



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**Estudio teórico-experimental de propiedades
ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$
($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para
emisión en blanco**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO

**Doctorado en Ciencias (en la Especialidad de Ciencia
de Materiales)**

PRESENTA

M.C. Alexandra Bustamante Camacho

No. de CVU: 784151

ASESORES

**Dr. Juan Francisco Rivas Silva
Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez**

Junio de 2024

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

Con amor a mi madre, mi
hermana y mi más hermosa Flor.

“Repetiré tu nombre una y otra
vez hasta el fin de mis días”

-Jaime Sabines

Agradecimientos

Mi sincero agradecimiento al Dr. Juan Francisco Rivas Silva por su conocimiento, su paciencia y tiempo dedicado a mi desarrollo profesional para hoy tener como producto este trabajo de tesis, gracias por siempre recordarme que fuera de la academia hay una vida personal que alimentar.

A la Dra. Ma. Estela Calixto por el apoyo brindado para el desarrollo de esta tesis, brindarme las puertas de su laboratorio para la realización de los experimentos, su tiempo, paciencia, consejos y conocimientos transmitidos.

Agradezco a mi familia por todo el apoyo incondicional y su amor, ustedes son mi motivación para seguir adelante y no rendirme, las amo infinitamente.

Al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” por permitir el acceso de laboratorios de síntesis y caracterización, en especial al Dr. Ulises Salazar Kuri, Dr. Rutilo Silva González y Dra. Laura E. Serrano de la Rosa. Asimismo, al Dr. Rosendo L. Lozada Morales y al Dr. Omar Soriano Romero de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas por el apoyo brindado para la caracterización óptica.

Externo mi agradecimiento a los miembros del comité tutorial: Dr. Rosendo L. Lozada Morales, Dr. Antonio Méndez Blas Dr. Omar de la Peña Seaman y Dr. Ulises Salazar Kuri, por las observaciones realizadas para incrementar la calidad de este trabajo de tesis.

Finalmente, un agradecimiento especial al CONAHCYT por brindarme la beca doctoral (CVU #784151).

Resumen

Los materiales fotoluminiscentes han sido objeto de gran interés durante décadas debido a su potencial para el desarrollo de diversos dispositivos aplicables en luminarias, monitores de alta definición, bioimagen y sensores. El NaYF_4 ha sido reconocido como un material anfitrión excepcional para alojar iones lantánidos. Desde el punto de vista cristalográfico, el NaYF_4 presenta una estructura cristalina desordenada donde los iones de Y^{3+} y Na^+ tienen la misma probabilidad de ocupar un sitio normal de la red. No obstante, la introducción de Eu^{3+} en la matriz genera una simetría local, se determinó una simetría puntual D_{4h} a partir de estudios espectroscópicos. Además, se calcularon los parámetros de Judd-Ofelt $\Omega_{2,4}$ y Ω_6 y las tasas de transferencia W_{ET} entre el ligando y el Eu^{3+} .

En este trabajo se presenta un enfoque interdisciplinario, combinando métodos teóricos y experimentales para estudiar las propiedades de películas delgadas dopadas, co-dopadas y tetra-dopadas de NaYF_4 . Las muestras se prepararon con la técnica de electrodeposición y caracterizadas por SEM, DRX, EDS y FL y se realizaron cálculos teóricos de TD-DFT para los diferentes sistemas propuestos, con el objetivo de estudiar sus orbitales moleculares y transiciones electrónicas en los estados excitados. Además, se utilizó una metodología actual y novedosa (LF-DFT) para obtener los multipletes de lantánidos y describir los mecanismos de transferencia en el proceso UC del sistema tetra-dopado.

Los resultados obtenidos en este trabajo sientan un precedente para la aplicación de nuevos materiales emisores en blanco, ya sea a través del uso de fósforos amarillos en el sistema $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$ o mediante la emisión combinada de rojo, verde y azul en el sistema tetra-dopado $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$.

Abstract

Photoluminescent materials have been of great interest for decades due to their potential for developing devices in luminaries, high-definition monitors, bioimaging, and sensors. NaYF₄ has been recognized as an excellent host material for lanthanide ions. NaYF₄ exhibits a disordered structure from a crystallographic perspective, where Y³⁺ and Na⁺ ions have the same probability of occupying a normal site of the lattice. However, the introduction of Eu³⁺ into the matrix generates a local symmetry. In this work, D_{4h} symmetry was determined from spectroscopic studies. Furthermore, Judd Ofelt parameters $\Omega_{2,4,6}$ and Eu³⁺-ligand energy transfer rates W_{ET} were calculated.

In this work, an interdisciplinary approach was used, combining experimental and theoretical methods to study the properties of doped, co-doped, and tetra-doped NaYF₄ thin films. The samples were prepared using the electrodeposition technique and characterized by SEM, XRD, EDS, and PL. Furthermore, theoretical TD-DFT calculations were performed for all systems, studying their molecular orbitals and electronic transitions in their excited state. Moreover, a novel methodology (LF-DFT) was also used to obtain lanthanide multiplets and describe transfer pathways in the UC process occurring in the tetra-doped system.

The results obtained in this work not only improved our understanding in photoluminescent materials but also set a precedent for their practical applications. These include the development of white light-emitting materials, either using yellow phosphors in the NaYF₄:Tb³⁺: Eu³⁺ system or through the red, green, and blue emissions in the NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺ system.

Publicaciones relacionadas con la tesis

- **A. Bustamante**, M.E. Calixto, J.F. Rivas-Silva, Judd-Ofelt parameters and energy transfer rates of $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ – a theoretical and experimental study, *Ceram. Int.* 49 (2023) 41098–41105. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.235>.

Publicaciones adicionales

- **A. Bustamante**, J. Barranco, M.E. Calixto, E. López-Cruz, P. Aguilar-Zárate, Alkaline earth fluoride and Eu^{3+} doped thin films obtained by electrochemical processing, *J. Solid State Electrochem.* 27 (2023) 2115–2125. <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05481-2>.

Participación en eventos

- "Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺: Eu³⁺, Gd³⁺ y Tb³⁺) para emisión en blanco", **Alexandra Bustamante Camacho**, Juan Francisco Rivas y Ma. Estela Calixto Rodríguez, *Simposio estudiantil de posgrado en ciencia de materiales BUAP 2021*, Puebla de Zaragoza, Puebla, México (2021).
- "Judd-Ofelt calculation of electrodeposited thin films of NaYF₄:Eu³⁺", **Alexandra Bustamante Camacho**, Juan Francisco Rivas y Ma. Estela Calixto Rodríguez, *XXIX International Materials Research Congress*, Cancún, Quintana Roo, México (2021).
- "Optical properties of electrodeposited NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Eu³⁺, Tb³⁺, Tm³⁺) thin films under UV light: experimental and theoretical analysis", Alexandra Bustamante, Juan Francisco Rivas Silva, Ma. Estela Calixto, Antonio Méndez-Blas, *XXX International Materials Research Congress*, Cancún, Quintana Roo, México (2022).

Índice

Capítulo 1	Antecedentes.....	20
1.1	Emisión en blanco	20
1.2	Lantánidos y su fotoluminiscencia	23
1.2.1	Procesos de conversión de energía en lantánidos.....	26
1.3	Material anfitrión NaYF_4	27
Capítulo 2	Metodología Teórica.....	29
2.1	Teoría Hatree-Fock.....	30
2.1.1	Métodos semiempíricos.....	33
2.1.2	Métodos INDO y ZINDO.....	34
2.2	Teoría del Funcional de la Densidad	36
2.3	Teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo.....	39
2.3.1	Pseudopotenciales y pseudobases del Código Gaussian	41
2.3.2	Código Orca.....	43
2.4	Teoría funcional de la densidad y campo ligando	44
2.5	El ion de Europio dopante: teoría de Judd-Ofelt y razones de transferencia de energía 45	
Capítulo 3	Metodología experimental y técnicas de caracterización.....	49
3.1	Técnica de electrodeposición	49
3.1.1	Electrolito	50
3.1.2	Electrodos en celdas electrolíticas.....	52
3.2	Electrodeposición de películas delgadas de NaYF_4	54
3.3	Electrodeposición de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$)	57
3.4	Electrodeposición de películas co-dopadas de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$	58
3.5	Electrodeposición de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$	59
3.6	Mecanismo de formación de NaYF_4 y sistemas dopados	60
3.7	Técnicas de caracterización	62
3.7.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	62
3.7.2	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS).....	65
3.7.3	Difracción de rayos X (DRX).....	65
3.7.4	Propiedades ópticas: fotoluminiscencia	67
Capítulo 4	Resultados y discusión	70

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

4.1	Películas delgadas de NaYF ₄	70
4.1.1	Morfología, composición química y estructura cristalina	70
4.2	Películas delgadas de NaYF ₄ :Ln ³⁺ (Ln ³⁺ = Tb ³⁺ , Eu ³⁺).....	74
4.2.1	Estados excitados y orbitales moleculares.....	74
4.2.2	Morfología, composición química y estructura cristalina	78
4.2.3	Propiedades ópticas: Fotoluminiscencia.....	82
4.3	Películas delgadas de NaYF ₄ :Ln ³⁺ (Ln ³⁺ = Tb ³⁺ : Eu ³⁺).....	86
4.3.1	Estados excitados y orbitales moleculares.....	86
4.3.2	Morfología, composición química y estructura cristalina	87
4.3.3	Propiedades ópticas -Fotoluminiscencia	91
4.4	Películas delgadas de NaYF ₄ :Ln ³⁺ (Ln ³⁺ =Yb ³⁺ /Tm ³⁺ : Tb ³⁺ : Eu ³⁺)	94
4.4.1	Morfología, composición química y estructura cristalina	95
4.4.2	Propiedades ópticas -Fotoluminiscencia	100
4.5	Análisis teóricos utilizados en el estudio del proceso de fotoluminiscencia de iones de impureza de lantánidos en cristales.	104
4.6	Judd Ofelt y razones de transferencia en NaYF ₄ :Eu ³⁺	107
Capítulo 5	Conclusiones.....	116

Índice de figuras

Figura 1.1: Diferentes métodos de obtención de emisores en blanco a) RGB, b) UV + fósforos RGB, c) emisión azul + fósforo amarillo, obtenida de [10].	21
Figura 1.2: Diagrama de niveles de energía de Dieke en el orbital 4f de Ln ³⁺ [26].	24
Figura 1.3: Desdoblamiento de niveles de energía en Ln ³⁺ , en un campo ligando se observa un efecto perturbativo que produce el desdoblamiento y generación de multipletes [30].	25
Figura 1.4: Representación de los fenómenos de DC y UC, en el proceso DC la longitud de onda absorbida λ_{abs} es menor que la emisión λ_{em} , mientras que en un proceso UC la longitud de onda de absorción λ_{abs} será mayor que la emitida λ_{em} [33].	27
Figura 3.1 Modelo de Bockris, Devanathan y Müller donde se explica la doble capa que se forma en la superficie del electrodo.	51
Figura 3.2 a) Componentes del electrodo de referencia, b) Celda electroquímica de 3 electrodos utilizada para el depósito de películas delgadas de NaYF ₄ :Ln ³⁺ .	54
Figura 3.3: Representación esquemática del proceso de electrodeposición y tratamiento de las películas delgadas de NaYF ₄ y NaYF ₄ :Ln ³⁺ .	56
Figura 3.4: Representación de los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido, figura tomada de [107].	63
Figura 3.5: Representación de las interacciones posibles en la técnica de microscopía electrónica de barrido y las señales generadas.	64
Figura 3.6: Descripción gráfica del proceso de difracción en un sistema cristalino al incidir rayos X sobre la muestra.	66
Figura 4.1: Imágenes SEM de películas electrodepositadas de NaYF ₄ en fase cúbica posterior al tratamiento térmico, ampliaciones de a) 10 kX b) 20kX, se observa el proceso de sinterizado de las películas.	71
Figura 4.2: Patrón de difracción de rayos X de las películas NaYF ₄ , se comprueba el crecimiento de películas en la fase cúbica del material, comparación con PDF #06-0342 para indexar los planos cristalográficos y determinar los picos correspondientes al FTO PDF #21-1250.	72
Figura 4.3: a) modelo de clúster de celda de NaYF ₄ :Eu ³⁺ b) Espectro de absorción teórico calculado usando TD-DFT.	75

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

Figura 4.4: Análisis de orbitales moleculares de las transiciones más significativas del clúster $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 76

Figura 4.5: a) modelo de clúster de celda de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$ b) Espectro de absorción teórico calculado usando TD-DFT..... 77

Figura 4.6: Análisis de orbitales moleculares de las transiciones más significativas del clúster $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$ 78

Figura 4.7: Imágenes SEM de películas electrodepositadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ con magnificación de a) 10kX y b) 20kX, y $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$ magnificación c) 10kX y d) 20kX posterior a su tratamiento térmico. 79

Figura 4.8: Patrón de difracción de películas de a) $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ y b) $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$ comparación con material no-dopado NaYF_4 obtenido experimentalmente y con el patrón estándar PDF 006-0342 para indexar los planos cristalográficos y los picos correspondientes al FTO PDF 021-1250. 81

Figura 4.9: Espectros de excitación (azul) y emisión (rojo) de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, b) diagrama CIE correspondiente a la emisión del Eu^{3+} , c) fotografía de la muestra bajo excitación de 245 nm. 83

Figura 4.10: Espectros de excitación (azul) y emisión (verde) de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$, b) diagrama CIE correspondiente a la emisión del Tb^{3+} , c) fotografía de la muestra con $\lambda_{\text{exc}} = 235$ nm. 85

Figura 4.11: a) modelo de clúster de celda de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$, b) Espectro de absorción teórico calculado usando TD-DFT..... 86

Figura 4.12: Análisis de orbitales moleculares de las transiciones más significativas del clúster $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$ 87

Figura 4.13: Imágenes SEM de películas electrodepositadas de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$ en fase cúbica posterior al tratamiento térmico, magnificaciones de a) 10kX b) 20kX, se observa el proceso de sinterizado de las películas debido al tratamiento térmico realizado. 88

Figura 4.14: Mapeo elemental de la película $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$, se puede observar la distribución de los diferentes elementos que componen a la muestra. 89

Figura 4.15: Patrón de difracción de películas de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$, comparación con material no-dopado NaYF_4 . En la parte inferior se muestran los patrones estándar de las cartas PDF #06-0342 del NaYF_4 y PDF #21-1250 del SnO_2 (componente principal del FTO)..... 90

Figura 4.16: Espectros de excitación (azul) y emisión (naranja) de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$, las emisiones correspondientes al Tb^{3+} se etiquetan el color verde y las del Eu^{3+} en rojo; b) diagrama CIE correspondiente a la emisión del Tb^{3+} y Eu^{3+} , c) fotografía de la muestra excitada con luz UV. 93

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

Figura 4.17: Diagrama de niveles de energía que describe la transferencia no radiativa entre el ion Tb^{3+} al Eu^{3+} 94

Figura 4.18: Imágenes SEM de películas electrodepositadas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ en fase cúbica posterior al tratamiento térmico, magnificaciones de a) 10kX b) 20kX, se observa el proceso de sinterizado de las películas. 95

Figura 4.19: Mapeo elemental de la película $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, se puede observar la distribución de los diferentes iones que componen a la muestra. 97

Figura 4.20: Patrón de difracción de películas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, comparación con material no-dopado NaYF_4 y PDF 006-0342 para indexar los planos cristalográficos y los picos correspondientes al FTO PDF 021-1250. 99

Figura 4.21: Espectros de excitación y emisión de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, b) diagrama CIE correspondiente a la emisión de los activadores. 102

Figura 4.22: Diagrama de niveles de energía que describe el proceso de conversión ascendente y los mecanismos de transferencia involucrados para la FL del sistema $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$. El Yb^{3+} cumple la función de ion sensibilizador absorbiendo fotones en el IR, posteriormente mediante transferencias no radiativas los iones activadores (Tm^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+}) pasan a un estado excitado y finalmente ocurren las relajaciones radiativas a su estado fundamental..... 104

Figura 4.23: Diagrama de niveles de energía de sistemas con campo ligando con iones de Yb^{3+} , Tm^{3+} , Tb^{3+} y Eu^{3+} 106

Figura 4.24: Módulos del software LUMPAC, permite calcular parámetros de J-O y razones de transferencia tomando en cuenta la simetría y el cálculo de los estados excitados del ligando. 107

Figura 4.25: Deconvolución de bandas de emisión de transiciones principales en películas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, útil para el análisis espectroscópico. 110

Figura 4.26: a) Estructura desordenada y no-dopada del NaYF_4 , b) propuesta de estructura local cuando el Eu^{3+} se incorpora a la red, basado en el estudio espectroscópico. 111

Figura 4.27: Curva de tiempos de vida media del Eu^{3+} en la matriz NaYF_4 . Se determina que el tiempo promedio en que el electrón permanece en el nivel excitado $^5\text{D}_0$ es 1 ms. 112

Figura 4.28: Diagrama de Jablonski elaborado a partir de los resultados de las W_{ET} calculadas, el diagrama describe el mecanismo de transferencia entre Ligando- Eu^{3+} 115

Índice de tablas

Tabla 1-1: Materiales emisores en blanco o amarillo obtenidos por diferentes métodos de síntesis.	22
Tabla 3-1: Reactivos y concentración molar utilizados en la preparación de solución electrolítica para depositar películas de NaYF_4	55
Tabla 3-2: Reactivos y concentraciones molares empleadas en elaborar soluciones electrolíticas necesarias para el depósito de películas de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$	57
Tabla 3-3: Reactivos y concentraciones molares empleadas en elaborar soluciones electrolíticas necesarias para el depósito de películas de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$	59
Tabla 3-4: Reactivos y concentraciones molares empleadas en elaborar soluciones electrolíticas necesarias para el depósito de películas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$	60
Tabla 4-1 Resultados de composición elemental de películas de NaYF_4 analizadas por EDS.	71
Tabla 4-2 Resultados de composición elemental de películas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$ analizadas por EDS.....	79
Tabla 4-3 Parámetros de red calculados con la ecuación de Scherrer empleando el plano (111), tamaño de cristalito (L), comparación de radios iónicos (R) entre las especies trivalentes en las películas $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$	82
Tabla 4-4 Resultados de composición elemental de películas de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$ analizadas por EDS.	88
Tabla 4-5: Parámetros de red calculados con la ecuación de Scherrer empleando el plano (111), tamaño de cristalito (L), comparación de radios iónicos (R) entre las especies trivalentes en la película $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$	91
Tabla 4-6 Resultados de composición elemental de películas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$ analizadas por EDS.	96
Tabla 4-7 Parámetros de red calculados con la ecuación de Scherrer empleando el plano (111), tamaño de cristalito (L), comparación de radios iónicos (R) entre las especies trivalentes en la película $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$	100
Tabla 4-8: Clasificación del grupo puntual de acuerdo con el número de subniveles en $J=0-6$ proveniente de los términos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$	108

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

Tabla 4-9: Parámetros de Judd-Ofelt calculados de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtenidos en este trabajo (LUMPAC) comparados con los reportados por algunos autores en la literatura. 113

Tabla 4-10: Valores de transferencia de energía W_{ET} en las películas $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 114

Lista de abreviaturas

FL	fotoluminiscencia
τ	tiempo de vida media
λ	longitud de onda
λ_{abs}	longitud de onda de absorción
λ_{exc}	longitud de onda de excitación
λ_{em}	longitud de onda de emisión
RGB	Red-Green-Blue
LED	diodos emisores de luz
CIE	Comisión Internacional de Iluminación
UC	conversión ascendente
DC	conversión descendente
W_{ET}	razones de transferencia
Ω_{λ}	parámetros de Judd-Ofelt
J-O	Judd-Ofelt
Ln ³⁺	lantánidos trivalentes
Eu ³⁺	europio
Tb ³⁺	terbio
Tm ³⁺	tulio
Yb ³⁺	iterbio
DRX	difracción de rayos X
SEM	microscopía electrónica de barrido
EDS	espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
LUMPAC	LUMinescence PACkage
IR	infrarrojo
UV	ultravioleta
ET	electrodo de trabajo
ER	electrodo de referencia
CE	contraelectrodo

Introducción

Desde la invención de las lámparas incandescentes y fluorescentes, se ha investigado una amplia gama de materiales con el objetivo de mejorar la eficiencia energética. Más allá de su uso en luminarias, los materiales fotoluminiscentes en estado sólido ofrecen ventajas significativas para su aplicación en campos como bioimagen, pantallas a todo color, e incluso se han explorado en la literatura materiales para su posible aplicación en sensores de gases [1].

En los últimos años, se ha observado un aumento notable en el uso de LEDs en el interior de los hogares. Según un estudio realizado por la *Residential Energy Consumption Survey*, el uso de LEDs ha experimentado un incremento significativo, pasando de un 4 a un 47% entre 2015 y 2020. A nivel global, los LEDs se han posicionado como la principal fuente de iluminación, representando más del 50% de las ventas en 2020, en comparación con las lámparas fluorescentes compactas.

Este fenómeno se debe a que “el LED, es la tecnología de iluminación más eficiente desde el punto de vista energético y de rápido desarrollo en la actualidad. Las lámparas LED son duraderas y ofrecen una calidad de luz comparable o mejor que otros tipos de iluminación” [2].

No obstante, los LEDs comerciales actuales, que consisten de un fósforo amarillo de $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ adaptado a un chip de GaN [3], presentan limitaciones como un bajo índice de reproducción cromática (CRI por sus siglas en inglés) y una temperatura de color correlacionada de 6000 Kelvin [4]. Por lo tanto, existe una creciente necesidad de sintetizar y estudiar nuevos materiales que puedan ofrecer emisión en blanco con una eficiencia de conversión igual o superior, siendo los de mayor interés sistemas dopados con lantánidos, esto debido a sus propiedades fotoluminiscentes características de cada ion lantánido.

En la literatura se encuentran numerosas publicaciones relacionadas con la síntesis y caracterización de fósforos emisores, abarcando desde óxidos metálicos hasta fluoruros metálicos. Estos últimos son de mayor interés en el desarrollo de materiales fotoluminiscentes debido a sus propiedades físicas y químicas, así como a la variedad de

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

técnicas disponibles para su síntesis. Los óxidos metálicos, como el YAG ($\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$), son ópticamente transparentes y poseen alta estabilidad química y piezoelectricidad, lo que permite su aplicación en diversos campos, incluyendo la catálisis, en celdas de combustible de estado sólido, los óxidos conductores transparentes y los diodos emisores de luz, entre otros [5]. No obstante, los fluoruros metálicos presentan ventajas adicionales debido a su enlace de tipo iónico, así como una ventana óptica más amplia y energías de banda prohibida superiores a 8 eV, junto con una baja frecuencia fonónica. Estas propiedades favorecen la incorporación de iones lantánidos mediante un proceso de dopado, lo que permite la obtención de materiales fotoluminiscentes de interés.

Un material que ha sido objeto de investigación durante varias décadas es el tetrafluoruro de itrio sodio (NaYF_4), tanto en sus fases cúbica (α) como hexagonal (β). La incorporación de lantánidos en su estructura da lugar a efectos fotoluminiscentes mediante procesos de conversión descendente (DC, *down conversion*) o conversión ascendente (UC, *up conversion*). La literatura existente hasta el momento aborda el crecimiento del NaYF_4 mediante diversas técnicas de preparación de materiales en distintas formas: vidrios, monocristales, películas delgadas y nanocristales, donde se reportan resultados sobre las propiedades morfológicas, estructurales y de fotoluminiscencia (FL) (cuando es dopado con lantánidos). Sin embargo, la mayoría de los trabajos están enfocados al estudio de la fase hexagonal β - NaYF_4 debido a sus excelentes propiedades ópticas; no obstante, hay una notable escasez de trabajos dedicados al estudio de la fase cúbica α - NaYF_4 , a pesar de que sus propiedades ópticas también son notables, desde una perspectiva experimental y teórica. Por esta razón, este trabajo se ha centrado en un enfoque multidisciplinario que incluya gran parte de la información descriptiva del material.

En este trabajo de tesis se propone el desarrollo de la metodología experimental para la síntesis de NaYF_4 y NaYF_4 dopado con iones lantánidos ($\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$) en la forma de película delgada, empleando la técnica de depósito electroquímico o electrodeposición. Esta técnica, de bajo costo, permite el depósito en áreas reducidas y es fácilmente escalable a áreas más grandes [6]. Además, el depósito se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas ($< 80^\circ\text{C}$), lo que facilita un control preciso del espesor de las películas delgadas.

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

Para el estudio de las películas delgadas de NaYF_4 y NaYF_4 dopado con iones lantánidos, se realizó la caracterización de sus propiedades físicas y químicas. La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se empleó para estudiar su morfología, mientras que la espectroscopia de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) permitió determinar su composición química y elemental. Por otro lado, la difracción de rayos X (DRX) se utilizó para analizar su estructura cristalina, y la espectroscopia de FL se empleó para investigar y analizar los procesos de excitación y emisión óptica. Específicamente, este trabajo de tesis presenta los resultados del electrodeposición de películas de NaYF_4 tetra-dopadas con lantánidos (Ln^{3+}) de iterbio (Yb^{3+}), tulio (Tm^{3+}), terbio (Tb^{3+}) y europio (Eu^{3+}), cuya notación es $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$. Se discuten detalladamente los hallazgos obtenidos a partir de este proceso experimental.

Además, esta tesis doctoral incluye los resultados de cálculos de estados electrónicos excitados realizados mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) y sus derivados. Este enfoque tiene como objetivo describir a detalle los procesos que ocurren en transiciones electrónicas en los diferentes sistemas propuestos. Es importante destacar que el NaYF_4 dopado con lantánidos ha sido escasamente estudiado desde el punto de vista teórico, así como el análisis de las posibles transferencias electrónicas que ocurren entre los iones de los alrededores y el ion lantánido. Estas investigaciones resultan fundamentales para explicar cómo se produce el fenómeno de la transferencia en estos materiales.

El estudio de la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos es fundamental para determinar sus energías y otras propiedades utilizando principios de la mecánica cuántica. Para ello, se emplean diferentes métodos destinados a resolver las ecuaciones matemáticas que describen su comportamiento. La ecuación de Schrödinger permite calcular medidas estadísticas de las propiedades estructurales, ópticas y transiciones electrónicas de sistemas, lo que resulta crucial para el análisis de las propiedades ópticas del NaYF_4 dopado. El modelo utilizado para desarrollar estos cálculos consiste en proponer sistemas del tipo molecular que simulen su celda unitaria y que incorporen diferentes especies dopantes de lantánidos trivalentes como átomos centrales. Este enfoque permite simular la incorporación de esos iones lantánidos a nivel de dopante en la estructura cristalina del NaYF_4 en su fase cúbica, cuyos detalles serán descritos posteriormente.

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

Existen diversos métodos cuánticos que pueden ser empleados para llevar a cabo estos cálculos, incluyendo algunos a nivel semiempírico como los métodos PM6, Sparkle y ZINDO, que aplican la aproximación de Hartree Fock (HF). Además, los funcionales de intercambio-correlación dentro de la teoría funcional de la densidad (DFT) son una alternativa a estos métodos. Ambas metodologías proporcionan resultados que pueden ser comparados con datos experimentales.

Finalmente, es importante resaltar que este trabajo de tesis involucra tanto el estudio teórico como experimental del sistema NaYF_4 y $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ en fase cúbica. En términos generales, el contenido de esta tesis se describirá a continuación:

En el Capítulo 1 se presentan los antecedentes, se introduce el concepto de la emisión en blanco, lantánidos, fotoluminiscencia, etc.

En el Capítulo 2 se describe la metodología teórica propuesta y descripción de la teoría necesaria para realizar los cálculos teóricos.

En el Capítulo 3 se describe la teoría de la metodología experimental utilizada para el electrodeposición de películas delgadas de NaYF_4 y películas dopadas con lantánidos, $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$. Además de una breve descripción de las técnicas de caracterización utilizada en cada conjunto de muestras propuestas.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados teóricos y experimentales obtenidos en este trabajo de tesis doctoral.

En el Capítulo 5 se presentan las conclusiones de este trabajo de tesis y se plantea el trabajo a futuro que podría realizarse a partir de los resultados obtenidos.

Capítulo 1 Antecedentes

1.1 Emisión en blanco

El desarrollo de materiales emisores en blanco ha sido de gran interés en la comunidad científica. En la rama de la optoelectrónica, se estudian materiales que interactúen con la radiación, así como el desarrollo y la fabricación de dispositivos con aplicaciones energéticas, médicas, de imagen, comunicación e iluminación [7]. Las fuentes de luz han evolucionado desde los primeros diodos emisores de luz (LEDs, Light emission diodes) de GaInP en la década de 1980, que emitían en rojo, naranja y amarillo, hasta los LEDs de InGaN a principios de la década de los 90, que emitían en violeta, azul y verde. Aunque los LEDs tradicionales emiten en luz monocromática, los LEDs emisores en blanco son ahora necesarios para iluminación de espacios [8].

Se han desarrollado diferentes métodos para generar LEDs emisores en blanco [9,10]. El primero consiste en la mezcla de chips emisores en los colores primarios rojo, verde y azul (RGB), como se ilustra en la **Figura 1.1a**. El segundo enfoque implica el uso de un chip violeta o ultravioleta (UV) junto con un fósforo que absorba la energía en la región UV y la convierta en luz blanca, el proceso se esquematiza en la **Figura 1.1b**. Por último, el tercer método implica la combinación de un LED emisor en azul con un fósforo emisor en amarillo (mediante la combinación de emisión verde y roja). La luz azul es parcialmente absorbida por el material fósforo para lograr su FL, lo que ha llevado al desarrollo de LEDs emisores en blanco bajo esta dinámica, los cuales están disponibles comercialmente en la actualidad [10].

Los fósforos amarillos de YAG:Ce son capaces de absorber la luz en la región azul y emitir en el rojo y verde, este proceso se ilustra en la **Figura 1.1c**. Los LEDs presentan ciertas ventajas respecto a las fuentes de iluminación convencionales, como alta eficiencia lumínica y bajo consumo de energía, amplio intervalo de temperaturas de color (2700 K – 6000 K), ausencia de mercurio y alta durabilidad de operación ~25000 horas [8].

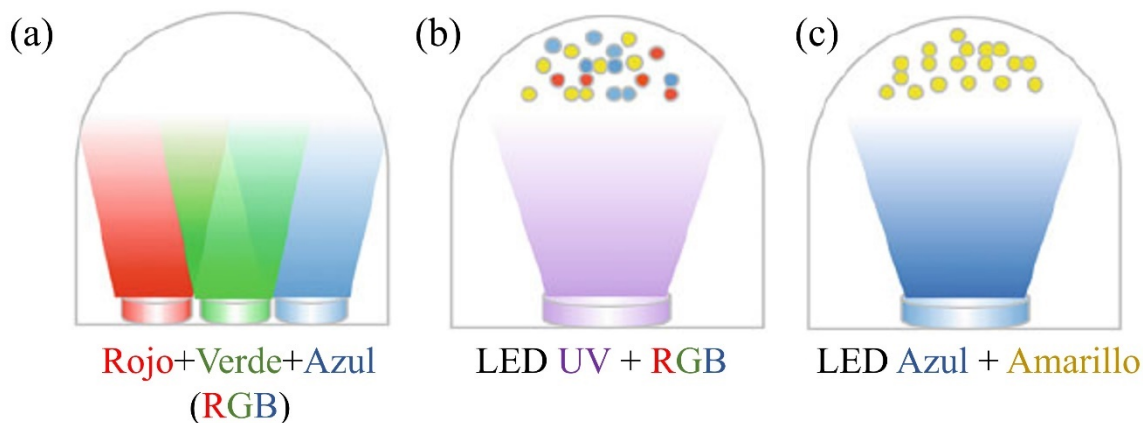


Figura 1.1: Diferentes métodos de obtención de emisores en blanco a) RGB, b) UV + fósforos RGB, c) emisión azul + fósforo amarillo, obtenida de [10].

Se definen como fósforos a aquellos materiales que presentan el fenómeno de la FL. Los espectroscopistas suelen clasificar estos materiales analizando el valor del tiempo de vida media (τ) de su emisión: aquellos con un tiempo de vida menor a 1 ms se consideran fluorescentes ($\tau < 1 \text{ ms}$), mientras que los que tienen un tiempo de vida mayor a 1 ms se denominan fosforescentes ($\tau > 1 \text{ ms}$). La mayoría de los fósforos constan de un material transparente que actúa como anfitrión (*host*), en combinación con un activador que se encuentra como impureza y se distribuye a lo largo del volumen de la matriz.

Los materiales emisores en blanco y fósforos amarillos han sido desarrollados con el propósito de estudiar su aplicación en iluminación artificial, detección de plomo en pesticidas, bioimágenes y pantallas con mayor definición [11,12]. En la literatura, se encuentran diversos materiales fabricados en forma de nanopartículas o películas delgadas, siendo esta última de gran interés debido a la reducida cantidad de material requerido para la síntesis y sus potenciales aplicaciones. La **Tabla 1.1** presenta una variedad de materiales sintetizados para obtener emisión en blanco y amarillo. En la configuración de nanopartículas, se destaca el crecimiento de materiales como $\text{LaF}_3:\text{Ln}^{3+}$ mediante la técnica de precipitación, se reportan diferentes conjuntos de muestras empleando diferentes especies lantánidas trivalentes como dopantes (Yb^{3+} , Tm^{3+} , La^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+}), las nanopartículas se encuentran embebidas en ZnO fabricado por sol-gel [13]. Se encontró que al variar la concentración de Yb^{3+} se presentan diferentes coordenadas de color cuando las muestras se excitan a longitudes de onda del infrarrojo (IR). La muestra con mejor

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

coordenada CIE (0.30, 0.34) es con la configuración Tb³⁺/Tm³⁺: Er³⁺. Por otra parte, se ha reportado el crecimiento de películas de perovskitas de MAPbX₃ (X=Br, Cl, I) mediante la variación de la concentración de haluros de octilamonio y metilamonio (0.3 OA: 0.7 MA) [14], lo que resulta en la emisión en blanco con luz UV. Esto demuestra que la obtención de emisión en blanco puede lograrse mediante diversos procedimientos que no necesariamente implican la incorporación de lantánidos a una estructura. Entre los fluoruros alcalinotérreos destaca el crecimiento de nanopartículas de CaF₂:Tb³⁺: Eu³⁺ [15], donde la combinación de las especies lantánidas produce una emisión en amarillo. En cuanto al material de estudio en este trabajo, hasta el momento se han obtenido principalmente nanopartículas mediante técnicas como hidrotermal y descomposición térmica. Asimismo, no se han encontrado informes sobre la búsqueda específica de emisiones en amarillo o blanco en forma de película delgada utilizando la técnica de electrodeposición, lo cual resulta de interés su síntesis y estudio.

Tabla 1-1: Materiales emisores en blanco o amarillo obtenidos por diferentes métodos de síntesis.

Material	Emisión	Configuración	Síntesis	Ref.
MAPbX ₃ (X=Br, Cl, I)	R, G, B	Películas	Precipitación	[14]
ZnO-SiO ₂	Blanco	Películas	Sputtering	[16]
Sm(hfaa*) ₃ (Py-lm**)	Blanco	Ligando	One pot	[17]
HMA***-Tb ₁₀ Eu ₁	Blanco	Películas	Electrodeposición	[18]
LaF ₃ :Ln ³⁺	Blanco	Nanopartículas	Precipitación	[13]
LiGd(WO ₄) ₂ :Tm:Tb:Eu	Blanco	Partículas	Edo. sólido	[4]
NaYF ₄ :Yb/Tm/Er	Blanco	Nanopartículas	Desc. Térmica	[19]
NaYF ₄ :Yb,Er(Tm)	Blanco	Nanopartículas	Hidrotermal	[11]
BaF ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -SiO ₂	Blanco	Vidrio	Melt-quenching	[20]
NaGdF ₄ :Yb.Tm@NaGdF ₄ :Tb,Eu	Blanco	Nanopartículas	Seed method	[12]
InGaN-CdSe-ZnSe	Blanco	Nanopartículas	Thermal	[21]
CaF ₂ :Tb:Eu	Amarillo	Nanopartículas	Sol-gel	[15]
Sr ₃ LaNa(PO ₄) ₃ F	Amarillo	Partículas	Edo. sólido	[22]
KYF ₄ :Yb,Er/Tm	Amarillo	Nanopartículas	Desc. Térmica	[23]

*hfaa: hexafluoroacetona

** Py-lm: 2-(2-piridil)benzimidazol

***HMA: ácido hemimelítico

Los lantánidos propician el fenómeno de FL cuando se incorporan como de dopante en una matriz, especialmente los iones lantánidos con un estado de oxidación más estable +3. Estos iones tienen la capacidad de emitir luz en diferentes longitudes de onda en respuesta a una excitación a partir de fotones. La longitud de onda principal de emisión depende de la naturaleza del lantánido utilizado, ya que los lantánidos trivalentes poseen niveles de energía muy específicos para cada elemento [24,25].

1.2 Lantánidos y su fotoluminiscencia

Los lantánidos se han convertido en elementos ampliamente utilizados en aplicaciones en dispositivos emisores de luz y monitores. La FL en los iones lantánidos trivalentes se origina a partir de las transiciones de relajación radiativa en los multipletes de los orbitales 4f, principalmente cuando se encuentran como impurezas dentro de la red cristalina de materiales como semiconductores y dieléctricos en estado sólido. Los lantánidos trivalentes tienen la configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^n$, donde n varía de 0 a 14, desde el lantano hasta el lutecio.

Dado que el orbital 4f está parcialmente lleno, sus propiedades ópticas son especiales. El orbital 4f de cada ion lantánido, como ion libre, genera una estructura de niveles de energía que se puede representar gráficamente como el diagrama de Dieke [26] (**Figura 1.2**); además, estos niveles rompen su degeneración cuando se incorporan a estructuras cristalinas, vidrios o sistemas ligandos, es decir, en cualquier sistema donde haya una coordinación entre los lantánidos y los iones circundantes.

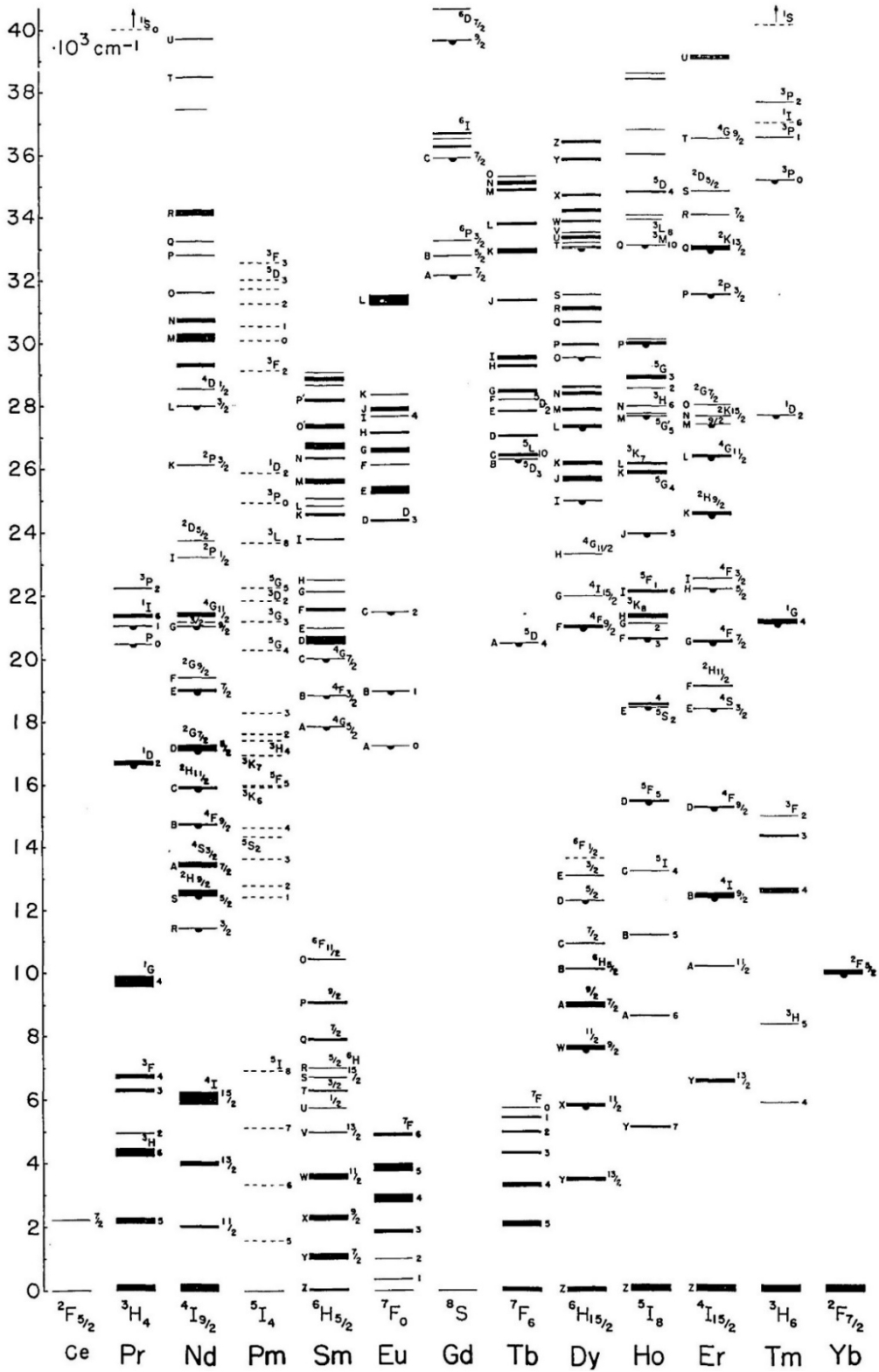


Figura 1.2: Diagrama de niveles de energía de Dieke en el orbital 4f de Ln^{3+} [26].

Los orbitales 4f están apantallados por los orbitales 5s y 5p [27,28] responsables en gran medida de los ligandos. Sin embargo, por efecto del campo eléctrico del entorno y la simetría del campo cristalino, a un nivel perturbativo, se induce el desdoblamiento de los niveles de energía (efecto Stark), estos niveles tienen una diferencia de energía típica de $\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ como se ilustra en la **Figura 1.3** [29].

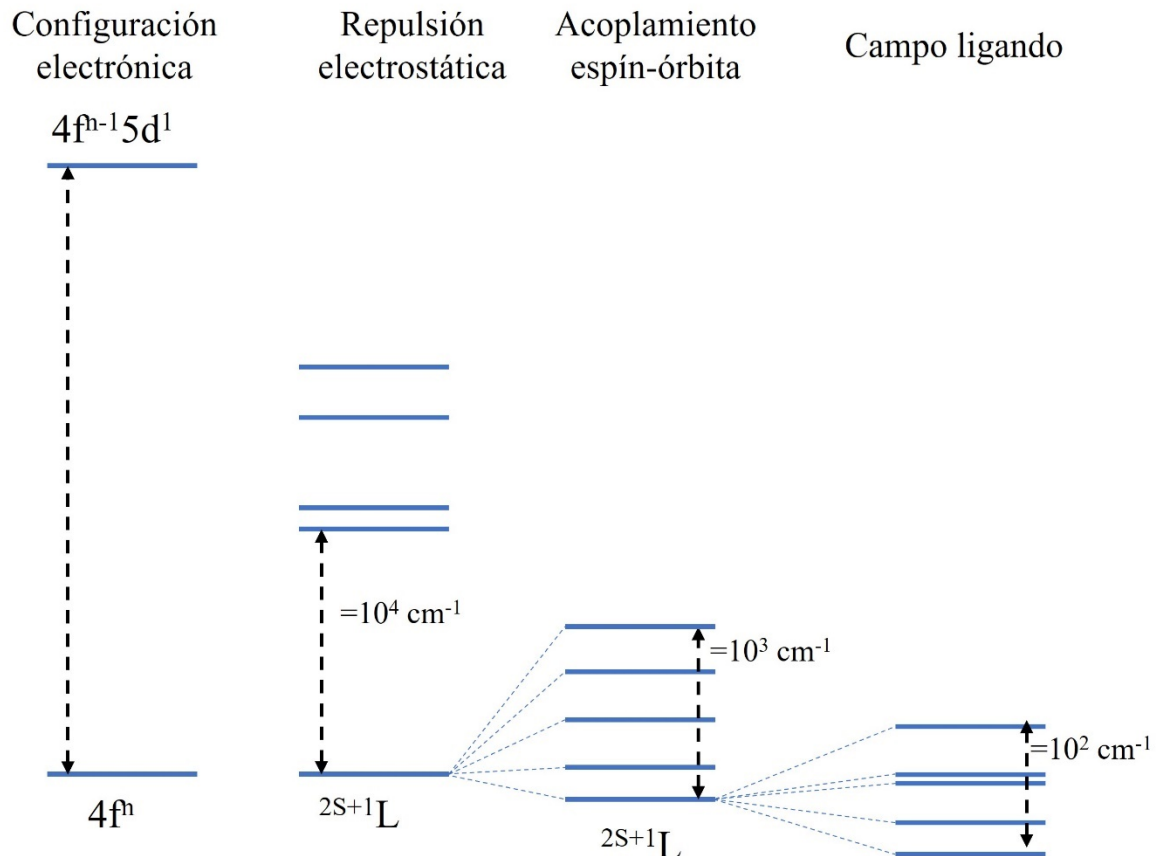


Figura 1.3: Desdoblamiento de niveles de energía en Ln^{3+} , en un campo ligando se observa un efecto perturbativo que produce el desdoblamiento y generación de multipletes [30].

En la literatura y según se detalla en la **Tabla 1.1**, en la literatura se ha reportado el dopado con lantánidos en diferentes matrices con el propósito de lograr emisiones en el rango del visible, principalmente en amarillo y blanco. La obtención de FL está condicionada por la energía de la fuente de excitación (ya sea ultravioleta o infrarrojo) y por la incorporación de iones lantánidos en una matriz anfitrion; en función de estos factores y del tipo de proceso, se favorecerá la luminiscencia.

1.2.1 Procesos de conversión de energía en lantánidos

Los procesos de conversión descendente (DC, down conversion) y conversión ascendente (UC, up conversion) se manifiestan en presencia de iones lantánidos en un sólido o ligando. El proceso DC da lugar al fenómeno de la FL al absorber fotones de alta energía (UV) absorbida y emitir en una energía menor, generalmente en la región visible del espectro electromagnético. Las etapas que describen el proceso de DC incluyen la absorción de fotones de alta energía (UV), que produce la excitación de los electrones desde el estado fundamental hacia niveles de energía superiores. Posteriormente, mediante procesos de relajación, principalmente respaldados por la emisión de fotones a la red, los electrones decaen a niveles de energía inferiores, desde donde eventualmente decaen radiativamente. Este último proceso puede ser hacia el estado base, aunque no necesariamente. La variedad en la distribución de niveles de energía de los lantánidos permite una amplia gama de longitudes de emisión. Ver diagrama de Dieke (**Figura 1.2**).

Por otro lado, los procesos de UC ocurren por la excitación de un electrón a un nivel de baja energía y la emisión de fotones de mayor energía. Existen tres mecanismos principales basados en UC y que se visualizan en la **Figura 1.4**: i) la absorción de estado excitado (ESA, excited state absorption), ii) transferencia de energía de conversión ascendente (ETU, energy transfer up conversion), iii) conversión ascendente mediado por migración de energía (EMU, energy migration up conversion) [31]. El proceso ESA es aquel donde la energía absorbida por un ion lantánido trivalente se transfiere a otro ion de la misma especie, que posteriormente emite fotones con mayor energía. Mientras que el proceso ETU, requiere dos iones lantánidos trivalentes de diferente especie, se describe como la conversión de fotones de baja energía hacia fotones de mayor energía mediante mecanismos de transferencia de energía entre iones cercanos.

El proceso conlleva la absorción de dos o más fotones de energía en el IR que producen la excitación del ion sensibilizador; posteriormente, la energía es transferida no radiativamente mediante interacciones de acoplamiento dipolo-dipolo o de resonancia hacia un ion activador. Finalmente, el activador se relajará a estados fundamentales o de niveles de energía inferiores, dando lugar a la emisión de fotones de mayor energía. El proceso EMU involucra el uso de cuatro tipos de lantánidos, en materiales con configuración núcleo-coraza

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

(core-shell), los iones en el núcleo absorben fotones en el IR y transfieren esa energía a iones específicos presentes en el núcleo hacia estados de mayor energía. Posteriormente, ocurre un proceso de migración de energía entre los lantánidos del núcleo hacia aquellos presentes en la coraza, seguido por el decaimiento a menores niveles de energía, promoviendo la emisión de fotones en el rango del espectro visible [32].

Por lo tanto, es posible obtener materiales anfitriones dopados con lantánidos para promover los procesos de UC o DC, marcando un precedente para su empleo como emisores en blanco.

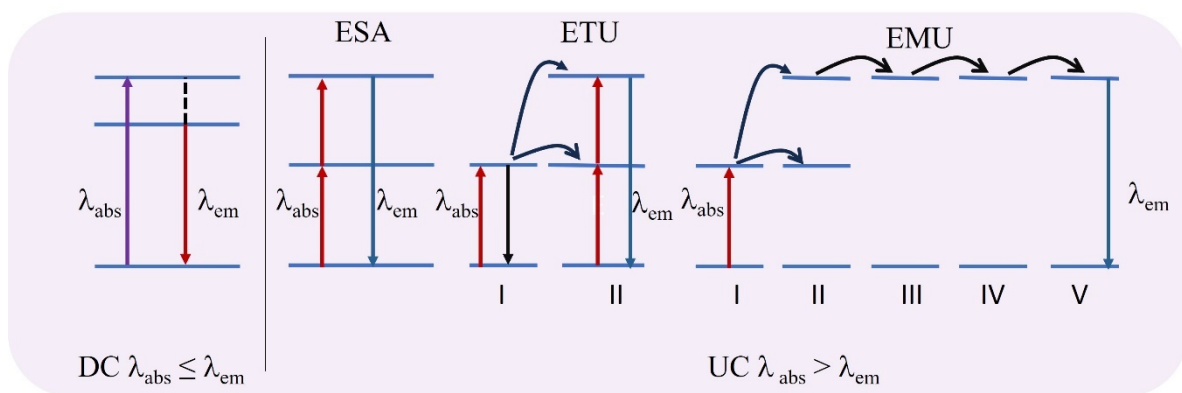


Figura 1.4: Representación de los fenómenos de DC y UC, en el proceso DC la longitud de onda absorbida λ_{abs} es menor que la emisión λ_{em} , mientras que en un proceso UC la longitud de onda de absorción λ_{abs} será mayor que la emitida λ_{em} [33].

1.3 Material anfitrión NaYF_4

El material anfitrión ideal para el dopado con iones lantánidos trivalentes debe cumplir con varios requisitos. En primer lugar, su red cristalina debe tener una baja frecuencia fonónica para minimizar la pérdida de energía por procesos no-radiativos e incrementar su emisión radiativa. Además, se requiere una compatibilidad en los radios iónicos que constituyen a la red cristalina y el ion lantánido para lograr una incorporación efectiva en sitios de la red, sin provocar distorsiones significativas en la estructura cristalina.

Adicionalmente, el material debe exhibir alta estabilidad química y térmica, así como una alta transparencia a los fotones del IR para migrar libremente en la red [34]. Los materiales basados en fluoruros se destacan, ya que muestran una baja energía fonónica ($\sim 350 \text{ cm}^{-1}$) y alta estabilidad química, convirtiéndolos en candidatos prometedores para alojar

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

iones lantánidos trivalentes en su estructura [35]. Dentro de los materiales candidatos se ha identificado que el NaYF_4 es uno de los mejores materiales anfitriones para el dopado con iones lantánidos trivalentes (Ln^{3+}) presentando una eficiente respuesta fotoluminiscente [34]; en el NaYF_4 en procesos de UC se ha reportado que la concentración de iones activadores debe estar en valores bajos (por debajo del 2 % mol en solución) para evitar saturar la solución con especies lantánidas y garantizar una baja concentración de especies activadoras en el material sintetizado [36].

El NaYF_4 puede crecer en la fase hexagonal (β) o cúbica (α) dependiendo de la técnica de síntesis empleada y las condiciones de temperatura. Presenta una energía de banda prohibida (E_g) de $E_g \sim 10$ eV [37]. Desde el punto de vista cristalográfico, ambas fases del NaYF_4 tienen una estructura desordenada, donde los iones de itrio (Y^{3+}) y sodio (Na^{1+}) poseen la misma probabilidad de ocupar sitios normales en la red correspondientes a los cationes. La incorporación de Ln^{3+} ocurre mediante la substitución de iones de Y^{3+} por Ln^{3+} , dando como resultado un sistema con impurezas a nivel dopante. Como se explicó anteriormente, el ion Ln^{3+} influye en la longitud de onda de excitación seleccionada y, por ende, en la longitud de onda de emisión correspondiente a cada relajamiento entre los niveles encontrados en el orbital 4f.

La cantidad de artículos reportados en la fase β - NaYF_4 supera a los reportes de crecimiento en la fase α - NaYF_4 , de los cuales se han sintetizado nanopartículas del material por las técnicas hidrotermal [38–40], precipitación [41–43], sol-gel [44] e inyección caliente (*hot injection*) [45]; el depósito en forma de películas delgadas se ha reportado con anterioridad [46,47], específicamente empleando la técnica de electrodeposición, la cual es comúnmente usada para el depósito de metales; sin embargo, se ha encontrado que es posible el depósito de materiales dieléctricos de fluoruros alcalinos y alcalinotérreos en forma de películas delgadas [36,48–51].

Asimismo, los reportes de cálculos computacionales del sistema NaYF_4 son muy escasos en la literatura [38,52], específicamente donde se estudien transiciones electrónicas y fenómenos de absorción que expliquen los niveles de energía de lantánidos. Debido a la complejidad del estudio de estos sistemas en estado sólido, se consideran estructuras moleculares o primeros vecinos alrededor del ion Ln^{3+} [53].

Capítulo 2 Metodología Teórica

El estudio de propiedades en un sistema de moléculas o sólidos se determina a partir del estudio de su estructura electrónica. La ecuación de Schrödinger que describe un sistema cuántico compuesto por electrones y núcleos se resuelve para una función de onda que depende de las posiciones y del tiempo, en general. Sin embargo, bajo potenciales independientes del tiempo, su solución puede expresarse como un producto de una función de las coordenadas de los electrones y núcleos y de una solución temporal. En el caso de propiedades estacionarias, sólo interesa la primera, por lo que la ecuación de Schrödinger que se requiere resolver es:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1)$$

Donde Ψ representa la función de onda dependiente de \vec{r} el vector posición de los electrones y \vec{R} vector posición de los núcleos, \hat{H} es el operador Hamiltoniano independiente del tiempo:

$$\hat{H} = - \sum_i^{elec} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_A^{nuc} \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_i^{elec} \sum_A^{nuc} \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{elec} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A>B}^{nuc} \frac{e^2 Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

Los primeros dos términos representan el operador de la energía cinética de los electrones i y núcleos A , respectivamente, los siguientes términos son la energía potencial de atracción de electrones por el núcleo, la interacción de repulsión electrostática electrón i -electrón j y la repulsión núcleo A -núcleo B [54], Z_A y Z_B son las cargas de los núcleos A y B , R_A y R_B los vectores de posición de los núcleos..

Una parte esencial en la solución de la ecuación de Schrödinger es la aproximación de Born-Oppenheimer, ya que permite simplificar los cálculos de sistemas de muchos átomos, al considerar que los núcleos, debido a que son más pesados, se encuentran en un estado de movimiento muy lento respecto a los electrones. Se propone que la función de onda Ψ puede expresarse como el producto de funciones de onda electrónica y nuclear:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{electron}(\vec{r})\Psi_{nucleo}(\vec{R}) \quad (2.3)$$

Donde la función de onda electrónica depende también de forma paramétrica del vector posición \vec{R} . Por lo tanto, la ecuación de Schrödinger se transforma en dos ecuaciones acopladas para resolver las energías y funciones de onda electrónicas, y posteriormente las de carácter nuclear. De esa forma, se trata de resolver primero la ecuación electrónica para todo rango de \vec{R} . Las aproximaciones para ello utilizan la metodología de Hartree-Fock, descrita a continuación.

2.1 Teoría Hartree-Fock

El objetivo de la teoría Hartree-Fock (HF) es construir una función de onda electrónica que minimice la energía del sistema, considerando que cada electrón experimenta la interacción de los núcleos y de los demás electrones [55]. Para modelar esta interacción, se introduce un campo medio que representa la influencia promedio entre electrones, considerando que cada uno de ellos se mueve dentro de un promedio del campo producido por el resto de los electrones. En la función de onda se omiten las interacciones instantáneas de Coulomb entre electrones (electrón-electrón).

La construcción de la función de onda de HF se realiza mediante un determinante de Slater, que implícitamente obedece al principio de antisimetría estadística de fermiones, aplicado al sistema de todos los electrones. Esto implica que se cumple el principio de exclusión de Pauli, que establece que dos electrones no pueden ocupar el mismo estado cuántico u orbital, considerando tanto su parte espacial como su espín. Los electrones poseen un grado de libertad intrínseco adicional, llamado momento angular llamado de espín, que puede tener orientaciones en z hacia arriba *spin up* (α, \uparrow) o espín hacia abajo *spin down* (β, \downarrow). La construcción del operador espín es [54]:

$$\hat{S}_z \alpha = +1/2 \alpha \quad (2.4)$$

$$\hat{S}_z \beta = -1/2 \beta \quad (2.5)$$

El determinante de Slater para un sistema molecular que tiene n-electrones se expresa como:

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_1(\vec{r}_1)\beta(1) & \phi_2(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_2(\vec{r}_1)\beta(1) & \dots \\ \phi_1(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_1(\vec{r}_2)\beta(2) & \phi_2(\vec{r}_2)\alpha(2) & \phi_2(\vec{r}_2)\beta(2) & \dots \\ \phi_1(\vec{r}_3)\alpha(3) & \phi_1(\vec{r}_3)\beta(3) & \phi_2(\vec{r}_3)\alpha(3) & \phi_2(\vec{r}_3)\beta(3) & \dots \\ \phi_1(\vec{r}_4)\alpha(4) & \phi_1(\vec{r}_4)\beta(4) & \phi_2(\vec{r}_4)\alpha(4) & \phi_2(\vec{r}_4)\beta(4) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

Los componentes de la matriz del determinante contienen orbitales, es decir las funciones de onda para los electrones ϕ_i y la descripción de su espín (α o β).

A su vez, cada función de onda electrónica orbital de un sistema molecular se puede expresar en términos de los orbitales atómicos de los átomos que lo conforman, como una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO, por sus siglas en inglés) [54].

$$\phi_i = \sum_r C_{ir} \chi_r \quad (2.7)$$

Donde ϕ_i es un orbital molecular que representa la combinación lineal de orbitales atómicos χ_r multiplicados por sus correspondientes coeficientes de desarrollo C_{ir} .

En particular, en el estudio de orbitales moleculares que involucran átomos con números atómicos muy altos, se utiliza la aproximación de los pseudopotenciales [56] para evitar el manejo de una gran cantidad de orbitales atómicos en la base a utilizar. Esta aproximación es importante para el tratamiento de los orbitales f en los lantánidos.

La teoría consiste en seleccionar un número de orbitales de valencia que formarán parte de la base atómica, denominados orbitales internos o del núcleo (core), donde ya no se toman en cuenta directamente en el desarrollo ni en los cálculos. Sin embargo, estos orbitales internos se representan a través de un potencial efectivo en el operador de Fock. Algunas bases son cep-4g, cep-31g, cep-121g [57], y los de la escuela de Stuttgart [58,59] que toman inclusive en cuenta efectos relativistas.

Sin embargo, no es posible obtener una solución algebraica de la ecuación de Schrödinger para los electrones, derivada de la aproximación de Born-Oppenheimer. Por lo tanto, es necesario buscar una alternativa para obtener los coeficientes de los orbitales moleculares en la aproximación de LCAO.

Una alternativa para resolver numéricamente la ecuación de Schrödinger es usar el principio variacional, donde se determina el valor esperado de la energía, el cual se define como:

$$\frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = E_{variacional} \geq E_{exacta} \quad (2.8)$$

Donde $d\tau$ representa el volumen diferencial en el espacio correspondiente del sistema: para una partícula corresponde una dimensión, $d\tau = dx$; en tres dimensiones $d\tau = dx, dy, dz$, y en sistemas de muchas partículas $\pi_i dx_i, dy_i, dz_i$ (π indica el producto de las diferenciales individuales) [60]. Se considera tomar como mejor aproximación a aquella solución que minimice más la energía, según el principio variacional establece la búsqueda de la función de onda Ψ que minimiza la energía esperada. Así se realizan las correspondientes variaciones en términos de esos coeficientes. Al minimizar la energía variacional, y derivar respecto a los coeficientes e igualando a cero, se obtienen las ecuaciones de Hartree-Fock. Estas ecuaciones permiten determinar la solución de los orbitales y sus energías, y se expresan como:

$$\hat{F}\Phi_i = \hat{T}\Phi_i + \hat{V}_{NE} + \hat{J}\Phi_i - \hat{K}\Phi_i = \varepsilon_i\Phi_i \quad (2.9)$$

La ecuación de Fock se expresa con el operador de Fock \hat{F} contiene a los operadores \hat{T} de la energía cinética del electrón, \hat{V}_{NE} representa la interacción de atracción nuclear del electrón i -ésimo, y los operadores \hat{J} y \hat{K} , denominados de Coulomb y de intercambio, respectivamente. Estos se definen como el promedio directo e intercambio de la interacción coulombiana instantánea del electrón con los electrones provenientes de sus alrededores. La suma de $J - K$ se conoce como operador del campo promedio o autoconsistente de Hartree-Fock. Dado que dependen de los orbitales, se requiere utilizar el esquema de autoconsistencia (SCF, self-consistent field) para resolver las ecuaciones. En el procedimiento de SCF, se propone un conjunto de orbitales, se calcula el potencial eléctrico de los electrones y se resuelve la ecuación de Fock para obtener una nueva función de onda. Este proceso es iterativo hasta alcanzar la convergencia [54].

2.1.1 Métodos semiempíricos

Para reducir el tiempo computacional en el cálculo de sistemas complejos, se han desarrollado diversos métodos que combinen principios teóricos y parámetros empíricos, como una alternativa a los métodos ab-initio. Estos métodos permiten el tratamiento de moléculas que se conforman por una cantidad grande de átomos. Los métodos semiempíricos buscan simplificar las integrales de interacción electrón-electrón (e-e) y de electrón-núcleo (e-n), esto con el fin de disminuir los elementos de la matriz de Fock al realizar un cálculo, dependiendo del método es la cantidad de traslape que se considera en las funciones de onda de los electrones (el cual puede ser completo o intermedio). En primer lugar, se consideran solamente los electrones de valencia, mientras que los electrones internos se simulan con modelos que incluyen la repulsión núcleo-electrones internos. Para representar las integrales involucradas como expresiones sencillas, estos métodos requieren de datos experimentales, su ajuste y parametrización, evitando así el desarrollo de éstas en el proceso. Existe una gran variedad de métodos, entre los cuales se encuentran los denominados Desprecio del Traslape Diferencial Diatómica (NDDO, Neglect of Diatomic Differential Overlap), que serán descritos a continuación [61].

El método Desprecio Completo del Traslape Diferencial (CNDO, Complete Neglect of Differential Overlap) ignora por completo el traslape de orbitales, y con sus parámetros empíricos ajustados, calcula las interacciones e-e y e-n de forma aproximada. Mediante una selección de parámetros adecuada, se obtienen resultados cualitativamente razonables en comparación con los métodos ab-initio. Por su parte, el método Desprecio Intermedio del Traslape Diferencial (INDO, Intermediate Neglect of Differential Overlap), ignora todas las interacciones que no son electrostáticas directas y desprecia parcialmente las superposiciones de orbitales atómicos [62]. Finalmente, el método Desprecio Intermedio del traslape Diferencial de Zener (ZINDO, Zener's Intermediate Neglect of Differential Overlap), desarrollado como una extensión del INDO, tiene una selección de parámetros que le permite determinar las transiciones electrónicas entre los orbitales y obtener así la absorción teórica a partir de los estados excitados de un sistema molecular [63].

En los métodos NDDO, los parámetros se ajustan para describir las interacciones electrónicas y los enlaces con átomos específicos (F, H, C, N, O, P, S, Cl y Br), lo que permite

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

reducir el tiempo computacional. Entre ellos está el método PM6 [64], donde se parametriza el término de repulsión entre núcleos (core-core). La energía de interacción entre los átomos A y B se expresa como:

$$E_n(A, B) = Z_A Z_B \langle S_A S_A | S_B S_B \rangle \left(1 + \chi_{AB} e^{-\alpha_{AB}(R_{AB} + 0.0003 R_{AB}^6)} \right) \quad (2.10)$$

Donde Z_A y Z_B son los números atómicos de los átomos, $\langle S_A S_A | S_B S_B \rangle$ representa la integral de traslape entre los orbitales atómicos, R_{AB} es la distancia entre los núcleos de los átomos A y B, y α_{AB} y χ_{AB} son los parámetros que deben optimizarse. Estos parámetros se han ajustado para 70 elementos de la tabla periódica [61]; sin embargo, para el caso de lantánidos, no existen sus parametrizaciones, ya que la aproximación PM6 está limitada a elementos con orbitales d [61].

2.1.2 Métodos INDO y ZINDO

El método INDO contiene todos los términos similares al CNDO, por ejemplo, las integrales simples y dobles para uno y dos electrones. En este modelo, el objetivo principal es reducir la matriz de Fock para disminuir el tiempo computacional y la complejidad de su solución. La principal diferencia con el método CNDO es que INDO conserva las integrales simples de intercambio, asimismo, contiene una serie de aproximaciones. Las integrales de traslape $S_{\mu\nu}$ (que se encuentran a la izquierda de la igualdad) se omiten a menos que $\mu=\nu$ [65], por lo que las ecuaciones de LCAO-SCF para espín α y β quedan de la forma:

$$F^\alpha C^\alpha = C^\alpha E^\alpha \quad (2.11)$$

$$F^\beta C^\beta = C^\beta E^\beta \quad (2.12)$$

Donde F son las matrices de Fock, C los coeficientes y E la energía asociada a cada coeficiente. Asimismo, las integrales para dos, tres y cuatro centros (electrones) son iguales a cero excepto que $\mu=\lambda$ y $\nu=\sigma$. Se considera la aproximación:

$$(\mu\mu|vv) = \gamma_{AB} \quad \mu \text{ para el átomo A y } v \text{ para B} \quad (2.13)$$

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

γ_{AB} es la integral de Coulomb de dos electrones con orbital s entre los átomos A y B ($s_A s_A | s_B s_B$) [62]. Existe la construcción de las matrices de Fock considerando solamente orbitales s, asimismo en un conjunto de bases son orbitales s, p muchas de las integrales simples se desprecian, en este último caso, las matrices son [63]:

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda}^A [P_{\lambda\lambda}(\mu\mu|\nu\nu)] - P_{\lambda\lambda}^{\alpha}(\mu\lambda|\nu\lambda) + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} - Z_B)\lambda_{AB} \quad (2.14)$$

μ en átomo A

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = (2P_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha})(\mu\nu|\mu\nu) - P_{\mu\nu}^{\alpha}(\mu\mu|\nu\nu) \quad (2.15)$$

P es la matriz de densidad electrónica de primer orden, las ecuaciones son las mismas para el espín β . Usando la notación de Slater, y considerando que los orbitales 2s y 2p tienen la misma parte radial, las integrales se pueden escribir como [63,65]:

$$(ss|ss) = (ss|p_x p_x) = F^0(ss) \quad (2.16)$$

$$(sp_x|sp_x) = \frac{1}{3}G^1(sp) \quad (2.17)$$

$$(p_x p_x | p_x p_x) = F^0(pp) + \frac{4}{25}F^2(pp) \quad (2.18)$$

$$(p_x p_y | p_x p_y) = \frac{3}{25}F^2(pp) \quad (2.19)$$

$$(p_x p_x | p_y p_y) = F^0(pp) - \frac{2}{25}F^2(pp) \quad (2.20)$$

En donde F^K y G^K son las integrales con la parte radial de Slater-Condon [66] utilizadas para analizar integrales de un electrón y de dos electrones. G^1 y F^2 se obtienen semiempíricamente.

Por otro lado, el método ZINDO es una variante del método INDO, elaborado por Zerner en 1980, donde las integrales de dos electrones se conocen al calibrar con un CIS la constante C. La expresión importante por modificar es γ_{AB} . Por lo que la ecuación queda de la siguiente forma, R_{AB} es la distancia entre el átomo A y B:

$$\gamma_{AB} = \frac{R_{AB}}{C} + \frac{2}{\gamma_{AA} + \gamma_{BB}} \quad (2.21)$$

Y γ_{AA} se obtiene a partir de la siguiente fórmula, la cual también se aplica para conocer γ_{BB} , en la siguiente ecuación I_A es el potencial de ionización del átomo A y A_A es el valor de su afinidad electrónica [62]:

$$\gamma_{AA} = I_A A_A \quad (2.22)$$

Para este trabajo, se implementó una aproximación semiempírica conveniente (ZINDO) para calcular las optimizaciones de geometría en sistemas moleculares que forman complejos con lantánidos, asimismo, el cálculo incluyó la aproximación de Sparkle. En el modelo de Sparkle [67,68], el ion lantánido trivalente se sustituye por una carga +3 y un potencial exponencial repulsivo de la forma e^{-ar} que simule su presencia real en el sistema. El exponente se utiliza para simular el tamaño del radio iónico del lantánido y se obtiene de consideraciones energéticas termoquímicas. Por lo tanto, los cálculos que emplean la aproximación de Sparkle no toman en cuenta directamente los efectos de los orbitales 4f y se utilizan únicamente para modificar el entorno del lantánido.

En los cálculos teóricos realizados en este trabajo, se emplearon diferentes clústeres que simulan la celda unitaria cúbica con parámetro de red “a” con la simetría local de α -NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺=Eu³⁺, Tb³⁺). Las optimizaciones de geometría se obtuvieron con el código MOPAC [69], utilizando el método PM6 [64] con la aproximación de Sparkle, el cual está incluido en la paquetería de LUMPAC (LUMinescence PACkage) [70] que será explicado en secciones posteriores para el cálculo de sistemas dopados con Eu³⁺.

2.2 Teoría del Funcional de la Densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT) representa una alternativa al método HF para obtener las propiedades electrónicas de átomos, moléculas y sólidos. Su fundamento principal radica en que la energía y sus propiedades no se determinan en términos de la función de onda de cada electrón, sino en función de la densidad electrónica total del sistema, denotada como $\rho(\vec{r})$. De esta manera, la energía total del sistema se expresa en términos de

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

las densidades de electrones que lo componen. El desarrollo de la teoría se sustenta en los teoremas de Hohenberg-Kohn y Kohn-Sham [71,72]. En su forma propuesta, la energía del sistema en función de la densidad electrónica se expresa de la siguiente manera:

$$E_{DFT}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{NE} + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.23)$$

Donde $T[\rho(\vec{r})]$ representa la energía cinética de los electrones (tratados como partículas no interactuantes), V_{NE} es el potencial externo efectivo de interacción electrostática entre los electrones y núcleos atómicos, $J[\rho(\vec{r})]$ es la energía de Coulomb de repulsión entre los electrones, y finalmente el término $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ se conoce como energía de intercambio correlación. En la solución de la ecuación de Kohn-Sham, se considera que el sistema está compuesto por electrones no interactuantes, los cuales están sujetos a un potencial efectivo que incluye tanto un potencial externo como uno dependiente de la densidad electrónica [54].

La energía de intercambio correlación E_{XC} son funcionales de la densidad electrónica que puede descomponerse en sus contribuciones de intercambio E_X y correlación E_C (ver ecuación 2.24). Desde el punto de vista del funcional de aproximación de densidad local (LDA, Local Density Approximation) [73], se considera un gas de electrones uniforme, donde la densidad electrónica es constante en todos los puntos del espacio:

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = E_X[\rho(\vec{r})] + E_C[\rho(\vec{r})] \quad (2.24)$$

Y se obtiene el potencial de intercambio correlación:

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.25)$$

La contribución de la energía de intercambio fue descrita y resuelta por Bloch y Dirac, para un electrón en un gas de electrones uniforme [74]:

$$E_X = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d^3\vec{r} \quad (2.26)$$

La energía de intercambio y correlación es de particular interés en la teoría DFT. Por ello, es necesario emplear diversos métodos, como los funcionales de intercambio local de la densidad (LDA), los funcionales de gradiente generalizado (GGA), funcionales híbridos, y los empíricos [54], que permitan aproximar esta energía con mayor precisión, ya que “incluye todos los efectos de la mecánica cuántica que no son incluidos en los términos conocidos” como las correlaciones estática (estado base descrito por más de un determinante) y dinámica (interacción coulombiana instantánea) entre los electrones [73].

Se han propuesto diferentes funcionales de intercambio y correlación para representar el potencial efectivo de manera convenientes y cercana a un valor exacto. La energía exacta sería una solución total que se obtendría si se conociera la función de onda completa de un sistema, sin aproximaciones ni datos experimentales. Sin embargo, determinar este valor es complejo e imposible para sistemas de muchos electrones. Por lo tanto, en sistemas complejos se requiere de una serie de condiciones y aproximaciones para estimar la energía.

Estos funcionales pueden usar sólo términos teóricos derivados de diferentes aspectos fisicoquímicos (DFT ab initio) o en parámetros obtenidos mediante ajustes de propiedades experimentales (DFT semiempíricos).

Los funcionales se pueden clasificar como: funcionales de intercambio local de la densidad (LDA), que depende únicamente de la concentración de electrones en el entorno más cercano al punto de observación; los funcionales de gradiente generalizado (GGA), que también incluyen gradientes de densidad electrónica en el cálculo; y finalmente los funcionales meta-GGA, que consideran otras variaciones de mayor orden de la densidad. Además, se han desarrollado funcionales híbridos que combinan convenientemente funcionales DFT con potenciales HF para corregir numéricamente los errores inherentes a los funcionales más simples al no manejar el potencial de intercambio y correlación exacto según la teoría HF. Esto resulta en funcionales que proporcionan una descripción más precisa de las propiedades electrónicas en comparación con los funcionales más sencillos. Sin embargo, es importante aclarar que todos los funcionales desarrollados hasta el momento tienen sus propias limitaciones, y la elección del funcional depende de la naturaleza del sistema estudio [73,75].

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

En particular, el funcional híbrido B3LYP [55,76,77] se conforma de tres términos principales: el funcional de Becke [77], 3 parámetros de intercambio ajustables y el funcional Lee-Yang-Parr [76]. Es un funcional ampliamente utilizado en la literatura para cálculos basados en DFT debido a que proporciona resultados muy consistentes con los datos experimentales. Los tres parámetros se ajustan a partir de datos experimentales, y se suelen asignar valores típicos: $a \sim 0.2$, $b \sim 0.72$ y $c \sim 0.81$, los cuales se derivan del funcional híbrido B3PW91 [77]. Con estos parámetros, la energía de intercambio y correlación del sistema es:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LDSA} + aE_X^{exact} + b\Delta E_x^{B88} + (1 - c)E_C^{LSDA} + cE_C^{LYP} \quad (2.27)$$

Donde E_X^{LDSA} corresponde a la aproximación de la función de Slater de intercambio en la densidad local del espín, E_X^{exact} expresa la energía de intercambio de HF, ΔE_x^{B88} es la corrección del funcional de intercambio propuesta por Becke en 1988, E_C^{LSDA} expresa la función de correlación de Vosko, Wilk y Nusair [78] y E_C^{LYP} refiere a la energía de correlación descrita por Lee, Yang y Parr [76]. Resumiendo, el funcional B3LYP combina de forma compleja diferentes aproximaciones GGA de la densidad, aproximaciones del tipo HF para tener una formulación de intercambio y correlación, necesarias en DFT para realizar cálculos más precisos.

2.3 Teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo

La resolución de la ecuación de Kohn-Sham dependiente del tiempo [79] permite obtener los estados excitados y determinar las propiedades ópticas de sistemas:

$$E(\vec{r}, t)\psi_i(\vec{r}, t) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}, t) \right] \psi_i(\vec{r}, t) \quad (2.28)$$

Esta metodología proviene del interés general de resolver la evolución correcta del estado de un sistema, tanto en términos de la posición de sus partículas como del tiempo. Se sabe que, bajo determinadas circunstancias, es posible separar la dependencia espacial de la del tiempo. Esto conlleva a manejar, por un lado, la parte estacionaria que es tratada con la teoría de Kohn-Sham ya descrita, y la del tiempo que se resuelve aparte. Sin embargo, si esa separación no es posible, se debe de resolver entonces la ecuación simultánea presentada.

Entre sus ventajas, resolver esa ecuación permite corregir la limitación de la DFT que es válida solo para las propiedades de los sistemas en su estado base (teorema de Hohenberg-Kohn). Se tiene acceso a las propiedades correctas de los estados excitados mediante las soluciones de la ecuación completa descrita que contienen la dependencia temporal también.

La teoría TDDFT se fundamenta en el teorema de Runge-Gross [80], la cual establece la existencia de una relación fundamental entre la densidad electrónica dependiente de las posiciones y del tiempo, y el potencial efectivo dependiente de las mismas variables, al que está sujeto el sistema. Por tanto, si se conoce el potencial efectivo dependiente del tiempo que interactúa en el sistema, se puede resolver la ecuación de Kohn-Sham dependiente del tiempo y determinar la densidad electrónica del sistema en el tiempo. En un paso dado, se utiliza la aproximación adiabática para determinar el potencial de intercambio correlación dependiente del tiempo, expresándolo de la misma forma matemática que sus propuestas del caso estacionario, pero en el instante de tiempo considerado.

La densidad electrónica del sistema se define como:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r}, t)|^2 \quad (2.29)$$

Los orbitales $\varphi_j(\vec{r}, t)$ satisfacen la ecuación de Kohn-Sham dependiente del tiempo, Φ_0 representa el estado inicial de electrones no interactuantes, esta simplificación permite abordar la solución de la ecuación con mayor facilidad:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}[n, \Phi_0] \varphi_j(\vec{r}, t) \right] \varphi_j(\vec{r}, t) \quad (2.30)$$

Al igual que la ecuación de Kohn-Sham en el estado fundamental, v_{KS} se compone de tres términos, se propone la expresión dependiente del tiempo para el cálculo de propiedades ópticas

$$v_{KS}(\vec{r}, t) = v_{ext}[\rho, \Psi_0](\vec{r}, t) + \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}[\rho, \Psi_0, \Phi_0](\vec{r}, t) \quad (2.31)$$

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

Donde $v_{ext}[n, \Psi_0](\vec{r}, t)$ expresa el campo externo dependiente del tiempo, el segundo término es el potencial de Hartree dependiente del tiempo, que describe la interacción (desde el punto de vista clásico) de la distribución de carga electrónica, finalmente v_{xc} es el potencial de intercambio correlación [81].

En este trabajo, se realizaron cálculos de los estados excitados en clústeres cúbicos individuales. Cada cubo incluyó la presencia de un ion central de lantánido ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$), manteniendo la simetría establecida en la estructura cúbica de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ y con sus vecinos. En los cálculos realizados con DFT, se conservó la presencia del ion lantánido sin aplicar aproximaciones como Sparkle o carga puntual. El objetivo fue observar con precisión las transiciones electrónicas en un entorno perturbativo con energía en el rango del UV. En los cálculos de TD-DFT, las transiciones electrónicas ocurren entre los niveles HOMO a LUMO, que representan los saltos de los electrones desde el orbital molecular más alto ocupado (HOMO, por sus siglas en inglés Highest Occupied Molecular Orbital) hasta el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO, Lowest Occupied Molecular Orbital). La interpretación de las transiciones es fundamental para comprender el fenómeno de absorción y emisión de luz en una molécula.

Para estudiar los efectos de dopaje múltiple en el cristal, se llevaron a cabo cálculos utilizando dos cubos adyacentes. En un cubo se asignó el ion Eu^{3+} como ion central, mientras que en el otro se asignó el ion Tb^{3+} , estableciendo la nomenclatura $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$ para este sistema. Los cálculos de DFT en Gaussian se realizan típicamente en el vacío, cuando simulamos un sistema inmerso en un medio, se declara un solvente en entrada del cálculo; sin embargo, como la simulación computacional es basada en un material en estado sólido, se considera mejor realizarlo en condiciones de vacío. Asimismo, se consideraron los dos cubos adyacentes porque considerando una separación entre ellos el resultado es similar. Los resultados de los estados excitados incluyen el análisis detallado de sus orbitales moleculares que serán explicados en la sección de resultados.

2.3.1 Pseudopotenciales y pseudobases del Código Gaussian

Las bases atómicas que se usaron se eligieron desde la línea de comandos de la entrada del programa, como se muestra a continuación:

```
# td(full,nstates=50)/cep-121g becke3lyp test iop(6/7=3) scf(qc,maxcycle=2000) vshift
```

La base requerida fue la cep-121g. Los átomos Eu, Tb y Tm se describen con cores de 63, 65 y 69 electrones, respectivamente, mientras que el resto son electrones de valencia. Los de F, Na e Y, con cores de 9, 11 y 39, respectivamente. El uso de bases permite simplificar el cálculo en comparación con considerar todos los electrones.

En esta línea de comandos se solicita un cálculo tipo TD con el funcional DFT-Becke3lyp, que abarca hasta 50 estados excitados. Se utiliza la base y pseudo del tipo cep-121g, y se busca la convergencia cuadrática en un cálculo autoconsistente con un máximo de 2000 ciclos. Además, se establece una separación inicial de energía entre el HOMO y LUMO de 0.01 eV.

En las bases contenidas en el programa de Gaussian y que manejan a lantánidos, pueden tener información de aproximaciones cuasi-relativistas; sin embargo, el código no trabaja hamiltonianos relativistas). En los cálculos realizados, se utilizaron bases que adoptan el enfoque del potencial efectivo compacto (CEP, compact effective potentials), el cual implica reemplazar los electrones del core por electrones de valencia únicamente. Esta es una aproximación ampliamente utilizada porque simplifica los cálculos al reducir la complejidad del sistema molecular, así como centrarse en los electrones que participan activamente en interacciones físicas y químicas. El potencial efectivo es representado como expansiones Gaussianas usando conjuntos de exponentes comunes para describir los orbitales atómicos y se expresa como [82,83]:

$$V^{eff}(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} V_l^{eff}(\vec{r}) \sum_m |lm\rangle\langle lm| \quad (2.32)$$

Donde se toma en cuenta la suma de todas las contribuciones individuales de los momentos angulares l al potencial efectivo en cada posición \vec{r} . La segunda componente de la ecuación describe una suma sobre las proyecciones de m del momento angular para un valor de l , cuyas proyecciones son representadas por los estados cuánticos $|lm\rangle$. Asimismo, en la construcción de los pseudopotenciales CEP-4G, CEP-31G y CEP-121G se utilizan expansiones Gaussianas:

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

$$r^2 \tilde{V}_l^{eff}(\vec{r}) = \sum_k A_{lk} r^{n_{lk}} e^{-B_{lk} r^2} \quad (2.33)$$

Para n_{lk} , los valores posibles pueden ser 0, 1 o 2. Los coeficientes A_{lk} y B_{lk} se varían hasta minimizar los potenciales optimizados. El pseudopotencial CEP-4G se describe con cuatro gaussianas, mientras que el CEP-31G es el cálculo con doble-zeta y CEP-21G cálculos con triple-zeta [82]. El uso de los diferentes pseudopotenciales dependerá del número de electrones y el número total de funciones base utilizadas para el cálculo. El tratamiento de los pseudopotenciales varía dependiendo de los orbitales que contenga cada átomo que conforma la molécula [57].

2.3.2 Código Orca

En este programa de uso libre existe una gran variedad de bases de funciones atómicas que permite realizar cálculos moleculares de diversos sistemas. El tipo de bases más recomendado es la familia DEF2 de Alrich [84], que incluye pseudopotenciales para los elementos pesados. En este caso, también se opta por usar sus versiones relativistas. Otra posibilidad es agregar un conjunto de bases auxiliares, como la de Weigend J [85] o la de Hellweg RI-MP2 [86].

Sin embargo, los cálculos realizados con el código Orca se limitaron al clúster NaYF₄:Eu³⁺ debido a un requerimiento de aproximación de carga puntual en el programa LUMPAC, lo que implica substituir el ion Eu³⁺ por una carga 3+ [70]. El objetivo de estos cálculos es determinar los estados excitados de los iones que forman el ligando. Aunque el modelo puede ser simple, esta descripción de las transiciones electrónicas del entorno proporciona la base para calcular posteriormente las tasas de transferencia electrónica entre ligando y el Eu³⁺ utilizando tanto resultados teóricos como experimentales.

La línea de comandos para un cálculo en Orca con aproximación de carga puntual se muestra a continuación:

```
! RHF TightSCF DIIS
%method
# shortcut to Method=INDO; and Version=ZINDO_2;
Method ZINDO_2
end
%scf
```

```
MaxIter 2000
Convergence Tight
Guess Hueckel
SCFMode Direct
end
%cis
MaxIter 1000
nroots 100
maxdim 120
Triplets true
end
%maxcore 40000
%pointcharges "NYF-Eu.pointcharge"
```

2.4 Teoría funcional de la densidad y campo ligando

Se pueden considerar diferentes aproximaciones junto con la teoría del tratamiento electrónico DFT. Una de estas es la aproximación basada en la teoría de campo ligando, conocida como LFDFT (Ligand field and density functional theory). Esta combinación se utiliza para analizar la interacción entre un metal de transición o lantánidos y sus ligandos, es decir, los átomos con los que se coordina en un sistema. En esta teoría, se supone que el campo eléctrico del campo ligando se genera debido a los iones del entorno a primeros vecinos, lo que afecta a los orbitales 4f del lantánido, provocando el desdoblamiento de sus niveles de energía. Aunque estos niveles se pueden obtener espectroscópicamente, la LFDFT permite calcular teóricamente los multipletes que presentan los lantánidos. El cálculo de LFDFT está disponible en el código ADF (Amsterdam Density Functional) [87].

En el programa ADF, se llevó a cabo el cálculo de TD-DFT para obtener los multipletes de Ln^{3+} dopando al material. Para el cálculo DFT, se eligió el funcional B2PLYP-D3BJ, una variante moderna del funcional de Becke con correlación LYP (Lee-Yang-Parr) que incluye interacciones de dispersión y efectos perturbativos, así como la corrección BJ que contribuye a los términos de energía cinética del funcional. Este funcional se seleccionó para obtener cálculos más precisos en el sistema estudiado. La base atómica utilizada fue la TZ2P, que incluye todos los electrones, con correcciones relativistas escalares. El cálculo del programa realizó un TD-DFT restringido al átomo central y a sus vecinos, involucrando todos los electrones f y usando una simetría acorde a la estructura [88,89].

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

El modelo incorpora el acoplamiento espín-órbita (siendo un operador que aparece de manera natural en la ecuación relativista de Dirac, se acostumbra al menos manejar como perturbación) y el potencial del campo ligando, lo que permite obtener la energía de los multipletes en los sistemas complejos propuestos en este trabajo a través de cálculos ab initio (en comparación con el tratamiento empírico de LUMPAC mencionado anteriormente). Los cálculos realizados con el código ADF se centraron en cuatro clústeres de ligandos F⁻-Ln³⁺, donde el Ln³⁺ representa los iones de Eu³⁺, Tb³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺, respectivamente. Se analizaron los resultados de las transiciones electrónicas del ion lantánido central y se determinaron los niveles de energía asociados con los orbitales 4f para comprender mejor la posible trayectoria de transferencia de energía entre lantánidos, especialmente en procesos de UC. Para obtener información más detallada, se puede consultar el trabajo de Freidzon y colaboradores [53].

2.5 El ion de Europio dopante: teoría de Judd-Ofelt y razones de transferencia de energía

El ion de Eu³⁺ se considera un ion sonda que permite determinar la simetría de los alrededores al ion lantánido, y debido a que el nivel fundamental ⁷F₀ es no-degenerado, por lo que su análisis espectroscópico está correlacionado directamente con la simetría local del ion de Eu³⁺ [28]. En la literatura se han estudiado diversos sistemas dopados con Eu³⁺ para determinar sus propiedades a partir del cálculo de los parámetros de Judd-Ofelt. La teoría semiempírica de Judd-Ofelt (J-O) [27,90] es ampliamente utilizada en sistemas cristalinos con iones lantánidos como dopante o en complejos en solución acuosa. Se basa en aproximaciones de ion libre, y siendo una teoría semiempírica, obtiene información de los datos espectroscópicos del sistema mediante sus espectros de absorción o de excitación. El modelo de ion libre considera que los iones que rodean al ion lantánido trivalente generan un campo cristalino de tipo perturbativo. A este modelo se le trata con la regla de oro de Fermi de las excitaciones, determinando que la fuerza de oscilador que describe una transición electrónica en la teoría J-O es:

$$S_{ED}(J;J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle 4f^n [SL]J || U^{(\lambda)} || 4f^n [S'L']J' \rangle|^2 \quad (2.34)$$

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

Donde Ω_λ son los parámetros de Judd-Ofelt expresados en cm², la matriz U^λ es la forma tensorial del operador de dipolo eléctrico y la expresión en bra-ket es la matriz de elementos reducida al cuadrado.

Los parámetros de J-O se pueden obtener usando espectros de absorción experimentales, aunque también se utilizan los espectros de emisión. En este trabajo se utilizaron los resultados experimentales de FL de las películas electrodepositadas y dopadas con Eu³⁺. Las intensidades de emisión se pueden expresar en términos del área bajo la curva de las bandas de emisión del Eu³⁺, y con este procedimiento y con la expresión de la ecuación anterior se calculan los parámetros Ω_2 y Ω_4 , los cuales se calculan a partir de las transiciones electrónicas $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, respectivamente. Este trabajo también incluye el cálculo de Ω_6 , experimentalmente difícil de obtener debido a que la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ es débil. Con el programa LUMPAC y utilizando un ajuste QDC [91] mediante mínimos cuadrados, se calcula el parámetro aun cuando experimentalmente no se presente la transición asociada a este parámetro. Por lo tanto, la función respuesta se expresa como:

$$F_{resp} = (\Omega_2^{calc} - \Omega_2^{exp})^2 + (\Omega_4^{calc} - \Omega_4^{exp})^2 + (\Omega_6^{calc})^2 \quad (2.35)$$

Los parámetros de J-O son obtenidos con la paquetería de LUMPAC mediante el uso del espectro de emisión experimental obtenido con equipos de espectroscopía de nuestros laboratorios.

Uno de los módulos del software de LUMPAC [70] permite el cálculo de los dos primeros parámetros de J-O y posteriormente se realiza un reajuste de esos parámetros para incluir el parámetro Ω_6 con ayuda de la simetría de los alrededores y el espectro de emisión experimental. Los resultados obtenidos se compararon con otras paqueterías y con resultados experimentales publicados por otros autores en artículos recientes.

Asimismo, LUMPAC incluye un módulo para el cálculo de razones de transferencia de energía entre los iones que constituyen el ligando hacia el ion de Eu³⁺. Malta [92–94] describió expresiones para las tasas de transferencia que contienen la interacción Coulombiana entre el ligando y el ion lantánido mediante el mecanismo multipolar, que son:

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

$$W_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G} F \sum_{\lambda} \gamma_{\lambda} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 \quad (2.36)$$

$$+ \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 S_L}{(2J+1)G R_L^6} F \sum \Omega_{\lambda}^{ed} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2$$

Donde W_{ET} es la tasa o razón de transferencia de energía, J es el momento angular del ion Ln³⁺, α representa el término espectroscópico del orbital 4f del Ln³⁺ a analizar, G es la degeneración del estado inicial del ligando, S_L es la fuerza del dipolo asociado a la transición inicial y final en una transición electrónica. R_L es la distancia entre el Ln³⁺ y el ligando. Finalmente Ω_{λ}^{ed} son los parámetros de J-O.

El parámetro γ_{λ} contiene:

$$\gamma_{\lambda} = (\lambda + 1) \frac{\langle r^{\lambda} \rangle^2}{(R_L^{\lambda+2})^2} \langle 3|C^{\lambda}|3 \rangle^2 (1 - \sigma_{\lambda})^2 \quad (2.37)$$

Y el factor de ajuste de energía F :

$$F = \frac{1}{\hbar \gamma_L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\Delta}{\hbar \gamma_L} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (2.38)$$

El término $\langle r^{\lambda} \rangle$ es el valor de expectación radial para r^{λ} para los electrones 4f, $\langle 3|C^{\lambda}|3 \rangle$ es la matriz de elementos reducida del tensor de Racah C^{λ} y σ_{λ} son los factores de apantallamiento de los subniveles 5s y 5p, $\hbar \gamma_L$ es el ancho a la altura media (FWHM) del estado ligando, Δ es la diferencia de energía entre los estados donador-aceptor en el proceso de transferencia. La contribución de la interacción de intercambio en la tasa de transferencia se expresa como:

$$W_{ET} = \frac{8\pi e^2 (1 - \sigma_0)}{3\hbar (2J+1)R_L^4} F \langle \alpha' J' \| S \| \alpha J \rangle^2 \sum_m |\langle \phi | \sum_k \mu_z(k) s_m(k) | \phi' \rangle|^2 \quad (2.39)$$

S es el operador de espín total del Ln³⁺, μ_z es la componente z del operador momento dipolar eléctrico y S_m ($m=0, \pm 1$) es la componente esférica del operador del espín del ligando, σ_0 es el factor de apantallamiento, el cual se estima debe ser ≥ 0.9 [92].

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

El mecanismo de intercambio es el más importante en el estudio del ion de Eu³⁺ debido a la transferencia de energía directa al nivel ⁵D₁. La eficiencia cuántica de la FL de forma general se calcula en esta sección y se expresa como:

$$q = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (2.40)$$

Donde A_{rad} es la razón de decaimiento radiativo del nivel ⁵D₀ al ⁷F_J (J=0,1,2,3,4,5,6), y A_{nrad} incluye el conjunto de transiciones no radiativas[27]. La eficiencia cuántica depende de los valores de tiempo de vida media τ de la población del nivel ⁵D₀, la cual fue medida experimentalmente, y con el tiempo de vida media obtenido se calcula A_{rad} :

$$A_{rad} = \sum_{J=0}^6 A_{rad}[^5D_0 ^7F_J] \quad (2.41)$$

Con los valores de tasa de transferencia se puede construir un diagrama de niveles de energía que describa los procesos de transferencia entre los iones que conforman el ligando hacia los niveles de energía del ion Eu³⁺, cuyos resultados son discutidos en este trabajo.

LUMPAC incluye una sección especial para el cálculo de estados excitados del ligando, que también son fundamentales para estos cálculos semiempíricos. El cálculo de estados excitados se realizó utilizando el método INDO con aproximación de carga puntual que reemplaza al ion lantánido y dentro del código ORCA [95]. Con la obtención de los estados excitados se obtuvo un espectro de absorción teórico, y finalmente se incluyó el análisis de orbitales moleculares de los átomos vecinos a la carga puntual.

Capítulo 3 Metodología experimental y técnicas de caracterización

En esta sección se da una descripción general de los procesos experimentales realizados en este trabajo de tesis. En primer lugar, se abordarán los fundamentos básicos de la técnica de electrodeposición utilizada para la síntesis de películas delgadas. Posteriormente, se explicarán los mecanismos de reacción que ocurren en la solución electrolítica para obtener las muestras de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ propuestas, que incluyen: i) películas dopadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), ii) $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$ para películas co-dopadas y iii) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$ para películas tetra-dopadas. Este capítulo también contiene una breve descripción de las técnicas de caracterización utilizadas para evaluar las propiedades estructurales (difracción de rayos X), morfológicas (microscopía electrónica de barrido), de composición química (espectroscopía de energía dispersiva de rayos X), y ópticas (FL) de las películas electrodepositadas.

3.1 Técnica de electrodeposición

La técnica de electrodeposición es comúnmente utilizada para el crecimiento de materiales con carácter metálico o semiconductor. Este proceso implica reacciones electroquímicas de oxidación o reducción (redox) de las especies iónicas presentes en la solución (también conocida como electrolito). La transferencia de electrones en la interfaz electrodo-electrolito desempeña un papel fundamental en la electroquímica [96] y esta transferencia de carga sucede por el movimiento de electrones y huecos a través del electrodo. Mientras tanto, en el electrolito la carga se transporta por el movimiento de iones (transferencia de masa) [97].

En este contexto, existen factores que afectan la corriente eléctrica en los electrodos y la velocidad de reacción: la transferencia de masa a la superficie del electrodo, la cinética de transferencia electrónica y el fenómeno superficial de adsorción [98]. La transferencia de masa se describe mediante la ecuación de Nernst-Planck, que relaciona el flujo unidireccional (x) de especies j en función de diferentes procesos como la difusión, la migración y la convección en la solución electrolítica:

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

$$J_j(x) = -D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_j v(x) \quad (3.3)$$

Donde $J_j(x)$ [mol cm⁻² s⁻¹] es el flujo unidimensional de las especies j en una distancia x [cm] del electrodo, D_j [cm² s⁻¹], z_j y C_j [mol cm⁻³] son el coeficiente de difusión, carga, y la concentración de las especies j , respectivamente; $v(x)$ [cm s⁻¹] es la velocidad de las especies en la solución, los gradientes de C_j y ϕ expresados en la ecuación describen los gradientes de concentración y potencial, respectivamente [96].

El primer término de la derecha de la ecuación 3.3 es conocido en cinética de materiales como la Ley de Fick, describe el fenómeno de difusión de las especies en la solución electrolítica. El segundo término expresa la migración de las especies en la solución, mientras que el último término representa la convección mediante la velocidad de movimiento de las especies iónicas en la solución. Esta ecuación describe la dinámica del sistema electroquímico y puede simplificarse según las condiciones a las que se sometan las especies iónicas en la solución electrolítica, por ejemplo, al aplicar un potencial constante o mantener la solución electrolítica sin agitación durante el depósito. Estos conceptos básicos rigen a la técnica de electrodeposición y son fundamentales para entender la técnica y el proceso de crecimiento de una película.

La celda electrolítica consta principalmente de un electrolito que contiene las especies iónicas y de un sistema de electrodos útiles para el crecimiento de materiales mediante procesos electrolíticos, los cuales serán descritos a continuación.

3.1.1 Electrolito

En una reacción electroquímica se necesita de un medio que contenga las especies iónicas de interés, usualmente son medios en estado líquido y son conocidos como electrolitos o electrolitos soporte que se componen de las especies iónicas que están disueltas en un solvente (comúnmente agua). El electrolito debe tener ciertas propiedades que favorezcan la movilidad iónica como baja viscosidad, gran poder de solvatación, baja reactividad y alta conductividad iónica. La conductividad iónica depende de factores como la concentración de iones y la capacidad de movilidad de iones ante la presencia de un campo eléctrico [96].

En un sistema electroquímico es importante considerar la región de interfase entre la superficie del electrodo y el electrolito conocida como la región de doble capa eléctrica. La explicación de la doble capa se basa en el ordenamiento de cargas positivas o negativas en la superficie del electrodo. En la solución la carga opuesta se ordena de tal forma que se tenga la misma cantidad de cargas positivas y negativas en la interfase. Han existido diferentes modelos para explicar la distribución de la doble capa, por ejemplo, el modelo explicado por Bockris, Devanathan, y Müller en 1963 toma en cuenta la presencia de las moléculas del solvente que también interactúa con el electrodo [99]. El solvente se posiciona de acuerdo con la carga del electrodo, formando una capa adsorbida en la superficie del electrodo, dicho modelo se presenta en la **Figura 3.1**.

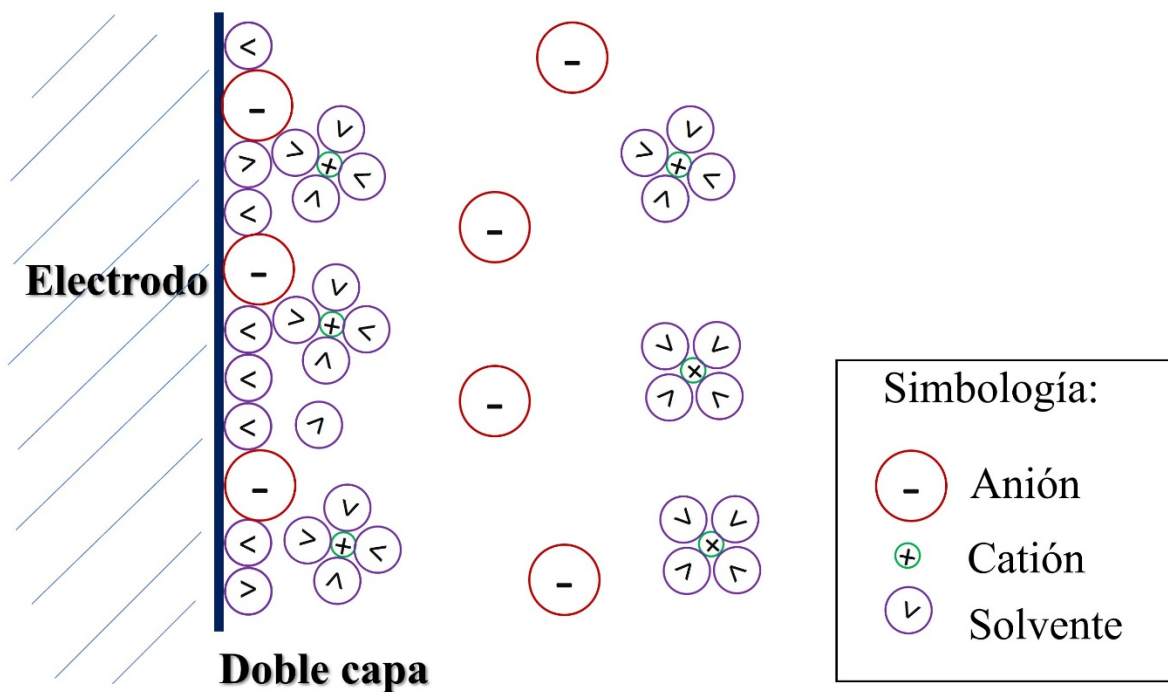


Figura 3.1 Modelo de Bockris, Devanathan y Müller donde se explica la doble capa que se forma en la superficie del electrodo.

3.1.2 Electrodo en celdas electrolíticas

Las celdas de tres electrodos son comúnmente utilizadas en diferentes procesos electroquímicos, ya sea para experimentos de depósitos de materiales o para caracterizaciones electroquímicas del sistema en estudio. Los electrodos constituyen una parte importante y se identifican de acuerdo con la función que desempeñan en el proceso electroquímico: el electrodo de trabajo (ET), electrodo de referencia (ER) y contra electrodo (CE) [96].

El ET típicamente cumple la función de cátodo y generalmente en este electrodo ocurre la reacción de interés, éste puede ser un metal noble (oro o platino), carbón, silicio, o un substrato de vidrio con un recubrimiento metálico. Los electrodos metálicos tienen una rápida cinética de transferencia electrónica, permitiendo velocidades de reacción redox en menor tiempo; sin embargo, los metales reaccionan fácilmente con el oxígeno del ambiente o con el agua del electrolito, formando una capa de óxido metálico en la superficie [100].

Algunos aniones que pueden estar presentes en el electrolito como Cl^- , Br^- , I^- , CN^- y S^{2-} se adsorben en la superficie del electrodo alterando la cinética de reacción y las condiciones iniciales de depósito [96]. En la literatura se encuentra que los ET más utilizados son los electrodos compuestos de óxidos conductores transparentes (TCO, por sus siglas en inglés) como el óxido de indio (In_2O_3) dopado con estaño (ITO) y óxido de estaño (SnO_2) dopado con flúor (FTO) [101]. Tienen una baja resistividad eléctrica ($\sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) y son ópticamente transparentes en la región del visible (85%); los TCO se utilizan en forma de películas delgadas depositadas mediante la técnica de sputtering sobre substratos de vidrio comercial de soda-lima.

La función del ER es mantener un potencial fijo y estable durante el experimento para que ocurra la reacción en la superficie del ET. Existen diferentes tipos de ER y es necesario escoger el electrodo que cumpla con las condiciones de la celda electrolítica para evitar interferencias que afecten la precisión de la medición del potencial, por ejemplo, las condiciones de presión, temperatura, tiempo o la baja solubilidad de las especies iónicas en el electrolito que impidan la correcta operación del ER. Los electrodos de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) son los más utilizados porque son sencillos de fabricar y no contienen ningún componente tóxico [96] (véase la **Figura 3.2a**). El ER de Ag/AgCl se compone de un

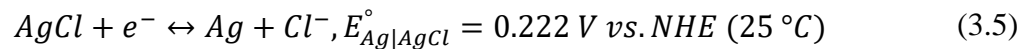
Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

alambre de Ag embebido en una solución de cloruro de potasio (KCl) que funciona como electrolito para el transporte de iones y electrones entre la plata y el electrolito, y finalmente, con una punta cerámica que se encuentra en contacto con la solución electrolítica. El ER necesita tener un potencial estable en el tiempo y en condiciones de temperatura que evite fluctuaciones en el potencial medido. El potencial de reacción en el electrodo es calculado como:

$$E_{Ag|AgCl} = E_{Ag|AgCl}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^{-}} \quad (3.4)$$

Donde $E_{Ag|AgCl}^{\circ}$ es el potencial estándar del ER que es 0.222 V respecto al electrodo normal de hidrógeno, R la constante de los gases ideales [J mol⁻¹ K⁻¹], T la temperatura [K], F la constante de Faraday [C mol⁻¹]y $a_{Cl^{-}}$ es la actividad de los iones Cl⁻ o la concentración molar.

Y se produce la reacción redox:



El CE o electrodo auxiliar permite cerrar el circuito eléctrico, en un sistema de tres electrodos la corriente pasa del ET hacia el CE durante el proceso electroquímico. En la rama de la investigación, se suelen utilizar mallas de platino (Pt) con un área superficial mayor que el ET para no afectar las medidas de corriente durante el proceso electroquímico [102]. Los electrodos ET, RE, y CE se encuentran inmersos en el electrolito y en conjunto cumplen un rol importante para llevar a cabo reacciones redox, los componentes de una celda electroquímica de 3 electrodos se muestran en la **Figura 3.2b**.

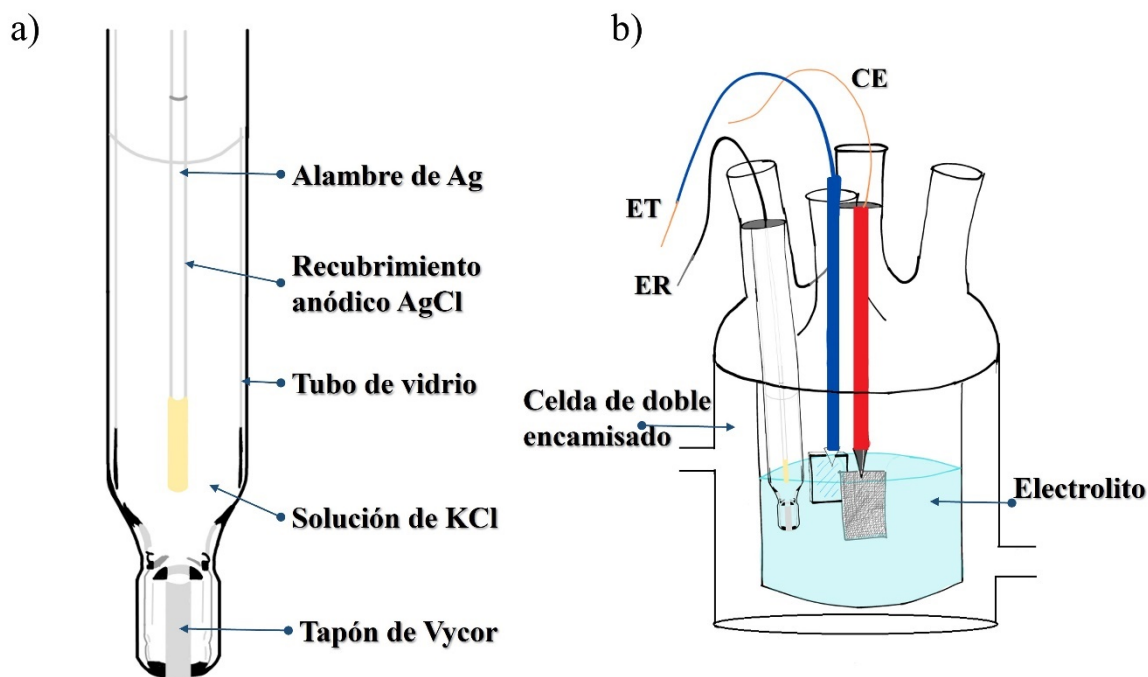


Figura 3.2 a) Componentes del electrodo de referencia, b) Celda electroquímica de 3 electrodos utilizada para el depósito de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$.

3.2 Electrodeposición de películas delgadas de NaYF_4

Para el depósito de películas de NaYF_4 se prepararon soluciones electrolíticas con las especies iónicas que promueven la formación del compuesto no-dopado. Los reactivos generales para la preparación de las soluciones electrolíticas son: ascorbato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$, 98% Sigma-Aldrich), nitrato de itrio ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.8% Sigma-Aldrich), fluoruro de amonio (NH_4F , 98% Sigma-Aldrich), EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, 100% Sigma-Aldrich), hidróxido de amonio (NH_3OH) y agua desionizada (sistema de agua ultrapura Barnstead MicroPure ST Thermo Scientific). Los reactivos utilizados para el depósito de la película no-dopada se resumen en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3-1: Reactivos y concentración molar utilizados en la preparación de solución electrolítica para depositar películas de NaYF₄.

Reactivo	Fórmula química	Marca	Concentración molar
Ascorbato de sodio	C ₆ H ₇ NaO ₆	Sigma Aldrich	0.1 M
Fluoruro de amonio	NH ₄ F	Sigma Aldrich	0.08 M
Nitrato de itrio	Y(NO ₃) ₃ • 6H ₂ O	Sigma Aldrich	0.02 M
EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	Sigma Aldrich	0.02 M

Las películas de NaYF₄ se crecieron mediante la técnica de electrodeposición. Para la preparación de la solución electrolítica se agregaron los reactivos químicos previamente disueltos en agua desionizada: 0.02 M de nitrato de itrio, 0.02 M de EDTA, 0.1 M de ascorbato de sodio, se ajustó el pH= 7.00 con hidróxido de amonio, 0.8 M de fluoruro de amonio, y finalmente se aforó la solución con agua desionizada en un volumen de 50 ml. La solución se agregó a una celda de doble encamisado y mediante un sistema de recirculación se llevó la solución electrolítica a 50 °C. Por otro lado, se colocó el ER de Ag/AgCl y la malla de platino como CE, en el depósito de las películas se utilizaron substratos de vidrio de soda-lima de 3 mm de espesor, con un recubrimiento de FTO de 500 nm de espesor y resistencia eléctrica de 10 Ω/□ de la marca Pilkington como ET. Posteriormente se realizó la conexión de las terminales de los electrodos al potencióstato. El potencióstato utilizado como fuente de poder externa es un potencióstato/galvanostato/ZRA Reference 600 de Gamry, el cual se conecta a una computadora personal que cuenta con el software Framework Echem Analyst, el cual permite programar, controlar y guardar información específica sobre el tipo de experimento a realizar, condiciones de la solución electrolítica y seleccionar los valores de potencial aplicado, tiempo de depósito y nombre de la muestra. Para el crecimiento de las películas de NaYF₄ y NaYF₄:Ln³⁺ se aplicó un potencial anódico de 1.1 V vs. Ag/AgCl durante un tiempo de 5 minutos. Es importante mencionar que para obtener las condiciones de depósito de estas películas delgadas se sustentó de trabajos previos realizados por miembros del grupo de trabajo [103,104].

Es importante señalar que las películas delgadas de NaYF₄ y NaYF₄:Ln³⁺ obtenidas por electrodeposición, al ser preparadas a temperaturas bajas (50 °C), muestran características

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

amorphas o cuasi-cristalinas de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X, en los cuales no se observa ningún pico de difracción asociado al NaYF_4 . Por lo cual, se hace necesario realizar un tratamiento térmico post-depósito a las películas delgadas obtenidas por electrodeposición. El tratamiento térmico se realiza en un horno horizontal a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas en un flujo de nitrógeno N_2 gaseoso, el proceso se muestra de manera esquemática en la **Figura 3.3**. Este tratamiento térmico se realiza para todas las muestras obtenidas en este trabajo de tesis usando las mismas condiciones experimentales.

En este trabajo de tesis se realizaron conjuntos de muestras de NaYF_4 dopadas ($\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$), co-dopadas ($\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), y tetra-dopadas ($\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$) con lantánidos de diferentes especies, el procedimiento es similar al expuesto para el sistema no-dopado, sin embargo, es necesario agregar las especies dopantes a la solución de acuerdo con el material a depositar.

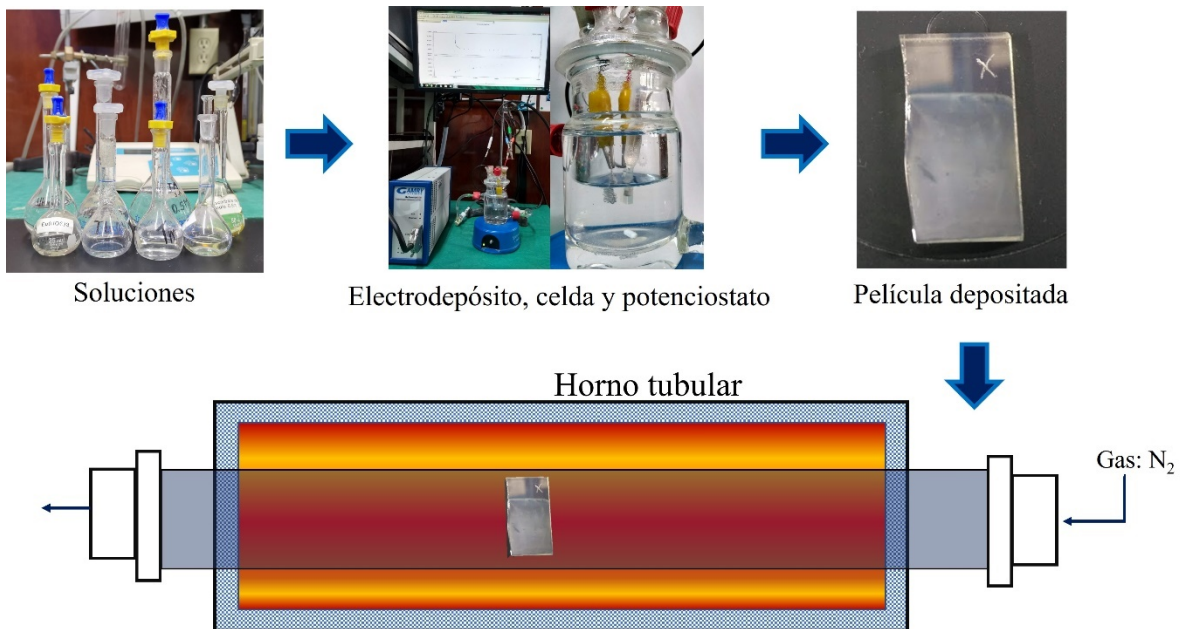


Figura 3.3: Representación esquemática del proceso de electrodeposición y tratamiento de las películas delgadas de NaYF_4 y $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$.

3.3 Electrodeposición de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Tb³⁺, Eu³⁺)

Con el fin de depositar películas delgadas de NaYF₄:Tb³⁺ y NaYF₄:Eu³⁺ se prepara una solución con las concentraciones molares de 0.02 M de nitrato de itrio (Y(NO₃)₃ • 6H₂O), 4 mM de nitrato de terbio Tb(NO₃)₃ • 6H₂O o europio Eu(NO₃)₃ • 6H₂O, 0.024 M de EDTA (C₁₀H₁₆N₂O₈), 0.1 M de ascorbato de sodio (C₆H₇NaO₆). El pH se ajusta a 7.00 con hidróxido de amonio (NH₃OH), y finalmente se agrega 0.08 M de fluoruro de amonio (NH₄F), la solución electrolítica se afora con agua desionizada hasta obtener un volumen total de 50 ml. Las concentraciones molares utilizadas para las dos soluciones electrolíticas y los reactivos empleados se presentan en la **Tabla 3.2**.

Tabla 3-2: Reactivos y concentraciones molares empleadas en elaborar soluciones electrolíticas necesarias para el depósito de películas de NaYF₄:Tb³⁺ y NaYF₄:Eu³⁺.

Reactivo	Fórmula química	Marca	Concentración molar
Ascorbato de sodio	C ₆ H ₇ NaO ₆	Sigma Aldrich	0.1 M
Fluoruro de amonio	NH ₄ F	Sigma Aldrich	0.08 M
Nitrato de itrio	Y(NO ₃) ₃ • 6H ₂ O	Sigma Aldrich	0.02 M
EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	Sigma Aldrich	0.02 M
Nitrato de terbio	Tb(NO ₃) ₃ • 6H ₂ O	Sigma Aldrich	4 mM
Nitrato de europio	Eu(NO ₃) ₃ • 6H ₂ O	Sigma Aldrich	4 mM

La concentración de lantánido presente en la solución electrolítica se expresa en términos de su porcentaje molar, y se calcula de acuerdo con la razón de concentraciones entre iones de itrio y lantánido Ln³⁺ (Ln³⁺=Tb³⁺, Eu³⁺):

$$Ln^{3+}(\%mol) = \frac{[Ln^{3+}]}{[Y^{3+}] + [Ln^{3+}]} \times 100\% \quad (3.6)$$

La proporción de concentración molar de nitrato de terbio o europio representa el 16.6 % mol respecto a la concentración de itrio presentes en la solución electrolítica, esta relación se debe al proceso de sustitución de iones de itrio por iones de lantánido que ocurre durante el proceso de electrodeposición al incorporar impurezas dentro de la red cristalina del NaYF₄.

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

Es importante señalar que la concentración propuesta en este trabajo se sustenta en lo reportado por J. Barranco et al., en donde se propuso la variación de la concentración molar de europio en la matriz de NaYF_4 y analizar la intensidad de FL en cada muestra, teniendo como resultado que 16.6 %mol es la más intensa en su FL. No existen reportes que verifiquen que este sistema se encuentra en un nivel dopante; sin embargo, se ha observado que añadir el 16.6 %mol de europio en la solución no indica que se esté incorporando el 16.6% de europio en la matriz.

Para la obtención de las películas dopadas con lantánidos, se realizó un procedimiento similar al descrito en la sección anterior y usando condiciones de depósito también similares, solo considerando la adición de disoluciones de los iones lantánidos específicos para cada caso. Al finalizar el electrodepósito de estos materiales en película delgada, las muestras también son tratadas térmicamente. Además de tener un material policristalino, se observó que las películas dopadas presentaban un incremento en la FL, razón por la cual, el tratamiento térmico posterior al depósito se realizó sistemáticamente a todas las muestras.

3.4 Electrodepósito de películas co-dopadas de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$

En el depósito de películas co-dopadas se requiere que la solución electrolítica contenga a las especies iónicas de terbio y europio, además de las especies de sodio, itrio y flúor, siguiendo un procedimiento similar al previamente descrito. Se mezcla 0.02 M de nitrato de itrio, nitrato de terbio al 3.8 mM y nitrato de europio al 0.2 mM, 0.024 M de EDTA, ascorbato de sodio al 0.1 M y 0.8 M de fluoruro de amonio, las concentraciones molares empleadas para elaborar la solución electrolítica se resumen en la **Tabla 3.3**. El pH se ajusta con hidróxido amonio hasta alcanzar el valor de 7.00, la concentración molar de iones lantánidos se mantiene en 16.6 %mol (4 mM) respecto a la concentración molar de iones de itrio en la solución (0.02 M) y siguiendo la ecuación 3.6. Posterior a la conexión de las terminales de los electrodos al potencióstato se aplica un potencial de 1.1 V vs Ag/AgCl por 5 minutos, una vez finalizado el proceso de depósito, las películas se tratan térmicamente, como se describió anteriormente.

Tabla 3-3: Reactivos y concentraciones molares empleadas en elaborar soluciones electrolíticas necesarias para el depósito de películas de NaYF₄:Tb³⁺: Eu³⁺.

Reactivo	Fórmula química	Marca	Concentración molar
Ascorbato de sodio	C ₆ H ₇ NaO ₆	Sigma Aldrich	0.1 M
Fluoruro de amonio	NH ₄ F	Sigma Aldrich	0.08 M
Nitrato de itrio	Y(NO ₃) ₃ • 6H ₂ O	Sigma Aldrich	0.02 M
EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	Sigma Aldrich	0.024 M
Nitrato de terbio	Tb(NO ₃) ₃ • 6H ₂ O	Sigma Aldrich	3.8 mM
Nitrato de europio	Eu(NO ₃) ₃ • 6H ₂ O	Sigma Aldrich	0.2 mM

3.5 Electrodepósito de películas delgadas de NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺

En películas tetra-dopadas es importante conocer la proporción de los iones lantánidos. De publicaciones previas encontradas en la literatura [12,34], se conoce que en sistemas que presentan la FL por procesos de conversión ascendente, se requiere que el ion de iterbio (Yb³⁺) se encuentre en mayor proporción que los restantes, por lo tanto, en este experimento se utilizó una proporción de 25:1:1:1 %mol en relación con la concentración molar de los iones de itrio (Y³⁺) en la solución.

Para la preparación de una solución electrolítica de 50 ml se añaden las siguientes concentraciones molares: 0.02 M de nitrato de itrio, 0.005 M de nitrato de iterbio, 0.2 mM de nitrato de tulio, 0.2 mM de nitrato de terbio, 0.2 mM de nitrato de europio, 0.03 M de EDTA, 0.1 M de ascorbato de sodio, se ajusta el pH a 7.00 con gotas de hidróxido de amonio y finalmente se agrega 0.08 M de fluoruro de amonio, las concentraciones molares empleadas en la solución se resumen en la **Tabla 3.4**. Una vez aforada la solución con agua desionizada se vierte el electrolito final en una celda de doble encamisado hasta alcanzar la temperatura de 50 °C mediante un sistema de recirculación de agua desionizada. Los electrodos propuestos para el depósito de este sistema se conforma de un substrato de vidrio con un recubrimiento de FTO como ET, un ER de Ag/AgCl y una malla de platino como CE; al conectar las terminales de los electrodos al potencióstato se aplica un potencial de 1.1V vs.

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

Ag/AgCl, el potencial propuesto promueve la oxidación del ascorbato de sodio que permite la formación del compuesto amorfo de NaYF₄, así como la incorporación de las especies lantánidas en la red del material con concentraciones a nivel dopante.

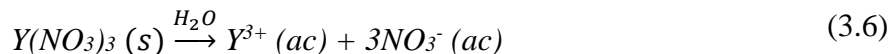
Tabla 3-4: Reactivos y concentraciones molares empleadas en elaborar soluciones electrolíticas necesarias para el depósito de películas de NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺.

Reactivo	Fórmula química	Marca	Concentración molar
Ascorbato de sodio	C ₆ H ₇ NaO ₆	Sigma Aldrich	0.1 M
Fluoruro de amonio	NH ₄ F	Sigma Aldrich	0.08 M
Nitrato de itrio	Y(NO ₃) ₃ • 6H ₂ O	Sigma Aldrich	0.02 M
EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	Sigma Aldrich	0.03 M
Nitrato de iterbio	Yb(NO ₃) ₃ • 6H ₂ O	Sigma Aldrich	5 mM
Nitrato de tulio	Tm(NO ₃) ₃ • 6H ₂ O	Sigma Aldrich	0.2 mM
Nitrato de terbio	Tb(NO ₃) ₃ • 6H ₂ O	Sigma Aldrich	0.2 mM
Nitrato de europio	Eu(NO ₃) ₃ • 6H ₂ O	Sigma Aldrich	0.2 mM

3.6 Mecanismo de formación de NaYF₄ y sistemas dopados

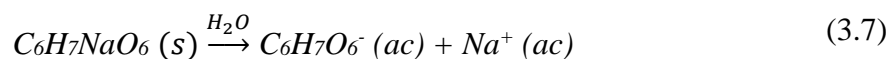
Las películas electrodepositadas de NaYF₄ y NaYF₄:Ln³⁺ se obtienen aplicando un potencial anódico. Este potencial favorece reacciones de oxidación en la superficie del substrato conductor; para este fin se utilizó un substrato de vidrio con un recubrimiento de óxido conductor transparente (TCO) de óxido de estaño dopado con flúor (SnO₂:F) como electrodo de trabajo (ET). El proceso de electrodeposición ocurre mediante procesos de oxidación del ascorbato de sodio en solución, por lo que se aplica un potencial anódico durante el depósito.

A continuación, se explicarán los mecanismos de reacción que dan lugar a la formación de películas de NaYF₄ Y NaYF₄ dopado con iones, donde la oxidación del ion ascorbato es la reacción prioritaria que promueve la formación de películas delgadas de fluoruros alcalinos [36]. El reactivo de nitrato de itrio es disuelto en agua desionizada, donde se disocian los cationes de itrio y aniones de nitrato.



Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

El ascorbato de sodio se disocia en iones ascorbato y sodio al disolverse en agua desionizada.



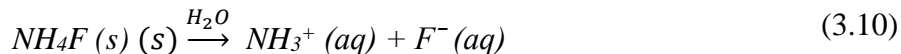
EDTA es la abreviatura del ácido etilendiaminotetraacético, un agente que permite formar complejos estables con iones metálicos con estequiometría 1:1. Una vez formado el compuesto EDTA-Metal, se mantiene estable hasta que un agente externo, en su caso la presencia de iones de H⁺ cambia las condiciones de pH (ambiente ácido) y el metal es liberado del agente acomplejante. En electrodeposición de fluoruros alcalinos y alcalinotérreos, se ha utilizado el EDTA como agente que acompleja a los cationes de valencia 2+ y 3+ [105]. Los iones de itrio y lantánidos trivalentes forman un complejo con el EDTA cuando la solución alcanza un pH de 7.00, el hidróxido de amonio es utilizado para ajustar el pH a un valor neutro:



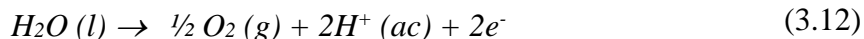
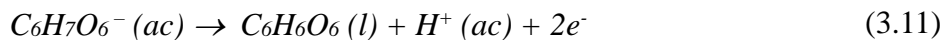
En soluciones utilizadas para dopaje también se forman los siguientes complejos, donde Ln³⁺ corresponde a los iones trivalentes de Eu³⁺, Tb³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺ (Ln³⁺):



Asimismo, el fluoruro de amonio se disocia en iones de amonio y flúor al disolverse en agua. Ahora en la solución electrolítica se encuentran todas las especies que participarán para la formación del compuesto NaYF₄, así como los sistemas dopados [104]:



Al aplicar un potencial anódico de 1.1 V vs Ag/AgCl ocurre el proceso de oxidación del ion ascorbato, formando ácido deshidro-L ascórbico y la transferencia de 2e⁻ y un ion H⁺. Un proceso similar ocurre en la oxidación del agua (E°=1.03 V vs Ag/AgCl):

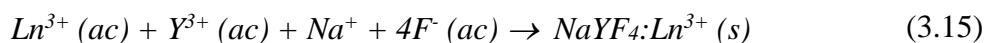


Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

Los iones de H^+ son liberados, generando un ambiente ácido en la superficie del substrato, promoviendo que el agente complejante EDTA libere los iones metálicos M^{3+} , dando lugar a la formación de NaYF_4 :



O en sistemas dopados:



Por lo que, usando el mecanismo de reacción explicado en esta sección, se obtienen películas delgadas de NaYF_4 y $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$. A continuación, se describirán las técnicas de caracterización empleadas para estudiar sus propiedades estructurales, morfológicas, de composición elemental y propiedades fotoluminiscentes de las películas depositadas.

3.7 Técnicas de caracterización

Una vez obtenido el conjunto de películas delgadas electrodepositadas, es necesario realizar el análisis de los materiales crecidos para estudiar las propiedades morfológicas y de composición química, estructurales y de fotoluminiscencia. Por lo tanto, en las siguientes secciones se presentan los principios básicos de cada técnica de caracterización y las condiciones de medición para el estudio e interpretación de los resultados de las muestras electrodepositadas.

3.7.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (*Scanning electron microscope, SEM*) es un sistema experimental que permite generar imágenes de la muestra en la escala micrométrica o nanométrica. Permite analizar muestras orgánicas o inorgánicas y determinar su morfología, tamaño y estructura microscópica. El principio básico de la microscopía electrónica de barrido consiste en generar un haz de electrones primarios mediante procesos termoiónicos en un filamento de tungsteno o hexaboruro de lantano, los electrones son acelerados con una diferencia de potencial del orden de kV. Este haz de electrones posteriormente es alineado mediante el uso de bobinas y lentes condensadores para

interactuar directamente con la muestra, finalmente se produce una señal basada en la interacción que existe entre el haz de electrones y la muestra, generando una imagen con las características morfológicas [106], los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido se exhiben en el esquema de la **Figura 3.4**.

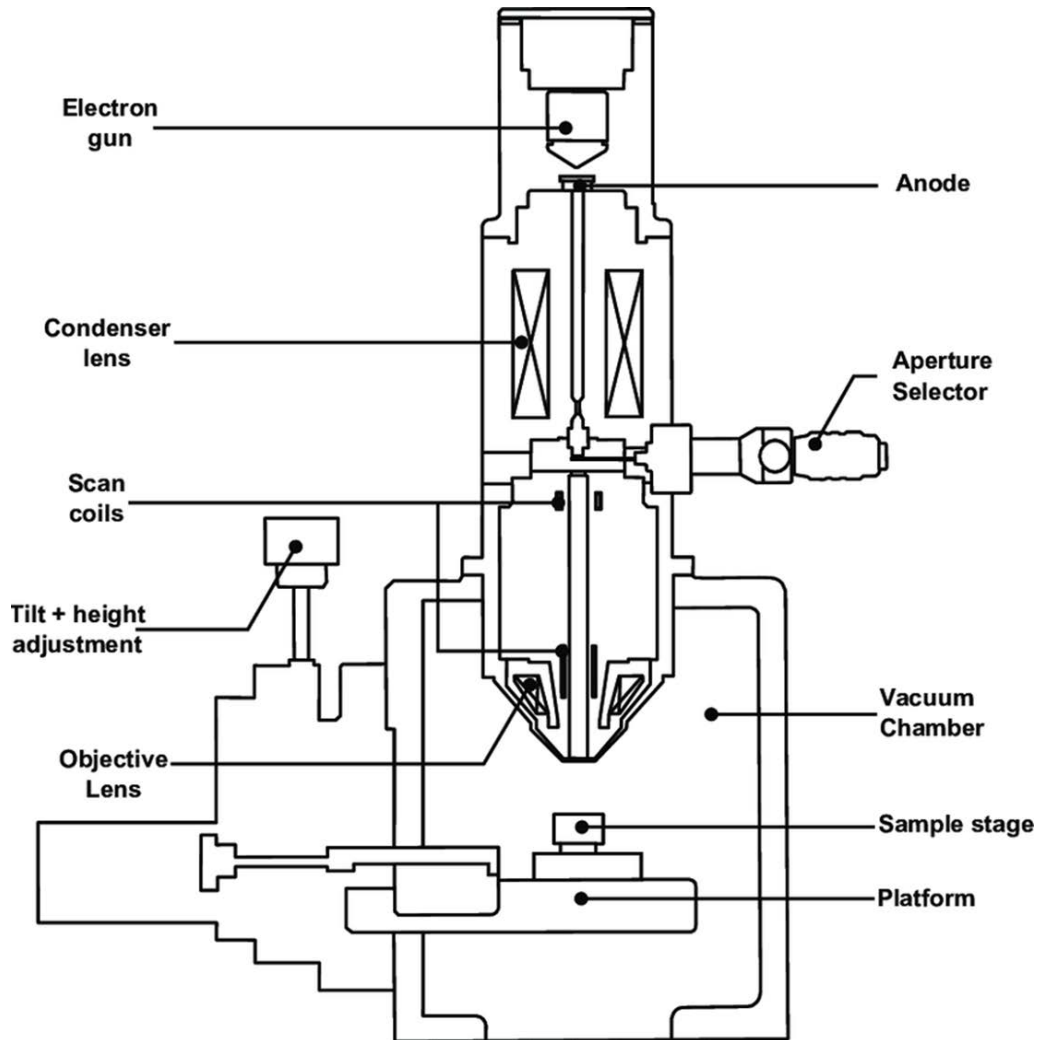


Figura 3.4: Representación de los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido, figura tomada de [107].

La interacción de los electrones con los átomos que componen la muestra se produce a partir de procesos elásticos e inelásticos. Las interacciones elásticas ocurren cuando el haz incidente interactúa con el núcleo del átomo de la muestra, los electrones modifican su trayectoria conservando su energía. A estos electrones se les denomina electrones retrodispersados y el nivel de desviación de los electrones depende del número atómico del elemento con el que interactúa.

En las interacciones inelásticas existe una transferencia de energía de los electrones primarios hacia los electrones del átomo de la muestra dando lugar a la ionización del átomo. Los electrones secundarios se forman cuando un electrón primario o incidente transfiere su energía a un electrón de un átomo de la muestra, si la energía del electrón primario es suficiente, un electrón será liberado de un átomo de la muestra. Por conservación de energía, los electrones secundarios presentan menor energía que el electrón primario o incidente, los electrones secundarios son colectados por un detector acoplado al microscopio electrónico y la señal es transformada en una imagen o micrografía. Las imágenes de SEM generadas utilizando electrones secundarios, dan información acerca de la morfología y topografía de la muestra, ya que la interacción se da principalmente con los átomos que se encuentran en la superficie de la muestra (véase **Figura 3.5**).

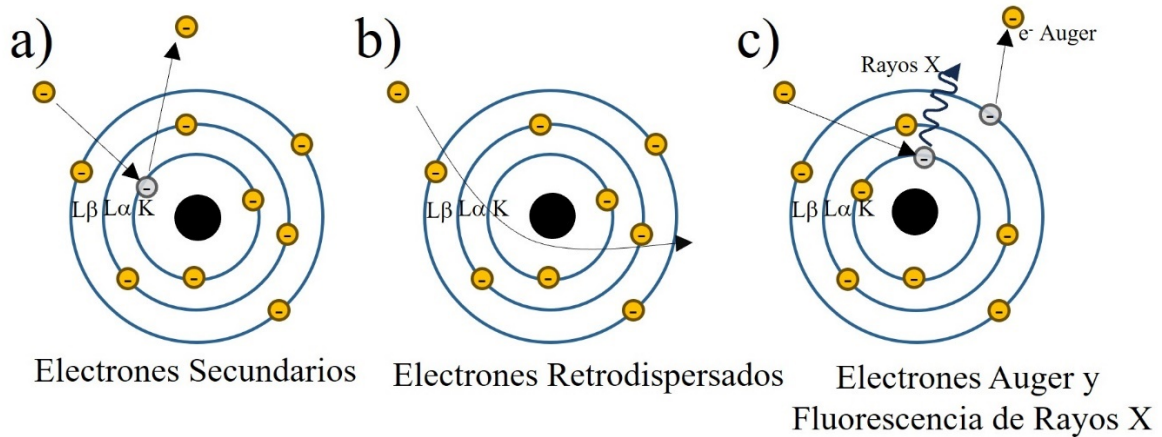


Figura 3.5: Representación de las interacciones posibles en la técnica de microscopía electrónica de barrido y las señales generadas.

En este trabajo se obtuvieron las micrografías de cada muestra empleando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM, por sus siglas en inglés) modelo QUANTA FEG-250 FESEM con un voltaje de aceleración de 25 KV y distancia de trabajo de 10 mm. Las imágenes de SEM se obtuvieron a ampliificaciones de 10,000 X y 20,00 X para observar y describir la morfología de cada muestra, así como el tipo de crecimiento.

3.7.2 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

La técnica de EDS es una técnica cuantitativa complementaria a la microscopía electrónica de barrido, para identificar y analizar la composición elemental de una muestra. Mediante la interacción de un haz de electrones y los átomos que componen una muestra, se generan diferentes interacciones, principalmente la generación de rayos X característicos producto de interacciones inelásticas. Estos rayos X característicos se producen cuando los electrones de haz incidente interactúan con los átomos de la muestra, un electrón en las órbita más internas de un átomo es expulsado, dejando un hueco en la capa electrónica [108], posteriormente un electrón de la capa más externa ocupa el hueco en una capa menos energética liberando energía de un valor específico para cada elemento.

Los rayos X generados son colectados por un detector, que transforma los rayos X en señales eléctricas, que posteriormente se envían a un sistema de análisis que compila la intensidad y la energía de rayos X. Finalmente se analiza la composición elemental, normalmente en porcentajes atómicos (%at), para realizar un estudio cuantitativo y cualitativo de los elementos que componen a la muestra.

La composición elemental de las muestras electrodepositadas se obtuvo utilizando un detector de EDS marca Oxford Instruments X-Max con un voltaje de aceleración de 10KeV, cuyo detector está acoplado al microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM, por sus siglas en inglés) marca JEOL JSM 7800F. Además, se realizaron algunos estudios de mapeo elemental para conocer la distribución de las especies lantánidas en la superficie de las películas delgadas, específicamente en las muestras co-dopadas de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$ y tetra-dopadas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$.

3.7.3 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica fundamental de caracterización de materiales con el fin de determinar su estructura cristalina. Su principio básico es el fenómeno de la difracción, donde los rayos X incidentes provenientes de una fuente interactúan con la muestra, dispersando la energía en diferentes direcciones debido a interferencias colectivas constructivas y destructivas de las ondas electromagnéticas de rayos X [109], como se ilustra en la **Figura 3.6**.

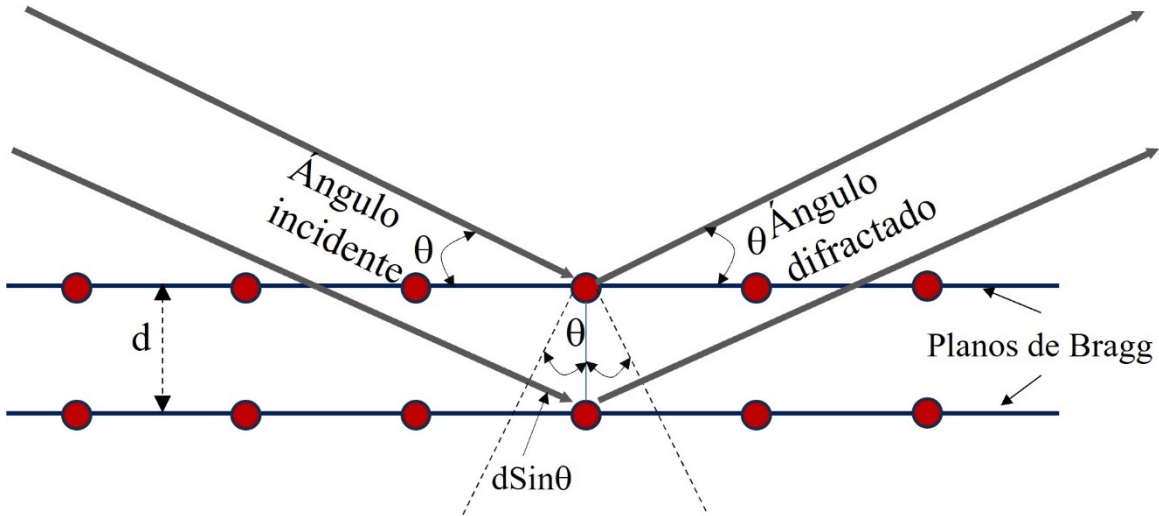


Figura 3.6: Descripción gráfica del proceso de difracción en un sistema cristalino al incidir rayos X sobre la muestra.

La difracción de rayos X se fundamenta en el fenómeno de la interferencia constructiva de los rayos X cuando interactúan con los planos cristalinos. Cuando los átomos se encuentran en un arreglo periódico y ordenado con distancia interplanar d en la red cristalina, se satisface la condición de Bragg, y su forma matemática se expresa como [110]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.16)$$

Donde n es el orden del pico de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, d es la distancia entre los planos cristalinos y θ es el ángulo de incidencia de los rayos difractados. Utilizando un difractómetro de rayos X, los rayos difractados generan un patrón de difracción que depende del arreglo atómico en la muestra. Con el registro de la intensidad de los rayos X difractados y el ángulo de difracción, se construye un difractograma de rayos X que permite calcular la distancia interplanar cristalina correspondiente a la estructura cristalina del material.

La intensidad y el ancho de los picos de difracción proporcionan información sobre la cristalinidad de la muestra, mientras que el análisis de los desplazamientos de los picos en el ángulo 2θ se relaciona con efectos de tensión en la red [111].

Para la obtención de los patrones de difracción de las películas delgadas se utilizó un difractómetro de rayos X PANalytical con un tubo de rayos X con radiación de $\text{CuK}\alpha$

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) [110,112], condiciones de medición 40 kV y 35 mA en el modo de haz rasante (0.5°), los intervalos de medición en 2θ de 20 a 80° .

3.7.4 Propiedades ópticas: fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es un fenómeno físico en el cual un material absorbe luz de una longitud de onda específica, promoviendo a los electrones a niveles de energía superiores. Cuando los electrones regresan a su estado fundamental, liberan energía en forma de luz. Sin embargo, debido a posibles transiciones no radiativas, la luz emitida puede tener una longitud de onda diferente a la luz absorbida. En este contexto, para distinguir el proceso, a la luz absorbida se le conoce como excitación, mientras que la luz emitida se conoce propiamente como FL. La FL se puede dividir en dos categorías: fluorescencia o fosforescencia. La diferencia entre ambos procesos radica en los niveles de energía de diferente naturaleza, lo que conlleva a que los tiempos de relajación del electrón excitado difieran significativamente en cada caso. Diversos materiales presentan el fenómeno de la fluorescencia, entre los que destacan las moléculas aromáticas, y los lantánidos como impurezas en sólidos cristalinos. En este último caso es el resultado de las transiciones electrónicas entre los orbitales 4f-4f. Experimentalmente, la fluorescencia se presenta en un espectro de emisión, en el cual se grafican los datos de intensidad de emisión en función de la longitud de onda o del número de onda (cm^{-1}). Para explicar los procesos de excitación y emisión que se presentan en un material fotoluminiscente, se recurre comúnmente a la representación gráfica de niveles de energía mediante diagramas de Jablonski [113]. Estos diagramas ilustrativos facilitan la visualización de los procesos no radiativos y radiativos involucrados. Sin embargo, presentan limitaciones ya que se requiere conocer previamente las posiciones de los niveles de energía de forma teórica o experimental.

Instrumentalmente, los espectros de emisión se adquieren de un espectrofluorímetro, eligiendo una longitud de onda de excitación y barriendo un rango de longitudes de onda donde se espera la emisión característica del material. Algunos espectrofluorímetros, como el que se encuentra disponible en el Laboratorio Central del IFUAP, tienen la capacidad de medir espectros de excitación. En este caso se establece una longitud de onda de emisión (previamente conocida) y se barre un rango de longitudes de onda de excitación λ_{exc} . El

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

propósito es determinar las λ_{exc} que inducen dicha emisión, tratándolas como un subconjunto del espectro de absorción del material.

En general, un espectrofluorímetro [113] se compone de una fuente de luz de excitación, generalmente es una lámpara de xenón, un monocromador para seleccionar una longitud de onda específica de excitación proveniente de la fuente de luz incidente. Además, el espectrofluorímetro incluye una sección para inserción de la muestra, el cual está equipada con posicionadores mecánicos para alinear la muestra de manera precisa y optimizar la recolección de la luz emitida. La reproducibilidad de las mediciones se garantiza mediante este tipo de equipos, ya que es relativamente sencillo registrar las condiciones de medición de cada muestra, lo que permite comparar las muestras medidas en diferentes momentos.

La información es recibida por un monocromador de emisión, el cual selecciona la longitud de onda específica para el análisis de la emisión producida. La luz emitida es captada por un detector que registra la intensidad de la luz emitida en cada longitud de onda. Finalmente, estas señales son procesadas en el software correspondiente para presentar de manera gráfica los datos adquiridos durante la medición.

El conjunto de muestras electrodepositadas se analizó con el espectrofluorímetro NanoLog FR3 Horiba Jobin Yvon disponible en el IFUAP y el espectrofluorímetro Edinburg Instruments FLS 1000 disponible en la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, en ambos equipos se emplea una lámpara de xenón como fuente de excitación en la región del ultravioleta (UV, por sus siglas en inglés); para las muestras tetra-dopadas se utilizó un láser en 980 nm en la región del IR como fuente de excitación debido a que estas muestras presentan el fenómeno de conversión ascendente.

Diagramas de cromaticidad

Los diagramas de cromaticidad (desarrollados por la CIE, Comisión Internacional de Iluminación) son una representación gráfica que representa los colores pertenecientes al espectro visible a partir de un espacio cromático en dos dimensiones, la gráfica se compone de dos coordenadas x e y; x es la proporción relativa del rojo, y es la relativa del verde, en el interior de la gráfica se encuentra el triángulo cromático donde están incluidos todos los colores posibles [114]. Para generar las coordenadas, se requiere primeramente transformar

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

matemáticamente las coordenadas tricromáticas o valores triestímulos X, Y, Z a coordenadas cromáticas x, y, z [115]:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (3.17)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

Las coordenadas tricromáticas se obtienen mediante la siguiente expresión matemática:

$$X = \frac{100}{K} \sum_{\lambda=380}^{760} R(\lambda)E(\lambda)\bar{x}(\lambda) \quad (3.18)$$

$$Y = \frac{100}{K} \sum_{\lambda=380}^{760} R(\lambda)E(\lambda)\bar{y}(\lambda) \quad (3.19)$$

$$Z = \frac{100}{K} \sum_{\lambda=380}^{760} R(\lambda)E(\lambda)\bar{z}(\lambda) \quad (3.20)$$

Donde E (λ) es la distribución de energía espectral relativa (iluminante), R (λ) es el factor de reflexión del objeto cromático y $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ son las funciones colorimétricas estándar proporcionadas por CIE, K es la función de luminosidad y es una constante de normalización [115,116].

Los diagramas de CIE se obtuvieron para las muestras dopadas, co-dopadas y tetra-dopadas de NaYF₄ utilizando los espectros de emisión experimentales previamente obtenidos de la caracterización de FL. Para este propósito, se utilizó el programa ORIGIN PRO [117], el cual, en su versión del año 2021, cuenta con una extensión diseñada para obtener las coordenadas cromáticas. Esto permite visualizar la coordenada correspondiente a cada muestra en el espacio cromático del diagrama CIE.

Capítulo 4 Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización del conjunto de películas electrodepositadas de NaYF₄ y NaYF₄:Ln³⁺. Se determinará la estructura cristalina, así como el valor de parámetros de red y tamaño de cristalito calculados utilizando los resultados obtenidos de los patrones de DRX. Mediante la caracterización de las muestras por SEM y EDS se determinará la morfología y composición elemental de las películas, respectivamente. Los espectros de excitación obtenidos por caracterizaciones de FL permiten explicar los fenómenos de absorción obtenidos de los resultados teóricos mediante el estudio de sus transiciones electrónicas, lo que permite retroalimentar los resultados obtenidos.

4.1 Películas delgadas de NaYF₄

4.1.1 Morfología, composición química y estructura cristalina

En la **Figura 4.1** se muestran las micrografías de SEM de las películas delgadas de NaYF₄ no-dopadas obtenidas por la técnica de electrodeposición y posteriormente tratadas térmicamente en un horno tubular a 500 °C por dos horas, en una atmósfera de nitrógeno gaseoso. Las películas delgadas de NaYF₄ obtenidas por electrodeposición presentan un crecimiento del tipo Volmer-Weber dando lugar a la formación de islas [118,119]. Las micrografías muestran una morfología superficial compacta y algunos cúmulos grandes encima de ésta, ambos crecimientos están conformados por partículas semiesféricas. El proceso de sinterizado ocasionado por el proceso de tratamiento térmico [120], promueve que las partículas esféricas que componen a las películas presenten un proceso de difusión entre partículas, quedando una superficie compacta compuesta por partículas en un arreglo tipo mosaico.

Las películas no-dopadas de NaYF₄ tratadas térmicamente se analizaron mediante la técnica de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS). En el espectro de EDS de las películas delgadas de NaYF₄ se observan picos correspondientes a los principales elementos que componen la muestra como sodio, itrio y flúor. De acuerdo con la cuantificación en porcentaje atómico (%at) de cada elemento, se encontró que la composición química de las películas no es estequiométrica, es decir, presenta un exceso de iones de itrio.

Los porcentajes atómicos medidos por EDS muestran presencia de flúor al 68.76% at, sodio al 10.10 %at e itrio al 21.12 %at, los cuales están cercanos a la estequiometría para formar el compuesto NaYF₄.

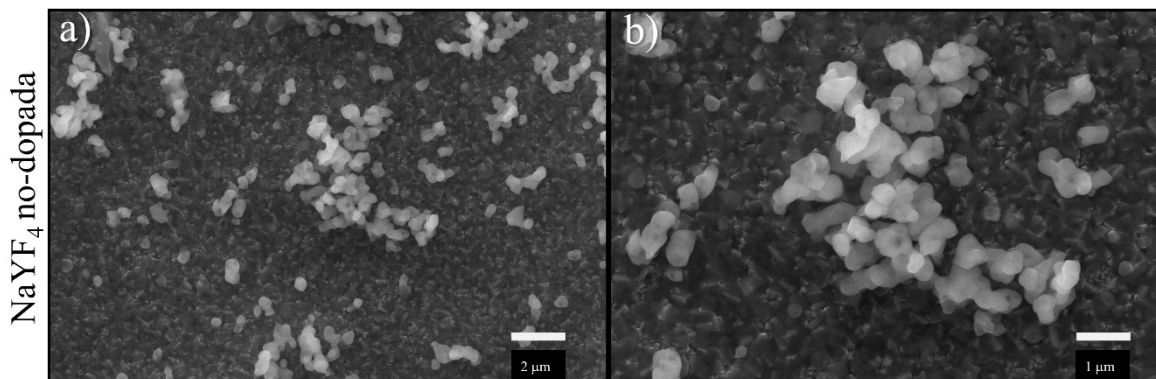


Figura 4.1: Imágenes SEM de películas electrodepositadas de NaYF₄ en fase cúbica posterior al tratamiento térmico, ampliaciones de a) 10 kX b) 20kX, se observa el proceso de sinterizado de las películas.

Tabla 4-1 Resultados de composición elemental de películas de NaYF₄ analizadas por EDS.

Muestra	Na [%at]	Y [%at]	F [%at]
NaYF ₄	10.10	21.15	68.76

Como se mencionó previamente, el NaYF₄ puede crecer en fase cúbica (α) o fase hexagonal (β) [121], dependiendo de la técnica y condiciones de síntesis elegida. Para determinar la estructura cristalina de las películas delgadas electrodepositadas y tratadas térmicamente, se utilizó la técnica de difracción de rayos X. La **Figura 4.2** muestra el patrón de difracción de rayos X de las películas delgadas y policristalinas de NaYF₄ electrodepositadas y sometidas al tratamiento térmico. En esta figura se observan picos de alta intensidad, bien definidos, y estrechos localizados en las posiciones $2\theta = 28.61^\circ, 33.1^\circ, 47.65^\circ, 56.45^\circ, 69.58^\circ$ y 76.9° , las cuales corresponden a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311), (400) y (331), respectivamente, de la fase cúbica del NaYF₄, de acuerdo con la ficha de referencia PDF #06-0342. El pico principal correspondiente al plano (111) tiene un valor de FWHM de 0.28° , la estrechez del pico denota una buena cristalinidad en

las películas electrodepositadas. También puede observarse la aparición de algunos picos adicionales correspondientes al sustrato de vidrio de soda-lima con un recubrimiento de FTO, identificados por (*). Por otro lado, en la parte inferior de la misma figura, se muestran los patrones estándar de las cartas PDF #06-0342 del NaYF_4 y de la carta PDF #21-1250 del SnO_2 .

Es importante resaltar que no se detectaron picos correspondientes a fases secundarias, por lo que se puede concluir que la técnica de electrodeposición es una técnica que favorece la formación y crecimiento de películas delgadas dieléctricas de fluoruros metálicos.

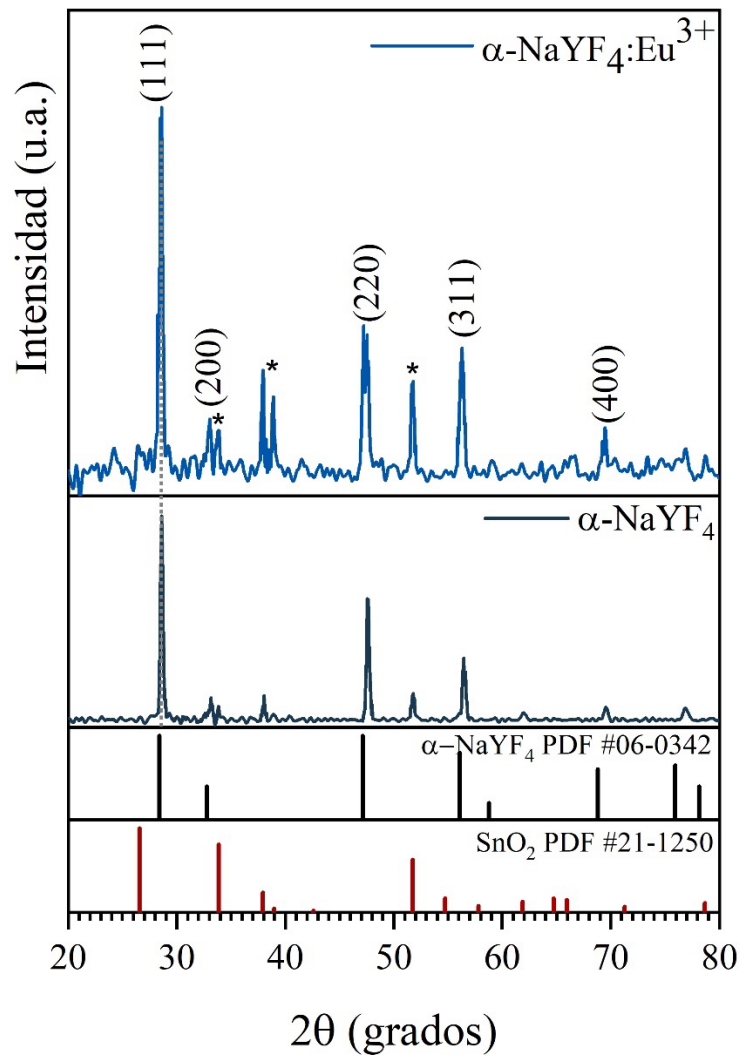


Figura 4.2: Patrón de difracción de rayos X de las películas NaYF_4 , se comprueba el crecimiento de películas en la fase cúbica del material, comparación con PDF #06-0342 para

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

indexar los planos cristalográficos y determinar los picos correspondientes al FTO PDF #21-1250.

Del patrón de difracción se puede obtener información cuantitativa en términos cristalográficos, por ejemplo, calcular la distancia interplanar d_{hkl} utilizando la expresión de la Ley de Bragg (ecuación 3.16), donde θ (en radianes) es el ángulo de difracción y cuyo valor se obtiene de la posición media del pico que corresponde al plano (111), por lo que el espaciado entre planos es de 3.217 Å. La expresión de la ecuación (4.1) es utilizada para calcular el parámetro de red específicamente en una estructura cúbica [122], donde los términos (hkl) corresponden a los índices de Miller de los planos de la red, y se utiliza el valor de distancia interplanar calculado anteriormente. Tomando como referencia el pico más intenso correspondiente al plano (111) se calculó el parámetro de red con valor $a = 5.572$ Å, comparando con el patrón de difracción de referencia del NaYF₄, el parámetro de red es $a = 5.45$ Å, lo que significa una diferencia del 2.2%.

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.1)$$

Asimismo, mediante el uso de la ecuación de Scherrer (4.2) se calcula el tamaño de cristalito difractado [123], la expresión requiere de valores como el ancho a la altura media β (FWHM por sus siglas en inglés) del pico que corresponde al plano (111) y valores ya conocidos por cálculos anteriores, a la constante de forma (K) usualmente se le asigna un valor de 0.9 y representa a partículas de forma esféricas. Por lo que se determina con estos parámetros, que el tamaño de cristalito es $L = 28.43$ nm.

$$L = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

Con base en los resultados del estudio de las propiedades morfológicas, de composición química y estructurales en el sistema no-dopado, se colecciona información para establecer un análisis comparativo entre los sistemas dopados, co-dopados y tetra-dopados con iones trivalentes de lantánidos en la matriz NaYF₄.

4.2 Películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Tb³⁺, Eu³⁺)

En esta sección se describen los resultados obtenidos de los sistemas dopados: NaYF₄:Eu³⁺ y NaYF₄:Tb³⁺. Se inicia con el análisis de los resultados teóricos para retroalimentar a los resultados experimentales de las películas electrodepositadas. Este análisis se enfoca principalmente en el aspecto cristalográfico, a través del estudio de su simetría y su relación con los difractogramas obtenidos por DRX, así como propiedades ópticas, mediante la interpretación de sus transiciones electrónicas obtenidas teóricamente que explican su respuesta fotoluminiscente.

4.2.1 Estados excitados y orbitales moleculares

En este trabajo, el análisis teórico de moléculas abarca la obtención de las bandas de absorción teóricas y el estudio de los correspondientes orbitales moleculares. Este proceso se inicia con el diseño de clústeres atómicos con la configuración del ion lantánido como átomo central. Se propone el grupo puntual D_{4h} para establecer el arreglo de átomos que conforman el clúster. Los métodos experimentales que justifican esta consideración se explicarán más adelante en la **sección 4.6**.

Se llevan a cabo los cálculos para optimización de geometría y los estados excitados de los modelos de clúster, los detalles del cálculo se describen en la sección 2.3. Los resultados teóricos proporcionan información sobre las interacciones electrónicas entre los iones vecinos (conocidos como ligando) y el ion lantánido central. Los cálculos presentados se realizaron a nivel molecular, lo cual responde a la necesidad de estudiar sus propiedades locales debido a la facilidad computacional que representa trabajar con un sistema de átomos reducidos, esto con la finalidad de lograr la convergencia y reducir el tiempo de cómputo.

Como se discutirá a continuación, los cálculos a escala molecular que representan una celda unitaria explican a detalle los procesos de absorción que ocurren localmente y que dan una interpretación consistente de lo que ocurre experimentalmente.

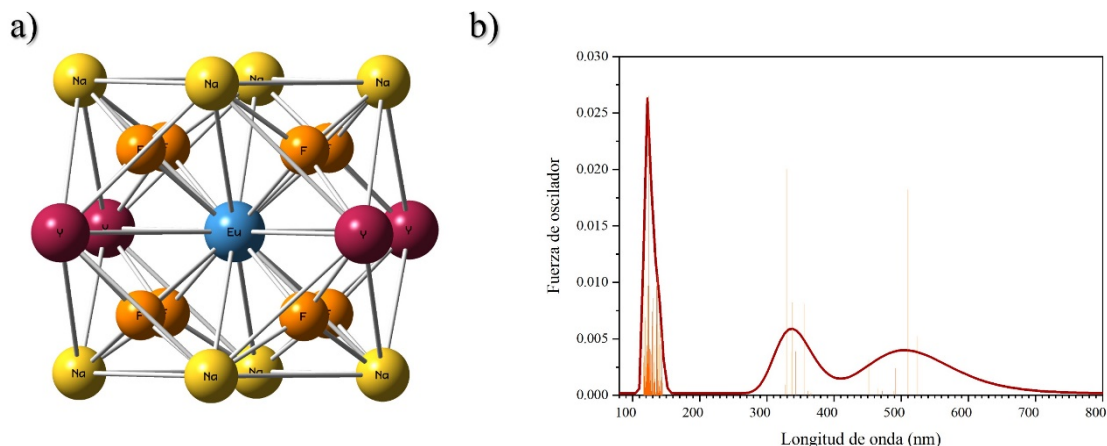


Figura 4.3: a) modelo de clúster de celda de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ b) Espectro de absorción teórico calculado usando TD-DFT.

Se realizó la optimización de la geometría del sistema de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, cuyo arreglo atómico resultante se muestra en la **Figura 4.3a**. La incorporación del ion lantánido a la red cristalina ocurre mediante mecanismos de sustitución con el ion trivalente de itrio. Al introducir el ion de Eu^{3+} en la celda, se observa un incremento en la distancia atómica $\text{F}^- - \text{Eu}^{3+}$ ($d = 2.38 \text{ \AA}$), en comparación a la distancia $\text{F}^- - \text{Y}^{3+}$ ($d = 2.35 \text{ \AA}$), resultado de la tensión en la celda debido a la diferencia de radios iónicos entre el itrio y el europio (ver **Tabla 4.7**).

Con esta nueva geometría, se procedió al cálculo de estados excitados del clúster para obtener el espectro de absorción teórico. Los diferentes estados que intervienen se obtuvieron mediante un cálculo con TD-DFT utilizando el código de Gaussian [124]. El resultado se muestra (líneas naranjas) en la **Figura 4.3b**. La envolvente de esas líneas resalta tres regiones espectrales de mayor intensidad, con tres transiciones importantes ubicadas en longitudes de onda de 329.3 nm, 509.7 nm y 123.5 nm, siendo las primeras dos de espín α y la última de espín β .

En la representación de las transiciones de la **Figura 4.4a**, se muestra que los estados ocupados HOMO presentan una fuerte contribución de los orbitales 2p e hibridaciones entre los átomos vecinos del ion de Eu^{3+} . Cuando pasan a su estado excitado LUMO, se evidencia una fuerte contribución de los orbitales 4f del ion de europio. Es decir, que a esas energías se promueve una transferencia electrónica de los iones vecinos del europio hacia los orbitales f de este, interpretado como una transición ligando – metal. Por otro lado, en la transición

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

localizada en 123.5 nm (ver **Figura 4.4b**), los iones participantes en la transición son únicamente los vecinos del lantánido, concluyendo que se trata de una absorción únicamente de ligando, y que su energía (10.04 eV) se encuentra en un valor similar a la energía de banda prohibida del NaYF_4 ($E_g \sim 10$ eV) [37].

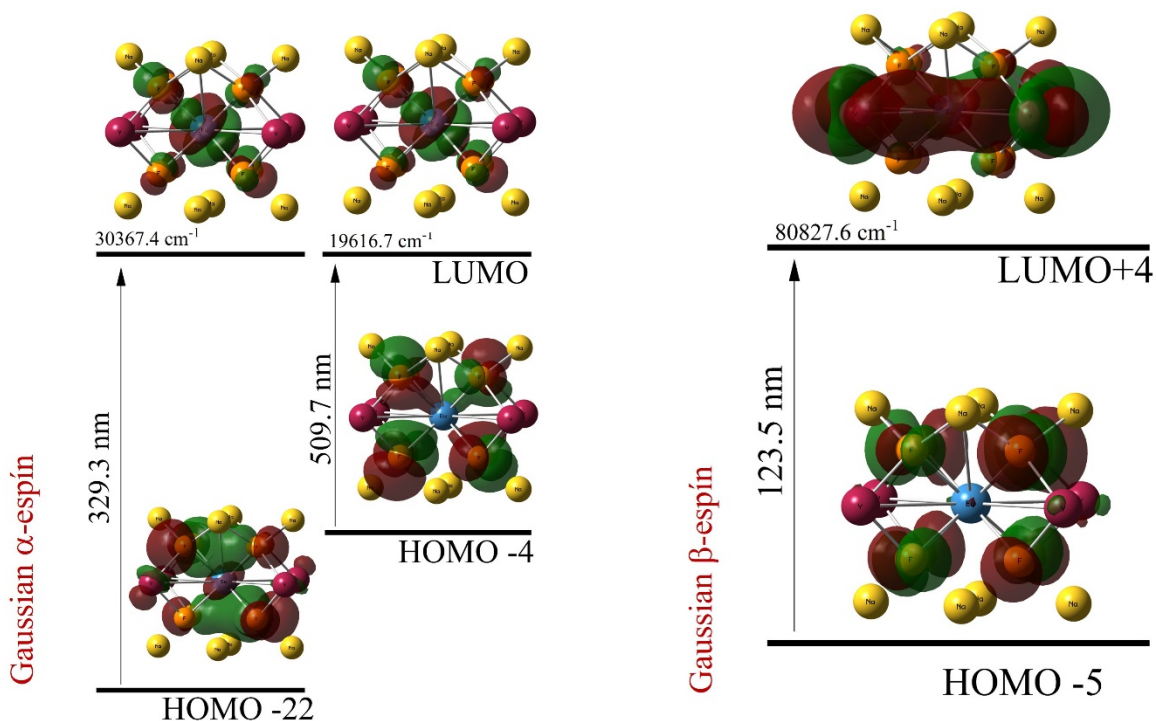


Figura 4.4: Análisis de orbitales moleculares de las transiciones más significativas del clúster $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$.

El clúster diseñado para describir al sistema $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$ se muestra en la **Figura 4.5a**. Se presenta un arreglo molecular, donde el ion Tb^{3+} se encuentra como átomo central con simetría puntual D_{4h} . Tras realizar la optimización de su geometría, se encontró que la distancia entre los primeros vecinos $\text{F}^- - \text{Tb}^{3+}$ es de 2.4 Å, mayor que la del clúster no-dopado ($\text{F}^- - \text{Y}^{3+}$ $d = 2.35$ Å), debido a la incorporación del terbio, cuyo radio iónico es mayor con respecto al itrio, lo que produce localmente efectos de tensión en la celda simulada. Utilizando esta geometría optimizada, se calcularon los estados excitados, dando lugar a generar el espectro de absorción teórico de la **Figura 4.5b**.

Los principales estados excitados obtenidos están localizados en $\lambda = 156.95$ nm, $\lambda = 265.94$ nm y $\lambda = 654.72$ nm, analizando los respectivos orbitales moleculares correspondientes a cada transición electrónica se observan diferentes comportamientos,

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

siendo el más significativo en la región de $\lambda = 265.94$ nm correspondiente a la absorción de energía donde los orbitales en estado base se encuentran distribuidos entre los vecinos de flúor e itrio.

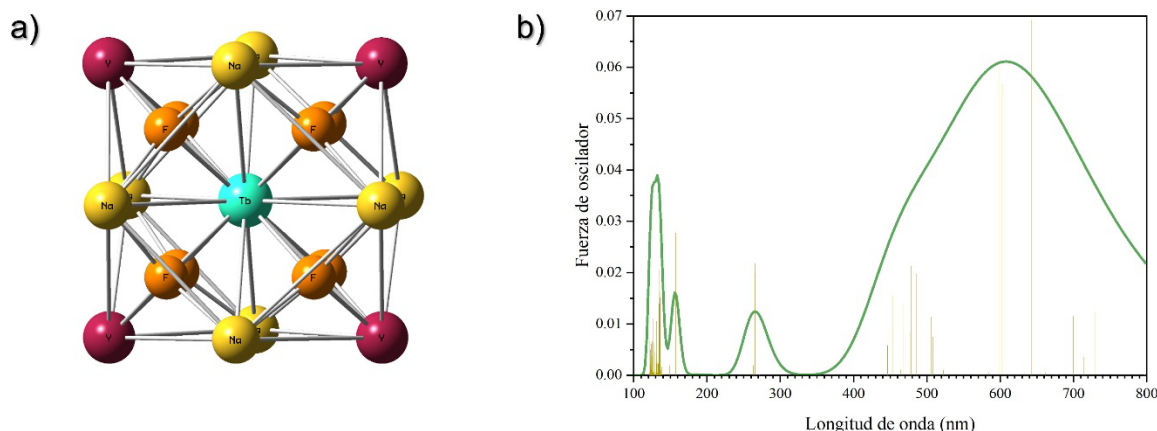


Figura 4.5: a) modelo de clúster de celda de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$ b) Espectro de absorción teórico calculado usando TD-DFT.

La **Figura 4.6** muestra los diagramas de orbitales moleculares correspondientes a las transiciones electrónicas principales de los estados excitados. En la longitud de onda de $\lambda = 156.95$ nm, se localiza la transición relacionada con los orbitales moleculares de los iones del ligando. Esta energía puede asociarse con la energía de banda prohibida del NaYF_4 , interpretándola como una interacción exclusiva del ligando. Por otro lado, en $\lambda = 265.94$ nm se presenta la excitación desde el estado fundamental, donde participan los iones del ligando y su estado excitado corresponde al orbital 4f del ion de terbio. Esta transferencia se asocia con una interacción ligando-lantánido. Finalmente, en $\lambda = 654.72$ nm, los orbitales que distribuyen la carga en los iones de flúor indican que en su estado excitado se produce una interacción con los orbitales 5d del ion de terbio. Sin embargo, es importante destacar que la transición electrónica más significativa y relevante tiene lugar en la región del UV.

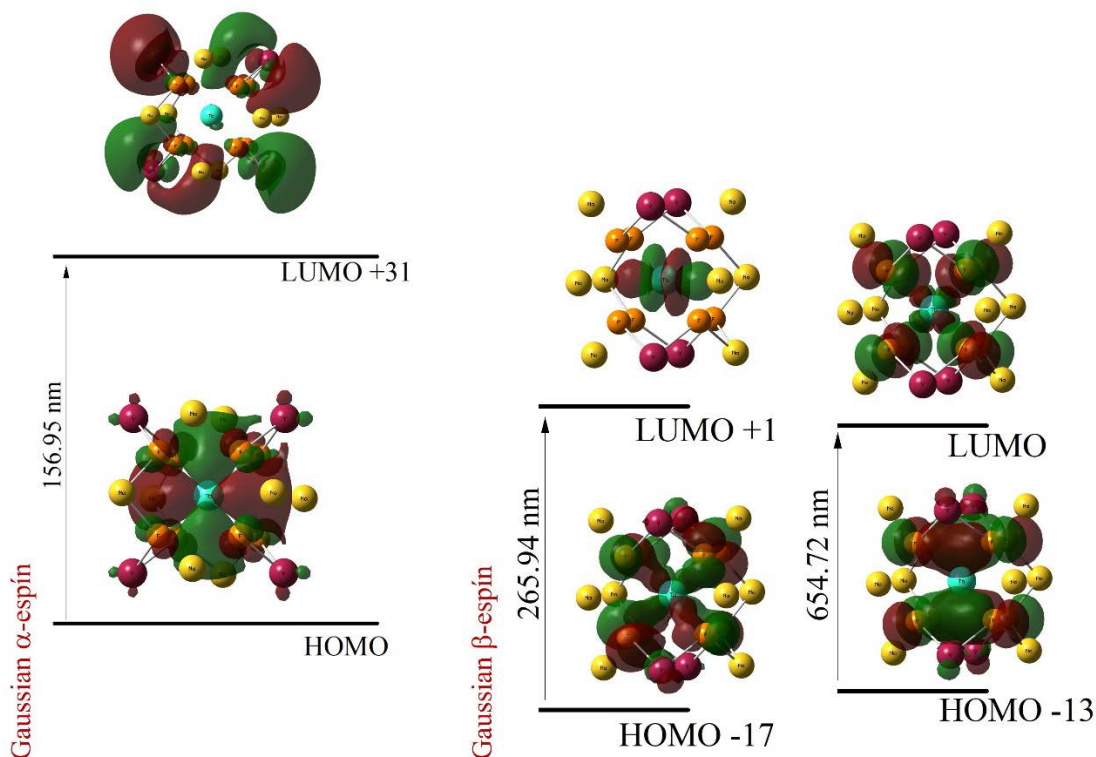


Figura 4.6: Análisis de orbitales moleculares de las transiciones más significativas del clúster $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$.

4.2.2 Morfología, composición química y estructura cristalina

Con las micrografías obtenidas por SEM en la **Figura 4.7**, al igual que las muestras no-dopadas se aprecia que las películas de ambos sistemas exhiben un crecimiento clasificado como Volver-Weber [118,119]. Se observa una película homogénea con la presencia de islas compuestas por pequeñas partículas aglomeradas. Es notable que las películas dopadas, en promedio, muestran un tamaño de partícula menor (~ 370 nm) que en el sistema no-dopado (~ 500 nm), lo cual se atribuye al efecto de la incorporación de iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} en ambos sistemas.

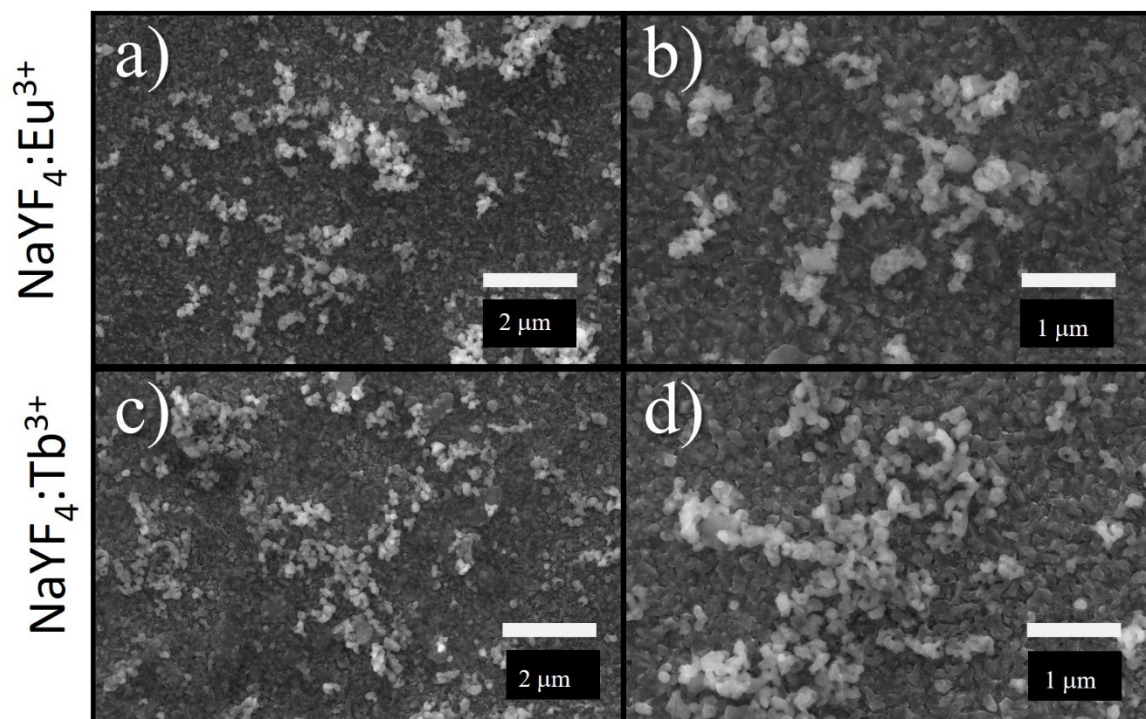


Figura 4.7: Imágenes SEM de películas electrodepositadas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ con magnificación de a) 10kX y b) 20kX, y $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$ magnificación c) 10kX y d) 20kX posterior a su tratamiento térmico.

Los análisis realizados por EDS muestran la composición elemental de las películas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$ (ver **Tabla 4.2**). Se observa que las películas están compuestas por los elementos Na, Y, F y Ln ($\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$). El porcentaje atómico de los lantánidos oscila entre el 2 y 3 %at, lo cual es proporcional a la cantidad de lantánidos incorporados a la red cristalina. Los valores de %at se encuentran bajos en comparación con la concentración de iones de lantánido en las soluciones electrolíticas, que alcanzan el 16.6 %molar respecto a los iones de itrio en ambos sistemas.

Tabla 4-2 Resultados de composición elemental de películas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$ analizadas por EDS.

Muestra	Na [%at]	Y [%at]	F [%at]	Eu [%at]	Tb [%at]
$\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$	16.28	15.25	64.88	3.59	n.a.
$\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$	13.34	14.33	70.07	n.a.	2.26

La **Figura 4.8a** muestra los patrones de difracción de rayos X de las películas de a) $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ y b) $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$. Los patrones de difracción indican que la fase cubica del NaYF_4 está presente incluso en el sistema con lantánidos incorporados, sin detectarse fases secundarias, Los picos adicionales pertenecen al sustrato de vidrio FTO y se identifican en patrón de DRX con (*). En el inciso a) de la figura, se aprecian picos de difracción localizados en las posiciones angulares $2\theta = 28.54^\circ, 33^\circ, 47.35^\circ, 56.23^\circ, 69.44^\circ$ y 76.93° , correspondientes a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311), (400) y (331), respectivamente. Al comparar los resultados de DRX con los patrones de la muestra no-dopada, se evidencia un desplazamiento ligero de los picos de difracción hacia ángulos menores, asociados a esfuerzos de tensión que generan un aumento en las distancias atómicas, y, por ende, en el parámetro de red. Considerando el plano (111) y la ecuación 4.1, se calculó el parámetro de red $a = 5.58 \text{ \AA}$, observando un incremento en relación con el sistema no-dopado, donde $a = 5.57 \text{ \AA}$. Utilizando la ecuación de Scherrer, expresada en la ecuación 4.2, se estimó el tamaño de cristalito con un valor de $L = 20.49 \text{ nm}$. El pico asociado al plano cristalino (111) tiene un valor de $\text{FWHM} = 0.38^\circ$, lo que indica que el material presenta una alta cristalinidad. El aumento en el ancho del pico en el plano (111) se atribuye a una disminución en el tamaño del cristalito difractado en comparación con el sistema no-dopado $L = 28.43 \text{ nm}$. Asimismo, el ancho del pico puede aumentar debido a efectos de tensión en la red cristalina, ocasionados por la incorporación del ion lantánido [125]. Estos resultados coinciden con los hallazgos teóricos, donde se demuestran efectos de tensión debido al incremento en la distancia iónica $\text{F}^- - \text{Eu}^{3+}$.

El cambio en los parámetros de red entre la película no-dopada y el sistema dopado con Eu^{3+} se atribuye a la diferencia de radios iónicos entre el Y^{3+} (1.019 \AA) y el Eu^{3+} (1.066 \AA), así durante el proceso de sustitución, se incorpora un ion de mayor tamaño, lo que ocasiona un aumento en la distancia atómica y el parámetro de red, tal como se observa en los resultados analizados del patrón de difracción de rayos X.

En el inciso b) de la misma figura, se presenta el patrón de difracción de la muestra dopada con Tb^{3+} , mostrando sus picos de difracción en $2\theta = 28.61^\circ, 33.15^\circ, 47.5^\circ, 56.4^\circ$ y 76.8° , los cuales corresponden a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (331), respectivamente. Utilizando los datos del plano cristalográfico principal (111) y la ecuación

4.1, se calculó el parámetro de red, obteniendo un valor de $a = 5.57 \text{ \AA}$, también se determinó que el tamaño de cristalito es $L = 22.84 \text{ nm}$. Comparando estos resultados con los del material no-dopado, se observa una similitud en el parámetro de red, debido a que la diferencia de radios iónicos de itrio (1.019 \AA) y terbio (1.04 \AA) es mínima. Sin embargo, el tamaño de cristalito es menor, tal como se esperaba de acuerdo con la teoría para un sistema dopado con iones trivalentes de Tb^{3+} , en comparación con el sistema no-dopado. Los resultados de ambos sistemas se resumen en la **Tabla 4.3**.

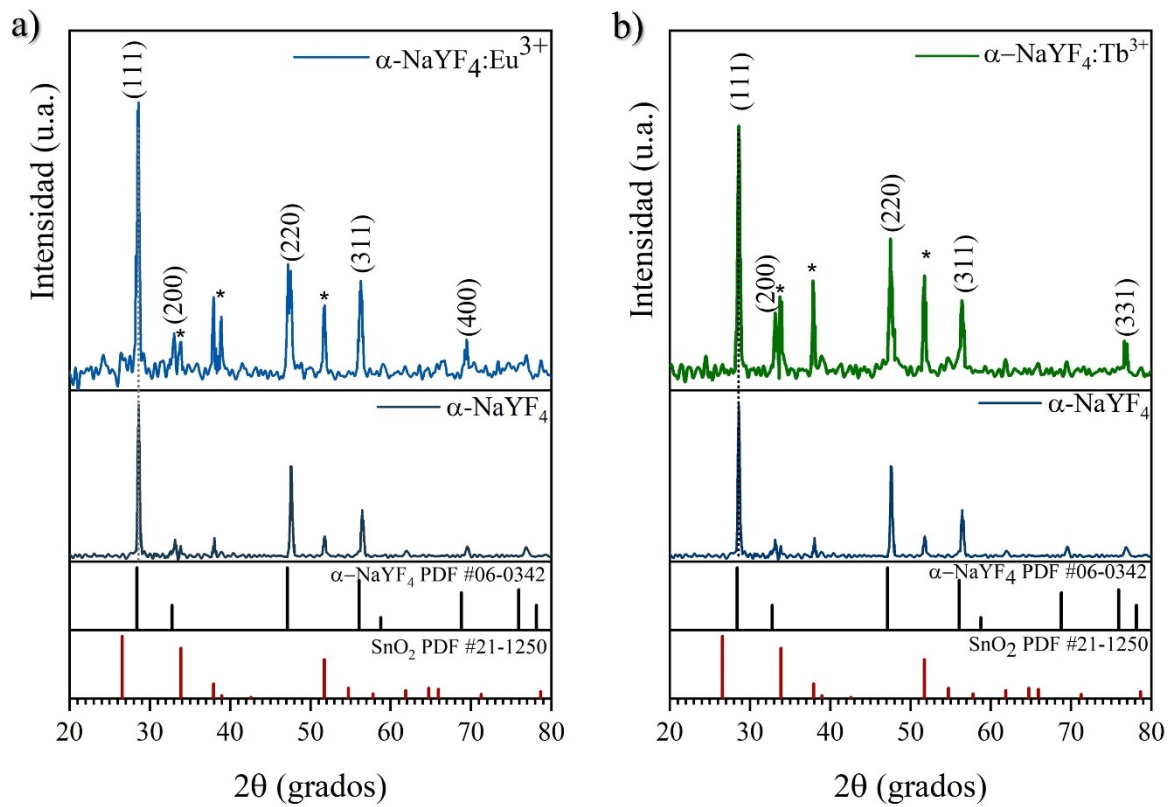


Figura 4.8: Patrón de difracción de películas de a) $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ y b) $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$ comparación con material no-dopado NaYF_4 obtenido experimentalmente y con el patrón estándar PDF 006-0342 para indexar los planos cristalográficos y los picos correspondientes al FTO PDF 021-1250.

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

Tabla 4-3 Parámetros de red calculados con la ecuación de Scherrer empleando el plano (111), tamaño de cristalito (L), comparación de radios iónicos (R) entre las especies trivalentes en las películas NaYF₄:Eu³⁺ y NaYF₄:Tb³⁺.

Muestra	Radio iónico Y ³⁺ [Å]	Radio iónico Ln ³⁺ [Å]	Parámetro de red a=b=c [Å]	Tamaño de cristalito L [nm]
NaYF ₄	1.019	n.a.	5.57	28.43
NaYF ₄ :Eu ³⁺	1.019	1.066	5.58	20.49
NaYF ₄ :Tb ³⁺	1.019	1.04	5.57	22.84

4.2.3 Propiedades ópticas: Fotoluminiscencia

Para evaluar las propiedades fotoluminiscentes de las películas de NaYF₄:Eu³⁺, se adquirieron los espectros de emisión del material mediante la excitación con luz ultravioleta. Con el fin de determinar la longitud de onda de excitación (λ_{exc}) adecuada, se obtuvo inicialmente un espectro de excitación, manteniendo fija la longitud de emisión (λ_{em}) en λ_{em} = 610 nm. Como resultado de este análisis, se estableció que la λ_{exc} óptima se localiza en λ_{exc} = 245 nm. Posteriormente, se excitó la película esta longitud de onda (245 nm) para obtener un espectro de emisión optimizado, revelando las transiciones 4f-4f del ion de Eu³⁺ (ver **Figura 4.9a**). El fenómeno de conversión descendente (DC, down conversion,) se refleja en las emisiones a longitudes de onda más largas, las cuales fueron detectadas en: λ_{em} = 592 nm, de tipo dipolar magnética (DM) que corresponde a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$; dos bandas de transición dipolar eléctrica $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ en λ_{em} = 610 nm y λ_{em} = 628 nm; mientras que en λ_{em} = 655 y λ_{em} = 708 nm se encuentran las transiciones dipolares eléctricas $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, respectivamente. El conjunto de emisiones se representa en un diagrama de cromaticidad (CIE) con coordenadas x, y (0.64,0.35) referente al color rojo **Figura 4.9b**. La fotografía incluida en el inciso c de la **Figura 4.9** corrobora que las películas presentan la emisión en rojo característica del Eu³⁺ bajo la excitación en λ_{exc} = 245 nm.

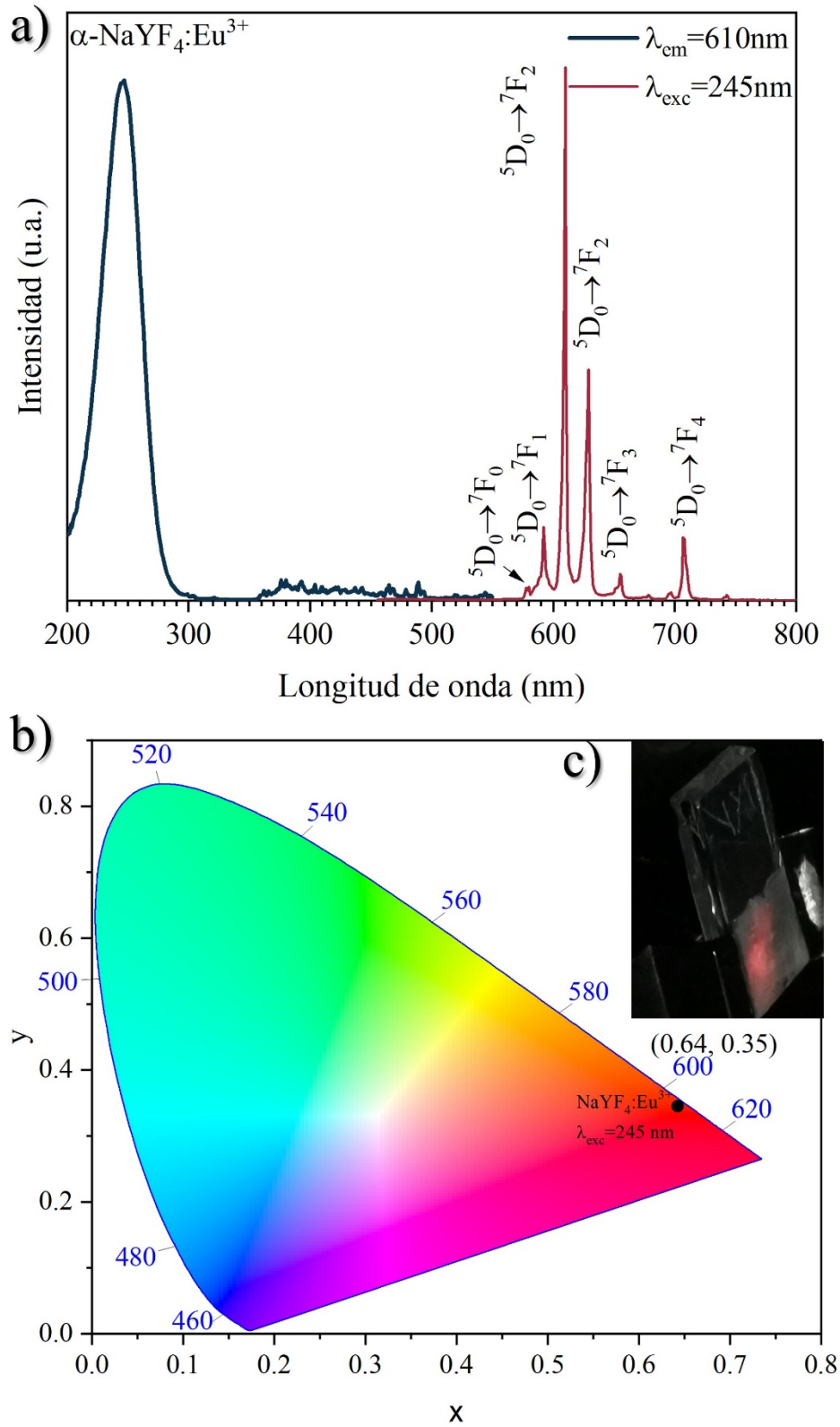


Figura 4.9: Espectros de excitación (azul) y emisión (rojo) de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, b) diagrama CIE correspondiente a la emisión del Eu^{3+} , c) fotografía de la muestra bajo excitación de 245 nm.

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

Por otro lado, la respuesta de FL de las películas de NaYF₄:Tb³⁺ se muestra en la **Figura 4.10a**. Al fijar la emisión en $\lambda_{em} = 545$ nm, se obtuvo el espectro de excitación, resultando en una λ_{exc} óptima en 235 nm. Al excitar a la muestra con esa λ_{exc} , se generó el espectro de emisión del ion Tb³⁺ localizándose las bandas de emisión en: $\lambda_{em} = 498$ nm correspondiente a la transición $^4D_4 \rightarrow ^7F_6$; dos bandas en $\lambda_{em} = 542$ nm y $\lambda_{em} = 549$ nm asociadas a $^4D_4 \rightarrow ^7F_5$; las bandas en $\lambda_{em} = 584$ nm y $\lambda_{em} = 622$ nm y $\lambda_{em} = 365$ nm corresponden a las transiciones $^4D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^4D_4 \rightarrow ^7F_3$ y $^4D_4 \rightarrow ^7F_2$, respectivamente. Este sistema también sigue el proceso de DC.

El CIE relaciona el espectro de emisión experimental con una coordenada de color asociada, y de acuerdo con los resultados se obtiene la coordenada (0.36, 0.63) para las muestras dopadas con Tb³⁺. La fotografía incluida en el diagrama CIE muestra la emisión en verde propia del Tb³⁺ bajo la excitación con luz UV en $\lambda_{exc}=235$ nm **Figura 4.10b, c**, respectivamente.

Las bandas de excitación en 245 nm y 235 nm en las muestras dopadas con europio y terbio respectivamente coinciden con los resultados teóricos, donde se observa que en la región del UV la transición de absorción se da entre ligando-metal. Es decir, se puede afirmar que existe una transferencia de energía entre los iones vecinos de flúor hacia el ion lantánido central.

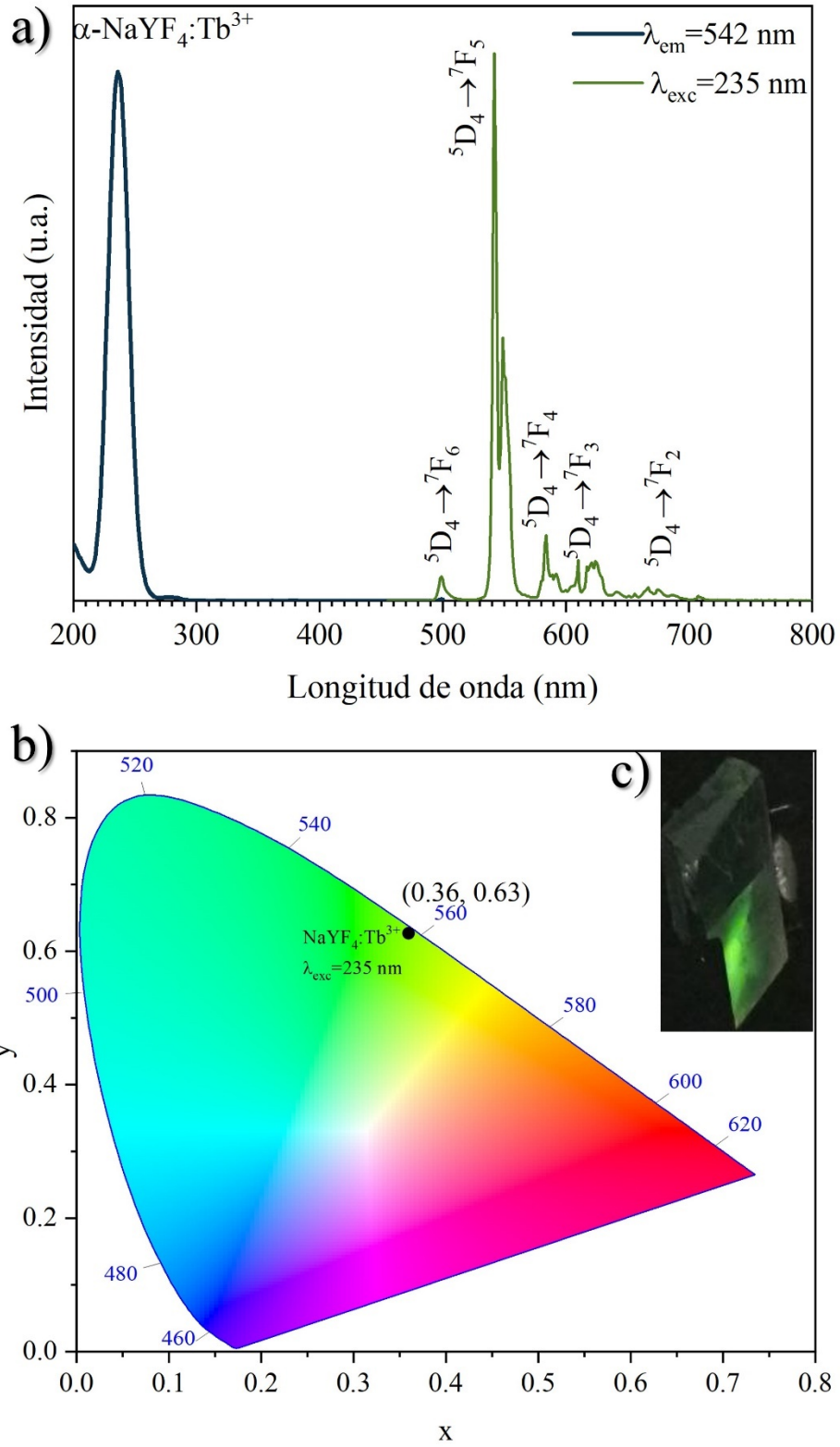


Figura 4.10: Espectros de excitación (azul) y emisión (verde) de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$, b) diagrama CIE correspondiente a la emisión del Tb^{3+} , c) fotografía de la muestra con $\lambda_{\text{exc}} = 235 \text{ nm}$.

4.3 Películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$)

4.3.1 Estados excitados y orbitales moleculares

Para estudiar la interacción de dos lantánidos de diferente especie dentro de una red cristalina, se realizó el modelado simple de dos celdas unitarias adyacentes, con cada celda con un ion diferente. Para este sistema, se utilizaron los iones de europio y terbio, tal como se esquematiza en la **Figura 4.11a**. Con esta configuración se realizó el cálculo de estados excitados mediante TD-DFT, obteniendo el espectro de absorción teórico de la **Figura 4.11b** que contiene las transiciones electrónicas permitidas.

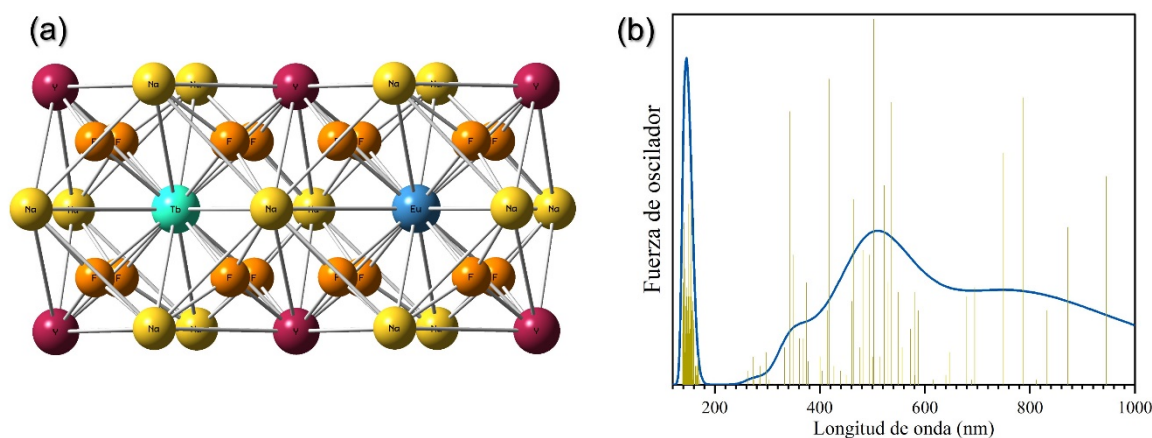


Figura 4.11: a) modelo de clúster de celda de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, b) Espectro de absorción teórico calculado usando TD-DFT.

El análisis se centrará en las dos transiciones ubicadas en $\lambda = 155$ nm y $\lambda = 342.77$ debido a la relevante información encontrada sobre las transiciones a orbitales 4f de los lantánidos. Tras realizar el estudio correspondiente de los orbitales moleculares, presentados en la **Figura 4.12**, se concluye que en la primera transición ($\lambda = 155$ nm) existe una dominante participación de los iones de flúor, y que en estado excitado se observa la contribución de los orbitales 4f del ion de terbio. Mientras que en $\lambda = 342.77$ nm, la transición electrónica se debe a la distribución de los iones de flúor más cercanos a los iones lantánidos, y en su estado excitado ocurre una transferencia electrónica hacia el ion de europio y sus alrededores. Por lo tanto, en un sistema co-dopado, donde dos especies lantánidas coexisten en la misma red cristalina, se concluye que existe una transferencia de energía desde los iones de terbio a los

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

iones de europio, como ha sido demostrado experimentalmente en artículos publicados y que sustentan las conclusiones presentadas [126,127].

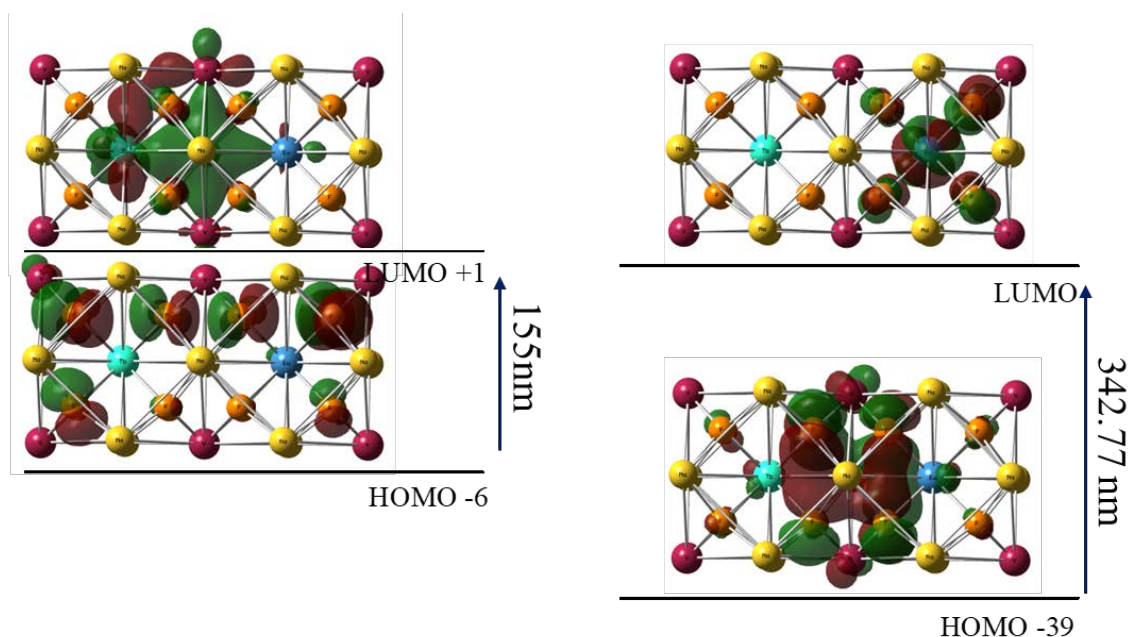


Figura 4.12: Análisis de orbitales moleculares de las transiciones más significativas del clúster $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$.

4.3.2 Morfología, composición química y estructura cristalina

Las muestras se doparon mediante la adición simultánea de las especies de Tb^{3+} y Eu^{3+} en la misma solución electrolítica, con el propósito de incorporar ambos lantánidos en una sola película. Después de su crecimiento, las películas fueron sometidas a tratamiento térmico para promover la cristalización del material y mejorar la eficiencia de su emisión. Las proporciones molares utilizadas se detallan en el capítulo 3.5. Se realizó un análisis de la morfología mediante SEM, cuyas micrografías se muestran en la **Figura 4.13**; las imágenes revelan un tipo de crecimiento conocido como Volmer-Weber, caracterizado por la presencia de islas o aglomerados sobre la superficie del material. Según el análisis, dichas islas están compuestas por partículas esféricas con un tamaño promedio de 200 nm.

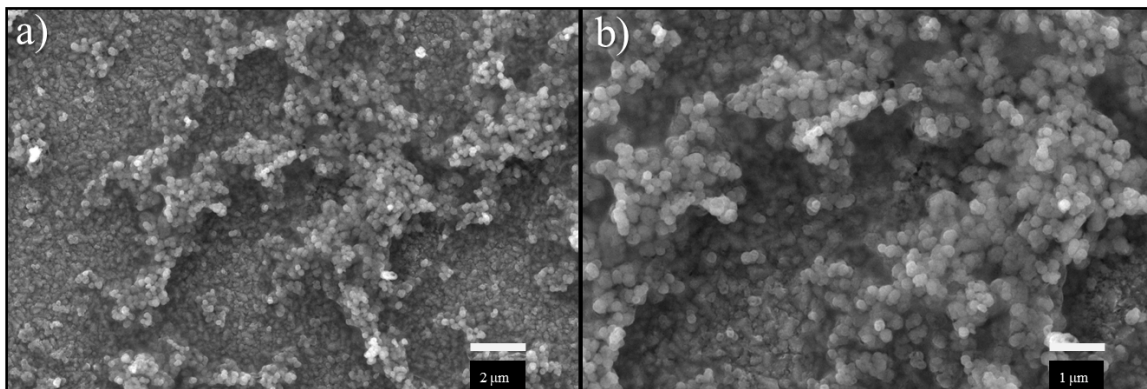


Figura 4.13: Imágenes SEM de películas electrodepositadas de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ en fase cúbica posterior al tratamiento térmico, magnificaciones de a) 10kX b) 20kX, se observa el proceso de sinterizado de las películas debido al tratamiento térmico realizado.

En la **Tabla 4.4** se presentan los porcentajes atómicos de los elementos de interés; en las muestras co-dopadas se observan los porcentajes más cercanos a la estequiometría. Se logra detectar la presencia de los iones de terbio debido a su mayor concentración en la solución electrolítica en comparación con el europio. Esta relación de concentraciones entre lantánidos se conserva en las películas ya depositadas, por lo que en la tabla no se registra ningún porcentaje atómico para el europio, ya que se encuentra fuera del rango de detección por el equipo, lo que impide su cuantificación. Aunque los porcentajes atómicos no corresponden a valores estequiométricos, siguen la tendencia deseada para la formación del material $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$.

Tabla 4-4 Resultados de composición elemental de películas de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ analizadas por EDS.

Muestra	Na [%at]	Y [%at]	F [%at]	Tb [%at]	Eu [%at]
$\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$	21.32	13.96	63.92	0.79	-

En la muestra co-dopada se realizó un mapeo elemental para mostrar cualitativamente la composición de cada especie en las muestras electrodepositadas. El mapeo muestra la distribución de cada elemento en la región analizada y sobre la superficie. Se observa en la **Figura 4.14** que existe mayor concentración de iones de terbio que de europio, ya que la cantidad de señales detectadas del terbio es mayor.

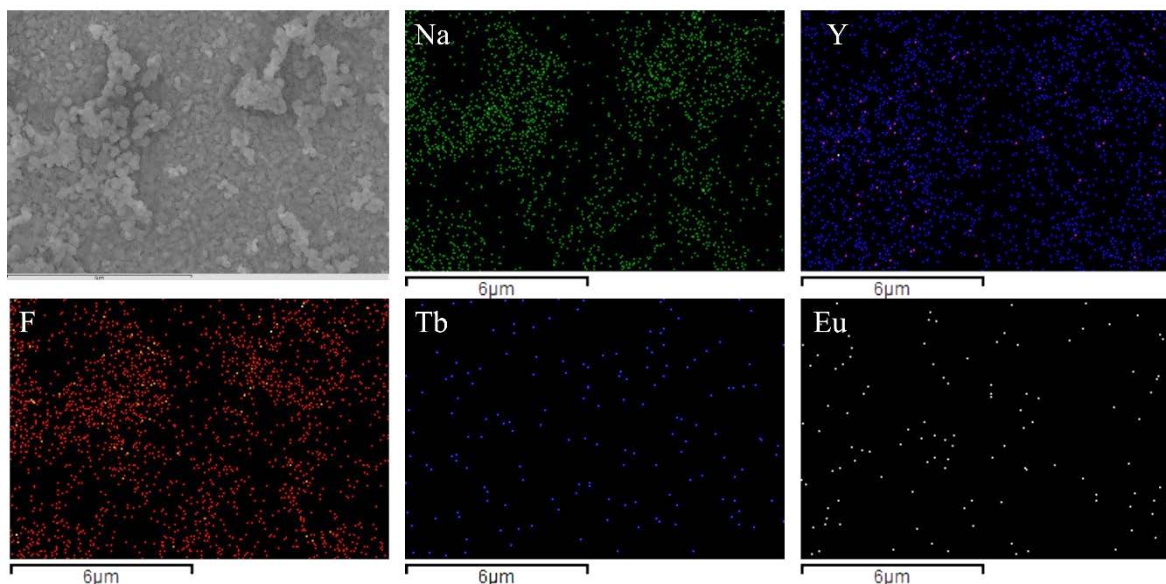


Figura 4.14: Mapeo elemental de la película $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, se puede observar la distribución de los diferentes elementos que componen a la muestra.

El análisis por DRX de las películas muestran una tendencia diferente que los sistemas anteriormente estudiados. En la **Figura 4.15** se presenta el patrón de difracción de rayos X de una película delgada co-dopada de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$. Se observan únicamente 4 picos en las posiciones angulares $2\theta = 28.67^\circ, 33.19^\circ, 47.69$ y 56.23° , correspondientes a los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311), respectivamente. El análisis del pico asociado al plano (111) revela un valor de FWHM de 0.36° , lo que indica una buena cristalinidad del material depositado.

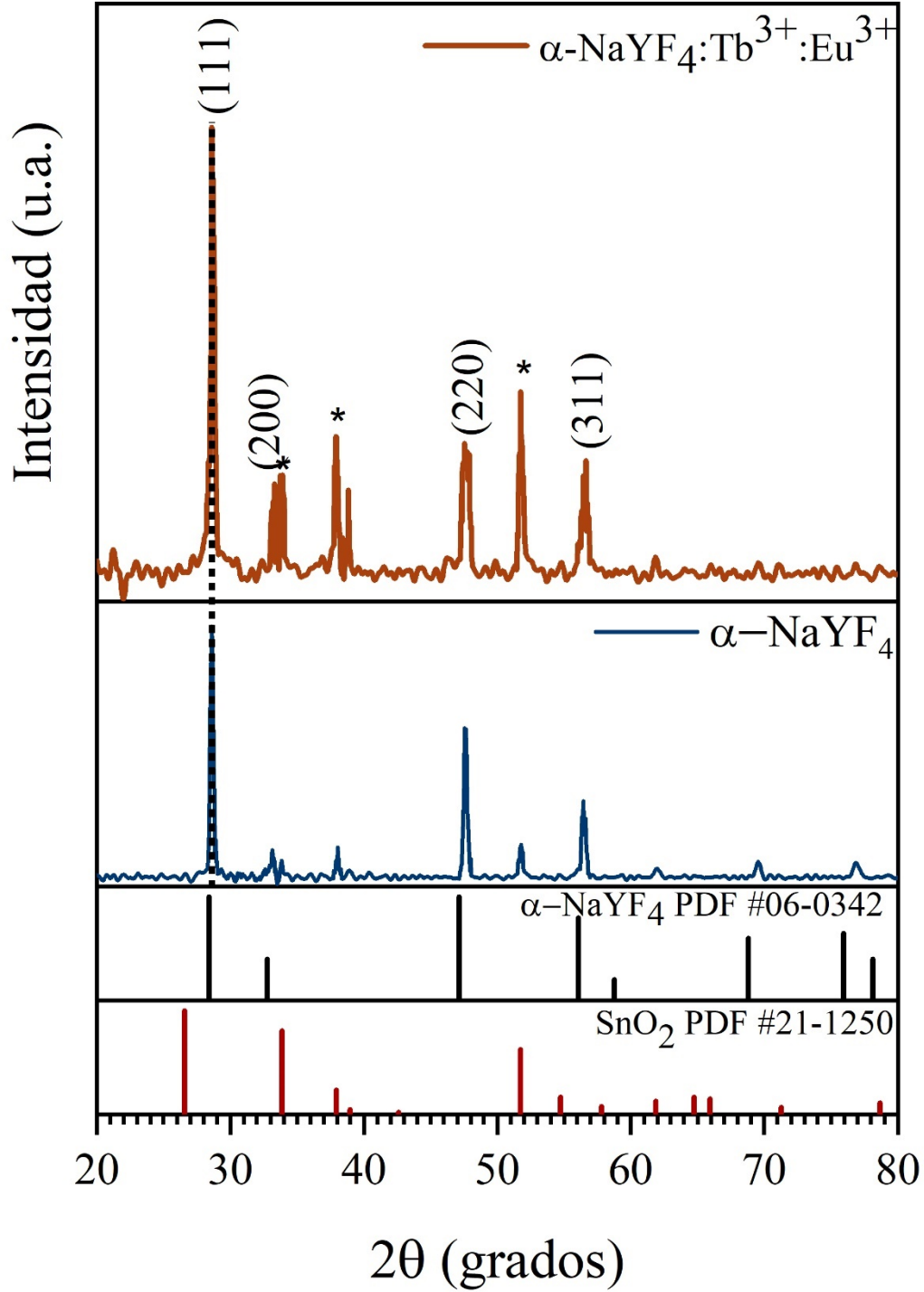


Figura 4.15: Patrón de difracción de películas de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, comparación con material no-dopado NaYF_4 . En la parte inferior se muestran los patrones estándar de las cartas PDF #06-0342 del NaYF_4 y PDF #21-1250 del SnO_2 (componente principal del FTO).

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

El patrón de difracción del sistema co-dopado presenta un desplazamiento ligero hacia ángulos mayores en comparación con las películas no-dopadas, esto es debido a efectos de compresión en la red, lo que produce la disminución del parámetro de red ($a = 5.56 \text{ \AA}$) vs. la película no-dopada ($a = 5.57 \text{ \AA}$). Este fenómeno se origina por las diferencias entre los radios iónicos de las especies involucradas en el proceso de sustitución. Las variaciones observadas en los valores de parámetro de celda y tamaño de cristalito se deben a la incorporación de dos lantánidos de diferente especie a la red cristalina. Se calculó el tamaño de cristalito difractado obteniéndose un valor de $L = 23.45 \text{ \AA}$. Los resultados se resumen en la **Tabla 4-5**.

Tabla 4-5: Parámetros de red calculados con la ecuación de Scherrer empleando el plano (111), tamaño de cristalito (L), comparación de radios iónicos (R) entre las especies trivalentes en la película NaYF₄:Tb³⁺: Eu³⁺.

Muestra	Radio iónico Y ³⁺ [Å]	Radio iónico Ln ³⁺ [Å]	Parámetro de red a=b=c [Å]	Tamaño de cristalito L [nm]
NaYF ₄	1.09	n.a.	5.57	28.43
NaYF ₄ :Tb ³⁺ : Eu ³⁺	1.019	1.04 Tb ³⁺ 1.066 Eu ³⁺	5.56	23.45

4.3.3 Propiedades ópticas -Fotoluminiscencia

Las películas co-dopadas de NaYF₄:Tb³⁺: Eu³⁺ se analizaron por espectrofluorimetría para obtener la respuesta de FL. Se obtuvo el espectro de excitación fijando la $\lambda_{em} = 610 \text{ nm}$ que corresponde a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ del ion europio. El espectro de excitación presentado en la **Figura 4.16a** revela una banda de excitación localizada en $\lambda_{exc} = 238 \text{ nm}$. La misma figura muestra espectro de emisión de las películas co-dopadas, donde se observan las bandas de emisión en la región del ion Tb³⁺ en $\lambda_{em} = 486 \text{ nm}$ y $\lambda_{em} = 494 \text{ nm}$ pertenecientes a la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$. La transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ muestra dos bandas de emisión en las posiciones $\lambda_{em} = 541 \text{ nm}$ y $\lambda_{em} = 549 \text{ nm}$. En $\lambda_{em} = 583 \text{ nm}$ corresponde a la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, y finalmente en $\lambda_{em} = 627 \text{ nm}$ la transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$. Al mismo tiempo se observan las bandas de emisión propias del ion de europio en las posiciones: $\lambda_{em} = 591 \text{ nm}$ de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $\lambda_{em} = 610 \text{ nm}$ y $\lambda_{em} = 625 \text{ nm}$ correspondientes a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$,

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

$\lambda_{\text{em}} = 654 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{em}} = 709 \text{ nm}$ de las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, respectivamente. Según lo anterior, las películas muestran una emisión combinada de las especies lantánidas de terbio y europio.

La combinación de la FL verde característica del Tb^{3+} y la emisión en rojo propia del Eu^{3+} da como resultado la emisión en amarillo [128], como se representa en un diagrama de cromaticidad (CIE) en la **Figura 4.16b** con coordenadas cromáticas (0.45, 0.51), se incluye en el inciso c una fotografía con la emisión de las películas al ser excitada con una lámpara UV. La emisión en amarillo surge de la interacción fotoluminiscente entre los iones de Tb^{3+} y Eu^{3+} , alcanzando una concentración óptima de impurezas dentro del sistema donde ocurren transferencias entre el ion donador (Tb^{3+}) y aceptor (Eu^{3+}) $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Este proceso implica una transferencia no radiativa desde el nivel $^5\text{D}_4$ del donador hacia el nivel $^5\text{D}_1$ del aceptor. Tras este proceso no radiativo, el electrón se relaja y pasa al nivel permitido $^5\text{D}_0$, culminando con la relajación radiativa al estado fundamental del aceptor [88,129], como se esquematiza en la **Figura 4.17**. En este sistema co-dopado, guiado por procesos de DC, la excitación de los niveles del Tb^{3+} precede a dos procesos adicionales: la relajación radiativa hasta el estado base y la transferencia no radiativa hacia un nivel de menor energía, cercano y probable del ion Eu^{3+} . Investigaciones previas en fosfatos alcalinotérreos han detallado los mecanismos de transferencia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$; en particular, los mecanismos de intercambio (*exchange*) cobran relevancia cuando la distancia entre donador y aceptor es menor a 4 \AA [129].

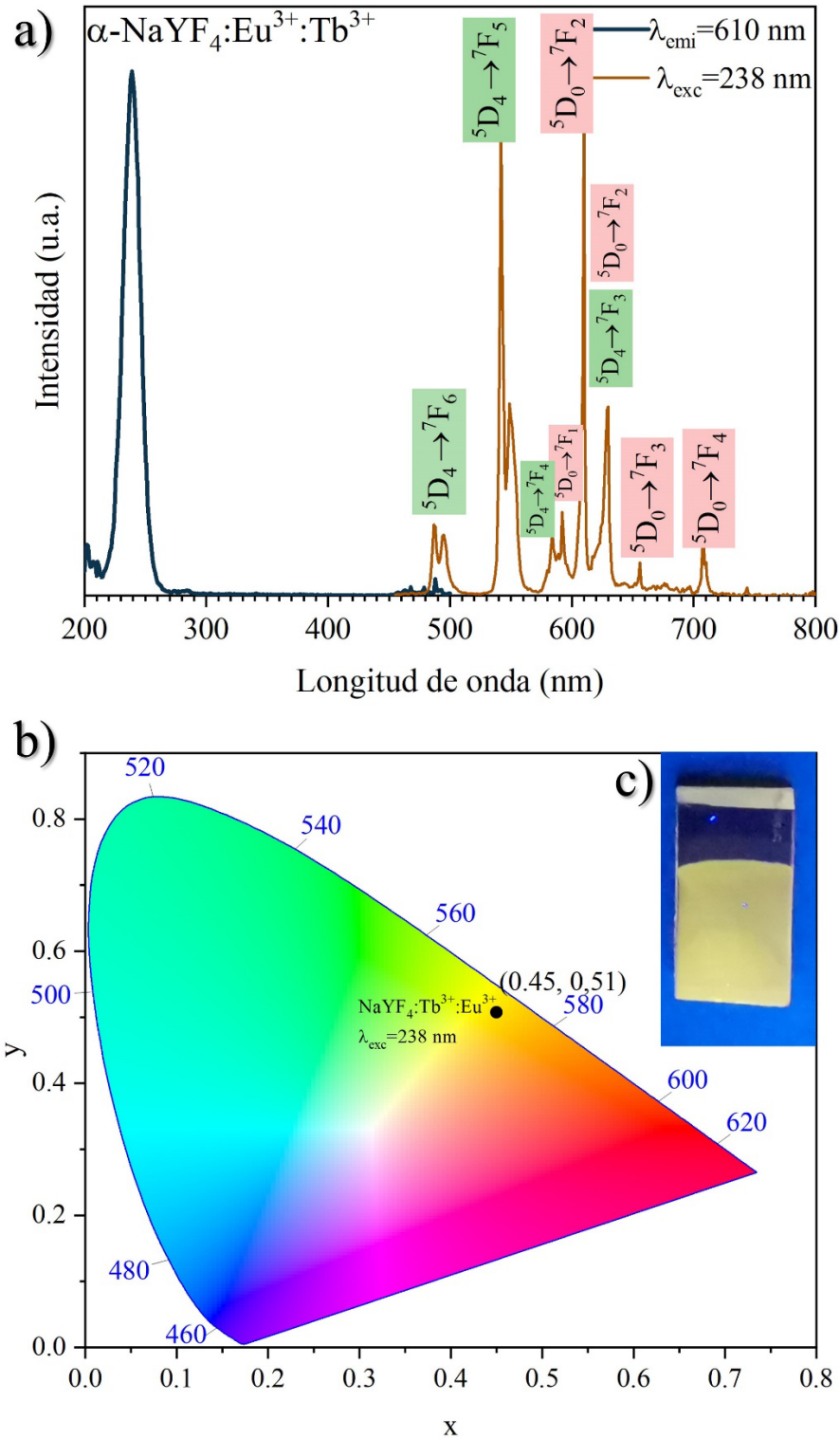


Figura 4.16: Espectros de excitación (azul) y emisión (naranja) de $\text{NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, las emisiones correspondientes al Tb^{3+} se etiquetan el color verde y las del Eu^{3+} en rojo; b) diagrama CIE correspondiente a la emisión del Tb^{3+} y Eu^{3+} , c) fotografía de la muestra excitada con luz UV.

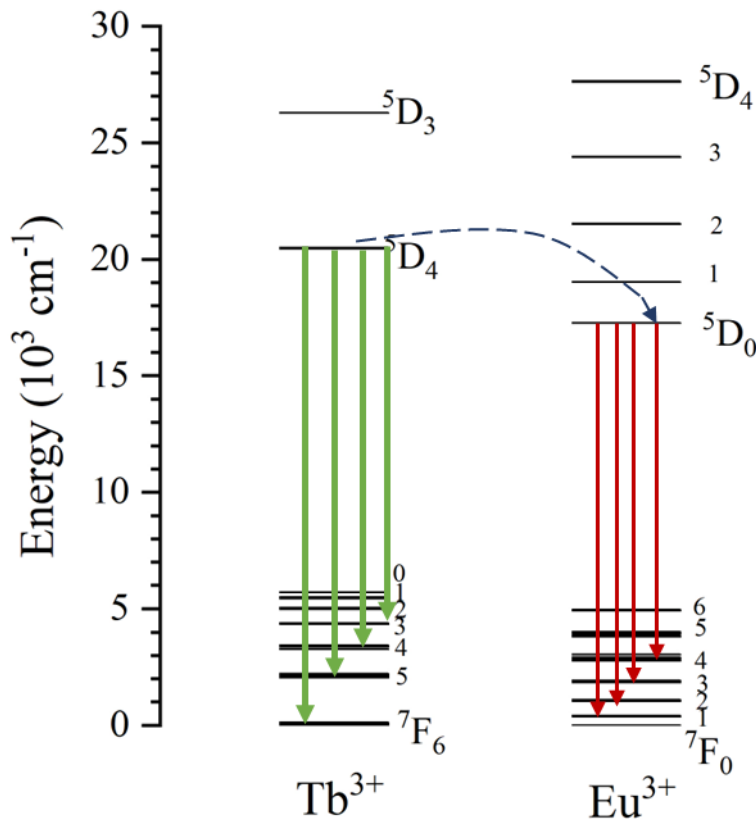


Figura 4.17: Diagrama de niveles de energía que describe la transferencia no radiativa entre el ion Tb³⁺ al Eu³⁺.

4.4 Películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺=Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺)

Como trabajo previo al presentado en esta sección, se llevaron a cabo depósitos de películas de NaYF₄:Tm³⁺ con el propósito de investigar posibles procesos de FL mediante mecanismos de DC. Sin embargo, tras una serie de experimentos variando la concentración molar del dopante en la solución y realizar la caracterización óptica, no se detectó respuesta fotoluminiscente en las películas. En 2020, Fan y colaboradores [130] reportaron que mediante la técnica hidrotermal obtuvieron partículas esféricas de α-NaYF₄:Tm³⁺ con aparente FL en λ_{em}= 448 nm y λ_{em}= 490 nm al excitar con λ_{exc}= 339 nm. En la metodología experimental [131], se destaca que la temperatura utilizada para la formación del material fue de 180°C, más del triple en comparación con la temperatura utilizada en el electrodeposición de las películas crecidas en este trabajo (50 °C).

Estas diferencias en las condiciones pueden explicar la falta de respuesta fotoluminiscente en las películas de $\text{NaYF}_4:\text{Tm}^{3+}$ bajo excitación UV. Por tanto, se requiere explorar un arreglo que garantice la FL de las especies lantánidas trivalentes Tm^{3+} , Tb^{3+} y Eu^{3+} . Basado en los reportes de Sun y colaboradores en 2018 [12], se sugiere que al incorporar un cuarto lantánido, Yb^{3+} , es posible considerar la excitación en la región IR. A través de mecanismos de UC, podría lograrse una respuesta fotoluminiscente combinada en azul, verde y roja, correspondiente a la FL característica del Tm^{3+} , Tb^{3+} y Eu^{3+} , respectivamente.

4.4.1 Morfología, composición química y estructura cristalina

Las imágenes obtenidas por SEM de la **Figura 4.18** muestran una morfología superficial homogénea con algunos agregados irregulares partículas crecidas encima de esa primera capa. La morfología en general es similar a los otros casos de películas depositadas en este trabajo. Una vez depositadas las películas reciben un tratamiento térmico, por ello se observa el proceso de sinterizado en el fondo de la película formando una película compacta. Asimismo, se observa coalescencia entre las partículas de la superficie que se distribuye en toda la muestra.

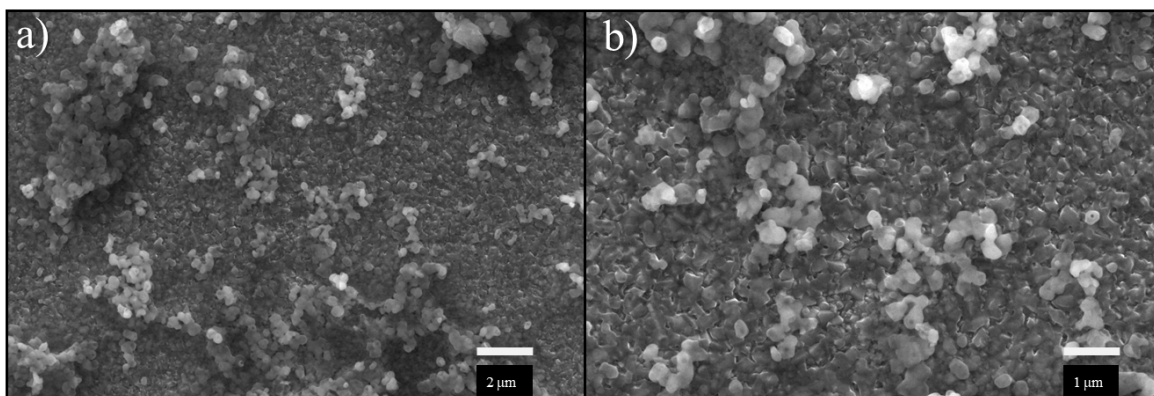


Figura 4.18: Imágenes SEM de películas electrodepositadas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$ en fase cúbica posterior al tratamiento térmico, magnificaciones de a) 10kX b) 20kX, se observa el proceso de sinterizado de las películas.

Se realizó el análisis de la composición elemental de las películas tetra-dopadas electrodepositadas, observando las respuestas de sodio, flúor, itrio e iterbio, cuyos porcentajes atómicos se detallan en la **Tabla 4.6**. Los porcentajes atómicos de cada especie se encuentran próximos a la estequiometría. La presencia notable del iterbio se explica por su

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

concentración del 25 % mol en la solución electrolítica respecto a la concentración molar del itrio. No se detectaron especies de Tm³⁺, Tb³⁺ y Eu³⁺ debido a su baja concentración molar en la solución (1 % mol) y por ende en el material, lo cual es consistente con lo reportado en la literatura. Se destaca que la concentración de especies sensibilizadoras debe ser superior a la de las especies activadoras en un proceso UC [132–135].

Tabla 4-6 Resultados de composición elemental de películas de NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺ analizadas por EDS.

Muestra	Na [%at]	Y [%at]	F [%at]	Yb [%at]	Tm [%at]	Tb [%at]	Eu [%at]
NaYF ₄ :Yb ³⁺ /Tm ³⁺ : Tb ³⁺ : Eu ³⁺	14.87	17.58	66.20	1.35	-	-	-

Mediante la técnica acoplada de SEM-EDS se obtuvo el mapeo elemental correspondiente a las películas tetra-dopadas mostrado en la **Figura 4.19**, con el fin de observar la distribución de los elementos que componen a la película. Se observa que los elementos que conforman la matriz (Na, Y, F) se distribuyen en toda la superficie analizada, mientras que los iones lantánidos trivalentes presentan una menor concentración y distribución en la región analizada.

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

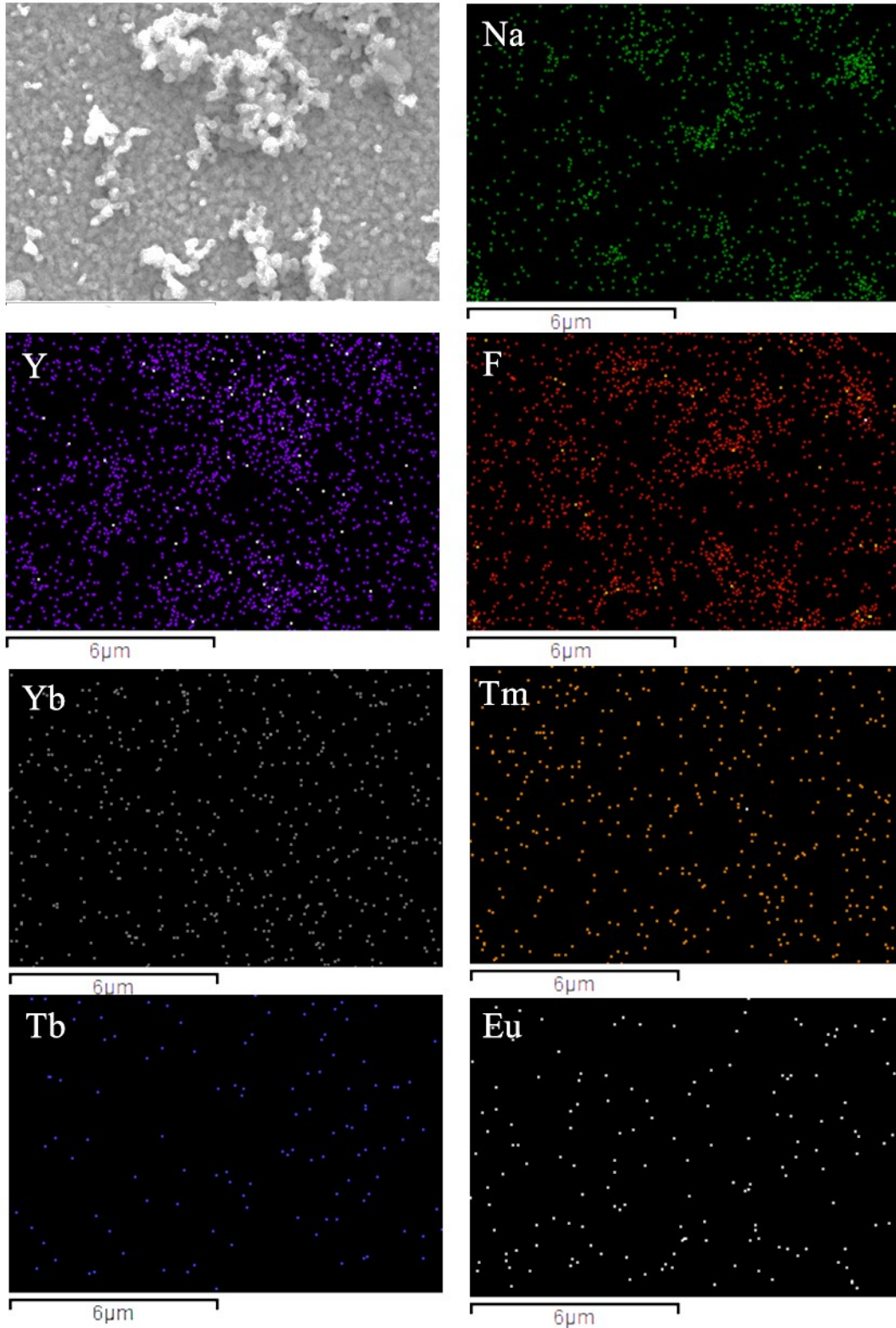


Figura 4.19: Mapeo elemental de la película $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$, se puede observar la distribución de los diferentes iones que componen a la muestra.

Mediante la técnica de difracción de rayos X se caracterizaron las películas tetra-dopadas de NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺. Los difractogramas de la **Figura 4.20** permiten analizar las propiedades estructurales de las películas tratadas térmicamente y estudiar las diferencias que existen en el sistema no-dopado, así como el efecto de la incorporación de lantánidos de diferentes especies en su estructura. En el difractograma se muestran los picos de difracción del material que corresponde al crecimiento de la estructura cúbica del NaYF₄, no se observan fases secundarias. Se identifican cuatro picos de difracción en las posiciones $2\theta = 28.67^\circ$, 37.87° , 47.76° y 56.58° que corresponden a los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311), respectivamente. Los picos de difracción señalados con asteriscos pertenecen al sustrato de vidrio/FTO. En los picos de difracción de la película tetra-dopada se observa un ligero desplazamiento de los picos hacia ángulos mayores en comparación con la película no-dopada electrodepositada. Este desplazamiento indica efectos de compresión en la red cristalina, lo que produce la disminución del parámetro de red con la incorporación de lantánidos de diferentes especies y radios iónicos variables. Se calculó el parámetro de red utilizando el plano (111) del patrón de difracción, obteniéndose un valor del parámetro de red $a = 5.56 \text{ \AA}$.

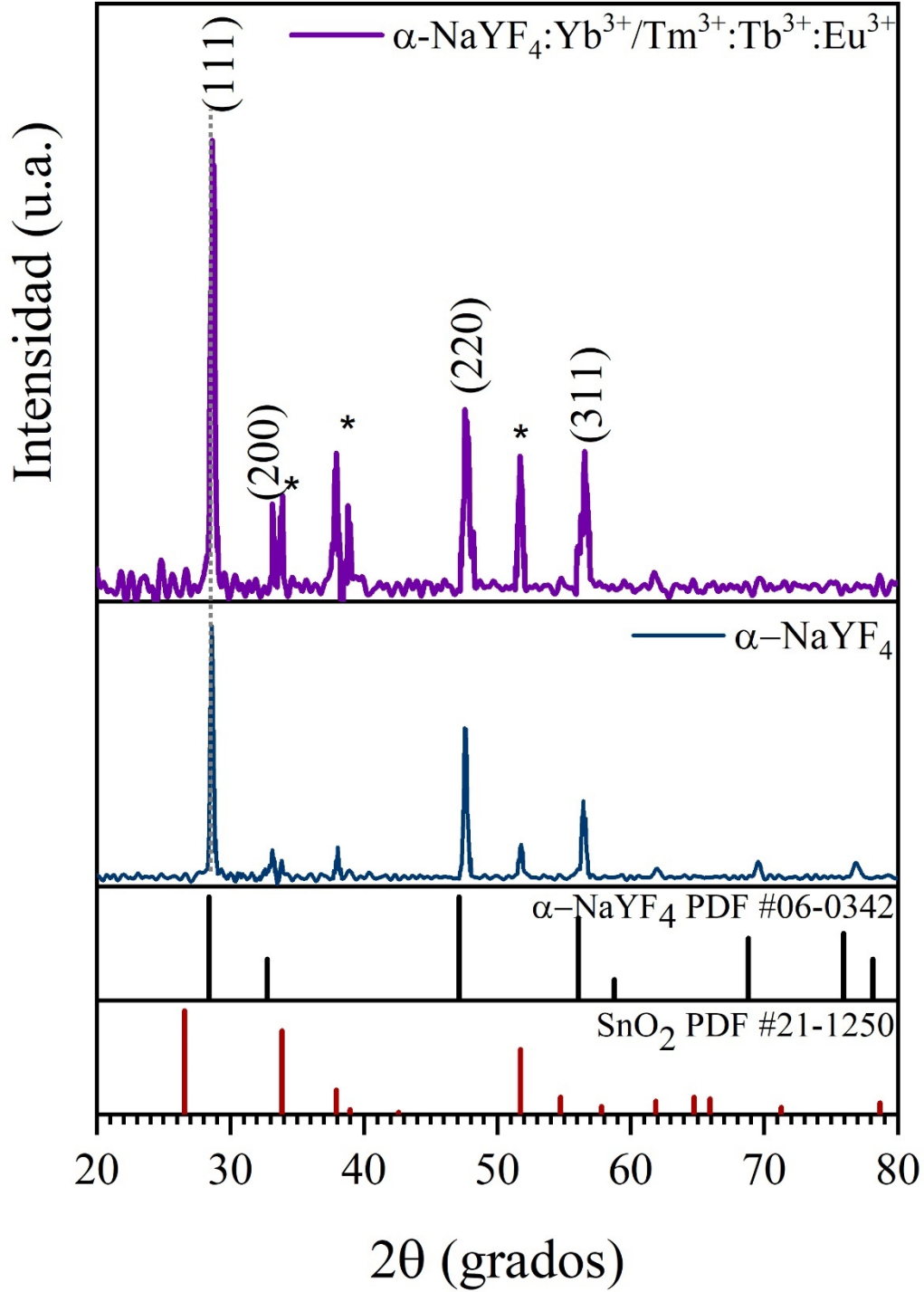


Figura 4.20: Patrón de difracción de películas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$, comparación con material no-dopado NaYF_4 y PDF 006-0342 para indexar los planos cristalográficos y los picos correspondientes al FTO PDF 021-1250.

También se realizó el cálculo del tamaño promedio de cristalito de las muestras tetra-dopadas. La incorporación de los iones lantánidos como impurezas se logra mediante el mecanismo de sustitución de iones de itrio por iones lantánidos, provocando distorsiones locales de la red. En la **Tabla 4.7** se observan los resultados obtenidos a partir del difractograma utilizando el plano cristalográfico preferencial (111).

Tabla 4-7 Parámetros de red calculados con la ecuación de Scherrer empleando el plano (111), tamaño de cristalito (L), comparación de radios iónicos (R) entre las especies trivalentes en la película NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺.

Muestra	R Y ³⁺ [Å]	R Ln ³⁺ [Å]	Parámetro a=b=c [Å]	L [nm]
NaYF ₄	1.09	n.a.	5.57	28.43
NaYF ₄ :Yb ³⁺ /Tm ³⁺ : Tb ³⁺ : Eu ³⁺	1.019	0.985 Yb ³⁺ 0.994 Tm ³⁺ 1.04 Tb ³⁺ 1.066 Eu ³⁺	5.56	23.45

4.4.2 Propiedades ópticas -Fotoluminiscencia

Las películas delgadas tetra-dopadas de NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺, se caracterizaron ópticamente para determinar sus propiedades fotoluminiscentes. El objetivo principal es verificar el proceso de UC, aplicando una longitud de onda de excitación de $\lambda_{exc} = 980$ nm en la región NIR. Las concentraciones molares de las especies de iones trivalentes de lantánidos siguen la proporción molar 25% mol Yb³⁺:1% mol Tm³⁺:1% mol Tb³⁺:1% mol Eu³⁺ respecto a la concentración molar de iones de Y.

El ion sensibilizador absorbe fotones de longitud de onda de excitación de 980 nm permitiendo poblar el nivel del ²F_{5/2} del ion Yb³⁺. Se requiere de un segundo fotón en la región IR que permita poblar el nivel ¹G₄ del ion Tm³⁺, parte de la energía se utiliza para procesos de relajación radiativos, observando en el espectro de emisión bandas correspondientes a la transición ¹G₄→³H₆ y ¹G₄→³H₄.

La respuesta de FL encontrada bajo la excitación en longitudes de onda del IR de las películas delgadas tetra-dopadas se muestra en la **Figura 4.21a**. De esta figura, se observan

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

bandas de emisión en la región del visible, encontrándose dos transiciones asociadas a los niveles de energía del Tm^{3+} en las posiciones 484 y 655 nm de las transiciones $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ y $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$, respectivamente; en la transición $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ se presentan tres niveles Stark. Respecto al ion de Tb^{3+} se pueden encontrar dos bandas asociadas a las transiciones $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ y $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ en las posiciones 542 y 626 nm. Finalmente se observa una fuerte contribución de las transiciones del ion Eu^{3+} . Dos posibles niveles Stark en 583 nm y 592 nm se asocian a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, en 610 nm y 629 nm los dobletes corresponden a la interacción de los niveles $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$; finalmente se ven las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{3,4}$ en 648 y 709 nm, respectivamente. Por lo tanto, se demuestra que las películas delgadas de NaYF_4 tetra-dopadas presentan la FL mediante procesos de UC mediante la excitación con una fuente de baja energía centrada en la región NIR, produciendo la emisión correspondiente en la región del visible.

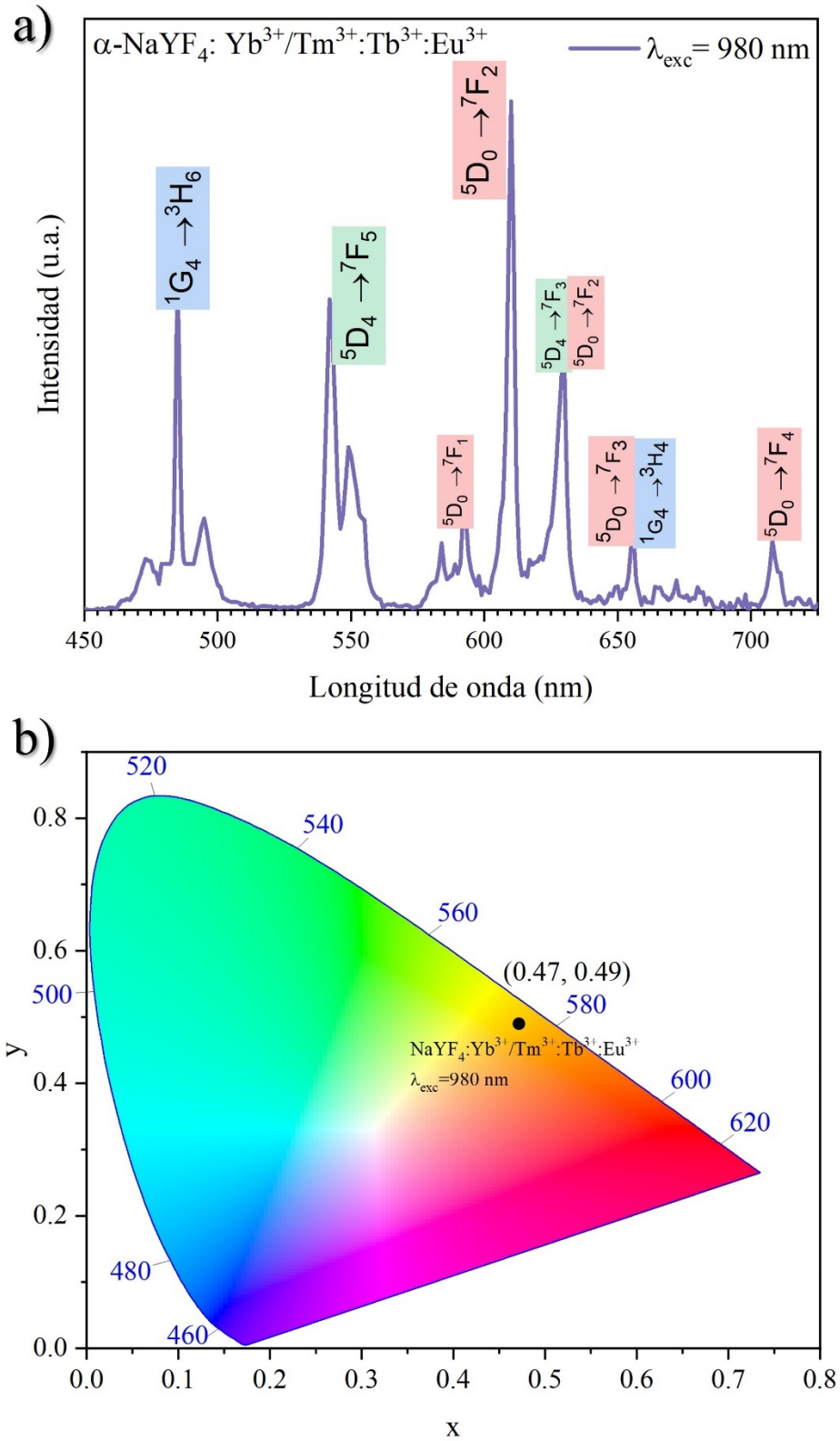


Figura 4.21: Espectros de excitación y emisión de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}:\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, b) diagrama CIE correspondiente a la emisión de los activadores.

El proceso de UC en el sistema tetra-dopado de NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺ ocurre mediante un proceso de absorción secuencial de fotones de baja energía (IR) para la excitación de niveles de mayor energía. La relajación radiativa final de estos estados ahora excitados permiten emitir fotones en longitudes de onda en el rango de 300 - 800 nm. En otras palabras, el Yb³⁺ puede absorber fotones de baja energía y posteriormente emitir fotones de mayor energía mediante un mecanismo de absorción multifotónico. En este caso, el mecanismo más probable que da lugar a esta conversión es por transferencia de energía (energy transfer up conversion, ETU). En este proceso se requiere de la incorporación de dos o más especies de lantánidos en una matriz anfitrión. Comúnmente uno de los Ln³⁺ cumple la función de sensibilizador y las demás especies como activadores. El sensibilizador absorbe fotones de baja energía y pasando a su estado excitado, posteriormente transfiere a los electrones a un estado excitado mayor del ion activador; finalmente el sensibilizador regresa a su estado fundamental. El proceso de UC se esquematiza en el diagrama de niveles de energía de la **Figura 4.22**, las etapas en el proceso de ETU se describen a continuación.

Una vez que el ion de Tm³⁺ se encuentra en su estado excitado, otra fracción de electrones en estados excitados del nivel ¹G₄ del Tm³⁺ transfiere su energía mediante procesos no radiativos al nivel ⁵D₄ del ion Tb³⁺, de igual forma suceden dos procesos: relajación radiativa hacia los niveles ⁷F_n o la transferencia a un nivel excitado del Eu³⁺, en este proceso se excita el nivel ⁵D₁ del Eu³⁺. Sin embargo, al ser una transición prohibida, se relaja hacia el nivel permitido ⁵D₀, para seguir posteriormente a la relajación radiativa con energías mayores que la energía inicial de excitación de 980 nm.

Teniendo en cuenta las concentraciones molares de Ln³⁺ utilizadas durante la síntesis, es de esperar que en el espectro de emisión la participación de los tres electrones activadores, pero en diferente proporción en la intensidad de FL. El diagrama de CIE donde se encuentran las coordenadas de color amarillo-verdoso son (0.47, 0.49), está directamente relacionada con la intensidad de emisión de los niveles de lantánidos, siendo más intensa la emisión en el rojo asociado a la transición ⁵D₂→⁷F₂. Se hace necesario incrementar la intensidad de la banda en la región del azul que promueva el desplazamiento de las coordenadas en el blanco (0.33, 0.33).

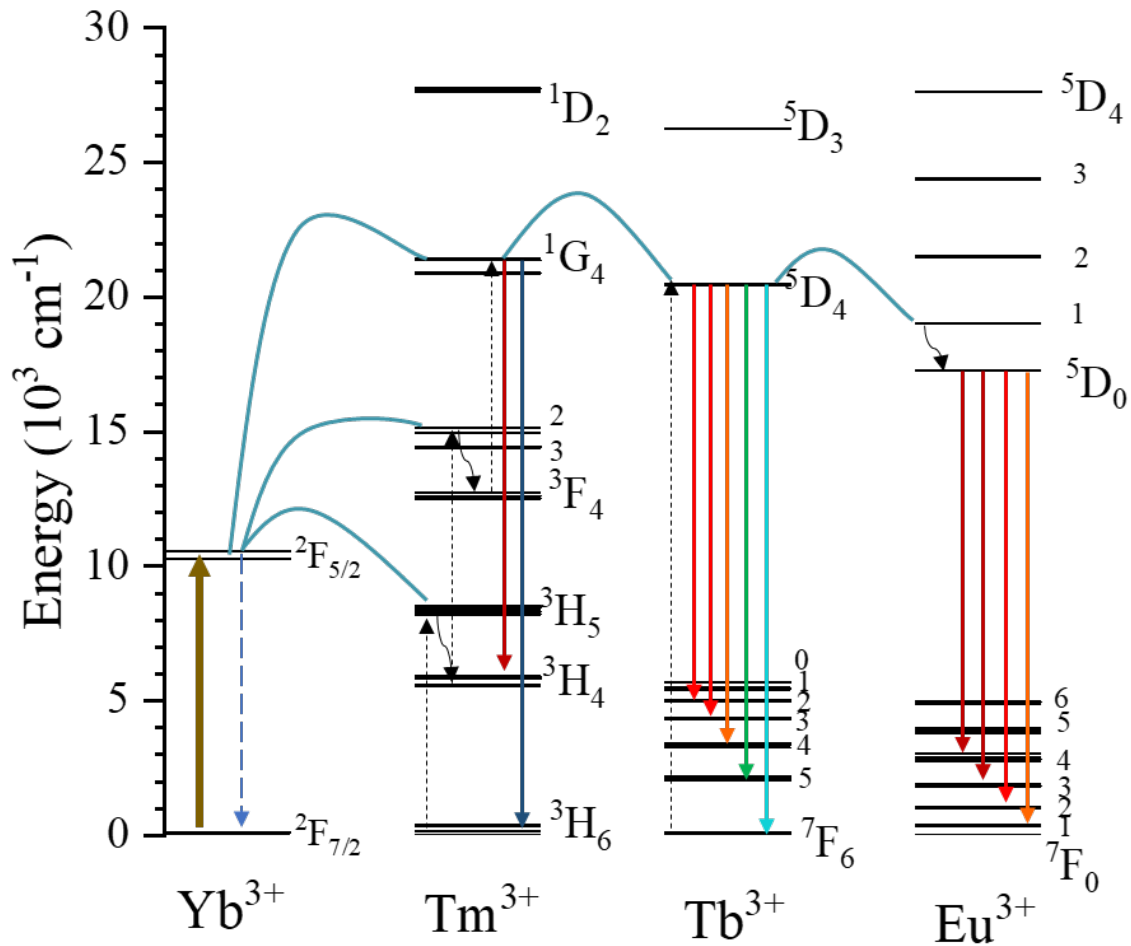


Figura 4.22: Diagrama de niveles de energía que describe el proceso de conversión ascendente y los mecanismos de transferencia involucrados para la FL del sistema $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$. El Yb^{3+} cumple la función de ion sensibilizador absorbiendo fotones en el IR, posteriormente mediante transferencias no radiativas los iones activadores (Tm^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+}) pasan a un estado excitado y finalmente ocurren las relajaciones radiativas a su estado fundamental.

4.5 Análisis teóricos utilizados en el estudio del proceso de fotoluminiscencia de iones de impureza de lantánidos en cristales.

El análisis de los resultados teóricos y experimentales de los sistemas dopados con lantánidos proporciona una visión detallada de su naturaleza atómica, molecular y de bulto,

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

así como una explicación de las tendencias observadas. En el punto de vista teórico, las metodologías utilizadas en cada clúster propuesto se basan en la teoría de muchas partículas desde la perspectiva de la Mecánica Cuántica (Secciones 2.1 y 2.2). Se requiere del diseño de un arreglo de átomos adecuado para generar resultados precisos, como los estados excitados que dan lugar a una interpretación de las energías de absorción del sistema. Si el objetivo es obtener otras propiedades o mejorar los resultados, es necesario considerar otros enfoques más físicos, lo que implica la interacción del ion central de Ln^{3+} con el ligando que lo rodea.

El ligando está compuesto por átomos unidos al ion Ln^{3+} mediante enlaces químicos, posee una simetría y coordinación específicas. Desde esta perspectiva, la Teoría del Campo Ligando que se discutió en el Capítulo 2, describe la interacción del ion central (Ln^{3+}) con un campo electrostático efectivo generado por los ligandos (también denominado campo cristalino) [136]. Esta teoría toma en cuenta la simetría de los iones vecinos con respecto al ion central y considera que las interacciones no alteran significativamente la naturaleza de los niveles electrónicos de la capa f, sin embargo, se produce el efecto Stark, el cual es la degeneración de niveles de energía de los Ln^{3+} debido a su interacción con el campo cristalino [28].

Realizar cálculos de alto nivel cuántico con un arreglo complejo es prácticamente imposible debido a las distintas contribuciones de los átomos del cristal. Por ello, se han desarrollado aproximaciones para obtener resultados detallados del sistema. Como se discutió en el Capítulo 2, existen dos rutas posibles: incorporar la información experimental al introducir datos empíricos en fórmulas básicas de la Mecánica Cuántica (como la teoría de Judd-Ofelt [90]) para calcular parámetros que describan las propiedades deseadas, o se trabaja a nivel de primeros principios sin introducir datos empíricos. Esta última utiliza la simetría del cristal y realiza cálculos cuánticos de alto nivel (post HF, Interacción de Configuraciones) para obtener medidas de los valores de los niveles de absorción del lantánido.

Se eligió el tratamiento del sistema tetra-dopado del material anfitrión con cálculos de LFDFT [87], se obtienen niveles de energía que predicen posibles caminos de transferencia entre iones lantánidos, lo cual ha sido respaldado experimentalmente en la

sección anterior. Los resultados de la teoría ab-initio, mostrados en la **Figura 4.23**, muestran los diferentes multipletes del orbital 4f de cada especie lantánida (Yb^{3+} , Tm^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+}). Es importante destacar que estos cálculos son una aproximación al considerar únicamente los primeros vecinos al ion lantánido (F^-), como se ha corroborado en estudios previos reportados por Tamanantoanina [137]. Se realizó el estudio del LiYF_4 dopado con praseodimio (Pr^{3+}), utilizaron un fragmento de clúster similar al propuesto en este trabajo y obtuvieron los multipletes de energía del Pr^{3+} . Estos hallazgos confirman que la teoría LFDFT proporciona la distribución de los niveles de energía de los Ln^{3+} en interacción con el ligando.

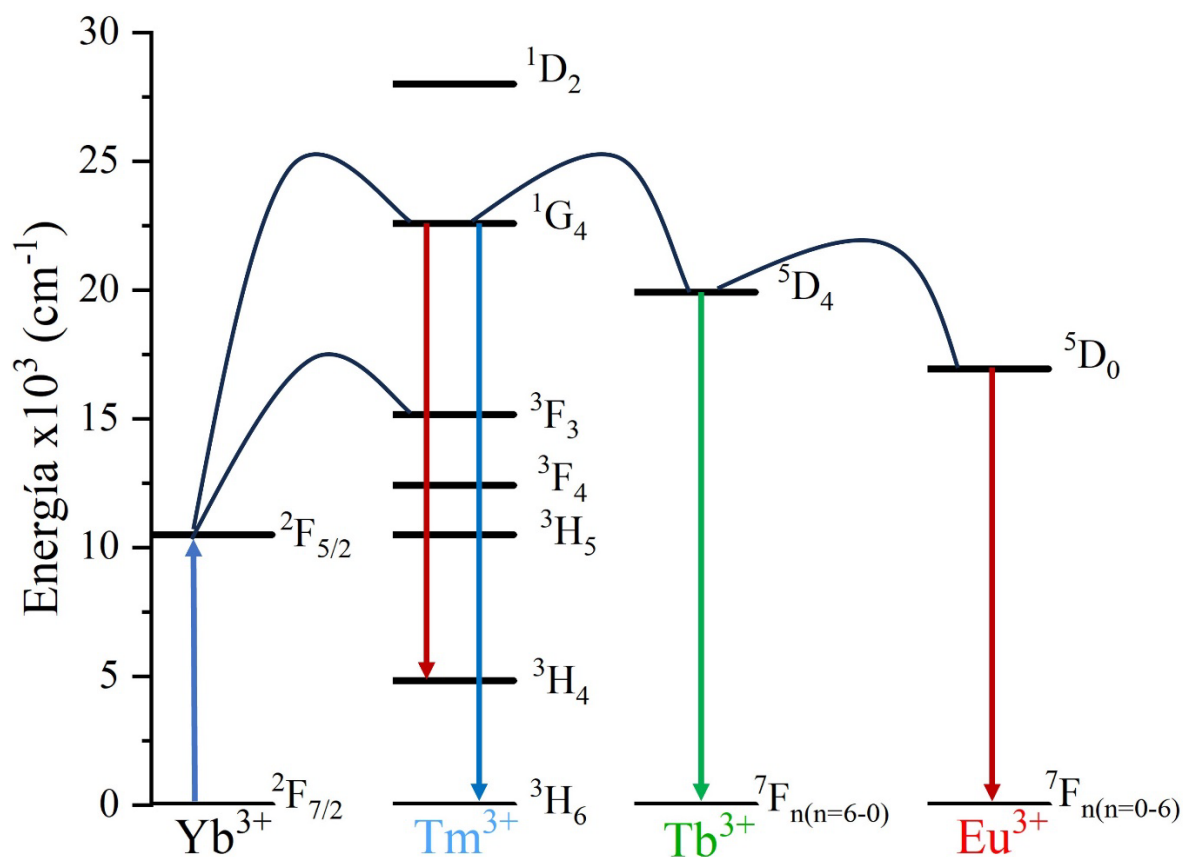


Figura 4.23: Diagrama de niveles de energía de sistemas con campo ligando con iones de Yb^{3+} , Tm^{3+} , Tb^{3+} y Eu^{3+} .

4.6 Judd Ofelt y razones de transferencia en $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$

Para la obtención de los parámetros J-O y razones de transferencia de las películas $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ se utilizó el programa LUMPAC [70], la metodología se sintetiza en la **Figura 4.24**. El programa contiene cuatro módulos: i) optimización de geometría, ii) cálculo de estados excitados, iii) cálculo de parámetros de Judd-Ofelt y iv) obtención de razones de transferencia [70]. Este programa es utilizado para modelar materiales dopados con Eu^{3+} y el interés principal es conocer la interacción entre el ligando y Eu^{3+} . En la sección 4.2.1 se discutieron los resultados obtenidos de la optimización de geometría y los estados excitados, por lo que, en esta sección se discuten los parámetros de J-O y las razones de transferencia entre ligando- Eu^{3+} .

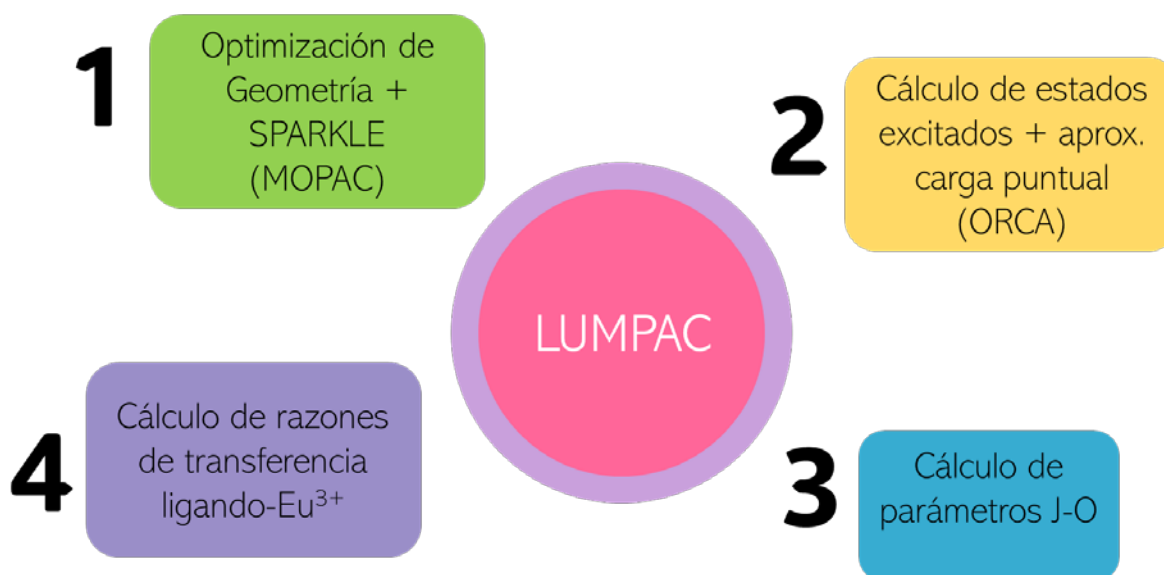


Figura 4.24: Módulos del software LUMPAC, permite calcular parámetros de J-O y razones de transferencia tomando en cuenta la simetría y el cálculo de los estados excitados del ligando.

Como se ha mencionado previamente, el Eu^{3+} se emplea como ion sonda en sistemas cristalinos o complejos orgánicos debido a que su nivel fundamental $^7\text{F}_0$ no presenta degeneración [28]. Además, el Eu^{3+} muestra una emisión intensa en el rango visible, lo que lo convierte en una opción idónea para determinar el sitio de simetría local alrededor del Eu^{3+} . Esto se logra mediante un análisis espectroscópico basado en el número de subniveles $^{2S+1}\text{L}_J$ en las transiciones más significativas observadas en el espectro de emisión

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

(transiciones ⁵D₀→⁷F_{1,2}). Dependiendo del número de niveles de energía en J = 0-6 se determinará el grupo puntual alrededor del ion central de Eu³⁺ [27,28,121], en la **Tabla 4-8** se reporta el grupo puntual designado de acuerdo con el número de niveles Stark degenerados.

Tabla 4-8: Clasificación del grupo puntual de acuerdo con el número de subniveles en J=0-6 proveniente de los términos espectroscópicos ^{2S+1}L_J.

Grupo puntual	J = 0	J = 1	J = 2	J = 3	J = 4	J = 5	J = 6
I _h , I	1	1	1	2	2	3	4
O _h , O, T _d , T _h , T	1	1	2	3	4	4	6
D ₈ , C _{8v} , S ₈ , D _{4d}	1	2	3	4	6	7	8
D _{6h} , D ₆ , C _{6v} , C _{6h} , C ₆ , D _{3h} , C _{3h}	1	2	3	5	6	7	9
D _{5h} , D ₅ , C _{5v} , C ₅	1	2	3	4	5	7	8
D_{4h}, D₄, C_{4v}, C_{4h}, C₄, S₄, D_{2d}	1	2	4	5	7	8	10
D _{3d} , D ₃ , C _{3v} , C _{3i} , C ₃	1	2	3	5	6	7	9
D _{2h} , D ₂ , C _{2v}	1	3	5	7	9	11	13
C _{2h} , C ₂ , C _s	1	3	5	7	9	11	13
C ₁ , C _i	1	3	5	7	9	11	13

En este trabajo de tesis se propone un nuevo grupo puntual de simetría alrededor del ion Eu³⁺ en la estructura cúbica del NaYF₄. Tu y colaboradores en su artículo [121] sugieren que la simetría del cristal desordenado de nanopartículas de NaYF₄ es O_h. Sin embargo, alrededor del ion Eu³⁺ se observa una simetría diferente. Mediante estudios espectroscópicos se determinó que localmente presenta una simetría C_s. Se discute que el NaYF₄ rompe su simetría alrededor del Eu³⁺ debido a que su coordinación se modifica cuando el Eu³⁺ es incorporado a la red cristalina mediante la sustitución de Y³⁺ en la red. Se analizó el espectro de emisión experimental de las películas de NaYF₄:Eu³⁺ sintetizadas con el fin de medir la

FL del Eu³⁺ y determinar la simetría local. Debido a la antisimetría observada en las bandas de emisión de las transiciones ⁵D₀→⁷F₁ y ⁵D₀→⁷F₂ del espectro de emisión, se realizó una deconvolución de las bandas principales. En la **Figura 4.25** se muestra el ajuste realizado en las bandas de emisión del Eu³⁺. Se generaron 2 bandas asociadas a la transición ⁵D₀→⁷F₁ en las longitudes de emisión λ_{em}= 588 nm (16983 cm⁻¹) y λ_{em}= 592 nm (16886 cm⁻¹), mientras que para la transición ⁵D₀→⁷F₂ se encontraron cuatro bandas en λ_{em}= 608 nm (16423 cm⁻¹), λ_{em}= 610 nm (16394 cm⁻¹), λ_{em}= 627 nm (15944 cm⁻¹) y λ_{em}= 629 nm (15893 cm⁻¹). De acuerdo con el número de bandas localizadas en el espectro de emisión, se determina una banda asociada la transición ⁵D₀→⁷F₀, dos bandas de la transición ⁵D₀→⁷F₁ y cuatro bandas de la transición ⁵D₀→⁷F₂. Esto permite concluir que la simetría local de las muestras electrodepositadas de NaYF₄:Eu³⁺ es D_{4h}, resultado obtenido al comparar el número de bandas con los datos encontrados en la **Tabla 4-8** obtenida de [28].

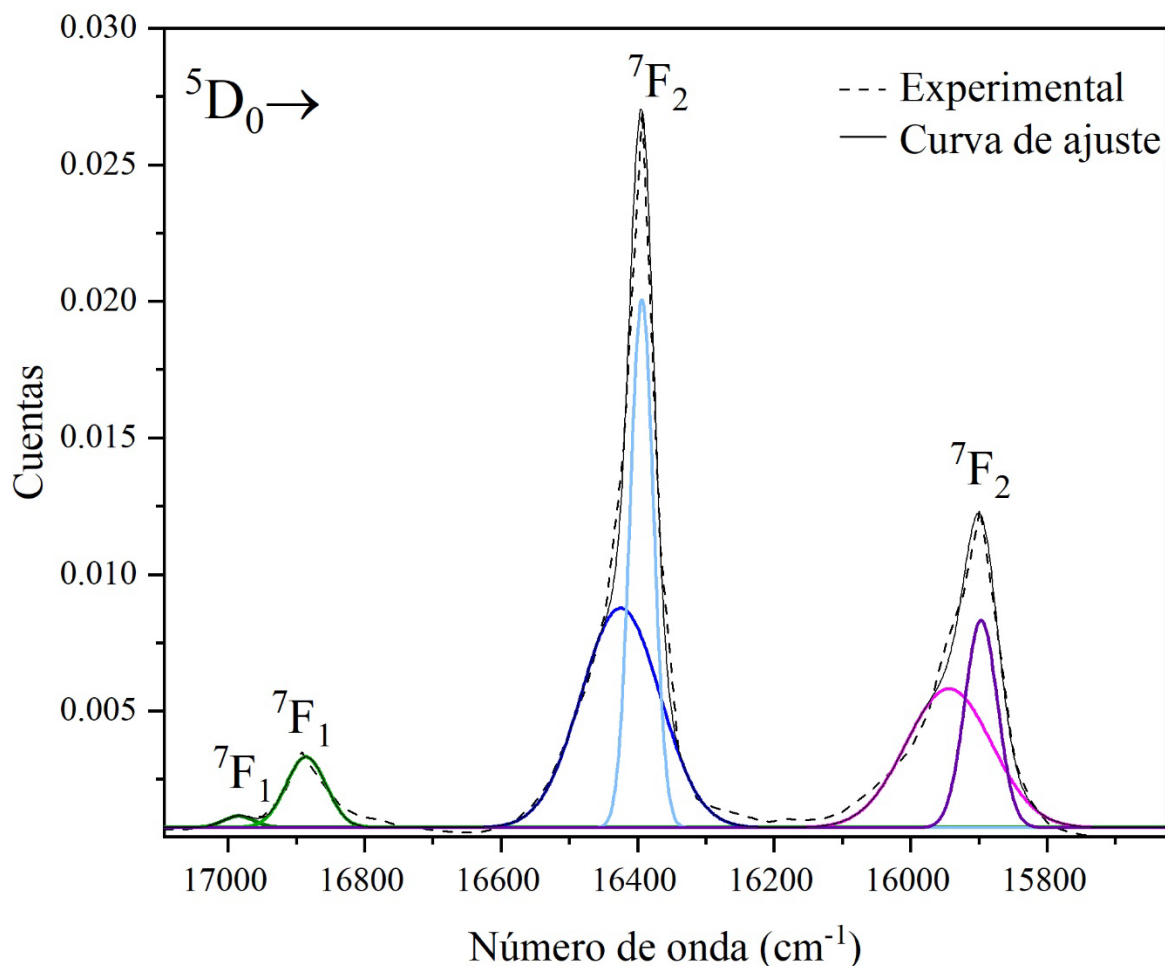


Figura 4.25: Deconvolución de bandas de emisión de transiciones principales en películas de $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$, útil para el análisis espectroscópico.

La **Figura 4.26a** representa un sistema cristalino desordenado, donde los iones de itrio y sodio tienen igual probabilidad de ocupar sitios normales de la red correspondientes a los sitios de cationes, con simetría puntual O_h . Al incorporar el Eu^{3+} en la estructura, se produce una transición local a una simetría tetragonal D_{4h} . Esta afirmación se sustenta con los resultados obtenidos de los cálculos teóricos de optimización de geometría del clúster, mostrado en la **Figura 4.26b**, donde existe una distorsión del parámetro de red $a = b = 5.11 \text{ \AA}$ y $c = 4.86 \text{ \AA}$, con una estructura tetragonal. Es importante destacar que este cambio de simetría es local, que ocurre solamente en regiones del cristal donde hay una sustitución de iones de Y^{3+} por iones de Eu^{3+} . Se propone que esta simetría es similar para los sistemas dopados con las otras especies lantánidas, por lo que, en los cálculos teóricos reportados en este trabajo se utiliza esta simetría para los demás dopantes.

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

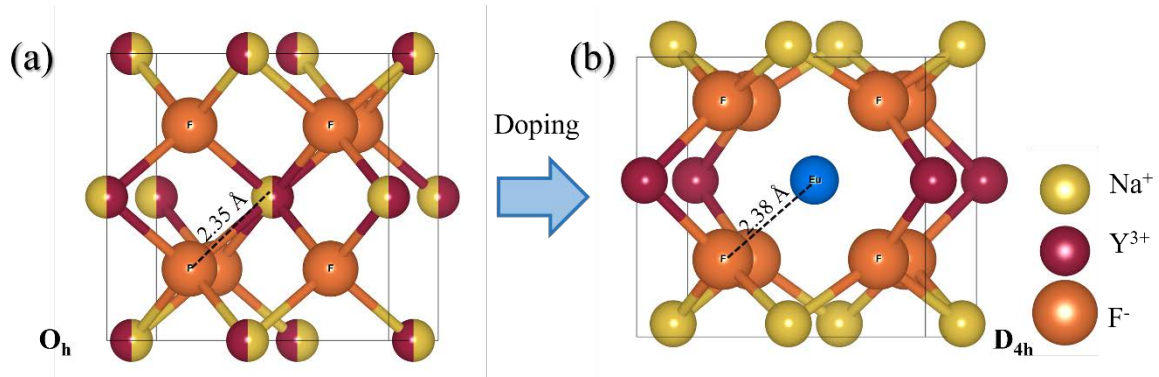


Figura 4.26: a) Estructura desordenada y no-dopada del NaYF_4 , b) propuesta de estructura local cuando el Eu^{3+} se incorpora a la red, basado en el estudio espectroscópico.

El siguiente paso es el cálculo de los parámetros de Judd Ofelt, entre los valores importantes para utilizar en este módulo es el valor de tiempo de vida media. Mediante mediciones de tiempo de vida media τ obtenido de la emisión en 610 nm se determina que el promedio es $\tau = 1 \text{ ms}$, como se observa en la **Figura 4.27**. Este valor es importante para obtener los parámetros de J-O adjunto al espectro de emisión experimental de la película de $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$.

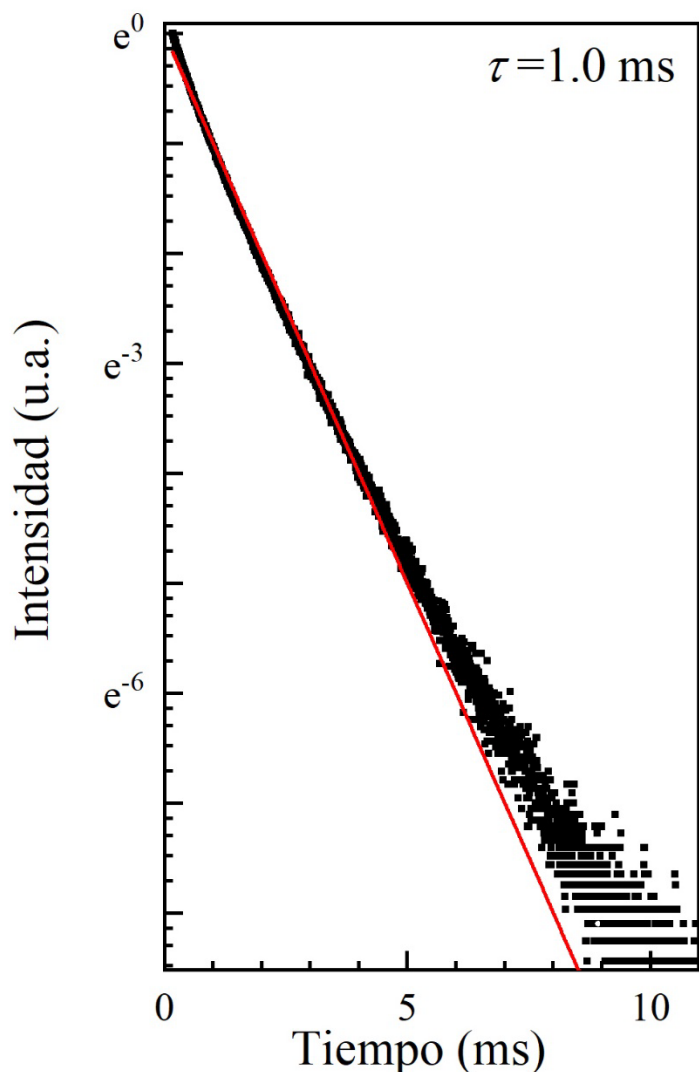


Figura 4.27: Curva de tiempos de vida media del Eu^{3+} en la matriz NaYF_4 . Se determina que el tiempo promedio en que el electrón permanece en el nivel excitado $^5\text{D}_0$ es 1 ms.

Finalmente utilizando el espectro de emisión experimental y el ajuste QDC se obtienen los tres parámetros de J-O: $\Omega_2 = 15.39 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 2.14 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ y $\Omega_6 = 0.1275 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. El parámetro Ω_2 refleja el carácter covalente del enlace químico entre F^- - Eu^{3+} , y sus propiedades se asocian con la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ también conocida como transición hipersensible. Esta transición está relacionada a la distorsión de la simetría en el ligando- Eu^{3+} [28,138], lo que concluye que el Eu^{3+} se encuentra en un sitio de baja simetría y alta covalencia. Esta asimetría influye en la interacción eléctrica entre el Eu^{3+} y el ligando, así como la intensidad de la transición electrónica.

Los valores de Ω_2 y Ω_4 muestran una tendencia donde $\Omega_2 > \Omega_4$. Ω_4 y Ω_6 explican propiedades del bulbo y la viscosidad en vidrios [138], respectivamente. Dado que el material es policristalino, estos parámetros explican las propiedades de rigidez del material. La distorsión del campo cristalino afecta las probabilidades de transición electrónica, lo que se refleja en la intensidad y número de bandas de emisión de una transición observadas en el espectro.

Por otro lado, el parámetro Ω_6 está relacionado con las relajaciones no radiativas, lo que influye en la eficiencia de FL del material. El factor de calidad espectroscópica, también conocido como factor X, evalúa si el material es idóneo para aplicaciones en optoelectrónica [139]. Este factor se calcula como la razón $\Omega_4/\Omega_6= 16.78$, y un valor mayor a 1 indica una alta estabilidad del material, lo que lo convierte en una opción prometedora para dichas aplicaciones. Los valores obtenidos en este estudio son consistentes con los reportados por otros autores, destacando que esta es la primera vez se calculan valores para Ω_6 en la matriz de NaYF₄.

En la **Tabla 4-9** se presentan los parámetros calculados en este trabajo, junto con los valores de Ω obtenidos por otros autores. Se observa que, en comparación con los reportes previos, la asimetría del Eu³⁺-ligando es mayor en las películas electrodepositadas. Además, el logro de obtener los tres parámetros de J-O representa una contribución significativa de datos para la comunidad científica, lo que enriquece el conocimiento en este campo.

Tabla 4-9: Parámetros de Judd-Ofelt calculados de NaYF₄:Eu³⁺ obtenidos en este trabajo (LUMPAC) comparados con los reportados por algunos autores en la literatura.

	LUMPAC	Smara [41]	Gosh [140]
$\Omega_2 \times 10^{-20}$	15.39	1.2	5.03
$\Omega_4 \times 10^{-20}$	2.14	0.52	
$\Omega_6 \times 10^{-20}$	0.127		

En 1942, Weissman [141] demostró la existencia de una transferencia de energía intramolecular (IET, intramolecular energy transfer) de carácter no radiativo. Esta transferencia ocurre del ligando (donador) hacia el ion Eu³⁺ (aceptor) cuando se excita con

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

λ_{exc} en el UV, siendo absorbida por el ligando. Se concluyó que este mecanismo de transferencia era mucho más eficiente en comparación con la excitación directa del ion Eu³⁺. Debido a las limitaciones computacionales para determinar teóricamente los valores de la tasa de transferencia de energía W_{ET} entre ligando-Ln³⁺, Malta ha desarrollado modelos matemáticos que calculan W_{ET} desde un enfoque empírico [92,94,142,143]. Las ecuaciones correspondientes se discutieron en la sección 2.5. En su expresión, la W_{ET} incluye los parámetros de J-O, obtenidos previamente, lo que permite calcular las razones o tasa de transferencia de energía entre el ligando y el ion Eu³⁺. Los diferentes valores W_{ET} obtenidos se presentan en la **Tabla 4-10**.

Tabla 4-10: Valores de transferencia de energía W_{ET} en las películas NaYF₄:Eu³⁺.

Estado ligando [cm ⁻¹]	Nivel 4f Eu ³⁺	Tipo de transferencia	W_{ET} [s ⁻¹]	B_{TE} [s ⁻¹]
S₁ (27616.7)	⁵ D ₄	multipolar	4.13x10 ⁸	3.57x10 ⁸
	⁵ D ₁	intercambio	1.64x10 ¹⁰	2.11x10 ⁻⁸
	⁵ D ₀	intercambio	3.66x10 ⁹	1.15x10 ⁻¹²
T (18481.4)	⁵ D ₁	intercambio	2.04x10 ¹²	2.79x10 ¹³
	⁵ D ₀	intercambio	3.64x10 ¹²	1.22x10 ¹⁰

Se ha estimado experimentalmente que las W_{ET} se encuentran en el intervalo de 10⁵ a 10¹² s⁻¹ [93,142]..Se concluye que los valores calculados para el clúster de NaYF₄:Eu³⁺ se sitúan dentro del orden de magnitud reportado en la literatura. Estos valores están estrechamente relacionados con la probabilidad de transferencia, lo que indica que en este sistema la transferencia más probable es del nivel triplete T del ligando hacia los niveles ⁵D₁ y ⁵D₀ del Eu³⁺. El proceso integral implica la absorción de energía por parte del ligando, la transferencia de ligando al Eu³⁺, y relajaciones no radiativas y radiativas.

Con base en las W_{ET} calculadas, se elabora un diagrama de Jablonski que representa gráficamente los procesos de transferencia de energía entre el ligando y Eu³⁺, así como los procesos radiativos y no radiativos entre los niveles singlete (S) y triplete (T), tal como se muestra en la **Figura 4.28**. La trayectoria posterior a la absorción de energía en el UV propone que la transferencia ocurre desde los niveles singlete del ligando S₀ →S₁, hacia el

nivel singlete al triplete del ligando $S_1 \rightarrow T$ y finalmente el triplete del ligando hacia los niveles $5D$ del Eu^{3+} $T \rightarrow 5D_n$ ($n = 1, 0$). Esta propuesta se fundamenta en el hecho de que el proceso de transferencia de energía dominante será desde un nivel T hacia el Eu^{3+} [143]. Debido a los valores de transferencia de energía W_{ET} , las transferencias $T \rightarrow 5D_n$ ($n = 1, 0$) son igualmente probables. Sin embargo, desde el nivel $5D_1$, se produce una relajación no radiativa hacia el nivel $5D_0$, y finalmente, concluye en una transferencia radiativa hacia los niveles $7F_J$, como se observa en su espectro emisión experimental presentado en la **Figura 4.9**. Por lo tanto, ayudado de un cálculo semiempírico, es posible determinar los posibles procesos de transferencia entre ligando- Eu^{3+} . Asimismo, se reportan los valores de transferencia de energía inversa (B_{TE} , back transfer energy), la cual se refiere a la transferencia de energía no radiativa desde el aceptor al donador, considerando al aceptor el Eu^{3+} y donador al ligando [144] y también son responsables de la disminución de eficiencia en la luminiscencia [27].

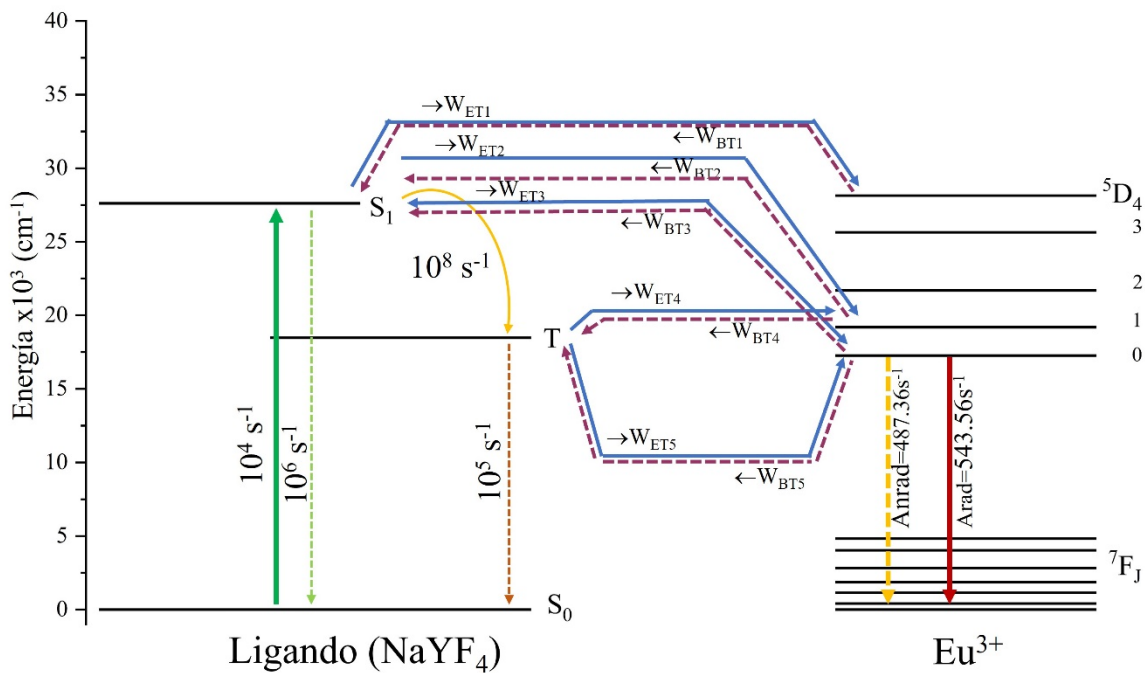


Figura 4.28: Diagrama de Jablonski elaborado a partir de los resultados de las W_{ET} calculadas, el diagrama describe el mecanismo de transferencia entre Ligando- Eu^{3+} .

Capítulo 5 Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo de tesis doctoral, se pueden plasmar las siguientes conclusiones:

- ▶ Se desarrolló la metodología para obtener películas delgadas de NaYF₄, NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺: Tb³⁺, Eu³⁺), NaYF₄:Tb³⁺: Eu³⁺ y NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺, por electrodeposición.
- ▶ Por primera vez, se reporta el crecimiento de películas delgadas tetra-dopadas en la fase cúbica de NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺ empleando la técnica de electrodeposición. Hasta la fecha, no existen datos del crecimiento del NaYF₄ en película delgada que incluya cuatro lantánidos de diferente especie como dopantes simultáneos.
- ▶ Las películas tetra-dopadas que contienen el ion sensibilizador Yb³⁺ muestran una respuesta fotoluminiscente de las especies activadoras (Tm³⁺, Tb³⁺ y Eu³⁺), que ocurre mediante mecanismos de UC, excitando la muestra con luz en el rango IR (980 nm). Aunque el diagrama CIE no muestra la emisión en blanco esperada (por mezcla de RGB), se observa la participación de todos los iones activadores. Ajustando la concentración de las especies, será posible centrar su coordenada lo más cercana al blanco estándar (0.33, 0.33).
- ▶ Los resultados de DRX de películas delgadas de NaYF₄, NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺: Tb³⁺, Eu³⁺), NaYF₄:Tb³⁺: Eu³⁺ y NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺, mostraron desplazamientos de los picos de difracción hacia la izquierda o derecha en comparación con la muestra de NaYF₄ no-dopada, dependiendo del radio iónico de la especie lantánida incorporada: hacia la izquierda para Ln³⁺ con mayor radio iónico que el Y³⁺ y hacia la derecha para iones de menor radio iónico que el Y³⁺.
- ▶ Se propuso una nueva simetría puntual (D_{4h}) alrededor del ion Ln³⁺, lo cual se logró mediante un análisis espectroscópico realizado sobre el espectro de emisión experimental de las películas delgadas de NaYF₄:Eu³⁺.
- ▶ Se obtuvieron películas delgadas de NaYF₄:Tb³⁺: Eu³⁺, que exhiben fotoluminiscencia al excitarse en el UV. El diagrama CIE revela una emisión en

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

amarillo. Propiedad que puede utilizarse como fósforo amarillo, y combinada con un chip azul, puede generar luz blanca o utilizarse en luminarias para producir luz cálida.

- ▶ El uso de códigos, métodos y cálculos actuales, como la teoría LF-DFT, ha sido fundamental para estudiar sistemas con lantánidos. Permite obtener multipletes de los orbitales 4f de los lantánidos, que coinciden de manera notable con los obtenidos a partir de estudios espectroscópicos experimentales. Estos cálculos son útiles para analizar de manera ab-initio a diferentes sistemas, y aunque involucran una serie de aproximaciones, proporcionan resultados destacables.
- ▶ Los cálculos de DFT realizados en los sistemas de estudio ofrecen una interpretación cualitativa de los fenómenos relacionados con la absorción de energía, permitiendo estudiar los átomos y las transferencias electrónicas involucradas en el proceso.
- ▶ Los resultados obtenidos de las películas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}; \text{Tb}^{3+}; \text{Eu}^{3+}$ representan un precedente tecnológico importante para su aplicación como sistemas emisores en blanco.
- ▶ En este trabajo multidisciplinario, se ha logrado una interrelación efectiva entre aspectos teóricos y experimentales. Los resultados teóricos retroalimentan las caracterizaciones experimentales, permitiendo una comprensión profunda de los fenómenos físicos implicados en el estudio de este material. Este enfoque interdisciplinario donde se incluyen conceptos, modelos y teorías sienta las bases para una interpretación clara de los resultados y la generación de conclusiones valiosas para la ciencia básica.

Referencias

- [1] S.K. Gupta, R.M. Kadam, P.K. Pujari, Lanthanide spectroscopy in probing structure-property correlation in multi-site photoluminescent phosphors, *Coord. Chem. Rev.* 420 (2020) 213405. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213405>.
- [2] Energy.gov, U.S. Dep. Energy. (n.d.). <https://www.energy.gov/energysaver/led-lighting> (accessed October 16, 2023).
- [3] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto, Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED, *Opt. Mater. (Amst)*. 33 (2011) 688–691. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.06.005>.
- [4] Y. Zhang, W. Gong, J. Yu, Y. Lin, G. Ning, Tunable white-light emission via energy transfer in single-phase LiGd(WO₄)₂:Re³⁺ (Re = Tm, Tb, Dy, Eu) phosphors for UV-excited WLEDs, *RSC Adv.* 5 (2015) 96272–96280. <https://doi.org/10.1039/C5RA19345A>.
- [5] J.L.G. Fierro, ed., *Metal Oxides*, CRC Press, 2005. <https://doi.org/10.1201/9781420028126>.
- [6] B. Rezaei, N. Irannejad, Electrochemical detection techniques in biosensor applications, in: *Electrochem. Biosens.*, Elsevier, 2019: pp. 11–43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816491-4.00002-4>.
- [7] J.P. Dakin, R.G.W. Brown, eds., *Handbook of optoelectronics. Volume 1 Concepts, Devices, and Techniques*, second, CRC Press, Boca Raton, FL, 2017.
- [8] J. Cho, J.H. Park, J.K. Kim, E.F. Schubert, White light-emitting diodes: History, progress, and future, *Laser Photon. Rev.* 11 (2017) 1600147. <https://doi.org/10.1002/lpor.201600147>.
- [9] V. Kumar Khanna, *Fundamentals of Solid-State Lighting*, CRC Press, 2014.
- [10] M.D. Al-Amri, M. El-Gomati, M.S. Zubairy, eds., *Optics in Our Time*, Springer International Publishing, Cham, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-31903-2>.
- [11] D. Ju, F. Song, Y. Han, J. Zhang, F. Song, A. Zhou, W. Huang, V. Zadkov, Bright white-light emission and multicolor outputs in time domain from a core-shell structured microcrystal, *J. Alloys Compd.* 787 (2019) 1120–1127. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.070>.
- [12] H. Sun, Q. Mei, S. Shikha, J. Liu, J. Zhang, Y. Zhang, White-light emissive upconversion nanoparticles for visual and colorimetric determination of the pesticide thiram, *Microchim. Acta.* 186 (2019) 106. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3231-1>.
- [13] S. Sivakumar, J.-C. Boyer, E. Bovero, F.C.J.M. van Veggel, Up-conversion of 980 nm light into white light from sol-gel derived thin film made with new combinations of LaF₃:Ln³⁺ nanoparticles, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2392. <https://doi.org/10.1039/b818397j>.

- [14] S. Pathak, N. Sakai, F. Wisnivesky Rocca Rivarola, S.D. Stranks, J. Liu, G.E. Eperon, C. Ducati, K. Wojciechowski, J.T. Griffiths, A.A. Haghighirad, A. Pellaroque, R.H. Friend, H.J. Snaith, Perovskite Crystals for Tunable White Light Emission, *Chem. Mater.* 27 (2015) 8066–8075. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03769>.
- [15] B. Ritter, T. Krahl, K. Rurack, E. Kemnitz, Nanoscale CaF₂ doped with Eu³⁺ and Tb³⁺ through fluorolytic sol–gel synthesis, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 8607–8613. <https://doi.org/10.1039/C4TC01073F>.
- [16] Y.-Y. Peng, T.-E. Hsieh, C.-H. Hsu, White-light emitting ZnO–SiO₂ nanocomposite thin films prepared by the target-attached sputtering method, *Nanotechnology*. 17 (2006) 174–180. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/1/028>.
- [17] R. Ilmi, S. Kansız, N.K. Al-Rasbi, N. Dege, P.R. Raithby, M.S. Khan, Towards white light emission from a hybrid thin film of a self-assembled ternary samarium(III) complex, *New J. Chem.* 44 (2020) 5673–5683. <https://doi.org/10.1039/C9NJ06287D>.
- [18] H. Liu, T. Chu, Z. Rao, S. Wang, Y. Yang, W.-T. Wong, The Tunable White-Light and Multicolor Emission in An Electrodeposited Thin Film of Mixed Lanthanide Coordination Polymers, *Adv. Opt. Mater.* 3 (2015) 1545–1550. <https://doi.org/10.1002/adom.201500203>.
- [19] B. Kumar, V.S.S. Rathnam, S. Kundu, N. Saxena, I. Banerjee, S. Giri, White-light-emitting NaYF₄ Nanoplatfor for NIR Upconversion-mediated Photodynamic Therapy and Bioimaging, *ChemNanoMat*. 4 (2018) 583–595. <https://doi.org/10.1002/cnma.201800096>.
- [20] H. Lee, J. Lee, K. Shinozaki, W.J. Chung, Eu³⁺-Tb³⁺-Tm³⁺ co-doped oxyfluoride glass with high quantum yield for a robust white LED color converter, *Opt. Mater. (Amst)*. 132 (2022) 112882. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112882>.
- [21] Hsueh-Shih Chen, Cheng-Kuo Hsu, Hsin-Yen Hong, InGaN-CdSe-ZnSe quantum dots white LEDs, *IEEE Photonics Technol. Lett.* 18 (2006) 193–195. <https://doi.org/10.1109/LPT.2005.859540>.
- [22] S. Li, N. Guo, Q. Liang, Y. Ding, H. Zhou, R. Ouyang, W. Lü, Energy transfer and color tunable emission in Tb³⁺,Eu³⁺ co-doped Sr₃LaNa(PO₄)₃F phosphors, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 190 (2018) 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.09.047>.
- [23] B. Zhou, Y. Wang, D. Xia, Colloidal β-KYF₄:Yb³⁺,Er³⁺/Tm³⁺ nanocrystals: tunable multicolor up-conversion luminescence from UV to NIR regions, *RSC Adv.* 5 (2015) 66807–66814. <https://doi.org/10.1039/C5RA10406H>.
- [24] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths, *Appl. Opt.* 2 (1963) 675. <https://doi.org/10.1364/AO.2.000675>.
- [25] L.G. DeShazer, G.H. Dieke, Spectra and Energy Levels of Eu³⁺ in LaCl₃, *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 2190–2199. <https://doi.org/10.1063/1.1733949>.
- [26] G.H. Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, Interscience

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

Publishers, 1968.

- [27] J.-C.G. Bünzli, S. V. Eliseeva, Basics of Lanthanide Photophysics, in: 2010: pp. 1–45. https://doi.org/10.1007/4243_2010_3.
- [28] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- [29] B.M. van der Ende, L. Aarts, A. Meijerink, Lanthanide ions as spectral converters for solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 11081. <https://doi.org/10.1039/b913877c>.
- [30] R.A. Layfield, M. Murugesu, eds., Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism, Wiley, 2015. <https://doi.org/10.1002/9783527673476>.
- [31] X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 173–201. <https://doi.org/10.1039/C2CS35288E>.
- [32] Y. Shang, S. Hao, C. Yang, G. Chen, Enhancing Solar Cell Efficiency Using Photon Upconversion Materials, *Nanomaterials.* 5 (2015) 1782–1809. <https://doi.org/10.3390/nano5041782>.
- [33] J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun, F. Li, Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications, *Chem. Rev.* 115 (2015) 395–465. <https://doi.org/10.1021/cr400478f>.
- [34] K. Lingeswar Reddy, R. Balaji, A. Kumar, V. Krishnan, Lanthanide Doped Near Infrared Active Upconversion Nanophosphors: Fundamental Concepts, Synthesis Strategies, and Technological Applications, *Small.* 14 (2018) 1801304. <https://doi.org/10.1002/sml.201801304>.
- [35] W. Yang, X. Li, D. Chi, H. Zhang, X. Liu, Lanthanide-doped upconversion materials: emerging applications for photovoltaics and photocatalysis, *Nanotechnology.* 25 (2014) 482001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/48/482001>.
- [36] H. Jia, C. Xu, J. Wang, P. Chen, X. Liu, J. Qiu, Synthesis of NaYF₄:Yb–Tm thin film with strong NIR photon up-conversion photoluminescence using electro-deposition method, *CrystEngComm.* 16 (2014) 4023–4028. <https://doi.org/10.1039/C4CE00078A>.
- [37] L. Giordano, M. Nunes, V. Teixeira, L. Rodrigues, Green Synthesis of Upconverting NaYF₄ and NaGdF₄ Materials and Energy Levels Determination, *J. Braz. Chem. Soc.* 32 (2021) 1552–1558. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20210052>.
- [38] S. Saha, R.G.S. Pala, S. Sivakumar, Catalyzing Cubic-to-Hexagonal Phase Transition in NaYF₄ via Ligand Enhanced Surface Ordering, *Cryst. Growth Des.* 18 (2018) 5080–5088. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00535>.
- [39] F. Wang, X. Liu, Upconversion Multicolor Fine-Tuning: Visible to Near-Infrared Emission from Lanthanide-Doped NaYF₄ Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5642–5643. <https://doi.org/10.1021/ja800868a>.

- [40] Z. Wang, F. Tao, L. Yao, W. Cai, X. Li, Selected synthesis of cubic and hexagonal NaYF₄ crystals via a complex-assisted hydrothermal route, *J. Cryst. Growth*. 290 (2006) 296–300. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.01.012>.
- [41] Z. Smara, Y. Cheroura, D. Boyer, A. Potdevin, A. Chafa, O. Ziane, R. Mahiou, Energy transfer and luminescent properties of Eu³⁺, Tb³⁺, Eu³⁺-Yb³⁺ and Tb³⁺-Yb³⁺ doped α -NaYF₄ nanophosphors prepared by coprecipitation route, *Opt. Mater. (Amst)*. 104 (2020) 109932. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109932>.
- [42] W. Du, X. Qian, X. Ma, Q. Gong, H. Cao, J. Yin, Shape-Controlled Synthesis and Self-Assembly of Hexagonal Covellite (CuS) Nanoplatelets, *Chem. - A Eur. J.* 13 (2007) 3241–3247. <https://doi.org/10.1002/chem.200601368>.
- [43] Y. Han, S. Gai, P. Ma, L. Wang, M. Zhang, S. Huang, P. Yang, Highly Uniform α -NaYF₄:Yb/Er Hollow Microspheres and Their Application as Drug Carrier, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 9184–9191. <https://doi.org/10.1021/ic4001818>.
- [44] L. Sudheendra, V. Ortalan, S. Dey, N.D. Browning, I.M. Kennedy, Plasmonic Enhanced Emissions from Cubic NaYF₄:Yb:Er/Tm Nanophosphors, *Chem. Mater.* 23 (2011) 2987–2993. <https://doi.org/10.1021/cm2006814>.
- [45] M.W. Pin, E.J. Park, S. Choi, Y. Il Kim, C.H. Jeon, T.H. Ha, Y.H. Kim, Atomistic evolution during the phase transition on a metastable single NaYF₄:Yb,Er upconversion nanoparticle, *Sci. Rep.* 8 (2018) 2199. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-20702-9>.
- [46] H. Park, G.Y. Yoo, M.-S. Kim, K. Kim, C. Lee, S. Park, W. Kim, Thin film fabrication of upconversion lanthanide-doped NaYF₄ by a sol-gel method and soft lithographical nanopatterning, *J. Alloys Compd.* 728 (2017) 927–935. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.076>.
- [47] A. Shevchenko, A. Anosov, D. Blinnikova, D. Grebenyuk, D. Tsymbarenko, Single-Source Precursors for Chemical Solution Deposition of Up-Converting NaLnF₄ Thin Films, *Metals (Basel)*. 12 (2022) 488. <https://doi.org/10.3390/met12030488>.
- [48] M.E. Calixto, A. Méndez-Blas, B. Mari-Soucase, CaF₂ thin films obtained by electrochemical processes and the effect of Tb³⁺ doping concentration on their structural and optical properties, *J. Solid State Electrochem.* 22 (2018) 2465–2472. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-3954-7>.
- [49] A. Bustamante, J. Barranco, M.E. Calixto, E. López-Cruz, P. Aguilar-Zárte, Alkaline earth fluoride and Eu³⁺ doped thin films obtained by electrochemical processing, *J. Solid State Electrochem.* 27 (2023) 2115–2125. <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05481-2>.
- [50] Q. Zhao, J. Zhao, M. Tao, C. Wang, X. Zeng, Y. Hu, S. Wang, M. Zeng, W. Zhou, H. Gu, Y. Li, Controllable planar electrodeposition of NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ thin films with efficient upconverting fluorescence, *J. Lumin.* 214 (2019) 116580. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116580>.
- [51] J. Barranco, A. Méndez-Blas, M.E. Calixto, Structural, morphology and optical

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

- properties of NaYF₄ thin films doped with trivalent lanthanide ions, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 4855–4866. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00780-9>.
- [52] A.A. Arnold, V. Terskikh, Q.Y. Li, R. Naccache, I. Marcotte, J.A. Capobianco, Structure of NaYF₄ Upconverting Nanoparticles: A Multinuclear Solid-State NMR and DFT Computational Study, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 25733–25741. <https://doi.org/10.1021/jp405813a>.
- [53] A.Y. Freidzon, I.A. Kurbatov, V.I. Vovna, Ab initio calculation of energy levels of trivalent lanthanide ions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 14564–14577. <https://doi.org/10.1039/C7CP08366A>.
- [54] J.B. Foresman, Ae. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 3rd ed., Gaussian, 2015.
- [55] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed., Wiley, 2007.
- [56] M. Krauss, W.J. Stevens, Effective Potentials in Molecular Quantum Chemistry, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 35 (1984) 357–385. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.35.100184.002041>.
- [57] T.R. Cundari, W.J. Stevens, Effective core potential methods for the lanthanides, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5555–5565. <https://doi.org/10.1063/1.464902>.
- [58] P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll, L. Von Szentpály, A proper account of core-polarization with pseudopotentials: single valence-electron alkali compounds, *Chem. Phys. Lett.* 89 (1982) 418–422. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)80012-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)80012-2).
- [59] A. Veillard, ed., *Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1986. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-4656-9>.
- [60] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, New York, NY, 1989.
- [61] J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements, *J. Mol. Model.* 13 (2007) 1173–1213. <https://doi.org/10.1007/s00894-007-0233-4>.
- [62] J. Ridley, M. Zerner, An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy: Pyrrole and the azines, *Theor. Chim. Acta.* 32 (1973) 111–134. <https://doi.org/10.1007/BF00528484>.
- [63] J.A. Pople, D.L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, Mc Graw Hill, New York, NY, 1970.
- [64] J.J.P. Stewart, Application of the PM6 method to modeling the solid state, *J. Mol. Model.* 14 (2008) 499–535. <https://doi.org/10.1007/s00894-008-0299-7>.
- [65] J.A. Pople, D.L. Beveridge, P.A. Dobosh, Approximate Self-Consistent Molecular-Orbital Theory. V. Intermediate Neglect of Differential Overlap, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2026–2033. <https://doi.org/10.1063/1.1712233>.

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

- [66] M.C. Zerner, Semiempirical Molecular Orbital Methods, in: *Rev. Comput. Chem.* Vol. 2, Wiley, 1991: pp. 313–365. <https://doi.org/10.1002/9780470125793.ch8>.
- [67] R.O. Freire, A.M. Simas, Sparkle/PM6 Parameters for all Lanthanide Trications from La(III) to Lu(III), *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) 2019–2023. <https://doi.org/10.1021/ct100192c>.
- [68] A.V.M. de Andrade, N.B. da Costa, A.M. Simas, G.F. de Sá, Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes, *Chem. Phys. Lett.* 227 (1994) 349–353. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00829-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00829-9).
- [69] J.J.P. Stewart, MOPAC 2007, (2007).
- [70] J.D.L. Dutra, T.D. Bispo, R.O. Freire, LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly, *J. Comput. Chem.* 35 (2014) 772–775. <https://doi.org/10.1002/jcc.23542>.
- [71] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [72] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [73] D.S. Sholl, J.A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, in: Wiley, 2009. <https://doi.org/10.1002/9780470447710>.
- [74] D.J. Griffiths, D.F. Schroeter, *Introduction To Quantum Mechanics*, 3rd ed, Cambridge University Press, Cambridge, 2018.
- [75] A.J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, Challenges for Density Functional Theory, *Chem. Rev.* 112 (2012) 289–320. <https://doi.org/10.1021/cr200107z>.
- [76] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [77] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- [78] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200–1211. <https://doi.org/10.1139/p80-159>.
- [79] C.A. Ullrich, *Time-Dependent Density-Functional Theory*, Oxford University Press, 2011. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199563029.001.0001>.
- [80] E. Runge, E.K.U. Gross, Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 997–1000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997>.
- [81] E.K.U. Gross, N.T. Maitra, Introduction to TDDFT, in: *Fundam. Time-Dependent Density Funct. Theory*, Springer Berlin Heidelberg, 2012: pp. 53–99. https://doi.org/10.1007/978-3-642-23518-4_4.

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

- [82] W.J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the first- and second-row atoms, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 6026–6033. <https://doi.org/10.1063/1.447604>.
- [83] W.J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P.G. Jasien, Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms, *Can. J. Chem.* 70 (1992) 612–630. <https://doi.org/10.1139/v92-085>.
- [84] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297. <https://doi.org/10.1039/b508541a>.
- [85] F. Weigend, Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 1057. <https://doi.org/10.1039/b515623h>.
- [86] A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener, W. Klopper, Optimized accurate auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations for the atoms Rb to Rn, *Theor. Chem. Acc.* 117 (2007) 587–597. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0250-5>.
- [87] M. Atanasov, C.A. Daul, C. Rauzy, A DFT Based Ligand Field Theory, in: 2004: pp. 97–125. <https://doi.org/10.1007/b11308>.
- [88] S. Grimme, Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation, *J. Chem. Phys.* 124 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2148954>.
- [89] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
- [90] B.M. Walsh, Judd-Ofelt theory: principles and practices, in: *Adv. Spectrosc. Lasers Sens.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2006: pp. 403–433. https://doi.org/10.1007/1-4020-4789-4_21.
- [91] J.D.L. Dutra, N.B.D. Lima, R.O. Freire, A.M. Simas, Europium Luminescence: Electronic Densities and Superdelocalizabilities for a Unique Adjustment of Theoretical Intensity Parameters, *Sci. Rep.* 5 (2015) 13695. <https://doi.org/10.1038/srep13695>.
- [92] O.L. Malta, F.R. Gonçalves e Silva, A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 54 (1998) 1593–1599. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00086-9](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00086-9).
- [93] F.R.G. e Silva, O.L. Malta, Calculation of the ligand–lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: contributions of exchange interactions, *J. Alloys Compd.* 250 (1997) 427–430. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02563-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02563-7).
- [94] O.L. Malta, M.A.C. dos Santos, L.C. Thompson, N.K. Ito, Intensity parameters of 4f–4f transitions in the Eu(dipivaloylmethanate)₃ 1, 10-phenanthroline complex, *J. Lumin.* 69 (1996) 77–84. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(96\)00084-1](https://doi.org/10.1016/0022-2313(96)00084-1).
- [95] F. Neese, The ORCA program system, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2 (2012) 73–78.

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

<https://doi.org/10.1002/wcms.81>.

- [96] Zoski, Cynthia G, Handbook of Electrochemistry, Elsevier, UK, 2007. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51958-0.X5000-9>.
- [97] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical methods. Fundamentals and applications, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., U.S.A, 2000.
- [98] N. Perez, Electrochemistry and Corrosion Science, Springer International Publishing, Cham, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-24847-9>.
- [99] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications, in: 1993. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:92734651>.
- [100] J.W. Dini, Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates, 1st ed., Noyes Publications, Westwood, New Jersey, 1993.
- [101] M. Oshima, K. Yoshino, Electron Scattering Mechanism of FTO Films Grown by Spray Pyrolysis Method, J. Electron. Mater. 39 (2010) 819–822. <https://doi.org/10.1007/s11664-010-1225-1>.
- [102] F. Scholz, A.M. Bond, R.G. Compton, D.A. Fiedler, G. Inzelt, H. Kahlert, Š. Komorsky-Lovrić, H. Lohse, M. Lovrić, F. Marken, A. Neudeck, U. Retter, F. Scholz, Z. Stojek, eds., Electroanalytical Methods, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-02915-8>.
- [103] J. Barranco, A. Méndez-Blas, M.E. Calixto, Síntesis y caracterización óptica de fluoruros metálicos en película delgada para aplicaciones en microcavidades de silicio, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2020.
- [104] A. Bustamante, Propiedades ópticas de películas delgadas de MYF₄ (M=Na, K) y dopadas con lantánidos para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2018.
- [105] D.C. Harris, Análisis químico cuantitativo, 3rd ed., Reverté, Barcelona, Spain, 2013.
- [106] Electron Microscopy of Polymers, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-36352-1>.
- [107] N. Marturi, Vision and visual servoing for nanomanipulation and nanocharacterization using scanning electron microscope, Université de Franche-Comté, 2013.
- [108] D. Shindo, T. Oikawa, Analytical Electron Microscopy for Materials Science, Springer Japan, Tokyo, 2002. <https://doi.org/10.1007/978-4-431-66988-3>.
- [109] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, X-Ray Diffraction Crystallography, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16635-8>.
- [110] M. Lee, X-Ray Diffraction for Materials Research, Apple Academic Press, Oakville, ON : Apple Academic Press, 2016., 2017. <https://doi.org/10.1201/b19936>.
- [111] B. Nasiri-Tabrizi, Thermal treatment effect on structural features of mechano-

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

synthesized fluorapatite-titania nanocomposite: A comparative study, *J. Adv. Ceram.* 3 (2014) 31–42. <https://doi.org/10.1007/s40145-014-0090-4>.

- [112] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed., Addison-wesley publishing company inc, New Jersey, 1978.
- [113] J.R. Lakowicz, ed., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, Boston, MA, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>.
- [114] W.D. Wright, Professor Wright's Paper from the Golden Jubilee Book: The Historical and Experimental Background to the 1931 CIE System of Colorimetry, in: J. Schanda (Ed.), *Colorimetry*, Wiley, 2007: pp. 9–23. <https://doi.org/10.1002/9780470175637.ch2>.
- [115] A.K.R. Choudhury, Using instruments to quantify colour, in: *Princ. Colour Appear. Meas.*, Elsevier, 2014: pp. 270–317. <https://doi.org/10.1533/9780857099242.270>.
- [116] T.M. Goodman, International standards for colour, in: J. Best (Ed.), *Colour Des.*, 2nd ed., Elsevier, 2012: pp. 417–452. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101270-3.00018-7>.
- [117] OriginLab Corporation, *Origin (Pro) 2021*, (2021). <https://www.originlab.com/fileExchange/details.aspx?fid=446>.
- [118] L.G. Benning, G.A. Waychunas, Nucleation, Growth, and Aggregation of Mineral Phases: Mechanisms and Kinetic Controls, in: *Kinet. Water-Rock Interact.*, Springer New York, New York, NY, 2008: pp. 259–333. https://doi.org/10.1007/978-0-387-73563-4_7.
- [119] A.C. Levi, M. Kotrla, Theory and simulation of crystal growth, *J. Phys. Condens. Matter.* 9 (1997) 299–344. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/2/001>.
- [120] A. Jagota, C.Y. Hui, Mechanics of sintering thin films — I. Formulation and analytical results, *Mech. Mater.* 9 (1990) 107–119. [https://doi.org/10.1016/0167-6636\(90\)90034-D](https://doi.org/10.1016/0167-6636(90)90034-D).
- [121] D. Tu, Y. Liu, H. Zhu, R. Li, L. Liu, X. Chen, Breakdown of Crystallographic Site Symmetry in Lanthanide-Doped NaYF₄ Crystals, *Angew. Chemie.* 125 (2013) 1166–1171. <https://doi.org/10.1002/ange.201208218>.
- [122] A. Kelly, K.M. Knowles, Appendix 3: Interplanar Spacings and Interplanar Angles, in: *Crystallogr. Cryst. Defects*, Wiley, 2012: pp. 469–472. <https://doi.org/10.1002/9781119961468.app3>.
- [123] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [124] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. , *Gaussian 16*, Revision C.01, (2016).
- [125] T. Ungár, Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening, *Scr.*

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}: \text{Tb}^{3+}: \text{Eu}^{3+}$), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

Mater. 51 (2004) 777–781. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.05.007>.

- [126] D. Alexander, K. Thomas, S. Sisira, L.A. Jacob, S. Gopi, A. Kumar S, P.R. Biju, N.V. Unnikrishnan, C. Joseph, Eu^{3+} activated terbium oxalate nanocrystals: A novel luminescent material with delayed concentration quenching and tunable multicolour emission, *Opt. Mater. (Amst)*. 86 (2018) 366–375. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.10.013>.
- [127] M. Back, R. Marin, M. Franceschin, N. Sfar Hancha, F. Enrichi, E. Trave, S. Polizzi, Energy transfer in color-tunable water-dispersible Tb–Eu codoped CaF_2 nanocrystals, *J. Mater. Chem. C*. 4 (2016) 1906–1913. <https://doi.org/10.1039/C5TC03355A>.
- [128] J.-Y. Jung, Luminescent Color-Adjustable Europium and Terbium Co-Doped Strontium Molybdate Phosphors Synthesized at Room Temperature Applied to Flexible Composite for LED Filter, *Crystals*. 12 (2022) 552. <https://doi.org/10.3390/cryst12040552>.
- [129] A.N. Carneiro Neto, R.T. Moura, A. Shyichuk, V. Paterlini, F. Piccinelli, M. Bettinelli, O.L. Malta, Theoretical and Experimental Investigation of the $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ Energy Transfer Mechanisms in Cubic $\text{A}_3\text{Tb}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) Materials, *J. Phys. Chem. C*. 124 (2020) 10105–10116. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00759>.
- [130] X. Fan, L. Gu, Y. Hu, Q. Zhu, Uniform Spheres of $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ce}, \text{Er}, \text{and Tm}$): Template-Free Synthesis, Multi-Color Photoluminescence, and Their Application in Cellular Imaging, *Crystals*. 10 (2020) 119. <https://doi.org/10.3390/cryst10020119>.
- [131] Q. Zhu, C. Song, X. Li, X. Sun, J.-G. Li, Up-conversion monodispersed spheres of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$: green and red emission tailoring mediated by heating temperature, and greatly enhanced luminescence by Mn^{2+} doping, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 8646–8655. <https://doi.org/10.1039/C8DT00792F>.
- [132] L.W. Yang, H.L. Han, Y.Y. Zhang, J.X. Zhong, White Emission by Frequency Up-Conversion in $\text{Yb}^{3+}-\text{Ho}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ Triply Doped Hexagonal NaYF_4 Nanorods, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 18995–18999. <https://doi.org/10.1021/jp9021689>.
- [133] W. Lu, L. Cheng, J. Sun, H. Zhong, X. Li, Y. Tian, J. Wan, Y. Zheng, L. Huang, T. Yu, H. Yu, B. Chen, The concentration effect of upconversion luminescence properties in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ phosphors, *Phys. B Condens. Matter*. 405 (2010) 3284–3288. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.04.061>.
- [134] Y. Yu, Y. Zheng, F. Qin, L. Liu, C. Zheng, G. Chen, Z. Zhang, W. Cao, Influence of Yb^{3+} concentration on upconversion luminescence of Ho^{3+} , *Opt. Commun.* 284 (2011) 1053–1056. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.10.042>.
- [135] S. Wen, J. Zhou, K. Zheng, A. Bednarkiewicz, X. Liu, D. Jin, Advances in highly doped upconversion nanoparticles, *Nat. Commun.* 9 (2018) 2415. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04813-5>.
- [136] M. Atanasov, C.A. Daul, C. Rauzy, New insights into the effects of covalency on the

Estudio teórico-experimental de propiedades ópticas de películas delgadas de NaYF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺= Yb³⁺/Tm³⁺: Tb³⁺: Eu³⁺), viables para emisión en blanco. Alexandra Bustamante Camacho

ligand field parameters: a DFT study, *Chem. Phys. Lett.* 367 (2003) 737–746. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01762-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01762-1).

- [137] H. Ramanantoanina, W. Urland, B. Herden, F. Cimpoesu, C. Daul, Tailoring the optical properties of lanthanide phosphors: prediction and characterization of the luminescence of Pr³⁺-doped LiYF₄, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 9116–9125. <https://doi.org/10.1039/C4CP05148C>.
- [138] M.G. Brik, & Zcaron;eljka M. Antic, K. Vukovic, M.D. Dramicanin, Judd–Ofelt Analysis of Eu³⁺ Emission in TiO₂ Anatase Nanoparticles, *Mater. Trans.* 56 (2015) 1416–1418. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MA201566>.
- [139] A. Okasha, M.S. Gaafar, S.Y. Marzouk, The influence of concentration variation on the spectroscopic behavior of Sm³⁺-doped zinc–lead-phosphates glasses for orange and reddish-orange light-emitting applications: experimental and Judd–Ofelt approach, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 34 (2023) 354. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09677-6>.
- [140] P. Ghosh, A. Patra, Influence of Crystal Phase and Excitation Wavelength on Luminescence Properties of Eu³⁺-Doped Sodium Yttrium Fluoride Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 19283–19292. <https://doi.org/10.1021/jp807539r>.
- [141] A.N. Carneiro Neto, E.E.S. Teotonio, G.F. de Sá, H.F. Brito, J. Legendziewicz, L.D. Carlos, M.C.F.C. Felinto, P. Gawryszewska, R.T. Moura, R.L. Longo, W.M. Faustino, O.L. Malta, Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances, in: 2019: pp. 55–162. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcpre.2019.08.001>.
- [142] O.L. Malta, Organic Ligands and Rare Earth Ions: Energy Transfer, in: *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, Elsevier, 2001: pp. 6549–6551. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01157-8>.
- [143] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, C. de Mello Donegá, S. Alves, Experimental and theoretical emission quantum yield in the compound Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃.2(dibenzyl sulfoxide), *Chem. Phys. Lett.* 282 (1998) 233–238. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)01283-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)01283-9).
- [144] S. Hinojosa, M.. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, L.. Díaz-Torres, M.. Santoyo, J.. Mosiño, Energy back transfer, migration and energy transfer (Yb-to-Er and Er-to-Yb) processes in Yb,Er:YAG, *J. Lumin.* 102–103 (2003) 694–698. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00626-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00626-9).