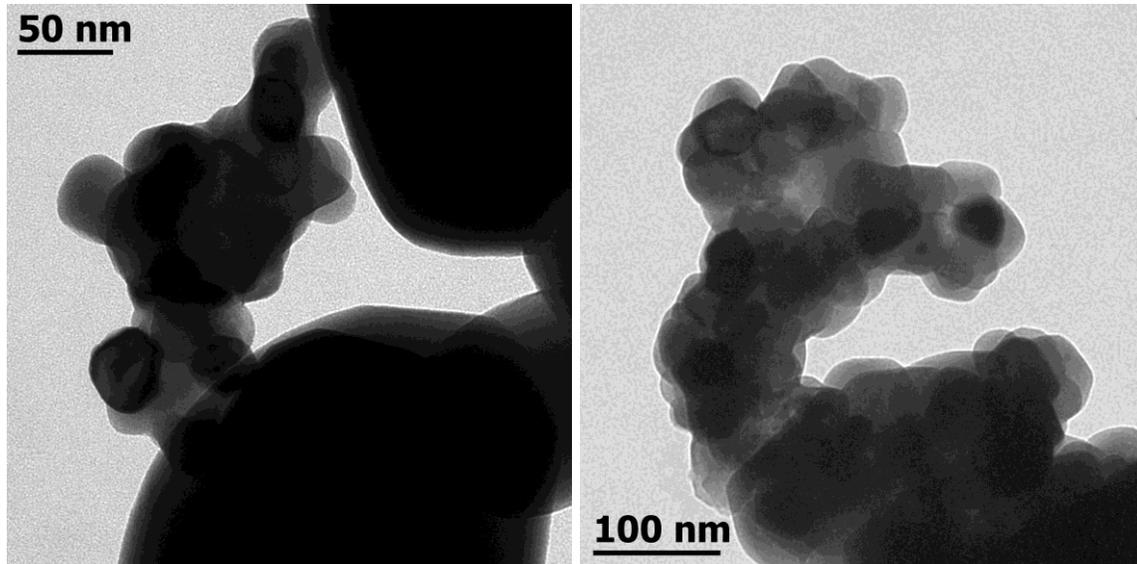


Fig. IV.7. Micrografías TEM correspondiendo a las muestras preparadas con (a) Tiourea-LiOH y (b) sólo con Urea.

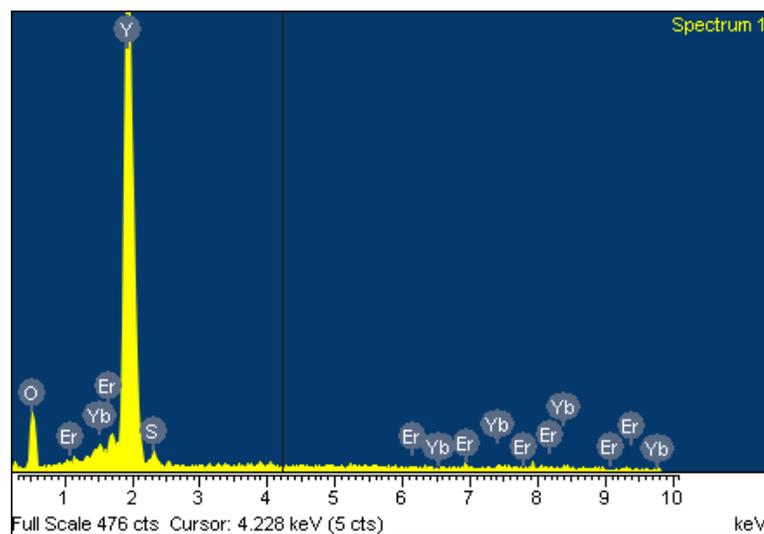


Fig. IV.8. Datos de las pruebas de EDS para la muestra obtenida con Tiourea-LiOH.

El análisis de EDS se muestra en la fig. IV.8, correspondiendo a la muestra sintetizada con Tiourea ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) e hidróxido de Litio ( $\text{LiOH}$ ) como agentes precipitantes; en esta figura se confirma la presencia de azufre, siendo cantidades para esta muestra un promedio de 0.65% en peso del contenido de azufre.

### IV.2.3. Absorción para diferente agente precipitante

El espectro de absorción de los nanofósforos de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopado con 1% mol de  $\text{Er}^{3+}$  y 2% mol del ion  $\text{Yb}^{3+}$  sintetizado a  $100^\circ\text{C}$  y para diferentes agentes precipitantes son mostrados en la figura IV.9. En la figura las bandas de absorción principales son identificadas y etiquetadas con la correspondiente transición que viene del estado base de los iones  $\text{Er}^{3+}$  ( $^4\text{I}_{15/2}$ ) e  $\text{Yb}^{3+}$  ( $^2\text{F}_{7/2}$ ). Los picos principales de absorción para el  $\text{Er}^{3+}$  y la correspondiente transición son: 1445 nm ( $^4\text{I}_{13/2}$ ), hay cuatro picos en 906, 947, 976 y 1028 nm correspondiendo a la banda de absorción amplia del ion  $\text{Yb}^{3+}$  ( $^2\text{F}_{5/2}$ ), pero en 976 nm también corresponde al nivel ( $^4\text{I}_{11/2}$ ) del  $\text{Er}^{3+}$ . Como se observa en la figura las muestras con mayor intensidad de absorción corresponde a las sintetizadas con  $\text{LiOH}$  y  $\text{Tiourea-LiOH}$ , en tanto que las muestras que presentan la menor intensidad de absorción corresponden a muestras obtenidas con  $\text{Urea}$  y  $\text{Urea-LiOH}$  como se ve en la banda de absorción del  $\text{Er}^{3+}$  (1450 nm).

Otros picos significativos están en 800 nm ( $^4\text{I}_{9/2}$ ), 654 nm ( $^4\text{F}_{9/2}$ ), 538 nm ( $^4\text{S}_{3/2}$ ), 522 nm ( $^2\text{H}_{11/2}$ ). Es importante mencionar que en los picos de absorción en el infrarrojo para el ion  $\text{Er}^{3+}$  alrededor de 1450 nm aparecen cinco picos en 1463, 1475, 1496, 1535 como el pico mas intenso y 1574 nm, para la muestra preparada con  $\text{Urea}$ ; pero cuando las muestras son preparadas solo con  $\text{LiOH}$  o  $\text{Urea-LiOH}$  los resultados muestran que desaparece el pico en 1463 nm y aparecen dos picos en 1445 como pico principal y 1419 nm. Cuando las muestras son preparadas con  $\text{Tiourea-LiOH}$  los dos picos anteriores son eliminados y aparecen dos nuevos picos en 1461 y 1428 nm como el pico importante en la absorción infrarroja. Esto puede estar indicando que el campo cristalino local alrededor del ion  $\text{Er}^{3+}$  se está modificando cuando la muestra es obtenida con diferentes agentes precipitantes.

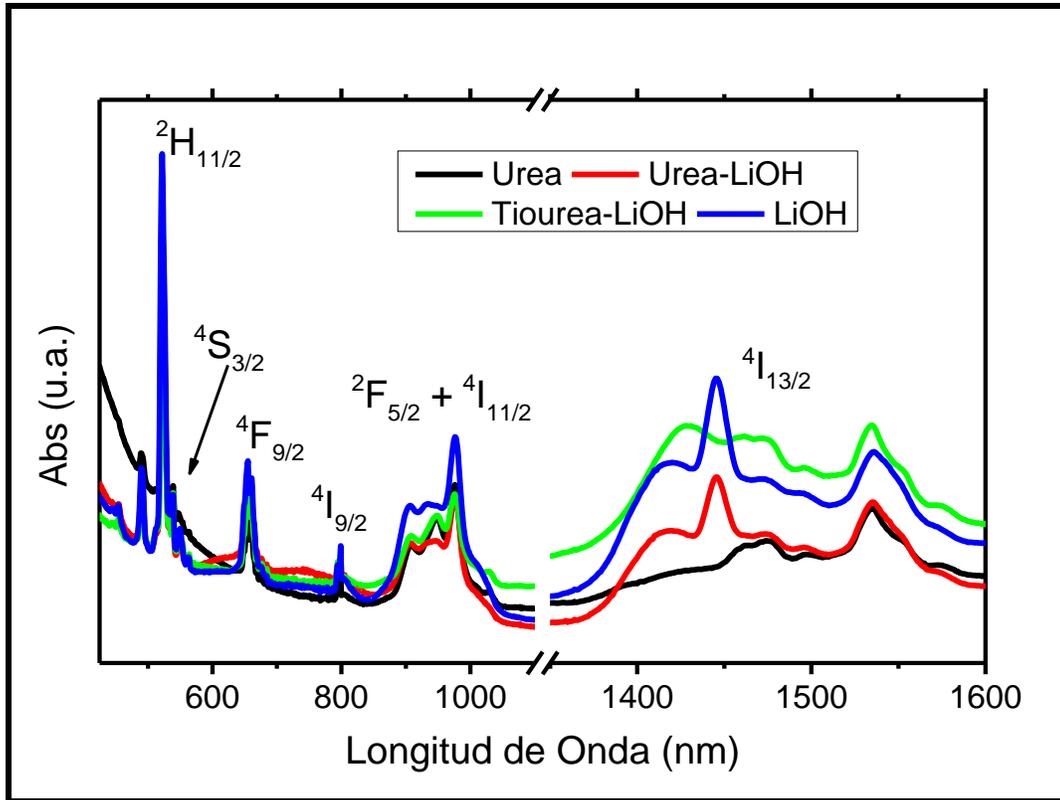


Fig. IV.9. Espectro de Absorción para las muestras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  obtenidas para diferentes agentes precipitantes.

#### IV.2.4. Influencia del agente precipitante en la luminiscencia de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$

Los espectros de emisión para el fósforo de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (dopado con 1% mol del ion  $\text{Er}^{3+}$  y 2% mol de  $\text{Yb}^{3+}$  sintetizado a  $100^\circ\text{C}$  y preparado con diferentes agentes precipitantes) bombeados con un diodo laser con una excitación de 970 nm, se presentan en la figura IV.10. Todos los nanofósforos presentaron emisión en las bandas verde y roja. De acuerdo a las transiciones entre niveles, la banda roja centrada en 660 nm es producida por la transición  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . La banda verde con su pico principal centrado en 563 nm es producida por la transición  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , y la segunda banda verde en 522 nm corresponde a la transición  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , del ion  $\text{Er}^{3+}$  como se puede ver en la figura IV.11.

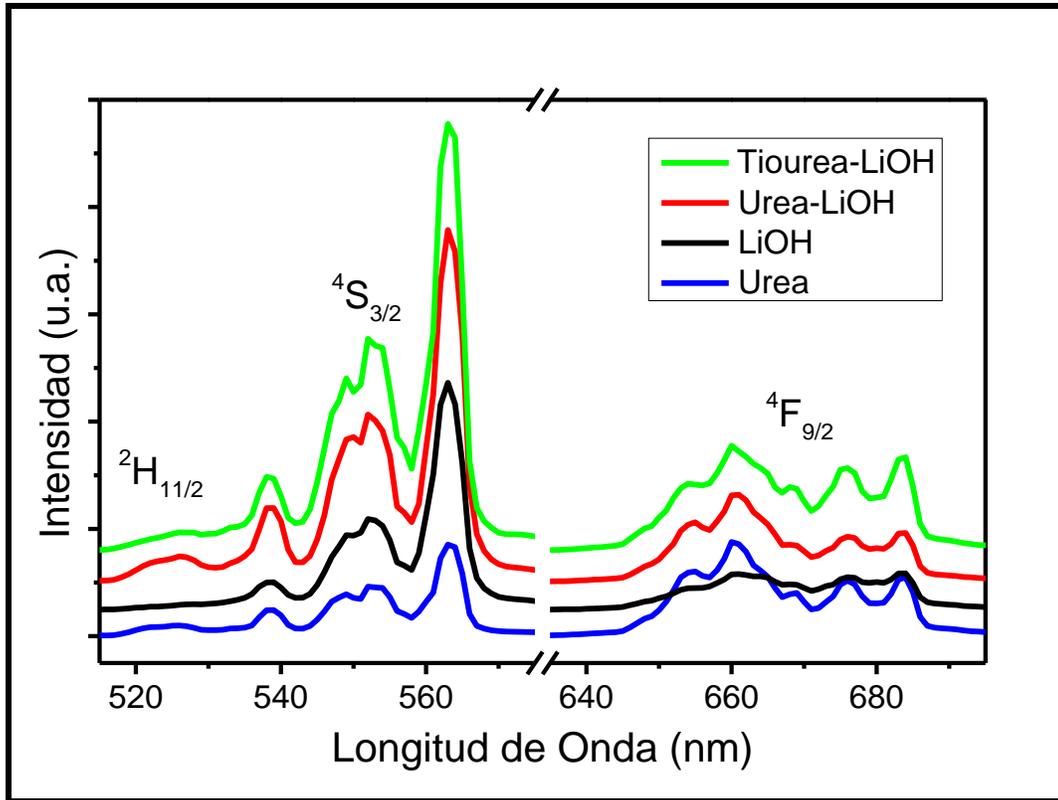


Figura IV.10. Espectro de emisión para diferentes agentes precipitantes.

La muestra que presenta la banda de emisión más intensa en el verde corresponde a la muestra preparada con Tiourea-LiOH, como se observa en la figura IV.10. El efecto de preparar muestras con Tiourea e hidróxido de Litio es que se espera una adición de iones de S y Li dentro de los nanofósforos y que puedan estar modificando el campo cristalino local alrededor de los iones dopantes, lo que puede ser observado en un aumento en la intensidad luminiscente [37,63]. La emisión de este fósforo (muestra preparada con Tiourea-LiOH) es comparado con tres muestras de referencia, las cuales fueron obtenidas con Urea-LiOH, sólo con Urea y sólo con LiOH, las cuales de igual manera pueden observarse en la misma gráfica. La muestra en donde el agente precipitante fue Urea presenta la intensidad de emisión más baja. Cuando LiOH es usado en vez de Urea un ligero incremento en la intensidad de emisión es observado. Un incremento importante es alcanzado en la emisión cuando se usa una mezcla de Urea-LiOH como agentes precipitantes, pero la mejor y más intensa emisión tanto en

la banda verde como en la roja se obtiene cuando en la preparación de la muestra se tiene la combinación de Tiourea-LiOH.

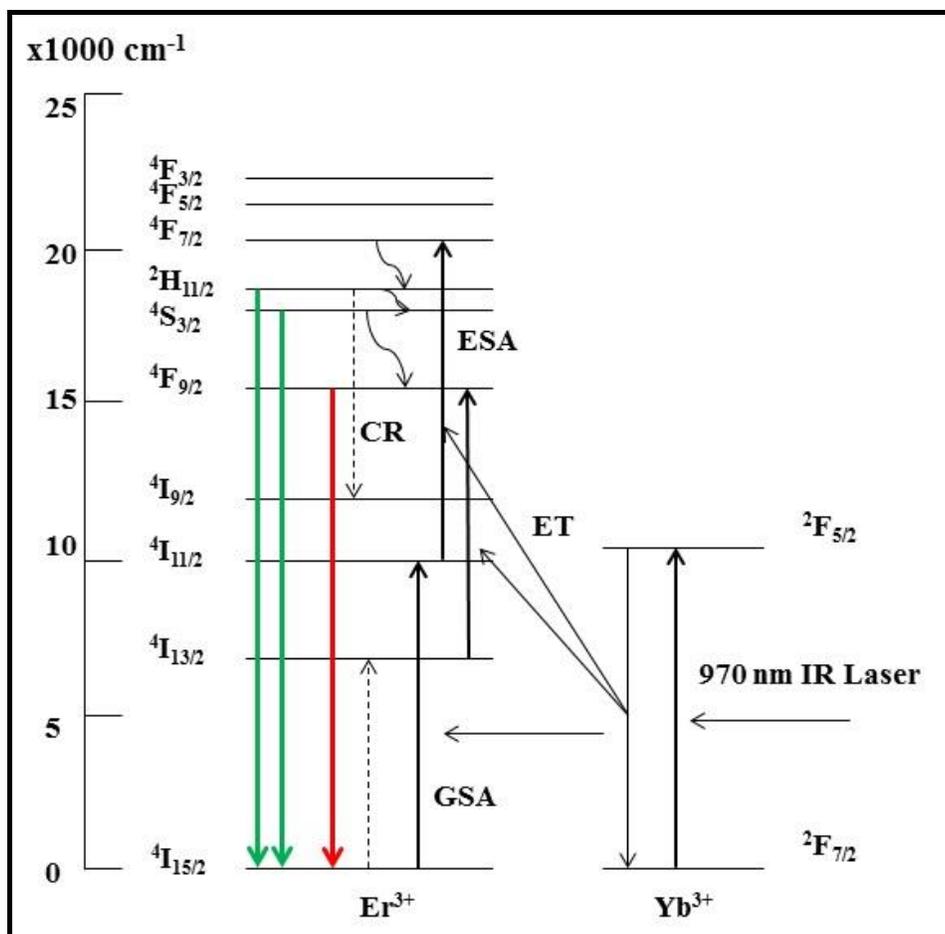


Figura IV.11. Diagrama de niveles de energía para los iones  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .

El incremento observado cuando se cambia LiOH por Urea puede deberse a la inserción de iones de Li, lo que modifica el campo cristalino local alrededor de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  favoreciendo las bandas de emisión, como se ha reportado en trabajos previos [64,65]. Por otro lado, el importante mejoramiento observado cuando se tiene la mezcla de Tiourea-LiOH puede estar debiendo a la formación de grupos  $(\text{SO}_4)^{-2}$  sobre la superficie del cristal [66,67]. Las medidas de EDS para las muestras sintetizadas con Tiourea dan un promedio de 0.65% en peso de contenido de azufre como se vio en la figura IV.8. El mejoramiento promovido por los grupos  $(\text{SO}_4)^{-2}$

podría estar relacionado con la reducción de grupos OH sobre la superficie del cristal. En la figura IV.12 se presenta el espectro de infrarrojo (FTIR) en el cual se puede corroborar la presencia de grupos  $\text{SO}_4$  en la muestra preparada con Tiourea e hidróxido de Litio  $1113\text{ cm}^{-1}$  [66] y  $1139\text{ cm}^{-1}$  [67]. Además, podemos ver los modos vibracionales relacionados con la Y-O ( $416, 454$  y  $557\text{ cm}^{-1}$ ), así como grupos vibracionales relacionados con C-O alrededor de  $1482\text{ cm}^{-1}$ . En resumen, la inclusión de iones de Li y S lleva a un apreciable mejoramiento de la emisión fotoluminiscente.

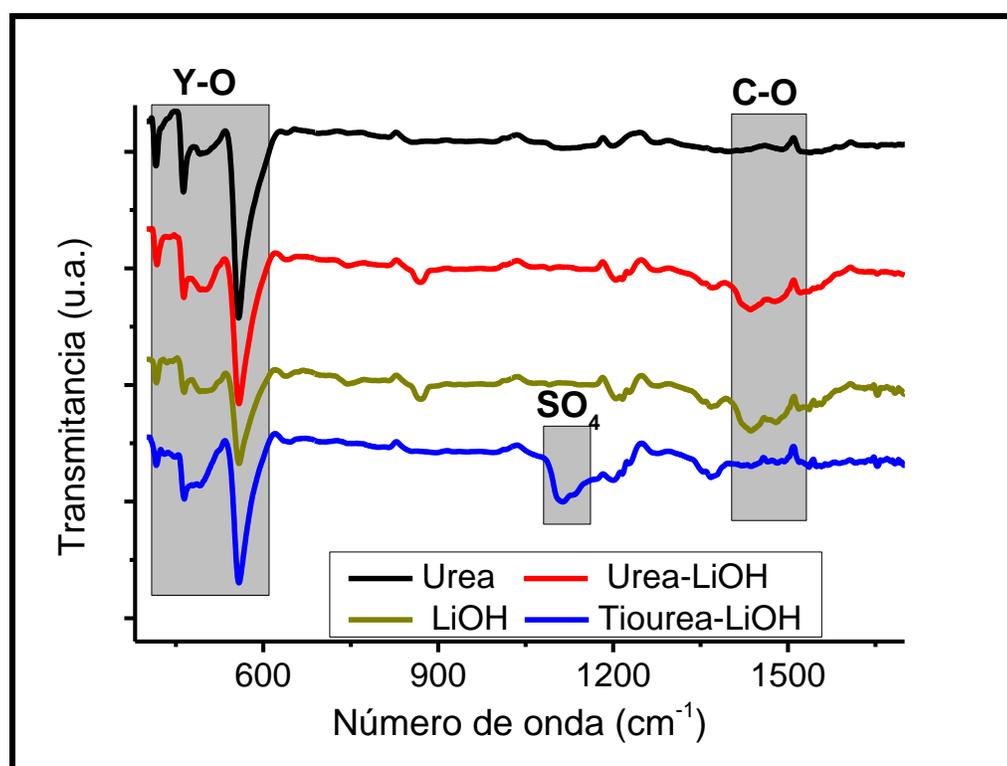


Figura IV.12. Espectro de infrarrojo (FTIR) para todas las muestras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ .

La dependencia de la emisión de *up-conversion* para diferentes potencias de excitación (0.05, 0.21, 0.38, 0.55 y 0.71 W) de los nanofósforos de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  para los diferentes agentes precipitantes son presentados para las bandas verde y roja en la figura IV.13. En la figura IV.14 se presentan las gráficas de doble logaritmo de la intensidad de emisión contra potencia de excitación para las cuatro muestras sintetizadas. Con el fin de entender el mecanismo para producir la luminiscencia por

*up-conversion* es necesario analizar la dependencia de esta intensidad de emisión como función de la intensidad de bombeo. El número de fotones que son necesarios para poblar el estado emisor excitado puede ser obtenido por la relación  $I_{upc} = k(I_{pump})^n$  [13,64], la intensidad de emisión ( $I_{upc}$ ) es proporcional a la potencia de bombeo absorbida ( $I_{pump}$ ) y el valor de  $n$  es el número de fotones requerido para producir emisión por *up-conversion*. Los valores de  $n$  obtenidos después del ajuste de los datos a una línea recta donde, la pendiente corresponde a  $n$ , siendo para las emisiones en las bandas verde y roja de 1.5 y 1.3, respectivamente para el caso de la Tiourea-LiOH. Los valores de  $n$  para Urea-LiOH, LiOH y Urea como agentes precipitantes son 1.4, 1.3, 1.5 y 1.2, 1.2, 1.3 para la banda verde y roja, respectivamente.

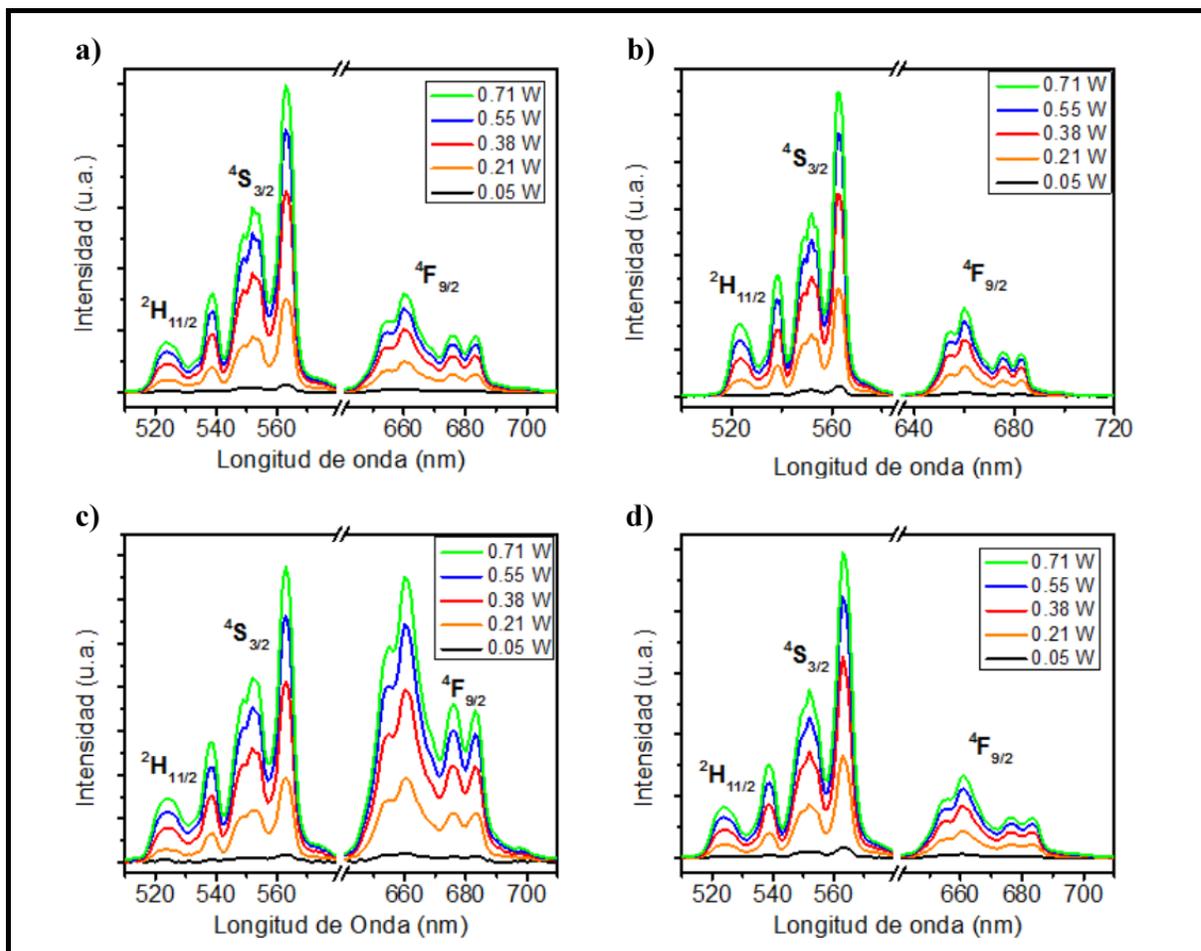


Figura IV.13. Intensidad de emisión contra potencia de bombeo, para las muestras preparadas con diferentes agentes precipitantes (a) Tiourea-LiOH, (b) Urea-LiOH, (c) Urea y (d) LiOH.

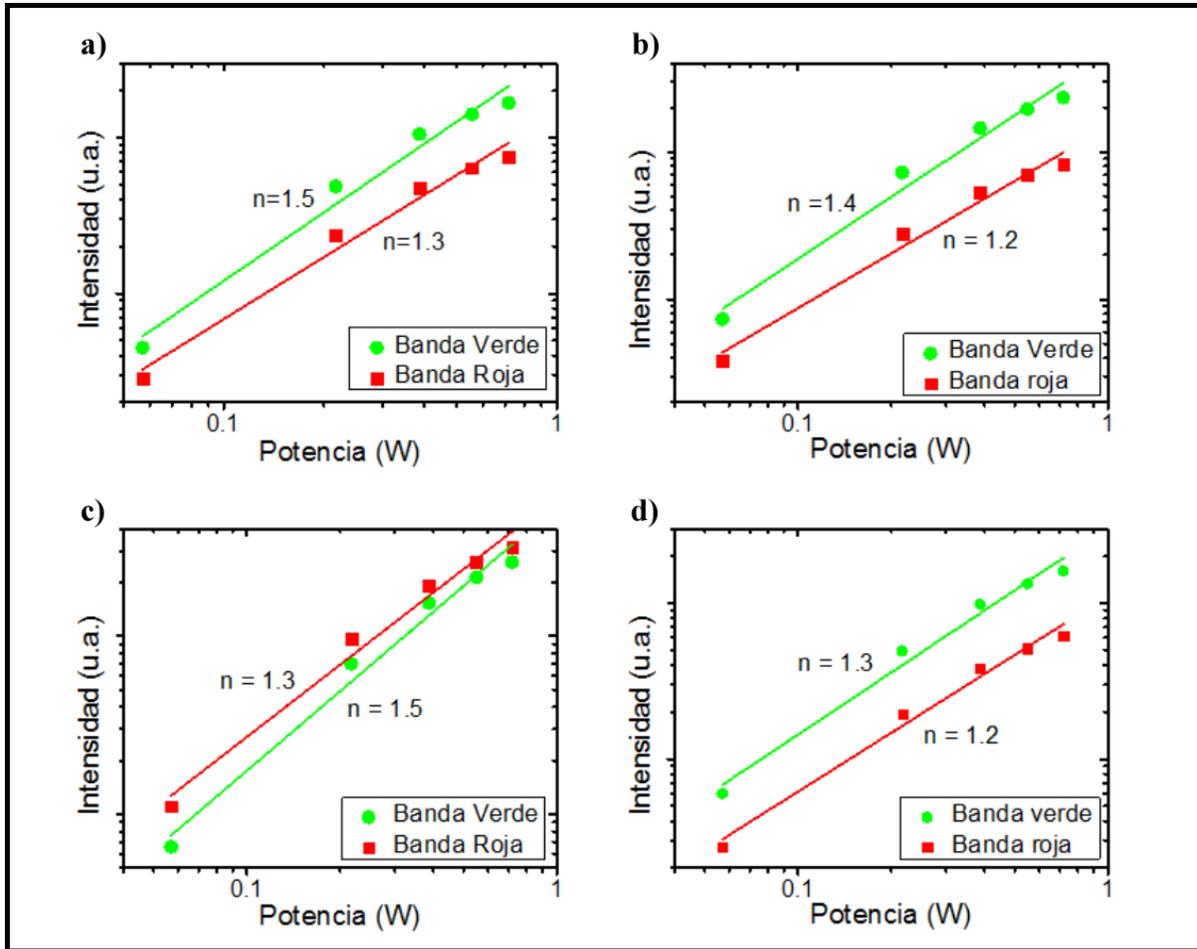


Figura IV.14. Dependencia de la emisión *up-conversion* verde y roja para las muestras con diferentes agentes precipitantes (a) Tiourea-LiOH, (b) Urea-LiOH, (c) Urea y (d) LiOH.

Vemos que para todas las muestras preparadas con diferentes agentes precipitantes, los valores de  $n$  en el caso de la emisión roja indican que prácticamente un fotón es requerido para promover al electrón al nivel  $^4F_{9/2}$ , mientras que en la emisión verde casi dos fotones son requeridos para estimular los niveles  $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$ , posteriormente relajando al estado fundamental. Los fotones de emisión verde pueden ser obtenidos cuando los niveles  $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$  son excitados debidos a al menos dos fotones de bombeo, pero en nuestro caso los datos muestran que para obtener la emisión verde menos de dos fotones son requeridos para emitir en el verde, los valores de  $n$  están alrededor de 1.5. Lo que esto nos dice es que existen otros mecanismos que ayudan a producir la emisión verde. Uno de éstos es cuando el ion  $Er^{3+}$  recibe energía de la

fuelle de bombeo (970 nm), conocido como absorción en el estado fundamental (GSA) y pasa al nivel  $^4I_{11/2}$  y luego un ion cercano excitado  $Yb^{3+}$  transfiere su energía (ET) al estado  $^4F_{7/2}$  del ion  $Er^{3+}$  y decae no radiativamente a un nivel inferior. Otra ruta que puede suceder es debido a la transferencia de energía de una combinación de iones  $Yb^{3+}$  o par de estos iones para poblar los niveles  $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$  implicando menos de dos fotones, para obtener la emisión verde. Probablemente, esto puede deberse a una combinación de dos procesos. Para obtener la banda de emisión roja el nivel  $^4F_{9/2}$  necesita ser poblado, esto puede ser realizado por la absorción de dos fotones de la fuente de bombeo (GSA y absorción en el estado excitado, ESA), similar a lo que sucede para producir la emisión verde. Algunos procesos pueden tomar lugar para emitir un fotón de la banda roja después que la emisión verde ha ocurrido. Un paso puede ser cuando el nivel  $^4F_{9/2}$  es alimentado por los electrones que vienen de niveles superiores ( $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$ ), por procesos no radiativos o por relajación cruzada [63]. Otra manera puede deberse cuando el ion  $Er^{3+}$  recibe energía de la fuente de excitación y un ion excitado ( $Yb^{3+}$ ) transfiere su energía al primero cuando está en el nivel  $^4I_{13/2}$ , para poblar el estado  $^4F_{9/2}$  [64]. Estos resultados para obtener las emisiones verdes y rojas para las muestras preparadas con diferentes agentes precipitantes sugieren que son una combinación de procesos que mejoran los mecanismos de relajación cruzada y transferencia de energía, lo cual explica que el valor de  $n$  esté alrededor de uno.

Los tiempos de decaimiento de los niveles de energía para los nanocristales de  $Y_2O_3$  dopados con  $Er^{3+}:Yb^{3+}$  (1:2 %mol) para diferentes agentes precipitantes, para las regiones visible y el infrarrojo cercano (NIR) han sido medidos y se presentan en la tabla IV.2. Las muestras sintetizadas usando Tiourea-LiOH como agente precipitante muestran el tiempo de vida más largo en la región del visible y NIR, lo que explica los resultados del espectro de emisión de la figura IV.10, donde la mejor intensidad luminiscente en la región visible corresponde a la muestra preparada con Tiourea e hidróxido de Litio (LiOH). Las siguientes muestras que presentan las mejores emisiones y el mejor tiempo de decaimiento corresponden a las muestras obtenidas con Urea-LiOH, LiOH y Urea como agentes precipitantes (Fig. IV.10 y tabla IV.2).

El mejoramiento o incremento tanto en la emisión luminiscente como en los tiempos de decaimiento en la región visible, así como en el infrarrojo cercano, puede estarse debiendo a la incorporación de iones de S y Li dentro del nanocrystal como lo confirma los resultados de DRX, EDS. Estos iones modifican el campo cristalino local como se vio en el espectro de absorción e influyen en el mejoramiento de la luminiscencia de los nanofósforos de  $Y_2O_3$  dopados con 1% mol del ion  $Er^{3+}$  y 2% mol del ion  $Yb^{3+}$ .

Transición	Longitud de Onda (nm)	Tiourea-LiOH	Urea-LiOH	LiOH	Urea
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	563 nm	0.786 ms	0.563 ms	0.562 ms	0.500 ms
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	660 nm	1.120 ms	0.825 ms	0.806 ms	0.567 ms
$^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$	1030 nm	1.720 ms	1.270 ms	1.240 ms	1.020 ms
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1535 nm	14.110 ms	10.300 ms	9.030 ms	8.240 ms

Tabla IV.2. Tiempo de decaimiento para diferentes agentes precipitantes.

El diagrama de cromaticidad (*Commission International de l'Eclairage*, CIE) de nanofósforos de  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  excitados con una fuente de bombeo de 970 nm fueron obtenidos y los resultados se presentan en la figura IV.15. Las coordenadas de cromaticidad CIE (x, y) fueron (0.352, 0.643), (0.368, 0.622), (0.373, 0.615) y (0.399, 0.586) correspondiendo a las muestras preparadas con los agentes precipitantes de Tiourea-LiOH, Urea-LiOH, sólo LiOH y sólo Urea, respectivamente. Como se observa en el diagrama de color, los resultados indican que la emisión de la banda verde de los fósforos puede incrementarse al sintetizar las muestras con Tiourea-LiOH para incorporar iones de S y Li dentro del cristal, los cuales como vimos favorecen el incremento de la luminiscencia en la región verde. De igual manera, cabe decir que se puede controlar el color de amarillo-verdoso de la muestra preparada con Urea a verde-amarillento para la muestra sintetizada con Tiourea-LiOH, simplemente usando los diferentes agentes precipitantes.

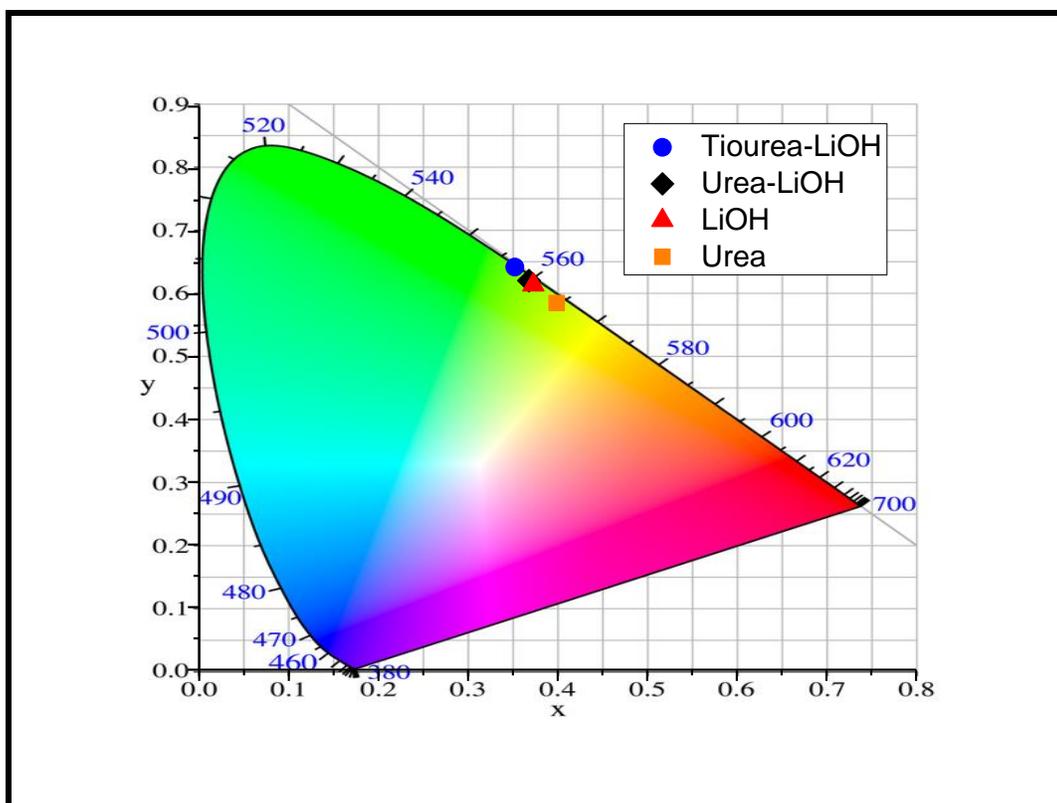


Fig. IV.15. Diagrama de cromaticidad (CIE) de  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  para diferentes agentes precipitantes.

### IV.3. Efecto de la relación de los iones dopantes en el fósforo de $Y_2O_3:Yb^{3+}-Er^{3+}$

#### IV.3.1. Estructura cristalina para diferente relación de $Er^{3+}:Yb^{3+}$

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos para los fósforos nanoestructurados de  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  preparados con diferente concentración del ion  $Yb^{3+}$  (2, 4, 8 y 12 %mol) manteniendo fija la cantidad del ion  $Er^{3+}$  (1 %mol), sintetizados a  $100^\circ C$  con Tiourea e hidróxido de Litio (LiOH) como agente precipitante, se muestran en la figura IV.16. Primeramente, podemos observar que las cuatro muestras presentan la misma fase. Todos los picos fueron indexados de acuerdo

a la tarjeta #83-0927 correspondiente a la estructura cúbica para la fase de la Itria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) con grupo espacial Ia-3 (206). Para las diferentes relaciones de concentración de iones dopantes  $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$  (1:2, 1:4, 1:8 y 1:12 %mol), los picos principales corresponden al plano cristalino (222) estando alrededor de  $2\theta = 29.2^\circ$ .

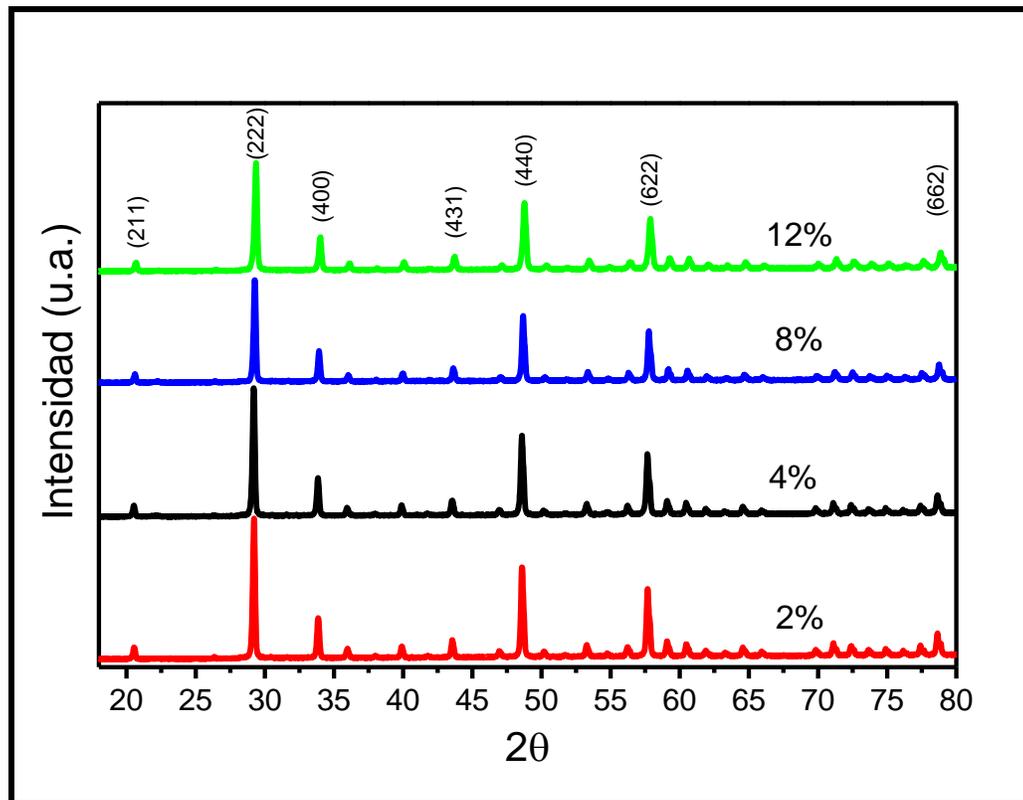


Figura IV.16. Difracción de rayos X para diferentes concentraciones de  $\text{Yb}^{3+}$ .

La misma situación se observa para todos los otros picos importantes correspondiendo a los planos (211), (400), (431), (440), (622) y (662). En particular el pico del plano (222) tiene un ligero corrimiento a  $2\theta$  mayores cuando el contenido de la concentración del ion  $\text{Yb}^{3+}$  aumenta:  $19.19^\circ$  para 2%,  $19.21^\circ$  para 4%,  $19.26^\circ$  para 8% y  $19.35^\circ$  para 12% de  $\text{Yb}^{3+}$ . Esto estaría de acuerdo con la reducción de la red si los iones de iterbio están substituyendo a los iones de itrio, ya que el radio iónico del  $\text{Yb}^{3+}$  es 100.8 pm mientras que el radio iónico del itrio es 104 pm. Así, el corrimiento a  $2\theta$  mayores concuerda con el incremento en la concentración del ion  $\text{Yb}^{3+}$ , una mayor

cantidad de iones de  $\text{Yb}^{3+}$  están incorporándose en el material soporte en los sitios del itrio conforme se aumenta la cantidad del ion  $\text{Yb}^{3+}$ . Los tamaños promedios de los cristales fueron obtenidos mediante la fórmula de Scherrer (ecuación III.4) y con la gráfica de difracción de rayos X (figura IV.16). Estos tamaños son de alrededor de 40 nm (tabla IV.3) y no hay una dependencia considerable con la concentración del ion  $\text{Yb}^{3+}$  en el material soporte.

Relación iones dopantes (%mol)	Tamaño de cristal (nm)	Parámetro de red (Å)	Volumen de la celda (Å) <sup>3</sup>
1:2	41.5	a = 10.581	1184.62
1:4	41	a = 10.574	1182.27
1:8	42.4	a = 10.553	1175.24
1:12	38	a = 10.525	1165.91

Tabla IV.3. Tamaños de cristal, parámetro de red y volumen de la celda para diferentes concentraciones de iones dopantes.

### IV.3.2. Morfología para diferente relación de $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$

Las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido se presentan en la figura IV.17 y se muestra la morfología de los fósforos de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopados con 1% del ion  $\text{Er}^{3+}$  y 2, 4, 8 y 12 %mol del ion  $\text{Yb}^{3+}$  sintetizados con Tiourea e hidróxido de Litio con una temperatura de síntesis de 100°C. Todas las muestras presentan partículas esféricas regulares y sus diámetros se encuentran entre 300 y 350 nm para las diferentes relaciones entre los iones dopantes  $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ . Lo que significa que la relación de los iones dopantes no afecta significativamente la morfología y tamaño de las partículas en la matriz de itria. En la figura IV.18 se muestran las micrografías de microscopía electrónica de transmisión de las muestras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  obtenidas para diferente relación de iones dopantes ( $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ ); sintetizadas con Tiourea e hidróxido de Litio a una temperatura de 100°C. En las imágenes podemos

apreciar que las estructuras cristalinas de las muestras 1:4 y 1:8 %mol presentan una distribución de tamaño homogénea, no así para las muestras de 1:2 y 1:12 %mol. Los tamaños de las estructuras cristalinas están alrededor de 250 nm y vemos que se presentan formas y tamaños similares para cada variación en la concentración de los iones dopantes ( $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ ). Estas estructuras están formadas por nanocristales con tamaños de alrededor de 40 nm, como fueron obtenidos de los resultados de XRD y de la ecuación de Scherrer presentados en la tabla IV.3.

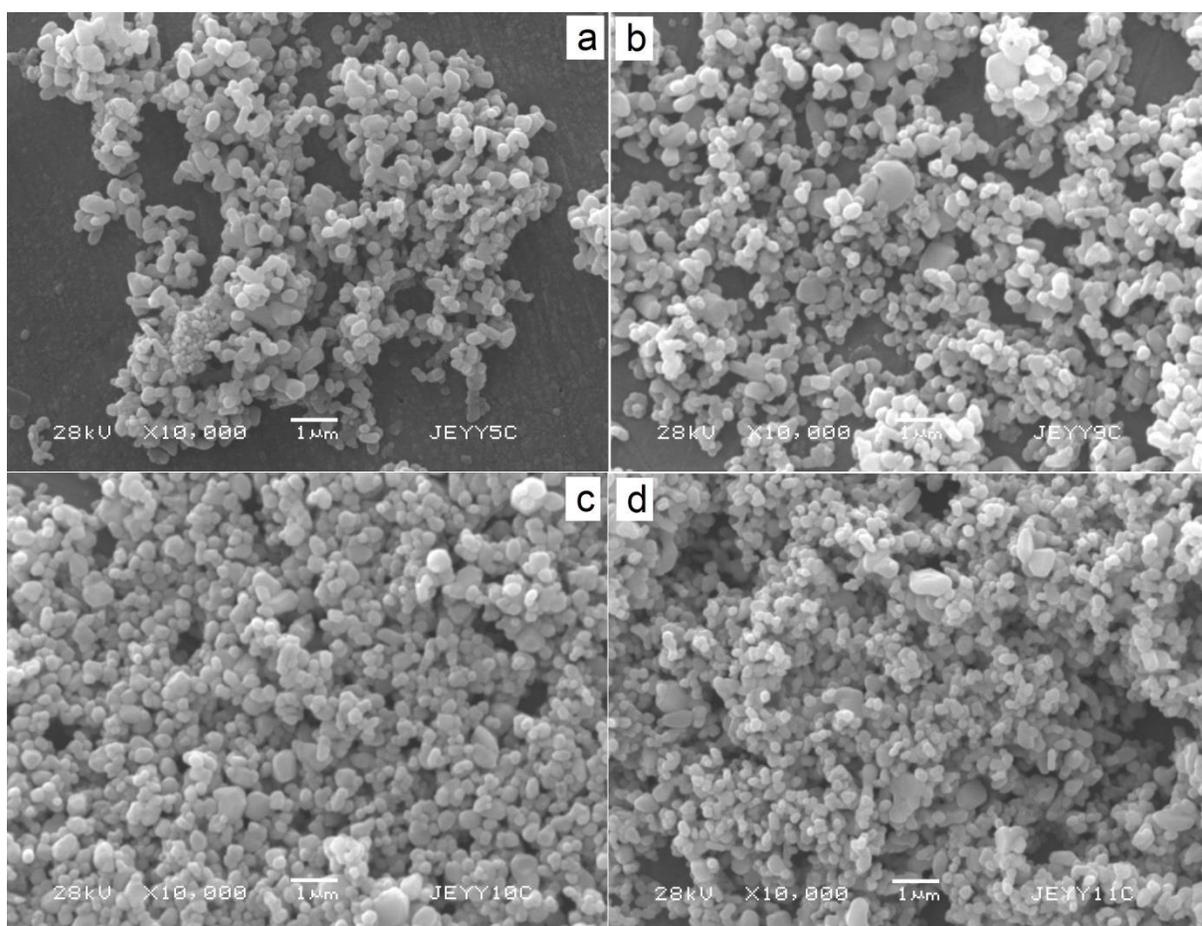


Figura IV.17. Nanofósforo de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopada con  $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$  con relación de concentración de (a) 1:2, (b) 1:4, (c) 1:8 y (d) 1:12 %mol.

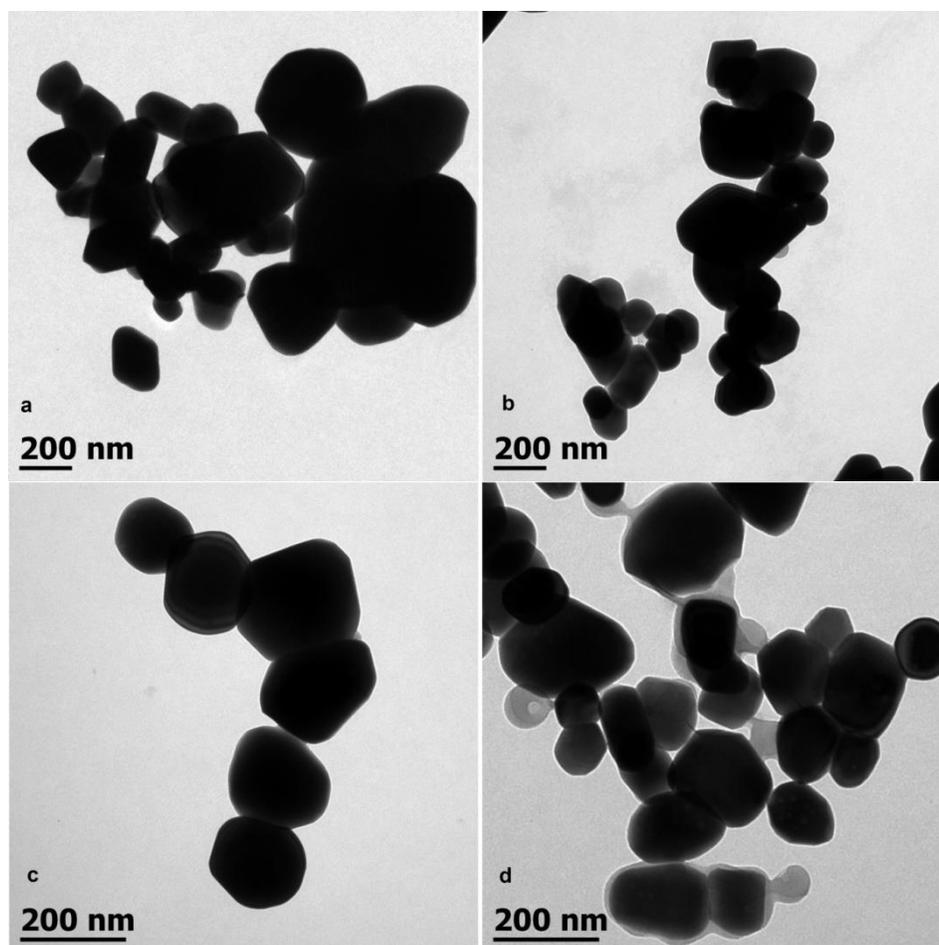


Figura IV.18. Estructura cristalina de la Itria dopada con  $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$  con una concentración de (a) 1:2, (b) 1:4, (c) 1:8 y (d) 1:12 % mol.

### IV.3.3. Absorción para diferente relación de $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$

Los espectros de absorción de los nanofósforos de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopados con  $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$  a 1% para el ion  $\text{Er}^{3+}$  y 2, 4, 8 y 12 % mol para el ion  $\text{Yb}^{3+}$  son mostradas en la figura IV.19. Los resultados obtenidos son consistentes con el espectro de absorción típica presentado por la misma matriz [13,68] y diferente material soporte [69] por estos mismos iones. En la figura IV.19, se presentan las bandas de absorción principales, las cuales son identificadas y etiquetadas con la transición correspondiente del estado fundamental de los iones  $\text{Er}^{3+}$  ( $^4\text{I}_{15/2}$ ) e  $\text{Yb}^{3+}$  ( $^2\text{F}_{7/2}$ ). Los picos principales de absorción para el ion  $\text{Er}^{3+}$  y las transiciones correspondientes son: 1429 nm ( $^4\text{I}_{13/2}$ ), hay cuatro picos en 906, 947, 976 y 1028 nm correspondiendo a la banda de absorción amplia del

ion  $\text{Yb}^{3+}$  ( $^2\text{F}_{5/2}$ ), pero el pico de 976 nm también corresponde al nivel ( $^4\text{I}_{11/2}$ ) del  $\text{Er}^{3+}$ . Otros picos importantes están en 800 nm ( $^4\text{I}_{9/2}$ ), 654 nm ( $^4\text{F}_{9/2}$ ), 538 nm ( $^4\text{S}_{3/2}$ ), 521 nm ( $^2\text{H}_{11/2}$ ), 491 nm ( $^4\text{F}_{7/2}$ ), 454 nm ( $^4\text{F}_{5/2}$ ), 409 nm ( $^2\text{H}_{11/2}$ ). La similitud de los picos observados en el espectro de absorción alrededor de los 950 nm para las cuatro combinaciones de los iones  $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$  implica que ambos iones están bajo la influencia del mismo campo cristalino y consecuentemente tiene una simetría similar. Además, podemos ver que la presencia del ion  $\text{Yb}^{3+}$  aumenta la absorción típica del ion  $\text{Er}^{3+}$  alrededor de 976 nm. Lo cual ya como se comentó tiene la función de sensibilizador.

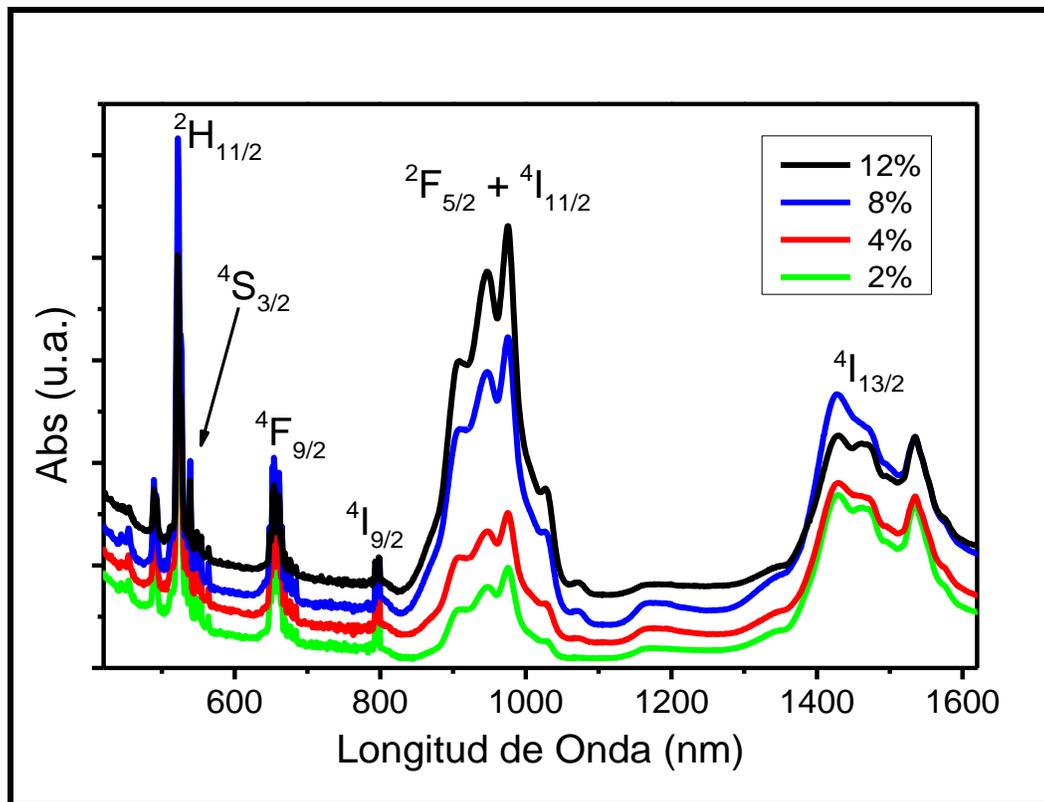


Figura IV.19. Espectro de absorción para diferente concentración del ion  $\text{Yb}^{3+}$  (%mol).

#### IV.3.4. Efecto de la relación de $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ en la luminiscencia

Los espectros de emisión para el fósforo de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopado con 1% mol del ion  $\text{Er}^{3+}$  y 2, 4, 8 y 12 % mol de  $\text{Yb}^{3+}$  sintetizado con Tiourea-LiOH a  $100^\circ\text{C}$  y bombeado con una fuente de excitación de 970 nm, se presentan en la figura IV.20. Todos los

nanofósforos presentaron emisión en las bandas verde y roja. De acuerdo a las transiciones entre niveles, la banda roja centrada en 660 nm, es producida por la transición  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . El pico principal de la banda verde centrada en 563 nm, es producida por la transición  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , y la segunda banda en 522 nm es debida a la transición  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , de acuerdo al diagrama de transiciones (gráfica IV.11). La intensidad de emisión de estas bandas depende de la relación de concentración de los iones  $Er^{3+}:Yb^{3+}$ . La muestra que presenta la emisión verde más intensa corresponde a la relación 1:2 %mol, como se observa en la figura IV.20. La emisión de la banda verde es dominante para bajas concentraciones del ion  $Yb^{3+}$ , pero la banda verde disminuye y la banda roja aumenta cuando la concentración del  $Yb^{3+}$  se incrementa. Notar que la muestra con una relación de 1:8 presenta en el espectro de emisión que su banda roja es más intensa comparada con la relación 1:12. Sin embargo, al sacar las áreas bajo las curvas de emisión y obtener el cociente entre la banda roja y la banda verde vemos que la muestra con la relación 1:12 emite un rojo más intenso comparado con la relación 1:8. Los resultados del cociente entre las áreas de las bandas roja y verde (R/V) son 0.21, para la relación 1:2, 0.58 para 1:4, 3.14 para 1:8 y 8.67 para la relación 1:12, lo que nos dice claramente que al aumentar la concentración del ion  $Yb^{3+}$  o la relación de  $Er^{3+}:Yb^{3+}$  podemos pasar de la banda verde a la banda roja.

El diagrama de niveles de energía de los iones  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  se presentó en la fig. IV.11. Donde se pueden observar los principales mecanismos para producir las emisiones verde (563 nm) y roja (660 nm) por *up-conversion*. Primero, un ion  $Yb^{3+}$  puede ser excitado del estado fundamental  ${}^2F_{7/2}$  al nivel  ${}^2F_{5/2}$  mediante la absorción de un fotón con la energía de la fuente de excitación por GSA, este ion puede transferir su energía a un ion cercano. Por otro lado, el ion  $Er^{3+}$  puede ser excitado al nivel  ${}^4I_{11/2}$  desde el estado fundamental ( ${}^4I_{15/2}$ ), principalmente debido a GSA, o por ET recibiendo un fotón de un ion vecino tal como otro ion  $Er^{3+}$  o  $Yb^{3+}$  desde su nivel de excitación  ${}^2F_{5/2}$ . Cuando el ion  $Er^{3+}$  ha alcanzado el estado excitado  ${}^4I_{11/2}$  dos procesos pueden suceder. En el primero, decaimientos no radiativos alimentan el nivel  ${}^4I_{13/2}$ ; también este nivel puede ser poblado vía relajación cruzada (CR)  ${}^2H_{11/2} + {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} + {}^4I_{13/2}$ . El ion

estando en el nivel  $^4I_{13/2}$  puede luego ser promovido al nivel  $^4F_{9/2}$  por ESA o por ET o también puede emitir un fotón infrarrojo en 1.5  $\mu\text{m}$ , debido a un decaimiento al estado fundamental. En el segundo proceso, el ion que está en el nivel  $^4I_{11/2}$  puede luego ser promovido al nivel  $^4F_{7/2}$  vía absorción de un fotón de la fuente de bombeo (ESA) o por ET. El ion entonces recibe un fotón de energía de un ion cercano, y cuando la energía está en el nivel  $^4F_{7/2}$ , puede mediante decaimientos no radiativos decaer a niveles más bajos como pueden ser  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$ ; posteriormente mediante un decaimiento radiativo cae al estado fundamental emitiendo un fotón en la banda verde. Además, cuando el estado  $^4I_{13/2}$  es ocupado vía decaimiento no radiativo como se mencionó anteriormente puede absorber un fotón y poblar el nivel  $^4F_{9/2}$ . Cuando ese proceso sucede el fotón puede decaer radiativamente al estado base emitiendo un fotón de la banda roja.

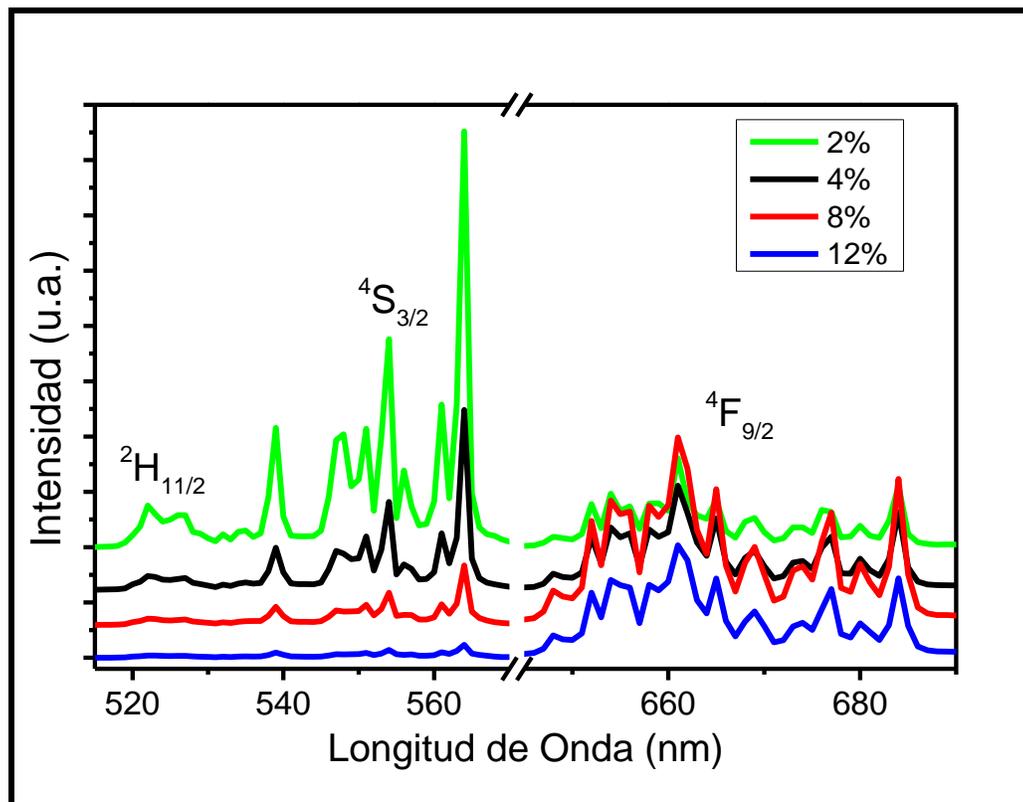


Figura IV.20. Espectros de emisión para la matriz de Itria dopada con una relación de 1:2, 1:4, 1:8 y 1:12 de iones de tierras raras ( $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ ).

La dependencia de la emisión por *up-conversion* para diferentes potencias de excitación sobre los fósforos de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  para cada relación de iones dopantes  $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$  (1:2, 1:4, 1:8 y 1:12 % mol) son presentados en la figura IV.21, tanto para la banda verde como para la roja. La gráfica de doble logaritmo de la intensidad de emisión contra potencia de bombeo es presentada en la figura IV.22. Los valores de  $n$  fueron obtenidos del ajuste lineal donde la pendiente corresponde a  $n$  (como se vio en la sección IV.2.4) siendo para las emisiones verde de 1.5, 1.4, 1.3, 1.7 y para la banda roja de 1.4, 1.3, 1.1, 1.2 para la relación entre iones dopantes de 1:2, 1:4, 1:8 y 1:12, respectivamente.

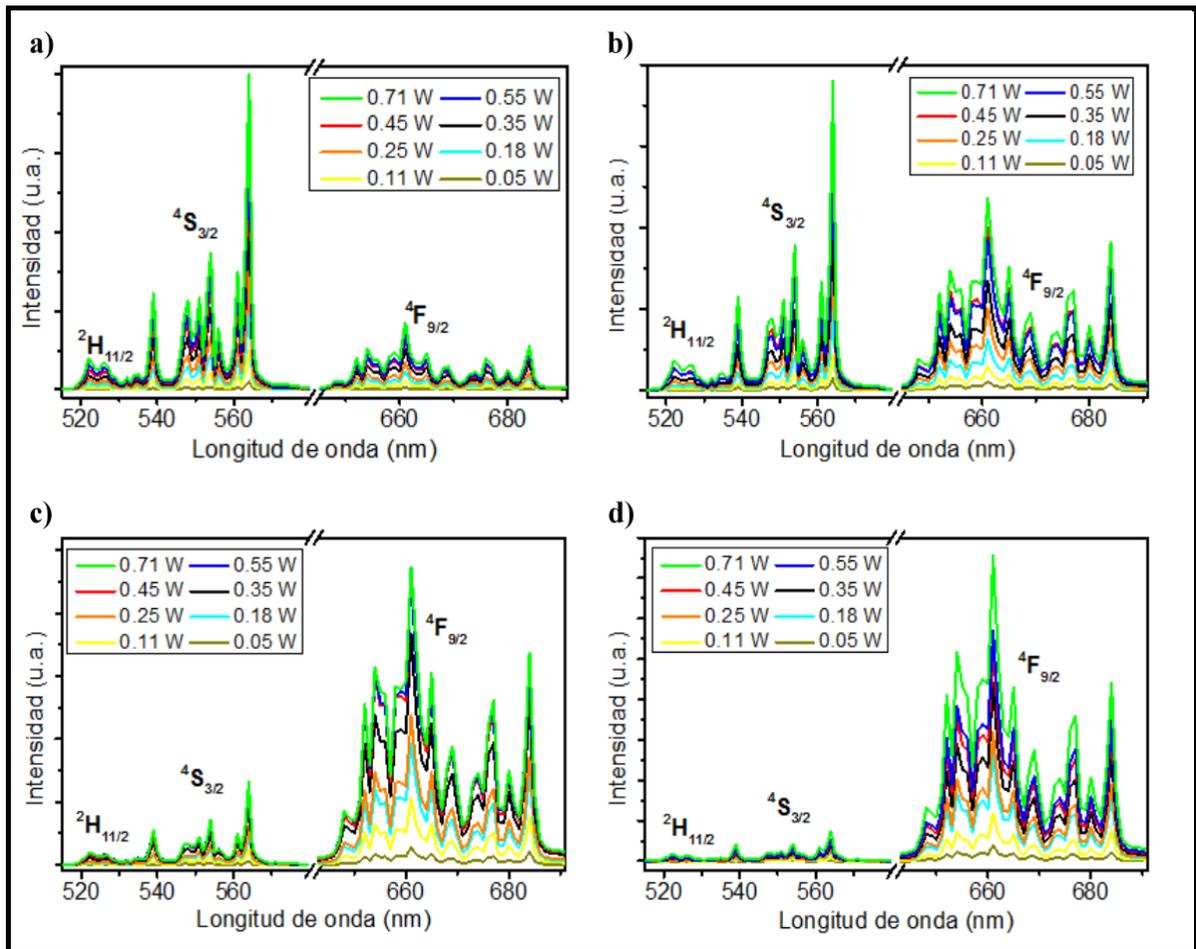


Figura IV.21. Intensidad de emisión por *up-conversion* contra potencia de bombeo, para las muestras preparadas con diferente relación de iones dopantes (a) 1:2, (b) 1:4, (c) 1:8 y (d) 1:12 % mol.

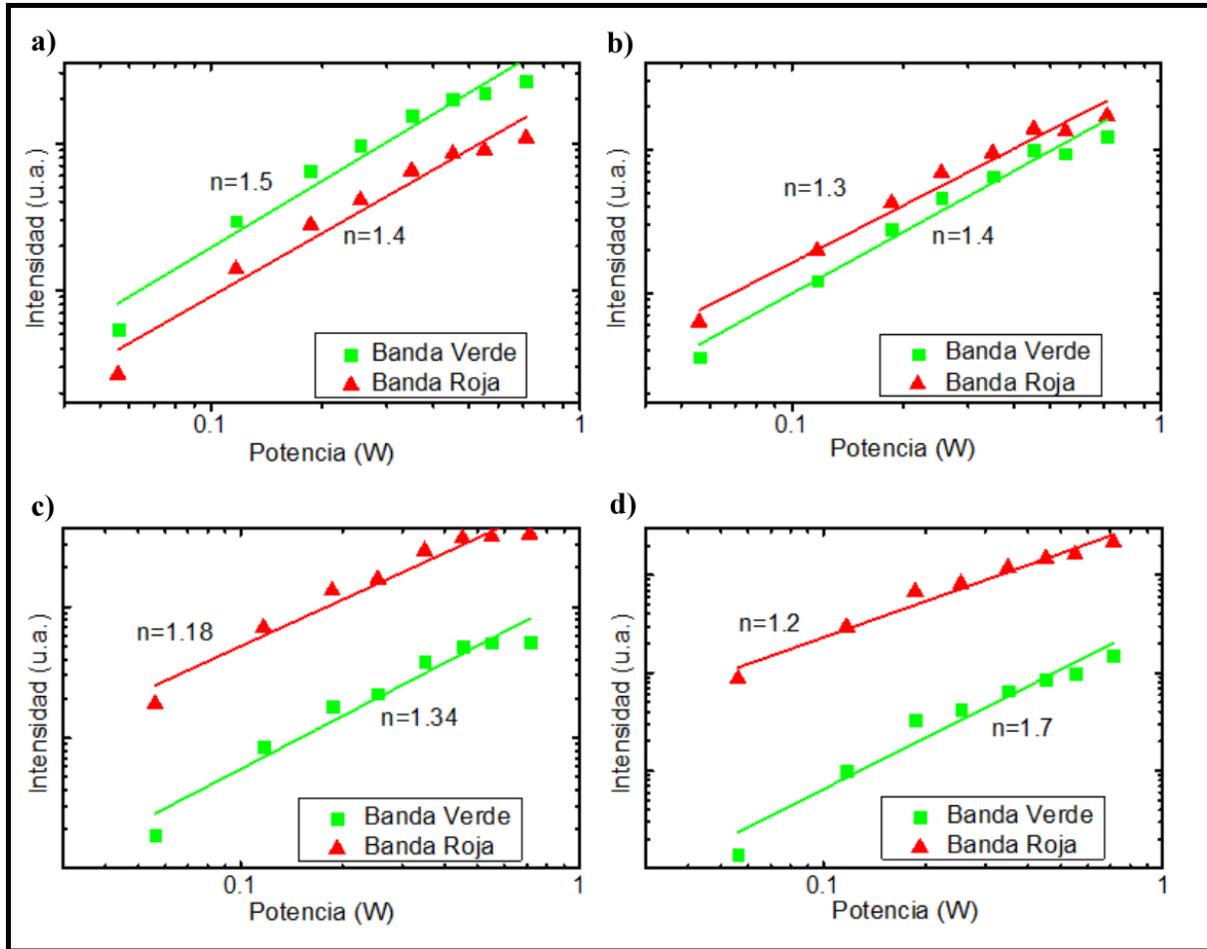


Figura IV.22. Dependencia de la emisión en la región verde y roja de las muestras obtenidas con diferentes relación de iones dopantes (a) 1:2, (b) 1:4, (c) 1:8 y (d) 1:12 %mol.

De acuerdo a estos valores de  $n$ , las bandas verde y roja presentan una disminución gradual al pasar la relación de concentraciones de 1:2 a 1:8, y luego aumentan ligeramente para la relación 1:12. En el caso de la emisión roja, los valores de  $n$  indican que un fotón es requerido para promover al electrón al nivel  $^4F_{9/2}$ , mientras que para la emisión verde casi dos fotones son requeridos para poblar los niveles  $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$ , posteriormente relajando al estado fundamental. Los fotones de la banda verde pueden ser obtenidos cuando los niveles  $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$  son excitados debido a al menos dos fotones de bombeo como se puede ver en la figura IV.11, pero en nuestro caso, los datos obtenidos muestran que alcanzar la emisión verde requiere menos de dos fotones,  $n$  alrededor de 1.5. Lo que nos dice que existen otros procesos o

mecanismos que pueden producir la emisión verde. Uno de estos es cuando el ion  $\text{Er}^{3+}$  recibe un fotón de energía de la fuente de bombeo para poblar el nivel  $^4\text{I}_{11/2}$  y luego un ion cercano excitado ( $\text{Yb}^{3+}$ ) le transfiere su energía para alcanzar el estado  $^4\text{F}_{7/2}$  y entonces decae no radiativamente a niveles inferiores. Otro mecanismo que puede ocurrir es debido a la transferencia de energía de una combinación de iones  $\text{Yb}^{3+}$  para poblar los niveles  $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2}$  implicando menos de dos fotones para obtener una emisión verde. Probablemente, esto pueda ser una combinación de los dos procesos. Para obtener emisión en la banda roja el nivel  $^4\text{F}_{9/2}$  debe ser poblado y puede lograrse por la absorción de dos fotones de la fuente de bombeo; similar a lo que sucede cuando la emisión verde es producida. Existen algunos procesos que necesitan suceder para emitir fotones en la banda roja después de que la emisión verde ha ocurrido. La primera es cuando el nivel  $^4\text{F}_{9/2}$  alimentado por fotones que llegan de niveles superiores principalmente de los estados  $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2}$ . Un segundo proceso es cuando el ion  $\text{Er}^{3+}$  recibe energía de la fuente de excitación y luego un ion vecino ( $\text{Yb}^{3+}$ ) transfiere su energía al primero cuando éste está en el nivel  $^4\text{I}_{13/2}$  para poblar el estado  $^4\text{F}_{9/2}$ . Otro mecanismo puede ser debido a la relajación cruzada seguido por un proceso de transferencia de energía de un vecino. Como puede verse, la emisión roja es más intensa que la emisión verde cuando la concentración del ion  $\text{Yb}^{3+}$  se incrementa, lo que significa que los primeros dos procesos están ocurriendo. Estos resultados para obtener las emisiones verde y roja sugieren que el aumento en la concentración de ion  $\text{Yb}^{3+}$  mejora el proceso de relajación cruzada (CR), lo que explica que el valor de  $n$  sea cercano a uno ( $n = 1$ ).

Los tiempos de decaimiento de los niveles de energía para las nanoestructuras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  dopadas para las diferentes relaciones de iones dopantes ( $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ ) para las regiones visible (Vis) y el infrarrojo cercano (NIR) han sido medidos y son presentados en la tabla IV.3. La muestra sintetizada usando una relación de ion dopante de 1:2 muestra el tiempo de vida más grande en la región del visible, lo que explica el resultado del espectro de emisión visto en la figura IV.20, donde la mejor intensidad de emisión luminiscente en la región del visible corresponde a la muestra

con una relación de 1:2 %mol. Aquí, es importante notar que conforme la concentración del ion  $\text{Yb}^{3+}$  aumenta el tiempo de decaimiento decrece, siendo la tendencia general para las transiciones de emisión en el visible (Vis) y en el infrarrojo cercano (NIR), para estas muestras preparadas con Tiourea e hidróxido de Litio.

Transición	Longitud de Onda (nm)	Relación de iones dopantes (%mol)			
		1:2	1:4	1:8	1:12
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	563 nm	0.718 ms	0.484 ms	0.242 ms	0.125 ms
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	660 nm	0.978 ms	0.560 ms	0.320 ms	0.178 ms
$^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$	1030 nm	1.62 ms	1.23 ms	0.64 ms	0.36 ms
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	1530 nm	12.84 ms	11.8 ms	9.7 ms	13.2 ms

Tabla IV.3. Tiempo de decaimiento para diferentes concentraciones de iones  $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ .

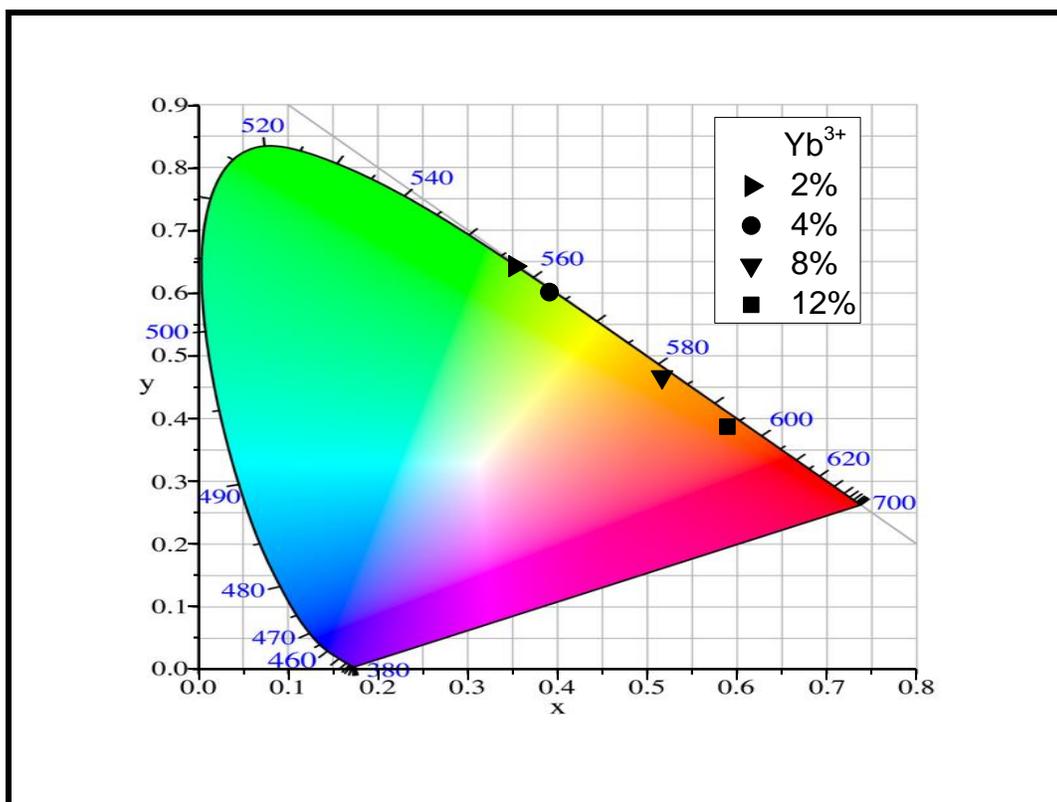


Figura IV.23. Coordenadas de color para diferentes concentraciones del ion  $\text{Yb}^{3+}$ .

El diagrama de cromaticidad de los nanofósforos de  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  excitados bajo una fuente de bombeo de 980 nm es presentado en la figura IV.23. Las coordenadas de cromaticidad CIE de (0.35, 0.64), (0.39, 0.60), (0.52, 0.47) y (0.59, 0.39) corresponden a la relación de  $Er^{3+}-Yb^{3+}$  de 1:2, 1:4, 1:8 y 1:12 %mol, respectivamente. Como se puede observar en la figura, el color luminiscente de los nanofósforos puede ser ajustado y controlado por la relación en la concentración de los iones dopantes ( $Er^{3+}:Yb^{3+}$ ), pudiendo ir del verde-amarillento (1:2) pasando por amarillo-verde (1:4) y amarillo-naranja (1:8), hasta llegar al naranja-rojizo (1:12).

Finalmente y después de los resultados obtenidos podemos decir que las muestras obtenidas mediante la síntesis hidrotérmal y preparadas con los agentes precipitantes como Tiourea e hidróxido de Litio, podemos incorporar iones de S y Li en los nanofósforos de  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$ , lo cual como vimos nos da un mejoramiento considerable de la luminiscencia. Adicionalmente, podemos sintonizar y obtener el color de la luminiscencia que se desea controlando la concentración de iones dopantes ( $Er^{3+}:Yb^{3+}$ ).

# **CAPÍTULO V**

## **V. CONCLUSIONES**

## V. CONCLUSIONES

---

En el presente trabajo se mostró el estudio de las propiedades luminiscentes de los nanofósforos de  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  sintetizados primeramente con Tiourea e hidróxido de Litio, con diferentes temperaturas de síntesis (100, 150 y 200°C), con una relación de iones dopantes de 1:2 %mol ( $Er^{3+}:Yb^{3+}$ ) y siendo excitadas con una fuente de bombeo de 970 nm. La estructura cristalina para las tres temperaturas de síntesis presentan la fase cúbica de la itria, siendo la muestra obtenida a 100°C la que presenta la fase pura y apareciendo fases segregadas cuando la muestra fue preparada a 150 y 200°C. La morfología de las partículas tienden a ser esféricas regulares para la muestra obtenida a 100°C, pero al aumentar la temperatura de síntesis vemos que se tiene un incremento importante en el tamaño de las partículas

y pasamos a partículas que empiezan a fusionarse (150°C) y formar partículas de tamaño considerable (200°C). Como vimos para este primer caso experimental la mejor intensidad luminiscente corresponde a la muestra sintetizada a 100°C, tanto en la banda verde como en la roja.

Posteriormente, y como objetivo principal los nanocristales de  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  fueron sintetizados con diferentes agentes precipitantes Tiourea-LiOH y como muestras de referencia las sintetizadas con Urea-LiOH, sólo LiOH y sólo urea con una temperatura de síntesis de 100°C, con una relación de iones dopantes de 1:2 %mol ( $Er^{3+}:Yb^{3+}$ ). En los patrones de difracción de rayos-X pudimos observar que todas las muestras presentan principalmente la estructura cúbica del óxido de itrio cuando son preparados con diferentes agentes precipitantes, con solo una ligera variación en los parámetros de la celda. Y solo las muestras preparadas con LiOH y urea-LiOH muestran fases segregadas de  $LiYO_2$ . De los resultados de SEM obtuvimos que las muestras no cambian su morfología significativamente, siendo estas partículas esféricas regulares; pero los tamaños de las partículas presentan una variación importante. Para las muestras obtenidas con Tiourea-LiOH los tamaños de las partículas son más pequeñas y con buena distribución comparadas con las otras muestras de referencia. Los resultados luminiscentes de los nanofósforos de  $Y_2O_3$  dopado con los iones de tierras raras ( $Er^{3+}:Yb^{3+}$ ) nos muestra un incremento importante cuando las muestras son sintetizadas con Tiourea-LiOH como agentes precipitantes en lugar de las muestras de referencia (Urea-LiOH, LiOH, Urea), esto puede deberse a la inclusión de iones de S y Li dentro de los nanocristales de  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  debido al proceso de síntesis lo cual lleva al mejoramiento de la emisión fotoluminiscente por *up-conversion*, tanto en la banda verde como en la roja. Lo que puede ser de gran interés debido a que podemos obtener una mejor emisión luminiscente con la incorporación de impurezas como S y Li dentro del material soporte.

Finalmente, los nanofósforos de  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  fueron sintetizadas a  $100^\circ C$  con Tiourea-LiOH con diferente relación de concentración de los iones dopantes  $Er^{3+}:Yb^{3+}$  (1:2, 1:4, 1:8 y 1:12 % mol) y bajo una fuente de excitación de 970 nm. De los patrones de difracción de rayos X se pudo observar que las diferentes cantidades del ion  $Yb^{3+}$  o las diferentes relaciones entre iones dopantes no afectan la estructura cúbica de las muestras de Itria, esto es, la fase cúbica de la Itria permanece sin alteración para todas las muestras. También se vio que no hay una influencia considerable en el tamaño del cristal, sólo se pudo obtener una ligera variación, pero hay una modificación importante en el parámetro de la celda cristalina, cuando la cantidad del ion  $Yb^{3+}$  aumenta. Esto es, a mayor cantidad del ion  $Yb^{3+}$  los valores de  $2\theta$  tienden a ser grandes, lo que nos dice que la celda unidad tiende a ser pequeña conforme se incrementa la cantidad del ion  $Yb^{3+}$ . De los resultados de SEM y TEM vimos que las diferentes relaciones de los iones  $Er^{3+}:Yb^{3+}$  no influyen en la morfología y tamaño de las partículas. En el espectro de absorción se pudo ver que al aumentar la cantidad del ion sensibilizador ( $Yb^{3+}$ ) se tiene un aumento en la absorción de los niveles  $^4I_{11/2}$  del  $Er^{3+}$  y  $^2F_{5/2}$  del  $Yb^{3+}$ . Finalmente, la relación de concentración de los iones dopantes juega un rol importante en la emisión fluorescente. De los resultados se obtuvo que la emisión verde más intensa corresponde a la relación 1:2, amarillo-verde (1:4), naranja (1:8) y la mejor emisión roja corresponde a la relación 1:12. Por tanto, se puede sintonizar los colores de emisión de la banda verde a la roja variando la cantidad apropiada del ion  $Yb^{3+}$ .

Como último comentario quisiera mencionar que los presentes estudios nos pueden servir como motivación para seguir trabajando en estas áreas de investigación ya que es un campo que puede ser ampliamente estudiado. Como trabajo a futuro y en relación al presente trabajo de investigación se puede obtener el fósforo de  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  variando la cantidad de Li y S como impurezas en el material soporte. De esta manera, el presente trabajo sólo representa un inicio de un campo de investigación que puede ser explorado todavía con mayor detalle.

## Referencias

- [1] There is Plenty of Room at the Bottom by Richard Feynman, 1960, Eng. Sci.
- [2] J. Emsley, The Shocking History of Phosphorus, Macmillan, 2000.
- [3] G. Salek, A. Demourgues, V. Jubera, A. Garcia, M. Gaudon, Opt. Mater. 47 (2015) 323-327.
- [4] C. Shivakumara, R. Saraf, S. Behera, N. Dhananjaya, H. Nagabhushan, Spectrochim acta A 151 (2015) 141-148.
- [5] D. K. Chatterjee, A. J. Rufaihah, Y. Zhang, Biomaterials 29 (2008) 937-943.
- [6] G. H. Thorpe, R. Haggart, L. J. Kricka, T. P. Whitehead, Biochem. Bioph. Res. Co. 119 (1984) 481-487.
- [7] D. R. Sudnick, W. D. Horrocks. Acta Bioch. Bioph. Sin. 578 (1979) 135-144.
- [8] T. Honda, T. Doumuki, A. Akella, L. Galambos, L. Hesselink, Opt. Lett. 23 (1998) 1108-1110.
- [9] A. Valanne, P. Malmi, H. Appelblom, P. Niemela, T. Soukka, Anal. Biochem. 375 (2008) 71-81.
- [10] E. Heumann, S. Bar, K. Rademaker, G. Huber, S. Utterworth, A. Diening, W. Seelert, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 1-3.
- [11] A.S.S. de Camargo, J.F. Possatto, L.A. de O. Nunes, E.R. Botero, E.R.M. Andreetta, D. Garcia, J.A. Eiras, Solid State Commun. 137 (2006) 1-5.
- [12] F. van de Rijke, H. Zijlmans, S. Li, T. Vail, A.K. Raap, R.S. Niedbala, H.J. Tanke, Nat. Biotechnol. 19 (2001) 273-276.
- [13] A. Martínez, J. Morales, L.A. Díaz-Torres, P. Salas, E. De la Rosa, J. Oliva, H. Desirena Mater. Sci. Eng. B 174 (2010) 164-168.
- [14] D. Matsuura, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 4526.
- [15] A. Boukerika, L. Guerbous, J. Lumin. 145 (2014) 148-153.
- [16] Q. Zhu, J.G. Li, X. Li, X. Sun, Acta Mater. 57 (2009) 5975-5985.
- [17] V. Lojpur, M. Nikolic, L. Mancic, O. Milosevic, M.D. Dramicanin, Ceram. Int. 39 (2013) 1129-1134.

- [18] F. Auzel, *Chem. Rev.* 104 (2004) 139–173.
- [19] L. O. Bjorn, *Photobiology: The science of life and light*, 2008, Pag. 51 Springer
- [20] <http://www.consumerenergycenter.org/lighting/bulbs.html>
- [21] Cornelis R. Ronda, *Luminescence: From Theory to Applications*, 2008, Pags. 3, 133, Wiley-VCH
- [22] A. Kitai, *Luminescent Materials and Applications*, 2008, Pag. 1, Wiley.
- [23] Joseph R. Lakowicz, *Principles of fluorescence Spectroscopy*, 2006, pags. 1, 13, Springer.
- [24] J. García Solé, L.E. Bausá and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, 2005, Pags. 2, 4, 6, 16, 22, 183 Wiley
- [25] Q. Yanmin, G. Hai, *J. Rare Earth*, 27 (2009) 406.
- [26] V. Lojpur, S.P. Ahrenkiel, M.D. Dramicanin, *Ceram. Int.* 40 (2014) 16033-16039.
- [27] D. Thangaraju, A. Durairajan, D. Balaji, S. Moorthy Babu, Y. Hayakawa, *Mater. Chem. Phys.* 135 (2012) 1115-1121
- [28] F. Tao, C. Hu, Z. Wang, G. Zhu, Y. Sun, D. Shu, *Ceram. Int.* 39 (2013) 4089-4098.
- [29] J. C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *J. Rare Earth*, 28, 6 (2010) 824.
- [30] A. Bednarkiewicz, D. Wawrzynczyk, M. Nyk, M. Samoc, *J. Rare Earth*, 29, 12, (2011) 1152.
- [31] M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, S. Hraiech, M. Ferid, Y. Guyot, G. Boulon, *Radiat. Meas.* 46 (2011) 1033-1037.
- [32] C. G. Granqvist, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 91 (2007) 1529–1598.
- [33] N. Rakov, G. S. Maciel, *Sensor Actuat. B Chem.* 164 (2012) 96– 100.
- [34] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, 1994, Pags. 25, 91, 195, Springer-Verlag.
- [35] H. Eilers, *J. Alloy Compd.* 474 (2009) 569–572.
- [36] J. L. Ferrari, K. O. Lima, E. Pecoraro, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, R. Rocha Goncalves, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 9901.

- [37] T. Fan, Q. Zhang, Z. Jiang, *Opt. Commun.* 284 (2011) 249-251.
- [38] Y. Bai, K. Yang, Y. Wang, X. Zhang, Y. Song, *Opt. Commun.* 281 (2008) 2930-2932.
- [39] H. Liang, G. Chen, H. Liu, Z. Zhang, *J. Lumin.* 129 (2009) 197-202.
- [40] K. Mishra, S. K. Singh, A. K. Singh, S. B. Rai, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 4307-4313.
- [41] A. G. Ali, B. F. Dejene, H. C. Swart, *Physica B* 439 (2014) 181-184.
- [42] S. Nicolas, E. Descroix, Y. Guyot, M. F. Joubert, R. Y. Abdulsabirov, S. L. Korableva, A. K. Naumov, V. V. Semashko, *Opt. Mater.* 16 (2001) 233-242.
- [43]
- [44] A. Tverjanovic, Y. G. Grigoriev, S. V. Degtyarev, A. V. Kurochkin, A. A. Manshina, Y. S. Tveryanovic, *J. Non Cryst. Solids* 286 (2001) 89-92.
- [45] J. Heber, *J. Alloy Compd.* 300-301 (2000) 32-37.
- [46] F. Auzel, *J. Lumin.* 93 (2001) 129-135
- [47] A. Bednarkiewicz, W. Streck, *J. Phys. D Appl. Phys.* 35 (2002) 2503-2507.
- [48] H. Zijlmans, J. Bonnet, J. Burton, K. Kardos, T. Vail, R. S. Niedbala, H. J. Tanke, *Anal. Biochem.* 267 (1999) 30-36.
- [49] S. Heer, O. Lehmann, M. Haase, H. U. Gudel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 3179-3182.
- [50] E. Reséndiz, U. Morales, C. Salinas, O. Graniel, L.M. López, J. C. Cheang-Wong, *Mater. Res. Soc.* 1712 (2014).
- [51] L. F. Johnson, H. Guggenheim, *Appl. Phys. Lett.* 19 (1971) 44.
- [52] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1025-1102.
- [53] J. Guo, J. Li, H. Kou, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* (2011) 429
- [54] J. Yang, S. Mei, J. M. F. Ferreira, *Mater. Sci. Eng. C* 15 (2001), 183.
- [55] D. Chen, G. Z. Shen, K. B. Tang, Y. K. Liu, Y. T. Qian, *Appl. Phys. A* 77, (2003), 747.

- [56] M. W. Shao, M. S. Mo, Y. Cui, G. Chen, Y. T. Qian, *J. Cryst. Growth* 233 (2001), 799.
- [57] J. Q. Hu, Q. Y. Lu, K. B. Tang, B. Deng, R. R. Jiang, Y. T. Qian, W. C. Yu, G. E. Zhou, X. M. Liu, J. X. Wu, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000), 5251.
- [58] M. J. Yacamán, J. R. Gasga, *Microscopia Electrónica: Una visión del microcosmos*, 1998, Pags. 25, 34, Fondo de cultura económica.
- [59] E. Lifshin, *X-ray Characterization of Materials*, Wiley-VCH, 1999, Pags. 4, 25, Wiley-VCH.
- [60] A. A. Michelson, E. W. Morley, *Am. J. Sci.* 203, 34 (1887) 332-345.
- [61] M. Aghazadeh, A.A. Malek Barmi, H. Mohammad Shiri, S. Sedaghat, *Ceram. Int.* 39 (2013) 1045-1055.
- [62] I. Padilla-Rosales, R. Martinez-Martinez, G. Cabañas, C. Falcony, *J. Lumin.* 165 (2015) 185–189.
- [63] H- Liang, Y. Zheng, G. Chen, L. Wu, Z. Zhang, W. Cao, *J. Alloy Compd.* 509 (2011) 409-413
- [64] H. Liang, G. Chen, H. Liu, Z. Zhang, *J. Lumin.* 129 (2009) 197-202.
- [65] K. Mishra, S. K. Singh, A. K. Singh, S. B. Rai, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 4307-4313.
- [66] S. Ramesh, T. Fung Yuen, C. J. Shen, *Spectrochim. Acta A* 69 (2008) 670-675.
- [67] T. Lopez-Luke, E. De la Rosa, I. Campos Villalobos, R. A. Rodriguez, C. Ángeles-Chávez, P. Salas, Damon A. Wheeler, J. Z. Zhang, *J. Lumin.* 145 (2014) 292-298.
- [68] A. Martínez, J. Morales, P. Salas, C. Angeles-Chávez, L.A. Díaz-Torres, E. De la Rosa, *Microelectron. J.* 39 (2008) 551–555.
- [69] P. Salas, C. Angeles-Chávez, J.A. Montoya, E. De la Rosa, L.A. Díaz-Torres, H. Desirena, A. Martínez, M.A. Romero-Romo, J. Morales, *Opt. Mater.* 27 (2005) 1295-1300.

## Research Article

# Enhancement of Visible Upconversion Emission in $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$ by Addition of Thiourea and LiOH in the Phosphor Synthesis

Eder Resendiz-L,<sup>1</sup> Luis Armando Diaz-Torres,<sup>2</sup> Luis Octavio Meza Espinoza,<sup>3</sup> Claramaria Rodríguez-González,<sup>1</sup> and Pedro Salas<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 1-1010, Santiago de Querétaro, QRO, Mexico

<sup>2</sup>Grupo de Espectroscopia de Materiales Avanzados y Nanoestructurados (GEMANA), Centro de Investigaciones en Óptica, Apartado Postal 1-948, León, GTO, Mexico

<sup>3</sup>Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apartado Postal J-48, Centro Histórico, 72570 Puebla, Mexico

Correspondence should be addressed to Luis Armando Diaz-Torres; ditlacio@cio.mx

Received 30 August 2015; Accepted 8 November 2015

Academic Editor: Bin Dong

Copyright © 2015 Eder Resendiz-L et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Spherical like  $Y_2O_3$  nanostructures doped with  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  ions have been synthesized by a facile hydrothermal method. The samples were prepared by using different precipitant agents in the synthesis process. The phosphors were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and photoluminescence spectroscopy. Effects of the precipitant agents on structural, morphological, and photoluminescence properties of  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  are studied and discussed. XRD analysis indicates that all samples, prepared with different precipitant agents, present the same cubic phase. Electron microscopy measurements show regular spherical shapes with size diameter depending on precipitant agent. Photoluminescence reveals that the samples have strong green (563 nm) and red (660 nm) emissions corresponding to  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  and  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  transitions of  $Er^{3+}$  ions, respectively. The nanophosphors prepared with both Thiourea and Lithium Hydroxide exhibit the stronger visible upconversion luminescence under 980 nm diode laser excitation.

## 1. Introduction

In recent years the interest in nanophosphor materials doped with rare earth ions has been growing due to their wide practical applications such as high performance phosphors [1], biomedicine diagnosis [2], solid state lasers [3], sensors [4, 5], and biotechnological applications [6]. These materials have important characteristics due to the upconversion processes which convert near-infrared photons into visible photons via the multiphonon processes [7]. It is well known that yttrium oxide ( $Y_2O_3$ ) is a commonly used luminescent host material which is known as one of the most promising fluorescent materials when doped with rare earth ions like  $Yb^{3+}$  [8],  $Er^{3+}$  [5, 9], a combination of  $Yb^{3+}$  and  $Er^{3+}$  ions [5, 10, 11], and a combination of other ones [11–20]. Due to its low phonon

energy, this host lattice promotes the conversion of near-infrared radiation (NIR) into shorter wavelengths emissions, such as visible and UV, when doped with rare earth ions.

Yttrium oxide ( $Y_2O_3$ ) has excellent physical and chemical properties such as a large transparency range of about 2.8–8  $\mu\text{m}$ , high melting point (2450°C), large energy band gap (5.8 eV), and relatively low phonon energy (about 500  $\text{cm}^{-1}$ ) [9, 10].  $Y_2O_3$  doped with sensitizer and activator ions such as  $Yb^{3+}$  and  $Er^{3+}$ , respectively, has been established as one model for upconversion systems to generate visible emission under IR laser excitation. The sensitizer ion ( $Yb^{3+}$ ) is excited with near-infrared radiation source and transfers its energy to the activator ion ( $Er^{3+}$ ) that in turn emits a visible photon.

Several studies have examined the luminescence properties of yttrium oxide nanocrystals doped with rare earth ions.

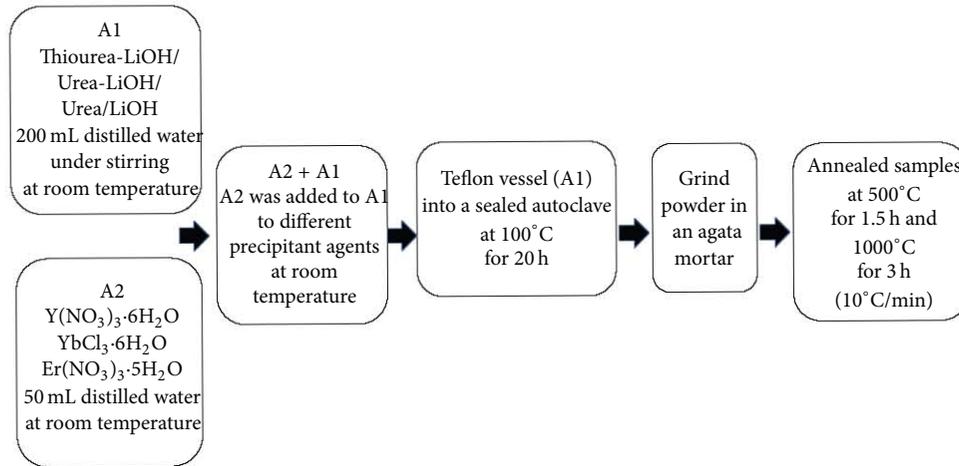


FIGURE 1: Schematic diagram of the steps for the synthesis method.

$Y_2O_3:Eu^{3+}$  phosphor powders have been prepared by the sol-combustion synthesis method using a sulfur-containing organic fuel in an ethanol-aqueous solution [20, 21]. Upconversion luminescence in  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  nanocrystals as a function by tridoping with different contents of Li ion was investigated [18, 21–24]. However, the effects on photoluminescence properties of Li and S ions have not yet been investigated. In this work,  $Er^{3+}:Yb^{3+}$  codoped  $Y_2O_3$  nanophosphors via hydrothermal synthesis had been obtained by adding Lithium Hydroxide and Thiourea in the synthesis process, as sources of Li and S ions, respectively. The obtained nanostructures present spherical shapes, narrow size distribution, and the same crystalline phase, and the color emission of the nanophosphors presents high upconversion luminescence emission.

## 2. Experimental Details

**2.1. Preparation of  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  Nanocrystals.** All chemicals were of analytical grade from Aldrich Inc. and used as received. Deionized water was used throughout the whole process. The nanosized  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  materials were prepared by using different precipitant agents in a facile hydrothermal method, and schematic of the process is shown in Figure 1. Firstly, a precipitant agent solution (A1) was prepared by dissolving Lithium Hydroxide and Thiourea ( $LiOH-SC(NH_2)_2$ ) and either Lithium Hydroxide and Urea ( $LiOH-CO(NH_2)_2$ ) or only LiOH or only Urea (the last three samples as reference samples) in 200 mL of deionized water in a Teflon container under strong stirring. In another vessel (A2) the rare earth nitrates were dissolved in 50 mL of deionized water by stirring. Then dissolved precursor salts (A2) were added to the precipitant agent solution (A1). Four different samples were obtained of the  $Y_2O_3$  host doped with  $Er^{3+}:Yb^{3+}$  in a relation of 1:2 mol%. In each case, the mixing was made at room temperature and the pH value was adjusted slowly under vigorous stirring so that the active ions are uniformly dispersed. The resultant solution was transferred into a sealed autoclave and maintained at 100°C

during 20 h. After that, the obtained precipitate was washed with water and dried in an oven at 100°C for 24 h. Finally, the resultant powders were annealed in a furnace at 500°C for 1.5 h and 1000°C for 3 h, using a heating rate of 10°/min. After annealing, they were cooled down naturally at room temperature under air atmosphere.

**2.2. Structural and Morphological Characterization.** The crystalline structure of the nanophosphors was characterized by X-ray diffraction (XRD) using a  $\theta-\theta$  Bruker D-8 Advance diffractometer, having the Bragg-Brentano geometry using  $CuK\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ), a Ni 0.5%  $CuK\beta$  filter in the secondary beam, and a one-dimensional position sensitive silicon strip detector (Bruker, Lynxeye). Diffraction intensity as a function of the angle  $2\theta$  was measured between 5° and 80° in steps of 0.02° with a count time of 53 s. Size and morphology of powders have been examined using JEOL JSM-6060LV scanning electron microscope (SEM) operated at 28 kV. The samples were prepared by placing a drop of dilute alcohol dispersion of nanophosphors on the surface of the copper stub. The electron microscope is used in the EDX mode to obtain the composition of the samples. Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopic measurements were obtained using a Bruker FT-IR spectrometer (model: TENSOR 37).

**2.3. Absorption and Photoluminescence.** The optical spectra were measured with spectrophotometer of Agilent Technologies Model Cary 5000 UV-Vis-NIR. The photoluminescence (PL) characterization was performed using a CW semiconductor laser diode as a pump source centered at 980 nm. The fluorescence emission was analyzed with a monochromator Acton Pro 2300i from Acton Research and a R955 Hamamatsu photomultiplier tube. The system was controlled with a PC where emission spectra were recorded. Fluorescence lifetimes were measured using CW laser diode, the monochromator, and photomultiplier connected to a Teledyne LeCroy Digital Oscilloscope. All measurements were performed at room temperature. Samples were supported in 1 mm capillary tube in order to guarantee the same quantity

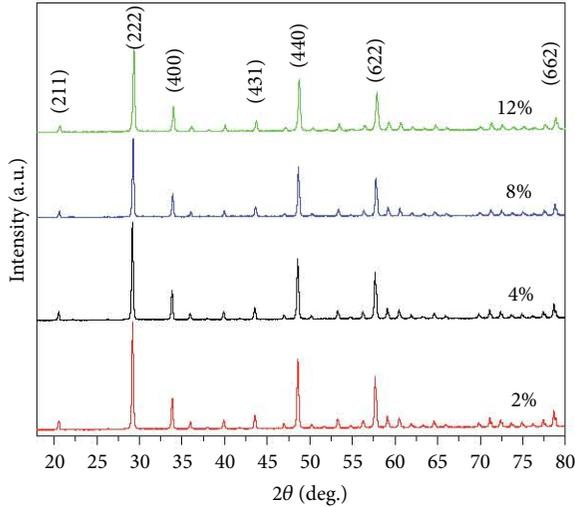


FIGURE 2: XRD patterns of  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  powders for different precipitant agents.

of excited material. Special care was taken to maintain the alignment of the setup in order to compare the intensities of the upconverted signal between different characterized samples.

### 3. Results and Discussion

**3.1. Structural Characterizations of Nanophosphors.** The XRD patterns obtained for all  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  powder samples, synthesized by using different precipitant agents (Thiourea-LiOH/Urea-LiOH/Urea/LiOH), are shown in Figure 2. For all samples the XRD peaks were indexed according to the standard JCPDS #71-0099 corresponding to the cubic structure for  $Y_2O_3$  phase [space group Ia-3(206)]. For all precipitant agents seven main peaks are observed corresponding to the planes (211), (222), (400), (431), (440), (622), and (662). The samples obtained with Urea-LiOH and only LiOH present a segregation of phase (\*) which corresponds to Lithium Hydroxide hydrate (JCPDS #25-0486). All samples present (222) as a main peak and as the preferential orientation, this peak was around  $2\theta = 29.2^\circ$ . Cell parameters estimated from XRD diffraction patterns were 10.526 (Urea), 10.572 (Urea-LiOH), 10.582 (Thiourea-LiOH), and 10.608 Å (LiOH) as shown in Table 1. The average crystallite sizes were obtained by using Scherrer's formula:

$$D = \frac{(0.9) \lambda}{\beta \cos(\theta)}. \quad (1)$$

Here,  $\lambda$  is the X-ray wavelength,  $\beta$  is the corrected half-width of the strongest diffraction peak, and  $\theta$  is the diffraction angle. The crystallite sizes for the four samples prepared with different precipitant agents are presented in Table 1. These measurements indicate that the inclusion of  $Li^+$  ions stimulates the growth of  $Y_2O_3$  nanocrystals.

**3.2. Morphological Characterization of the Nanophosphors.** SEM micrographs in Figure 3 show the morphology of the

TABLE 1: Crystallite size, lattice parameters, and cell volume for samples prepared with different precipitant agents.

Precipitant agent	Crystallite size (nm)	Lattice parameters (Å)	Cell volume (Å) <sup>3</sup>
Thiourea-LiOH	41.5	$a = 10.582$	1184.95
Urea-LiOH	41	$a = 10.572$	1181.60
LiOH	39.5	$a = 10.608$	1193.71
Urea	32.5	$a = 10.526$	1166.25

$Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  phosphors obtained with different precipitant agents. The samples prepared with Thiourea-LiOH present relatively uniform particles with regular spherical shape with a narrow size distribution around 300 nm, as can be seen in the histogram. The samples prepared with Urea-LiOH present spherical particles around 435 nm, but for this sample irregular big particles can be seen as well. Phosphors obtained with only LiOH show small particles around 440 nm as well as big particles of more than 1 micron in size. The sample prepared with only Urea presents principally regular spherical particles, but also few bigger particles are present. The diameter sizes of the spherical particles are around 400 nm. The type of precipitant agent does not affect significantly the morphology of the particles, but the size and size distribution could be controlled by precipitant agent variations. The EDX analysis shown in Figure 4 confirms the presence of sulfur in the sample synthesized with Thiourea and Lithium Hydroxide; the measurements for this synthesized sample give an average of 0.65 weight % of sulfur content. FT-IR spectra of the  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  synthesized samples with different precipitant agents are shown in Figure 5. The peaks at 416, 464, and 557  $cm^{-1}$  are attributed to Y-O vibrations in the  $Y_2O_3$  structure [16, 20, 24]. The position of the peaks does not change for samples prepared with or without LiOH, but a slight diminution in the peak intensity can be observed. This reduction in the Y-O vibrational band intensity could be due to the decrease of  $Y^{3+}$  sites owing to  $Li^+$  ions inclusion in the  $Y_2O_3$  lattice [24]. The bands around 1450  $cm^{-1}$  correspond to CO groups [20, 24, 25] and their intensity decreases when the sample is prepared with Thiourea+LiOH as precipitant agents. Such CO groups reduction leads to a decrease of PL quenching centers, which in turn lead to an enhancement of the upconversion emission intensity [5, 18, 20, 24–26]. Noteworthy, in all prepared samples no observable bands around 3400  $cm^{-1}$  were found that suggest OH groups are not present or are under the detection limit; see Figure 5. The peak around 1130  $cm^{-1}$  in spectrum of the sample obtained with Thiourea-LiOH corresponds to  $(SO_4)^{2-}$  ions [24, 26]. It suggests the presence of sulfur absorbed on the  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  surface.

### 3.3. Absorption and Photoluminescence Studies

**3.3.1. Absorption Spectra.** Absorption spectra of  $Y_2O_3:Er^{3+}, Yb^{3+}$ , obtained from different precipitant agents, are shown in Figure 6. These spectra are consistent with the typical absorption transitions presented in the same host [5, 10,

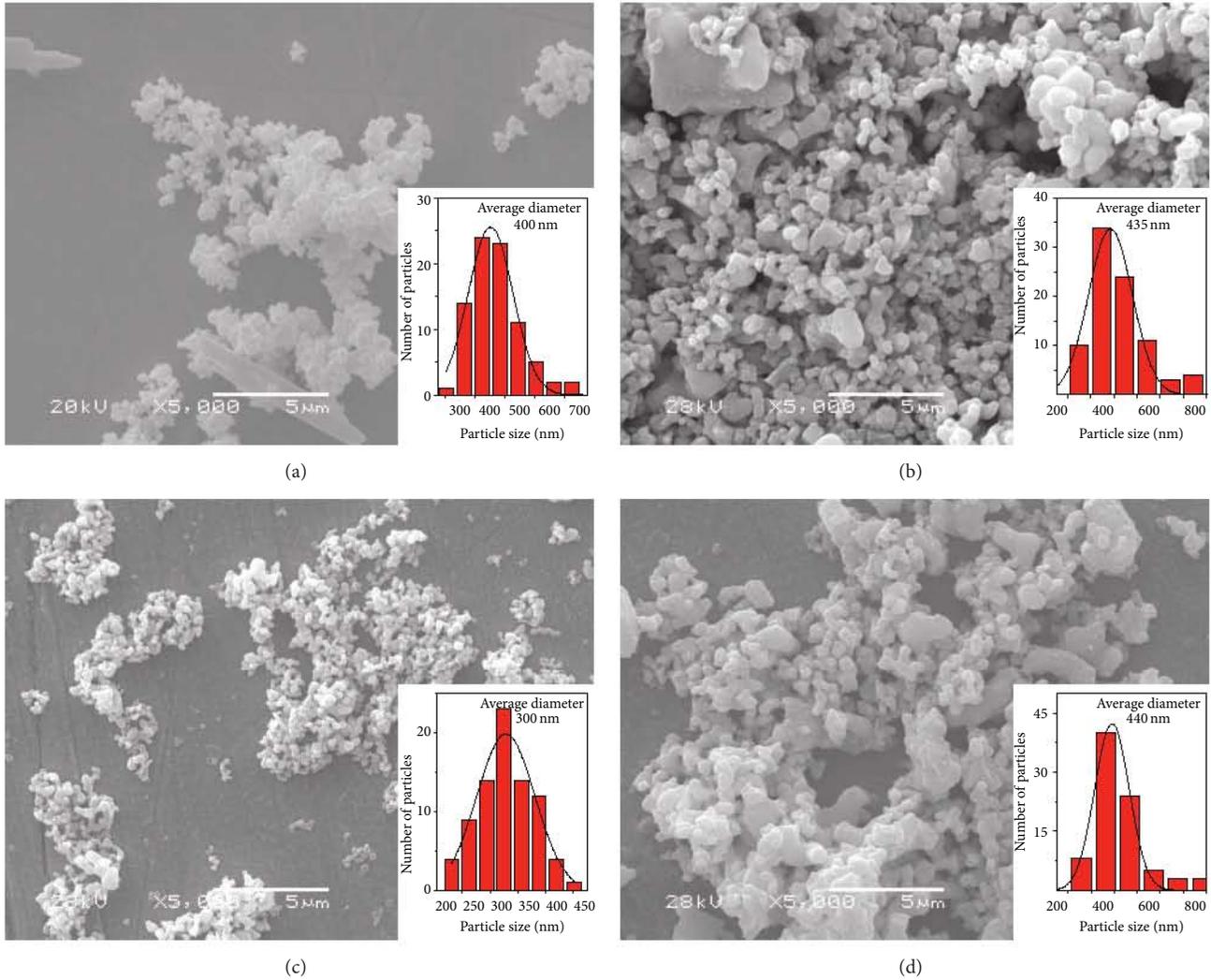


FIGURE 3: SEM images of  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  nanoparticles for different precipitant agents, (a) Urea, (b) Urea-LiOH, (c) Thiourea-LiOH, and (d) LiOH.

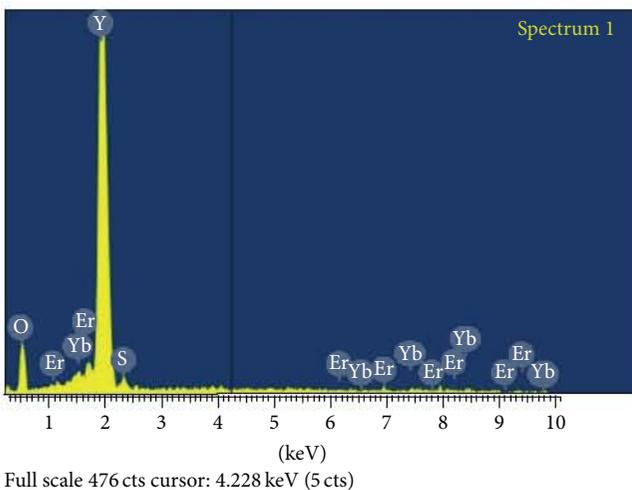


FIGURE 4: EDX analysis for the sample prepared with Thiourea and Lithium Hydroxide.

18, 20, 27] and different hosts [18, 28], including the same doping ions. The main absorption bands are identified and labeled with the corresponding transition coming from the ground states of  $Er^{3+}$  ( $^4I_{15/2}$ ) and  $Yb^{3+}$  ( $^2F_{7/2}$ ) ions. The main  $Er^{3+}$  absorption peaks are 1445 nm ( $^4I_{13/2}$ ); the four folds at 906, 947, 976, and 1028 nm result from the overlap between  $Er^{3+}$  ( $^4I_{11/2}$ ) levels with the broad absorption band of  $Yb^{3+}$  ( $^2F_{5/2}$ ) ion. The sample obtained with only LiOH exhibits the strongest absorption bands. Other important peaks are at 800 nm ( $^4I_{9/2}$ ), 654 nm ( $^4F_{9/2}$ ), 538 nm ( $^4S_{3/2}$ ), and 522 nm ( $^2H_{11/2}$ ). The changes on the positions of the  $Er^{3+}$  NIR absorption peaks around 1450 nm as precipitant agent changes are worth noticing. For Urea the manifolds are at 1463, 1475, 1496, and 1535 nm and the main peak is at 1574 nm, whereas for LiOH or Urea-LiOH the peaks are at 1419, 1475, 1535, and 1574 nm and the main peak is located at 1445 nm. In the case when the sample is prepared with Thiourea+LiOH the former two peaks are suppressed and two new peaks

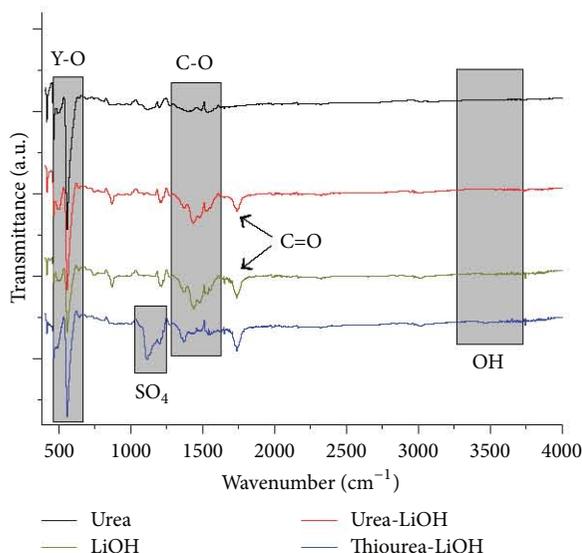


FIGURE 5: FT-IR spectra of  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  phosphors for different precipitant agents.

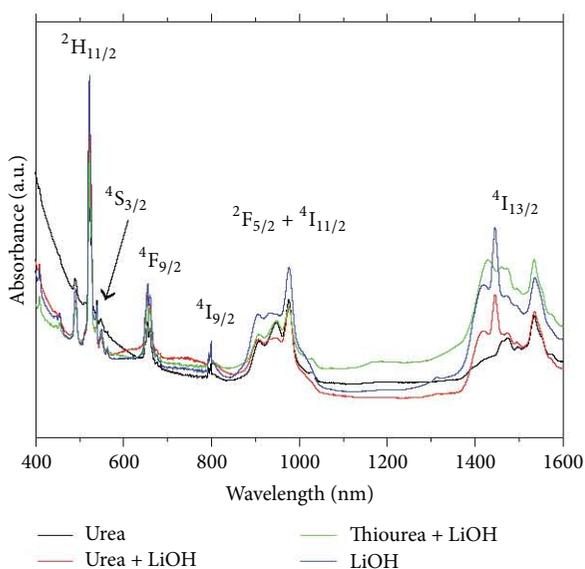


FIGURE 6: Absorbance spectra of  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  nanophosphors for different precipitant agents.

at 1461 and 1428 nm appear as the main peaks in the NIR absorption. This indicates that the local crystal field around the  $Er^{3+}$  ions changes as the precipitant agent changes.

**3.3.2. Photoluminescence.** Emission spectra of the  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  nanophosphors prepared with different precipitant agents are shown in Figure 7. Excitation for the four samples was at 980 nm. All the samples present red and green emissions. The red band centered on 660 nm corresponds to the  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  transition. The main green band centered on 563 nm corresponds to the  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  transition and the second green band at 522 nm to

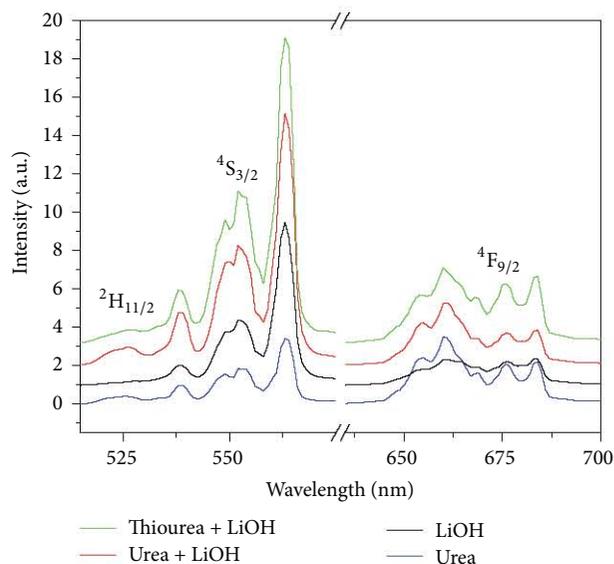


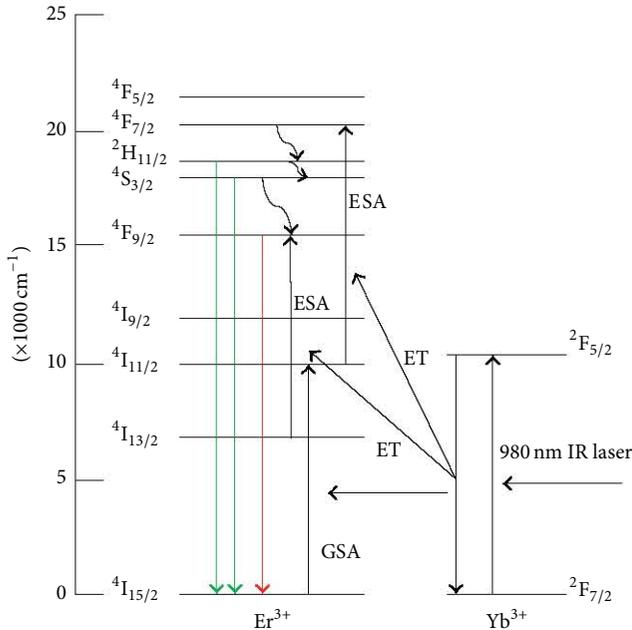
FIGURE 7: Upconversion emission spectra for  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  nanophosphors using different precipitant agents.

the  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  transition of  $Er^{3+}$  ions. The sample which exhibits the most intense green emission corresponds to the one obtained with Thiourea and Lithium Hydroxide. The sample where the precipitant agent was only Urea presents the lowest emission. When LiOH is used instead of Urea, a small increment on emission intensity is observed. A greater enhancement is reached when the mixture of Urea-LiOH is used as precipitant agent. However, the best results are accomplished by changing Urea to Thiourea in the former case. The increment observed when the sample is obtained with LiOH instead of Urea could be due to the insertion of Li ions into the  $Y_2O_3$  host lattice, in agreement with previous works [18, 20, 23–26, 29, 30]. When Thiourea is utilized in the synthesis process, improvement on luminescence emission due to S ions is expected [22]. The huge enhancement observed when the mixture Thiourea-LiOH is used as precipitant agent could be due to the formation of  $(SO_4)^{2-}$  groups on the crystallites' surface [29, 31]. The formation of  $(SO_4)^{2-}$  groups reduces quenching CO groups (see Figure 5), and the insertion of Li ions can induce a reduction of charge related defects in the ytterbium/erbium substituted sites into the nanocrystals [18, 24–26, 29, 32], and that in turn will cause the enhancement of upconversion intensity [24–26, 29, 32]. In summary, inclusion of Li and S ions leads to an appreciable enhancement of photoluminescent emission.

The energy levels diagram of  $Yb^{3+}$  and  $Er^{3+}$  ions is presented in Figure 8. In this figure, the principal upconversion processes required to produce red (660 nm) and green (563 and 522 nm) emissions are depicted. Dependence of the upconversion emission spectra on excitation power is presented for the red and green bands in Figure 9(a). The sample prepared with Thiourea and Lithium Hydroxide was selected because it presented the best emission spectra. An approximation to the number of NIR photons,  $n$ , that are necessary to populate the excited emitting state can

TABLE 2: Decay times of energy levels as a function of different precipitant agents.

Emission transition	Peak wavelength	Thiourea-LiOH	Urea-LiOH	LiOH	Urea
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	563 nm	0.807 ms	0.577 ms	0.574 ms	0.515 ms
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	660 nm	1.170 ms	0.863 ms	0.856 ms	0.611 ms
${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	1030 nm	1.780 ms	1.30 ms	1.280 ms	1.090 ms
${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	1535 nm	13.50 ms	9.960 ms	8.820 ms	8.110 ms

FIGURE 8: Energy level diagram of  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  system for upconversion mechanism under 980 nm excitation.

be obtained by the relation  $I_{\text{upc}} = kI_{\text{pump}}^n$ , where the upconverted emission intensity ( $I_{\text{upc}}$ ) is proportional to the absorbed pumping power ( $I_{\text{pump}}$ ) in the NIR. The log-log plots in Figure 9(b) depict such relationship. Values of  $n$  were obtained by fitting the data to a straight line, where slope corresponds to  $n$ , being for green and red emissions, in the case of Thiourea-LiOH, 1.5 and 1.3, respectively. The other values of  $n$  for Urea-LiOH, LiOH, and Urea as precipitant agents were 1.4, 1.3, and 1.5 and 1.2, 1.2, and 1.3 for green and red bands, respectively. These  $n$  values indicate that more than one photon is required to promote the electron to the  ${}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2}$  and  ${}^4F_{9/2}$  emitting levels. Now, from the levels diagram in Figure 8 an  $n$  value of two or at least close to it is expected. The lower values of  $n$  suggest that nonradiative processes behind the final visible emission are more complex than a simple Yb to Er direct energy transfer starting at the  ${}^4I_{11/2}$  level. After the initial excitation of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions, Ground State Absorption (GSA) at the  ${}^4I_{11/2}$   $\text{Er}^{3+}$  level as well as energy migration among  $\text{Yb}^{3+}$  ions can increase the rate at which the  ${}^4I_{11/2}$   $\text{Er}^{3+}$  level is repopulated without requiring an excitation photon. Thus for each process it is possible to reach the  $\text{Er}^{3+} {}^2H_{11/2} + {}^4S_{3/2}$  and  ${}^4F_{9/2}$  emitting levels by absorbing a single excitation photon. That will lead on the stationary regime to an average requirement of excitation

photons lower than  $n = 2$ . Thus, the obtained values suggest that GSA and energy migration among Yb ions are quite important, and that at the end allows a better performance of the phosphor.

The lifetimes of the energy levels for the  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  nanocrystals for the different precipitant agents, for visible and NIR regions, have been measured and presented in Table 2. The sample synthesized using Thiourea-LiOH as precipitant agent shows the highest lifetimes in visible and IR regions, which explains the results of emission spectra seen in Figure 7, where the best intensity of luminescence in the visible region corresponds to the sample prepared with Thiourea and Lithium Hydroxide. The next sample that has better lifetimes and better emission corresponds to the sample with Urea and Lithium Hydroxide as precipitant agent. The sample that has the lower emission and decay times corresponds to the sample prepared with Urea as precipitant agent. When the sample is obtained with only LiOH instead of Urea the lifetimes increase and when the sample is prepared with Urea-LiOH the lifetimes are better than for the sample prepared only with LiOH, but the highest lifetimes in visible and IR regions correspond to the sample prepared with Thiourea and Lithium Hydroxide. It is worth noticing that this lifetime behavior agrees with the fact that all the levels involved increase. That suggests that in fact  $\text{Er}^{3+}$  GSA as well as energy migration among  $\text{Yb}^{3+}$  ions is taking place. An additional channel for lifetime enhancement might be due to the fact that incorporation of both Li and S ions into the lattice and surface of the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystallites leads to the reduction of PL quenching OH and CO groups.

The CIE chromaticity diagram for PL of the prepared  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  nanophosphors is presented in Figure 10; for that the excitation was at 980 nm. The CIE chromaticity coordinates of (0.352, 0.643), (0.368, 0.622), (0.373, 0.615), and (0.399, 0.586) correspond to Thiourea-LiOH, Urea-LiOH, only LiOH, and only Urea as precipitant agents, respectively. As observed in Figure 10 the green color luminescence intensity of the phosphors increases by preparing the samples with Thiourea and Lithium Hydroxide. It shifts from yellowish-green (Urea) to yellowish-green (Thiourea-LiOH).

#### 4. Conclusions

It has been shown that a correct selection of precipitant agent in the hydrothermal method is important. By using a mixture of Thiourea and Lithium Hydroxide inclusion of both sulfur and lithium ions into the nanocrystals is achieved. SEM results show that the samples do not change their morphology significantly, but the particles sizes for the Thiourea+LiOH

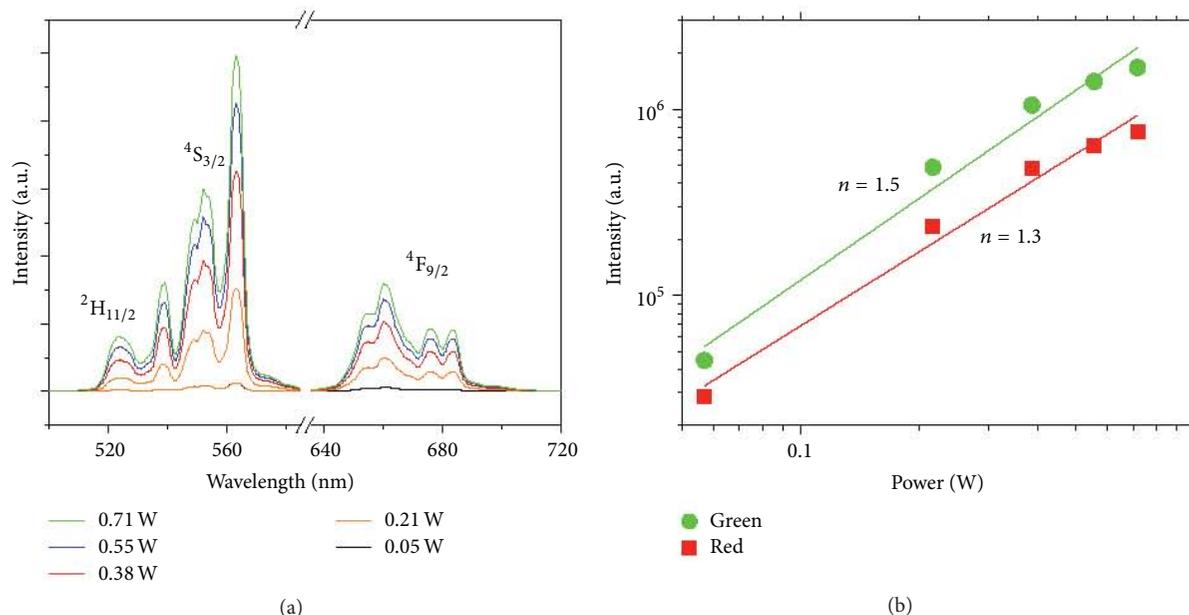


FIGURE 9: (a) Upconversion emission intensity versus excitation pump power at 980 nm, (b) dependence of the green and red upconversion emission for the Thiourea-LiOH sample.

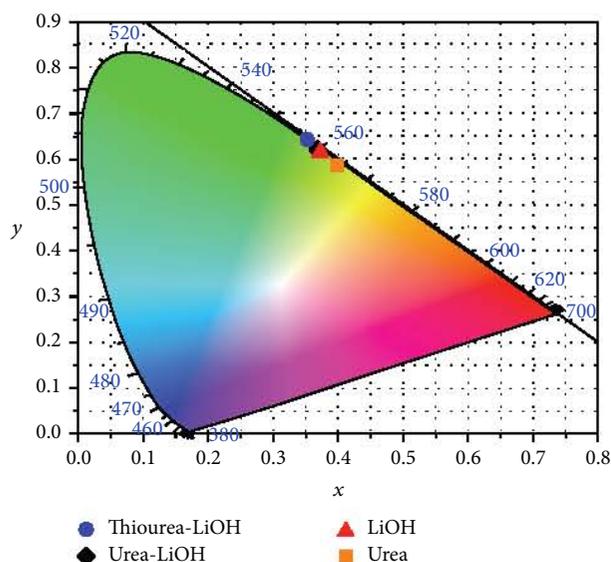


FIGURE 10: CIE chromaticity diagram of  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  for different precipitant agents.

prepared sample are smaller than for the other precipitant agents. Inclusion of sulfur ions as  $(SO_4)^{2-}$  groups on the crystallites surface reduces the CO and OH groups and that in turn reduces the quenching effects on luminescence due to these groups. It was observed that the incorporation of Li improves the visible and NIR  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  luminescence emissions, probably by enhancing the  $Er^{3+}$  GSA and the energy migration among  $Yb^{3+}$  ions. This effect has been associated with the distortion of the crystal field around rare earth ions as well as with the creation of localized state in the yttrium oxide matrix, which stimulate the  $Yb^{3+}$  to  $Er^{3+}$

nonradiative transfer processes. Thus, the use of the Thiourea and Lithium Hydroxide mixture allows the inclusion of Li and S ions into nanocrystals, and this in turn leads to a huge enhancement of upconversion photoluminescence emission.

## Conflict of Interests

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this paper.

## Acknowledgment

Eder Resendiz-L thanks CONACyT for its support through Scholarship Grant 232056 for Ph.D. studies at Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada of UNAM.

## References

- [1] L. F. Johnson and H. J. Gugenheim, "Infrared-pumped visible laser," *Applied Physics Letters*, vol. 19, no. 2, article 44, 1971.
- [2] A. Valanne, P. Malmi, H. Appelblom, P. Niemelä, and T. Soukka, "A dual-step fluorescence resonance energy transfer-based quenching assay for screening of caspase-3 inhibitors," *Analytical Biochemistry*, vol. 375, no. 1, pp. 71–81, 2008.
- [3] E. Heumann, S. Bar, K. Rademaker et al., "Semiconductor-laser-pumped high-power upconversion laser," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 6, pp. 1–3, 2006.
- [4] A. S. S. de Camargo, J. F. Possatto, L. A. D. O. Nunes et al., "Infrared to visible frequency upconversion temperature sensor based on  $Er^{3+}$ -doped PLZT transparent ceramics," *Solid State Communications*, vol. 137, no. 1-2, pp. 1–5, 2006.
- [5] A. K. Singh, P. K. Shahi, S. B. Rai, and B. Ullrich, "Host matrix impact on  $Er^{3+}$  upconversion emission and its temperature

- dependence,” *RSC Advances*, vol. 5, no. 21, pp. 16067–16073, 2015.
- [6] F. van de Rijke, H. Zijlmans, S. Li et al., “Up-converting phosphor reporters for nucleic acid microarrays,” *Nature Biotechnology*, vol. 19, no. 3, pp. 273–276, 2001.
  - [7] F. Auzel, “Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids,” *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 1, pp. 139–173, 2004.
  - [8] C. G. Dou, Q. H. Yang, X. M. Hu, and J. Xu, “Cooperative up-conversion luminescence of ytterbium doped yttrium lanthanum oxide transparent ceramic,” *Optics Communications*, vol. 281, no. 4, pp. 692–695, 2008.
  - [9] Y. Qiao and H. Guo, “Upconversion properties of  $Y_2O_3:Er$  films prepared by sol-gel method,” *Journal of Rare Earths*, vol. 27, no. 3, pp. 406–410, 2009.
  - [10] A. Martínez, J. Morales, L. A. Díaz-Torres et al., “Green and red upconverted emission of hydrothermal synthesized  $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$  nanophosphors using different solvent ratio conditions,” *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 174, no. 1–3, pp. 164–168, 2010.
  - [11] V. Lojpur, S. P. Ahrenkiel, and M. D. Dramićanin, “ $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  doped  $Y_2O_3$  nanoparticles of different shapes prepared by self-propagating room temperature reaction method,” *Ceramics International*, vol. 40, no. 10, pp. 16033–16039, 2014.
  - [12] R. Dey, V. K. Rai, and A. Pandey, “Green upconversion emission in  $Nd^{3+}-Yb^{3+}-Zn^{2+}:Y_2O_3$  phosphor,” *Spectrochimica Acta A*, vol. 99, pp. 288–291, 2012.
  - [13] Y. Yu, D. Qi, and H. Zhao, “Enhanced green upconversion luminescence in  $Ho^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  codoped  $Y_2O_3$  ceramics with  $Gd^{3+}$  ions,” *Journal of Luminescence*, vol. 143, pp. 388–392, 2013.
  - [14] W. Xiantao, Z. Jiangbo, Z. Weiping, L. Yong, and Y. Min, “Cooperative energy transfer in  $Eu^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  codoped  $Y_2O_3$  phosphor,” *Journal of Rare Earths*, vol. 28, no. 2, pp. 166–170, 2010.
  - [15] L. Mancic, V. Lojpur, B. A. Marinkovic, M. H. de Pinho Mauricio, M. D. Dramićanin, and O. Milosevic, “Effect of processing parameters on structural, morphological and optical  $Y_2O_3:Yb^{3+}/Ho^{3+}$  powders characteristics,” *Advanced Powder Technology*, vol. 25, no. 5, pp. 1449–1454, 2014.
  - [16] A. Pandey and V. K. Rai, “ $Pr^{3+}-Yb^{3+}$  codoped  $Y_2O_3$  phosphor for display devices,” *Materials Research Bulletin*, vol. 57, pp. 156–161, 2014.
  - [17] R. S. Yadav, R. K. Verma, A. Bahadur, and S. B. Rai, “Structural characterizations and intense green upconversion emission in  $Yb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  co-doped  $Y_2O_3$  nano-phosphor,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 137, pp. 357–362, 2015.
  - [18] A. K. Singh, S. K. Singh, and S. B. Rai, “Role of  $Li^+$  ion in the luminescence enhancement of lanthanide ions: favorable modifications in host matrices,” *RSC Advances*, vol. 4, no. 51, pp. 27039–27061, 2014.
  - [19] R. Yadav, S. K. Singh, R. K. Verma, and S. B. Rai, “Observation of multi-mode: upconversion, downshifting and quantum-cutting emission in  $Tm^{3+}/Yb^{3+}$  co-doped  $Y_2O_3$  phosphor,” *Chemical Physics Letters*, vol. 599, pp. 122–126, 2014.
  - [20] B. Y. Kokuoz, K. Serivalsatit, B. Kokuoz, O. Geiculescu, E. McCormick, and J. Ballato, “Er-doped  $Y_2O_3$  nanoparticles: a comparison of different synthesis methods,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 10, Article ID 22472253, pp. 2247–2253, 2009.
  - [21] G. Wang, W. Qin, J. Zhang et al., “Enhancement of violet and ultraviolet upconversion emissions in  $Yb^{3+}/Er^{3+}$ -codoped YF3 nanocrystals,” *Optical Materials*, vol. 31, no. 2, pp. 296–299, 2008.
  - [22] A. G. Ali, B. F. Dejene, and H. C. Swart, “Synthesis and characterization of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  phosphors using the Sol-Combustion method,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 439, pp. 181–184, 2014.
  - [23] H. Liang, G. Chen, H. Liu, and Z. Zhang, “Ultraviolet upconversion luminescence enhancement in  $Yb^{3+}/Er^{3+}$ -codoped  $Y_2O_3$  nanocrystals induced by tridoping with  $Li^+$  ions,” *Journal of Luminescence*, vol. 129, no. 3, pp. 197–202, 2009.
  - [24] K. Mishra, S. K. Singh, A. K. Singh, and S. B. Rai, “Frequency upconversion in  $Er^{3+}$  doped  $Y_2O_3$  nanophosphor:  $Yb^{3+}$  sensitization and tailoring effect of  $Li^+$  ion,” *Materials Research Bulletin*, vol. 48, no. 10, pp. 4307–4313, 2013.
  - [25] A. Pandey, V. K. Rai, and K. Kumar, “Influence of  $Li^+$  codoping on visible emission of  $Y_2O_3:Tb^{3+}, Yb^{3+}$  phosphor,” *Spectrochimica Acta—Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 118, pp. 619–623, 2014.
  - [26] D. Li, Y. Wang, X. Zhang et al., “Effect of  $Li^+$  ions on enhancement of near-infrared upconversion emission in  $Y_2O_3:Tm^{3+}/Yb^{3+}$  nanocrystals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 112, Article ID 094701, 2012.
  - [27] A. Martínez, J. Morales, P. Salas, C. Angeles-Chávez, L. A. Díaz-Torres, and E. De la Rosa, “Synthesis and photoluminescence of  $Y_2O_3:Yb^{3+}-Er^{3+}$  nanofibers,” *Microelectronics Journal*, vol. 39, no. 3–4, pp. 551–555, 2008.
  - [28] P. Salas, C. Angeles-Chávez, J. A. Montoya et al., “Synthesis, characterization and luminescence properties of  $ZrO_2:Yb^{3+}-Er^{3+}$  nanophosphor,” *Optical Materials*, vol. 27, no. 7, pp. 1295–1300, 2005.
  - [29] T. López-Luke, E. De La Rosa, I. Campos Villalobos et al., “Improving pure red upconversion emission of Co-doped  $Y_2O_3:Yb^{3+}-Er^{3+}$  nanocrystals with a combination of sodium sulfide and surfactant Pluronic-F127,” *Journal of Luminescence*, vol. 145, pp. 292–298, 2014.
  - [30] Y. Bai, Y. Wang, G. Peng et al., “Enhanced white light emission in  $Er/Tm/Yb/Li$  codoped  $Y_2O_3$  nanocrystals,” *Optics Communications*, vol. 282, no. 9, pp. 1922–1924, 2009.
  - [31] J. He, X. Lia, S. Liu, Q. Zhu, J.-G. Li, and X. Sun, “Effects of pre-treatment of starting powder with sulfuric acid on the fabrication of yttria transparent ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, no. 8, pp. 2369–2377, 2015.
  - [32] H. Liang, Y. Zheng, Z. Chen et al., “Enhancement of upconversion luminescence of  $Y_2O_3:Er^{3+}$  nanocrystals by codoping  $Li^+-Zn^{2+}$ ,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 2, pp. 409–413, 2011.