



**IPICYT**

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**Síntesis y caracterización de óxidos y fluoruros  
fotoluminiscentes con emisión en el visible y el infrarrojo  
cercano**

Tesis que presenta  
**Luis Antonio Garcés Patiño**

Para obtener el grado de  
**Doctor en Nanociencias y Materiales**

**Codirectores de la tesis:**  
Dr. Jorge Roberto Oliva Uc  
Dr. Haret-Codratián Rosu

San Luis Potosí, S.L.P., junio de 2026



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Síntesis y caracterización de óxidos y fluoruros fotoluminiscentes con emisión en el visible y el infrarrojo cercano**” presentada para obtener el Grado de Doctor en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Luis Antonio Garcés Patiño** y aprobada el **22 de junio de 2026** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

**Dr. Jorge Roberto Oliva Uc**

Codirector de la tesis

**Dr. Haret-Codratian Rosu**

Codirector de la tesis

**Dr. Armando Encinas Oropesa**

Miembro del Comité Tutorial

**Dr. Efraín Viesca Villanueva**

Miembro del Comité Tutorial

**Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios**

Miembro del Comité Tutorial





## **Créditos institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio ELORO de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C., bajo la codirección de los doctores Jorge Roberto Oliva Uc y Haret-Codratian Rosu.

Las caracterizaciones mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido se llevaron a cabo en el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Durante la realización del trabajo, el autor recibió una beca académica de la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (CVU 933371) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



(Página en blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen)



*A mis padres, por apoyarme y dejarme ser quien quiero ser.  
Este logro también es de ustedes.*



# Agradecimientos

A mis padres, Bety y Toño; a mi familia; y a Anita, por su apoyo incondicional, motivación y confianza para impulsarme a perseguir y cumplir mis sueños.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis. Al Dr. Jorge Oliva, por su invaluable orientación, compromiso y acompañamiento durante el desarrollo de esta tesis doctoral. Asimismo, agradezco al Dr. Haret Rosu por su apoyo, disposición y confianza para la realización de este trabajo. De igual manera, extendo mi agradecimiento a los miembros de mi comité tutorial, los doctores Armando Encinas Oropesa, Efraín Viesca Villanueva y Vladimir Alonso Escobar Barrios, por sus valiosos comentarios, aportaciones y sugerencias, las cuales contribuyeron significativamente al enriquecimiento y mejora de este trabajo de tesis.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) por brindarme acceso a sus instalaciones y equipos, así como por el apoyo económico otorgado mediante una beca para el desarrollo de mis estudios doctorales.

Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por facilitarme el acceso a sus instalaciones y equipos. De manera especial, agradezco a la M. en C. Ana Iris Peña, a la M. en C. Beatriz Rivera y al Dr. Ignacio Becerril por su apoyo técnico y asesoría en las distintas técnicas de caracterización empleadas en este trabajo.

Al Dr. Vicente Rodríguez por facilitarme el acceso a los equipos del Laboratorio de Nuevos Materiales Nanoestructurados y Catálisis Heterogénea Sostenible (LANOCAT). Asimismo, agradezco al Dr. Horacio Flores por permitirme el uso de los equipos del Laboratorio de Tratamientos Térmicos.

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por el apoyo económico otorgado a través del programa de becas nacionales.

Finalmente, agradezco a mis colegas de laboratorio, cuyo compañerismo, intercambio de ideas y apoyo mutuo enriquecieron significativamente mi formación académica y experiencia en investigación.



# Contenido

|                                                                              |          |
|------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Constancia de aprobación de la tesis                                         | i        |
| Créditos institucionales                                                     | ii       |
| Acta de examen                                                               | iii      |
| Dedicatorias                                                                 | iv       |
| Agradecimientos                                                              | v        |
| Lista de figuras                                                             | viii     |
| Lista de tablas                                                              | x        |
| Resumen                                                                      | xi       |
| Abstract                                                                     | xii      |
| <b>Capítulo 1 Introducción y fundamentos teóricos</b>                        | <b>1</b> |
| 1.1 Luminiscencia . . . . .                                                  | 1        |
| 1.1.1 Antecedentes históricos . . . . .                                      | 1        |
| 1.1.2 Fotoluminiscencia . . . . .                                            | 2        |
| 1.2 Materiales fotoluminiscentes . . . . .                                   | 3        |
| 1.2.1 Definición y características generales . . . . .                       | 3        |
| 1.2.2 Mecanismos de emisión . . . . .                                        | 4        |
| 1.3 Defectos cristalinos . . . . .                                           | 5        |
| 1.3.1 Defectos puntuales . . . . .                                           | 5        |
| 1.3.2 Influencia en la fotoluminiscencia . . . . .                           | 5        |
| 1.4 Iones lantánidos y transferencia de energía . . . . .                    | 6        |
| 1.4.1 Configuración electrónica y propiedades ópticas . . . . .              | 6        |
| 1.4.2 Mecanismos de transferencia de energía . . . . .                       | 6        |
| 1.5 Procesos fotoluminiscentes . . . . .                                     | 7        |
| 1.5.1 Procesos de <i>downconversion</i> . . . . .                            | 7        |
| 1.5.2 Procesos de <i>upconversion</i> . . . . .                              | 7        |
| 1.6 Estrategias para mejorar la fotoluminiscencia . . . . .                  | 8        |
| 1.6.1 Dopaje y codopaje . . . . .                                            | 8        |
| 1.6.2 Control de defectos cristalinos . . . . .                              | 8        |
| 1.6.3 Calcinación . . . . .                                                  | 9        |
| 1.7 Técnicas de caracterización . . . . .                                    | 9        |
| 1.7.1 Difracción de rayos X (XRD) . . . . .                                  | 9        |
| 1.7.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .                     | 10       |
| 1.7.3 Espectroscopía de dispersión de energía (EDS) . . . . .                | 11       |
| 1.7.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) . . . . . | 11       |
| 1.7.5 Espectroscopía ultravioleta–visible (UV–Vis) . . . . .                 | 12       |
| 1.7.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) . . . . .              | 13       |
| 1.7.7 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) . . . . .                     | 13       |
| 1.7.8 Diagramas de cromaticidad CIE . . . . .                                | 14       |
| 1.8 Motivación del trabajo . . . . .                                         | 15       |
| 1.9 Hipótesis . . . . .                                                      | 15       |



|                   |                                                                                                                                                                                        |           |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.10              | Objetivos . . . . .                                                                                                                                                                    | 16        |
| 1.10.1            | Objetivos generales . . . . .                                                                                                                                                          | 16        |
| 1.10.2            | Objetivos específicos . . . . .                                                                                                                                                        | 16        |
| <b>Capítulo 2</b> | <b>Aumento de la emisión en el infrarrojo cercano en el sistema ZnO:Ca mediante dopaje con Cr o adición de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b>                                             | <b>17</b> |
| 2.1               | Resumen . . . . .                                                                                                                                                                      | 17        |
| 2.2               | Introducción . . . . .                                                                                                                                                                 | 17        |
| 2.3               | Metodología experimental . . . . .                                                                                                                                                     | 20        |
| 2.3.1             | Síntesis de polvos ZnO:Ca,Cr . . . . .                                                                                                                                                 | 20        |
| 2.3.2             | Preparación de los compósitos ZnO:Ca/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . . . .                                                                                                          | 20        |
| 2.3.3             | Caracterización morfológica y estructural . . . . .                                                                                                                                    | 20        |
| 2.3.4             | Caracterización de propiedades ópticas . . . . .                                                                                                                                       | 20        |
| 2.3.5             | Caracterización por FTIR y XPS . . . . .                                                                                                                                               | 21        |
| 2.3.6             | Caracterización fotoluminiscente . . . . .                                                                                                                                             | 21        |
| 2.4               | Resultados y discusión . . . . .                                                                                                                                                       | 21        |
| 2.4.1             | Morfología y estructura cristalina . . . . .                                                                                                                                           | 21        |
| 2.4.2             | Análisis de FTIR . . . . .                                                                                                                                                             | 24        |
| 2.4.3             | Absorción UV–Vis y energía de banda prohibida . . . . .                                                                                                                                | 25        |
| 2.4.4             | Propiedades fotoluminiscentes . . . . .                                                                                                                                                | 26        |
| 2.5               | Conclusiones . . . . .                                                                                                                                                                 | 30        |
| <b>Capítulo 3</b> | <b>Aumento de las emisiones en las regiones azul e infrarroja cercana de NaBiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> mediante codopaje con Mg<sup>2+</sup> o Mn<sup>2+</sup></b> | <b>32</b> |
| 3.1               | Resumen . . . . .                                                                                                                                                                      | 32        |
| 3.2               | Introducción . . . . .                                                                                                                                                                 | 32        |
| 3.3               | Metodología experimental . . . . .                                                                                                                                                     | 34        |
| 3.3.1             | Síntesis de los fósforos basados en NaBiF <sub>4</sub> . . . . .                                                                                                                       | 34        |
| 3.3.2             | Caracterización morfológica y estructural . . . . .                                                                                                                                    | 35        |
| 3.3.3             | Caracterización de propiedades ópticas . . . . .                                                                                                                                       | 35        |
| 3.3.4             | Caracterización por FTIR y XPS . . . . .                                                                                                                                               | 35        |
| 3.3.5             | Caracterización fotoluminiscente . . . . .                                                                                                                                             | 35        |
| 3.4               | Resultados y discusión . . . . .                                                                                                                                                       | 36        |
| 3.4.1             | Morfología y estructura . . . . .                                                                                                                                                      | 36        |
| 3.4.2             | Análisis de FTIR . . . . .                                                                                                                                                             | 39        |
| 3.4.3             | Absorción UV–Vis y energía de banda prohibida . . . . .                                                                                                                                | 41        |
| 3.4.4             | Propiedades fotoluminiscentes . . . . .                                                                                                                                                | 41        |
| 3.5               | Conclusiones . . . . .                                                                                                                                                                 | 47        |
| <b>Capítulo 4</b> | <b>Conclusiones generales</b>                                                                                                                                                          | <b>49</b> |
| 4.1               | Perspectivas futuras . . . . .                                                                                                                                                         | 50        |
|                   | <b>Referencias</b>                                                                                                                                                                     | <b>51</b> |
| <b>Anexo A</b>    | <b>Información complementaria del Capítulo 2</b>                                                                                                                                       | <b>65</b> |
| <b>Anexo B</b>    | <b>Información complementaria del Capítulo 3</b>                                                                                                                                       | <b>67</b> |
| <b>Anexo C</b>    | <b>Artículos publicados derivados de la tesis</b>                                                                                                                                      | <b>70</b> |
| <b>Anexo D</b>    | <b>Producción científica durante el doctorado</b>                                                                                                                                      | <b>72</b> |

# Lista de figuras

|                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.1</b> | Representación del espectro electromagnético. Se destaca la región visible comprendida entre 400 y 700 nm. Tomada de [6]. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                       | 3  |
| <b>Figura 1.2</b> | Representación esquemática del mecanismo básico de fotoluminiscencia. Tomada de [7]. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 3  |
| <b>Figura 1.3</b> | a) Diagrama de cromaticidad CIE de 1931. b) Regiones cromáticas del espacio de color CIE, donde los colores de baja saturación se localizan hacia la región central y los colores más saturados se ubican cerca del borde. El punto equienergético corresponde a las coordenadas $(x, y) = (1/3, 1/3)$ y se percibe como luz blanca [36]. . . . .                                       | 15 |
| <b>Figura 2.1</b> | Micrografías de SEM de: a) la muestra ZnOCa y c) el polvo de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . En b) y d) se presentan los espectros de EDS correspondientes a ZnOCa y $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , respectivamente. . . . .                                                                                                                                                                       | 22 |
| <b>Figura 2.2</b> | Imágenes de SEM de las muestras: a) ZnCC1, b) ZnCC2 y c) ZnCC3. En d) se incluye un espectro representativo de EDS de la muestra ZnCC2. . . . .                                                                                                                                                                                                                                         | 22 |
| <b>Figura 2.3</b> | Micrografías de SEM de los compósitos: a) ZnCaS1, b) ZnCaS2 y c) ZnCaS3. En d) se presenta un espectro representativo de EDS de la muestra ZnCaS2. . . . .                                                                                                                                                                                                                              | 23 |
| <b>Figura 2.4</b> | Patrones de difracción de rayos X de: a) las muestras de referencia ZnOCa y $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , b) las muestras ZnO:Ca,Cr y c) los compósitos ZnO:Ca/ $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . . . . .                                                                                                                                                                                           | 24 |
| <b>Figura 2.5</b> | Espectros UV-Vis de: a) las muestras de referencia ZnOCa y $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , b) las muestras ZnCC1, ZnCC2 y ZnCC3, y c) los compósitos ZnCaS1, ZnCaS2 y ZnCaS3. Los recuadros corresponden a los diagramas de Tauc de cada sistema. . . . .                                                                                                                                     | 26 |
| <b>Figura 2.6</b> | Espectros de PL de: a) y b) la muestra ZnOCa bajo excitación a 265 y 365 nm, respectivamente; y c) y d) el polvo de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ bajo excitación a 265 y 365 nm, respectivamente. Los recuadros de a) y b) incluyen los diagramas de cromaticidad CIE de las muestras de referencia ZnOCa y $\text{Sb}_2\text{S}_3$ bajo excitación a 265 y 365 nm, respectivamente. . . . . | 27 |
| <b>Figura 2.7</b> | Espectros de emisión de: a) y b) las muestras ZnO:Ca,Cr bajo excitación a 265 y 365 nm, respectivamente; y c) y d) los compósitos ZnO:Ca/ $\text{Sb}_2\text{S}_3$ bajo excitación a 265 y 365 nm, respectivamente. El recuadro de d) presenta un diagrama de niveles de energía que ilustra las transiciones ópticas propuestas en este trabajo. . . . .                                | 29 |
| <b>Figura 2.8</b> | Diagramas de cromaticidad CIE de: a) y b) las muestras ZnO:Ca,Cr bajo excitación a 265 y 365 nm, respectivamente; y c) y d) los compósitos ZnO:Ca/ $\text{Sb}_2\text{S}_3$ bajo excitación a 265 y 365 nm, respectivamente. . . . .                                                                                                                                                     | 30 |
| <b>Figura 3.1</b> | Micrografías SEM de los fósforos: a) NBF, b) NBF-1, c) NBF-5 y d) NBF-5C. El recuadro del panel c) presenta el espectro EDS del polvo NBF-5. . . . .                                                                                                                                                                                                                                    | 37 |



|                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 3.2</b>  | Imágenes SEM ampliadas de los fósforos: a) NBF, b) NBF-1, c) NBF-5 y d) NBF-5C. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 37 |
| <b>Figura 3.3</b>  | Micrografías SEM de los fósforos: a) NBF-1Mg, b) NBF-5Mg, c) NBF-1Mn y d) NBF-5Mn. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 38 |
| <b>Figura 3.4</b>  | Imágenes SEM ampliadas de los fósforos: a) NBF-1Mg, b) NBF-5Mg, c) NBF-1Mn y d) NBF-5Mn. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 38 |
| <b>Figura 3.5</b>  | Patrones XRD de: a) NBF, NBF-1, NBF-5 y NBF-5C, y b) NBF-1Mg, NBF-1Mn, NBF-5Mg y NBF-5Mn. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 39 |
| <b>Figura 3.6</b>  | Espectros FTIR correspondientes a: a) NBF, NBF-1 y NBF-5, b) NBF-5C y c) NBF-5Mn y NBF-5Mg. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 40 |
| <b>Figura 3.7</b>  | Espectros de absorción UV-Vis de: a) NBF, NBF-1, NBF-5 y NBF-5C, y b) NBF-1Mg, NBF-1Mn, NBF-5Mg y NBF-5Mn. Los recuadros muestran las gráficas de Tauc correspondientes para la determinación de $E_g$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                            | 41 |
| <b>Figura 3.8</b>  | Espectros de emisión por DC de: a) NBF excitado a 240 y 305 nm; b) y c) NBF-1, NBF-1Mg y NBF-1Mn excitados a 240 y 305 nm, respectivamente; d) y e) NBF-5, NBF-5Mg y NBF-5Mn excitados a 240 y 305 nm, respectivamente; y f) NBF-5C excitado a 240 y 305 nm. . . . .                                                                                                                                                                                        | 43 |
| <b>Figura 3.9</b>  | Diagramas de cromaticidad CIE de: a) NBF bajo excitación a 240 y 305 nm; b) y c) NBF-1, NBF-1Mg y NBF-1Mn excitados a 240 y 305 nm, respectivamente; d) y e) NBF-5, NBF-5Mg y NBF-5Mn bajo ambas longitudes de onda de excitación, respectivamente; y f) muestra calcinada NBF-5C excitada a 240 y 305 nm. Los recuadros de los paneles a) y d) incluyen fotografías representativas de las emisiones verde blanquecina y violeta, respectivamente. . . . . | 44 |
| <b>Figura 3.10</b> | a) Espectro de emisión por UC y b) diagrama de cromaticidad CIE de NBF-5C. c) Intensidad de emisión por UC en función de la potencia de bombeo. d) Gráfica doble logarítmica de las bandas de emisión verde (545 nm) y roja (658 nm) en función de la potencia de bombeo. El recuadro del panel b) incluye una fotografía de la emisión amarilla observada experimentalmente para NBF-5C. . . . .                                                           | 46 |
| <b>Figura 3.11</b> | Diagrama de niveles de energía de los iones $\text{Er}^{3+}$ y $\text{Yb}^{3+}$ y mecanismo de emisión por UC bajo excitación a 980 nm. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 47 |
| <b>Figura A.1</b>  | Espectros FTIR de: a) las muestras de referencia $\text{ZnOCa}$ y $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , b) las muestras $\text{ZnO:Ca,Cr}$ y c) los compósitos $\text{ZnO:Ca/Sb}_2\text{S}_3$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                 | 65 |
| <b>Figura A.2</b>  | Espectro de XPS del orbital O 1s de la muestra $\text{ZnCC3}$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 66 |
| <b>Figura A.3</b>  | Fotografías de las emisiones bajo excitación a 365 nm de las muestras: a) $\text{ZnCaS1}$ , b) $\text{ZnCaS2}$ y c) $\text{ZnCaS3}$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 66 |
| <b>Figura B.1</b>  | Distribuciones del tamaño de partícula correspondientes a las muestras: a) NBF-5, b) NBF-5C, c) NBF-5Mg y d) NBF-5Mn. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 67 |
| <b>Figura B.2</b>  | Espectros XPS de: a) Mg 1s (NBF-5Mg) y b) Mn 3s (NBF-5Mn). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 68 |
| <b>Figura B.3</b>  | Espectros de excitación de: a) NBF, obtenidos a $\lambda_{\text{em}} = 507$ nm; y b)–d) NBF-1, correspondientes a $\lambda_{\text{em}} = 409, 471$ y $852$ nm, respectivamente. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                     | 68 |





# Lista de tablas

|                  |                                                                                                                                     |    |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabla 2.1</b> | Coordenadas de cromaticidad CIE correspondientes a los sistemas basados en ZnO:Ca. . . . .                                          | 27 |
| <b>Tabla A.1</b> | Composición de las muestras ZnO:Ca,Cr y de los compósitos ZnO:Ca/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> estudiados en este trabajo. . . . . | 65 |
| <b>Tabla B.1</b> | Composición de los fósforos sintetizados basados en NaBiF <sub>4</sub> . . . . .                                                    | 67 |
| <b>Tabla B.2</b> | Coordenadas de cromaticidad CIE de los fósforos basados en NaBiF <sub>4</sub> bajo excitación con radiación UV. . . . .             | 69 |

# Resumen

El desarrollo de materiales fotoluminiscentes con emisión en las regiones visible e infrarroja cercana (NIR) es de gran interés debido a sus potenciales aplicaciones en iluminación de estado sólido, sensores ópticos, detección de biomarcadores y bioimagen. En particular, las emisiones dentro de la primera ventana biológica (700–1000 nm) resultan especialmente relevantes por su mayor penetración en tejidos biológicos. Sin embargo, el desarrollo de materiales capaces de exhibir emisiones intensas y sintonizables en las regiones visible y NIR mediante métodos de síntesis simples y de bajo costo continúa siendo un desafío importante.

En este contexto, el objetivo de esta tesis fue sintetizar y optimizar materiales fotoluminiscentes basados en óxidos y fluoruros mediante estrategias de dopaje orientadas a intensificar y sintonizar las emisiones en las regiones visible y NIR. Para ello se estudiaron dos sistemas: ZnO:Ca codopado con Cr o modificado mediante la incorporación de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, y NaBiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codopado con Mg<sup>2+</sup> o Mn<sup>2+</sup>.

En la primera parte del trabajo se investigó el sistema ZnO:Ca, sintetizado mediante un método de coprecipitación química. Posteriormente, se implementaron dos estrategias para mejorar sus propiedades fotoluminiscentes: el codopaje con Cr en concentraciones de 4–17% mol y la incorporación de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en concentraciones de 10–34% en peso para formar compósitos ZnO:Ca/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Ambos sistemas exhibieron fotoluminiscencia simultánea en las regiones visible y NIR bajo excitación UV. El incremento en la concentración de Cr produjo un aumento significativo de la intensidad de la banda NIR comprendida entre 700 y 850 nm, obteniéndose la mayor emisión para la muestra con 17% mol de Cr, con una banda centrada alrededor de 805 nm. Por otra parte, los compósitos ZnO:Ca/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> incrementaron la emisión NIR conforme aumentó el contenido de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, además de permitir sintonizar la emisión visible desde azul hasta naranja-rojo e incluso blanco frío. Los análisis realizados indicaron que los defectos estructurales, particularmente las vacancias de oxígeno presentes en los sistemas basados en ZnO:Ca, desempeñan un papel fundamental en las emisiones observadas.

En la segunda parte de la investigación se estudiaron fósforos NaBiF<sub>4</sub> dopados con Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> y codopados con Mg<sup>2+</sup> o Mn<sup>2+</sup>, sintetizados mediante un método hidrotermal. Estos fósforos exhibieron emisiones violeta-azul y NIR bajo excitación UV. Además, la incorporación de Mg<sup>2+</sup> o Mn<sup>2+</sup> incrementó entre 3 y 4.1 veces la intensidad de la emisión NIR alrededor de 852 nm respecto al sistema sin codopaje. Asimismo, después del proceso de calcinación a 600 °C, uno de los fósforos exhibió emisiones por *upconversion* en las regiones verde y roja bajo excitación a 980 nm. Hasta donde se tiene conocimiento, la intensa emisión NIR alrededor de 852 nm observada en estos materiales no había sido reportada previamente para fósforos NaBiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>.

En conjunto, los resultados obtenidos demuestran que las estrategias de dopaje y el control de defectos estructurales constituyen herramientas efectivas para optimizar la respuesta fotoluminiscente de materiales basados en ZnO:Ca y NaBiF<sub>4</sub>. Estos resultados aportan nuevas alternativas para el diseño de materiales fotoluminiscentes con emisiones ajustables mediante estrategias de modificación composicional simples y de bajo costo.

# Abstract

The development of photoluminescent materials exhibiting emissions in the visible and near-infrared (NIR) regions has attracted considerable interest owing to their potential applications in solid-state lighting, optical sensing, biomarker detection, and bioimaging. In particular, emissions within the first biological window (700–1000 nm) are especially attractive because of their enhanced penetration into biological tissues. Nevertheless, the development of materials capable of producing intense and tunable emissions in the visible and NIR regions through simple and cost-effective synthesis routes remains a significant challenge.

In this context, the objective of this thesis was to synthesize and optimize oxide- and fluoride-based photoluminescent materials through doping strategies aimed at enhancing and tuning emissions in the visible and NIR regions. Two material systems were investigated: Cr-codoped or Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-modified ZnO:Ca, and Mg<sup>2+</sup>- or Mn<sup>2+</sup>-codoped NaBiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>.

In the first part of this work, the ZnO:Ca system was synthesized using a chemical coprecipitation method. Subsequently, two approaches were employed to improve its photoluminescent properties: Cr codoping at concentrations of 4–17 mol% and the incorporation of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> at concentrations of 10–34 wt% to produce ZnO:Ca/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composites. Both systems exhibited simultaneous visible and NIR photoluminescence under UV excitation. Increasing the Cr concentration significantly enhanced the NIR emission band between 700 and 850 nm, with the highest intensity observed for the sample containing 17 mol% Cr, which exhibited a strong emission band centered at approximately 805 nm. Likewise, the ZnO:Ca/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composites showed progressively enhanced NIR emission with increasing Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> content, while enabling the visible emission color to be tuned from blue to orange-red and even cool white. The results further revealed that structural defects, particularly oxygen vacancies in the ZnO:Ca-based systems, play a fundamental role in the observed photoluminescence.

In the second part of this work, NaBiF<sub>4</sub> phosphors doped with Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> and codoped with Mg<sup>2+</sup> or Mn<sup>2+</sup> were synthesized using a hydrothermal method. These phosphors exhibited violet-blue and NIR emissions under UV excitation. Furthermore, the incorporation of Mg<sup>2+</sup> or Mn<sup>2+</sup> enhanced the intensity of the NIR emission centered at approximately 852 nm by a factor of 3 to 4.1 compared with the non-codoped phosphors. Moreover, after calcination at 600 °C, one of the phosphors exhibited green and red *upconversion* emissions under 980 nm excitation. To the best of our knowledge, the intense NIR emission centered at approximately 852 nm observed in these materials has not been previously reported for Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-doped NaBiF<sub>4</sub> phosphors.

Overall, the results demonstrate that doping strategies and the control of structural defects are effective approaches for optimizing the photoluminescent response of ZnO:Ca- and NaBiF<sub>4</sub>-based materials. These findings provide new insights into the design of photoluminescent materials with tunable emissions through simple and cost-effective compositional modification strategies.



# Introducción y fundamentos teóricos

Este capítulo presenta los fundamentos teóricos necesarios para comprender las propiedades fotoluminiscentes de los materiales estudiados en esta tesis. Inicialmente, se describen los conceptos generales de luminiscencia y fotoluminiscencia, así como algunos antecedentes históricos relacionados con estos fenómenos. Posteriormente, se abordan las características de los materiales fotoluminiscentes, los principales mecanismos de emisión y la influencia de los defectos cristalinos en sus propiedades ópticas. También se analizan las propiedades de los iones lantánidos, los mecanismos de transferencia de energía y los procesos de *downconversion* y *upconversion*. Asimismo, se presentan algunas estrategias utilizadas para mejorar la fotoluminiscencia, como el dopaje, el control de defectos cristalinos y los tratamientos térmicos. Finalmente, se describen las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo para el análisis estructural, morfológico, químico y óptico de los materiales sintetizados, así como la motivación, hipótesis y objetivos de la investigación.

## 1.1. Luminiscencia

### 1.1.1. Antecedentes históricos

Del latín “*lumen*”, que significa luz, la luminiscencia puede definirse como la capacidad de un material para emitir luz después de ser excitado mediante radiación electromagnética u otras formas de energía, como energía química, eléctrica o mecánica. Los fenómenos luminiscentes se conocen desde hace varios siglos y, en general, requieren de una fuente externa de energía para producirse [1].

Uno de los primeros intentos documentados para generar luminiscencia artificialmente fue realizado en 1603 por el zapatero y alquimista italiano Vincenzo Cascariolo, quien calentó barita natural con carbón y obtuvo un material capaz de emitir luz después de haber sido expuesto a la radiación solar. Este material, conocido posteriormente como “*piedra de Bolonia*”, estaba compuesto principalmente por sulfuro de bario con impurezas. A partir de entonces, diversos materiales con propiedades similares comenzaron a denominarse “*fósforos*”. Durante la Edad Media, este término se utilizó para describir materiales que brillaban en la oscuridad después de haber sido iluminados previamente. Más adelante, el mismo nombre fue asignado al elemento fósforo, aislado por el alquimista alemán Hennig Brand en 1669, debido a que este elemento presentaba un brillo característico al reaccionar con el oxígeno del aire [1, 2].

En 1852, el físico y matemático irlandés George Gabriel Stokes introdujo el término “*fluorescencia*”, derivado del mineral fluorita, y formuló la ley de Stokes, la cual establece que la radiación emitida por un material fluorescente presenta menor energía, o de manera



equivalente, mayor longitud de onda, que la radiación incidente. Posteriormente, en 1888, el físico alemán Eilhard Wiedemann introdujo el término *luminescenz* para diferenciar los fenómenos luminiscentes de aquellos asociados con el incremento de temperatura, como la incandescencia. Esta distinción permitió establecer las bases conceptuales de la luminiscencia moderna y facilitó la clasificación de los distintos procesos luminiscentes de acuerdo con el mecanismo responsable de la emisión de luz [1, 2].

A comienzos del siglo XX, el desarrollo de la mecánica cuántica permitió comprender con mayor profundidad los mecanismos responsables de la luminiscencia. Durante las primeras décadas de ese siglo, la teoría cuántica proporcionó una base sólida para interpretar la gran cantidad de observaciones espectroscópicas acumuladas hasta entonces. Más adelante, entre 1920 y 1930, los conceptos fundamentales relacionados con la absorción y emisión de radiación por parte de átomos y sólidos ya se encontraban ampliamente establecidos entre la comunidad científica. En este periodo, la espectroscopía de luminiscencia adquirió una gran relevancia debido a su elevada sensibilidad para estudiar estados electrónicos, defectos cristalinos y centros emisores presentes en diferentes materiales [3]. Desde entonces, el estudio de los materiales luminiscentes ha evolucionado notablemente, permitiendo una comprensión más profunda de los mecanismos responsables de la emisión de luz y el desarrollo de materiales con propiedades ópticas adaptadas a diferentes requerimientos científicos y tecnológicos.

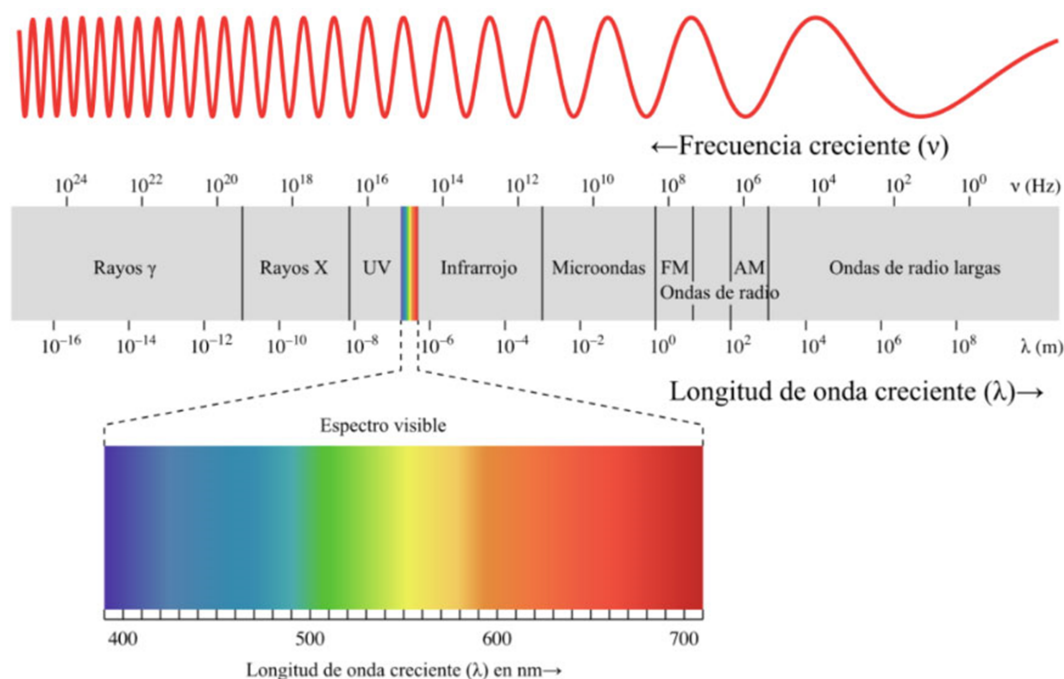
### 1.1.2. Fotoluminiscencia

Los diferentes tipos de luminiscencia se clasifican de acuerdo con el mecanismo de excitación involucrado. Entre las principales formas de luminiscencia se encuentran la fotoluminiscencia, quimioluminiscencia, bioluminiscencia, electroluminiscencia, catodoluminiscencia, termoluminiscencia y triboluminiscencia. A diferencia de la incandescencia, la luminiscencia se origina a partir de transiciones electrónicas y no por el incremento de temperatura, razón por la cual este fenómeno también es conocido como “emisión fría” [3].

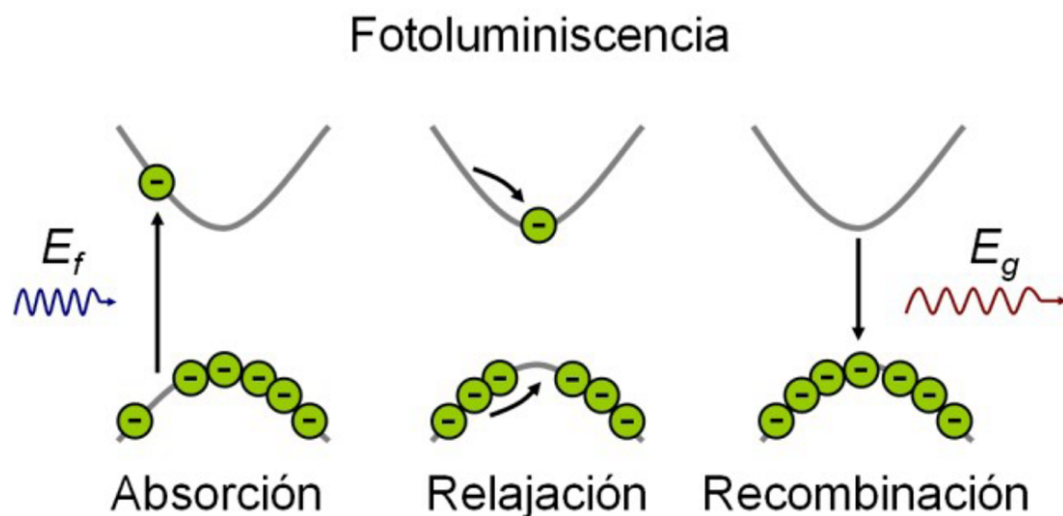
En particular, la fotoluminiscencia corresponde a la emisión de radiación electromagnética por parte de un material después de haber sido excitado mediante radiación ultravioleta (UV) o visible [4]. Dependiendo del material y de su estructura electrónica, la emisión puede presentarse en las regiones visible o infrarroja (IR), las cuales forman parte del espectro electromagnético mostrado en la Figura 1.1.

Desde un punto de vista electrónico, este fenómeno ocurre cuando un material absorbe fotones con energía suficiente para promover electrones desde estados de menor energía hacia estados excitados. Posteriormente, los electrones excitados experimentan diferentes procesos de relajación antes de regresar a estados más estables. Cuando este retorno ocurre mediante procesos radiativos, parte de la energía absorbida se emite en forma de fotones. Generalmente, la energía de la radiación emitida es menor que la energía de excitación debido a pérdidas asociadas con procesos no radiativos y relajaciones vibracionales [3, 5]. En la Figura 1.2 se muestra una representación esquemática del mecanismo básico de fotoluminiscencia.

La fluorescencia y la fosforescencia son las formas más conocidas de fotoluminiscencia. La diferencia principal entre ambas radica en el tiempo de permanencia de la emisión luminosa después de retirar la fuente de excitación. En la fluorescencia, la emisión desaparece casi instantáneamente al finalizar la excitación, presentando tiempos de vida típicamente del orden de nanosegundos ( $10^{-9}$ – $10^{-7}$  s). En contraste, la fosforescencia exhibe tiempos de vida considerablemente mayores, que pueden abarcar desde milisegundos ( $10^{-3}$  s) hasta horas o incluso días, permitiendo que la emisión persista después de retirar la fuente de excitación [5].



**Figura 1.1.** Representación del espectro electromagnético. Se destaca la región visible comprendida entre 400 y 700 nm. Tomada de [6].



**Figura 1.2.** Representación esquemática del mecanismo básico de fotoluminiscencia. Tomada de [7].

## 1.2. Materiales fotoluminiscentes

### 1.2.1. Definición y características generales

Los materiales fotoluminiscentes son capaces de emitir radiación electromagnética después de absorber radiación óptica, generalmente en las regiones UV o visible. Dependiendo de la composición química y de la estructura electrónica del material, la emisión puede localizarse en las regiones UV, visible o IR [4, 8].



Desde el punto de vista estructural, estos materiales están constituidos por una matriz cristalina y uno o varios iones dopantes o centros emisores. Cuando estos materiales se diseñan para convertir eficientemente la energía absorbida en radiación luminosa, suelen denominarse “fósforos”. En estos sistemas, la matriz cristalina proporciona el entorno estructural donde se alojan los centros luminiscentes y puede influir significativamente sobre propiedades ópticas como la intensidad de emisión, la estabilidad térmica y la eficiencia luminiscente. Por otra parte, los centros emisores son responsables de las transiciones electrónicas que dan lugar a la luminiscencia [4, 8].

La emisión fotoluminiscente puede originarse a partir de diferentes centros emisores presentes en el material. Dependiendo de este origen, la luminiscencia puede asociarse con determinados defectos cristalinos, tales como vacancias, intersticiales o defectos asociados con impurezas, los cuales pueden actuar como centros emisores radiativos [4, 9]. En otros casos, la emisión se origina a partir de iones activadores incorporados intencionalmente, como los iones lantánidos o metales de transición, cuyos niveles electrónicos generan transiciones ópticas características [4, 10, 11].

Entre las principales características de los materiales fotoluminiscentes se encuentran la longitud de onda de emisión, la intensidad luminiscente, el ancho de banda, el tiempo de vida y la estabilidad química y térmica. Estas propiedades dependen de diversos factores, como la composición química, la estructura cristalina, la concentración de dopantes, los defectos estructurales y las condiciones de síntesis [4, 8]. Gracias a estas propiedades, los materiales fotoluminiscentes han encontrado aplicaciones en iluminación, pantallas, sensores ópticos, fotónica, bioimagen y dispositivos optoelectrónicos [8, 11].

### 1.2.2. Mecanismos de emisión

La emisión en materiales fotoluminiscentes se produce como consecuencia de procesos de relajación electrónica posteriores a la absorción de energía. Durante este proceso, los electrones excitados regresan hacia estados de menor energía mediante mecanismos radiativos y no radiativos [4, 5].

Los procesos radiativos ocurren cuando la relajación electrónica se acompaña de la emisión de fotones, dando origen a la luminiscencia observada. Por el contrario, en los procesos no radiativos la energía absorbida se disipa principalmente en forma de vibraciones de la red cristalina (fonones), reduciendo la eficiencia luminiscente del material [4, 5].

En materiales basados en defectos cristalinos, la emisión suele originarse por recombinaciones electrónicas asociadas con niveles energéticos localizados dentro de la banda prohibida. Estos niveles pueden actuar como centros de recombinación radiativa o no radiativa, generando emisiones características o favoreciendo procesos de disipación de energía, dependiendo de la naturaleza del defecto [9, 12].

En materiales dopados con iones lantánidos, las emisiones luminiscentes se originan principalmente a partir de transiciones electrónicas entre niveles 4f parcialmente llenos. Estas transiciones suelen producir bandas de emisión estrechas y relativamente poco sensibles al entorno químico debido al apantallamiento ejercido por las capas electrónicas externas 5s y 5p [8]. Por otra parte, los iones de metales de transición presentan emisiones más amplias debido a la mayor interacción de sus electrones con el campo cristalino de la matriz [10].

La eficiencia de emisión de un material fotoluminiscente depende del equilibrio entre procesos radiativos y no radiativos. Factores como defectos estructurales, concentración de dopantes, morfología, temperatura y energía de fonón de la matriz pueden modificar significativamente las propiedades luminiscentes del material [4, 8].





## 1.3. Defectos cristalinos

### 1.3.1. Defectos puntuales

Los defectos cristalinos son imperfecciones presentes en la estructura periódica de un sólido cristalino. Estos defectos pueden originarse durante el proceso de síntesis, por tratamientos térmicos, deformaciones mecánicas o incorporación de impurezas y dopantes. Dependiendo de su naturaleza y dimensión, los defectos cristalinos pueden clasificarse en defectos puntuales, lineales, superficiales y volumétricos. Entre ellos, los defectos puntuales son los más relevantes en materiales fotoluminiscentes debido a su influencia sobre las propiedades ópticas y electrónicas [13, 14].

Los defectos puntuales corresponden a alteraciones localizadas que involucran uno o pocos sitios atómicos dentro de la red cristalina. Los principales tipos de defectos puntuales son las vacancias, los átomos intersticiales y las impurezas sustitucionales. Las vacancias se generan cuando un átomo o ion está ausente en un sitio de la red cristalina. Por otro lado, los defectos intersticiales ocurren cuando un átomo ocupa una posición entre los sitios regulares de la red. Finalmente, las impurezas sustitucionales aparecen cuando un átomo diferente reemplaza parcialmente a un átomo de la estructura cristalina [14].

En materiales semiconductores y fotoluminiscentes, los defectos puntuales pueden modificar significativamente la estructura electrónica del material al introducir niveles energéticos dentro de la banda prohibida. Estos niveles pueden actuar como centros de captura, recombinación o transferencia de carga, alterando los procesos ópticos y luminiscentes [4, 9, 12].

### 1.3.2. Influencia en la fotoluminiscencia

Los defectos cristalinos desempeñan un papel fundamental en las propiedades fotoluminiscentes de numerosos materiales. En muchos sistemas, las emisiones luminiscentes se originan o se modifican debido a la presencia de defectos estructurales capaces de generar niveles electrónicos localizados dentro de la banda prohibida [4, 9].

Las recombinaciones radiativas asociadas con defectos cristalinos pueden dar lugar a emisiones luminiscentes cuando los electrones excitados regresan hacia estados de menor energía. Dependiendo del tipo de defecto y de su posición energética dentro de la banda prohibida, pueden producirse emisiones en distintas regiones espectrales, desde el visible hasta el infrarrojo cercano [9, 12].

Asimismo, la influencia de los defectos cristalinos sobre la fotoluminiscencia depende de su naturaleza, concentración y distribución dentro de la matriz cristalina. Algunos defectos actúan como centros radiativos capaces de intensificar la emisión luminosa, mientras que otros favorecen procesos no radiativos que disminuyen la intensidad de emisión mediante disipación de energía en forma de fonones [5, 9]. Por ello, la optimización de las propiedades fotoluminiscentes no depende únicamente de aumentar o disminuir la concentración de defectos, sino de controlar su naturaleza, concentración y distribución dentro de la matriz cristalina.

La concentración y naturaleza de los defectos dependen de diversos factores, como el método de síntesis, la temperatura de tratamiento térmico, la atmósfera de procesamiento y la presencia de dopantes. Estas variables pueden modificar la concentración de vacancias, defectos intersticiales y otros centros cristalinos, generando cambios importantes en las propiedades ópticas y electrónicas del material [9, 14].





## 1.4. Iones lantánidos y transferencia de energía

### 1.4.1. Configuración electrónica y propiedades ópticas

Los lantánidos, también conocidos como tierras raras, comprenden los elementos químicos desde lantano (La) hasta lutecio (Lu), caracterizados por el llenado progresivo de la subcapa electrónica 4f. En materiales fotoluminiscentes, los iones lantánidos trivalentes son ampliamente utilizados como centros activadores debido a sus propiedades ópticas y electrónicas particulares [8, 10].

La configuración electrónica de los iones lantánidos se caracteriza por la ocupación parcial de los orbitales 4f, los cuales se encuentran apantallados por las capas externas 5s y 5p. Como consecuencia, las transiciones electrónicas 4f–4f son relativamente poco sensibles al entorno químico de la matriz cristalina. Además, debido a que estas transiciones son parcialmente prohibidas por la regla de Laporte, presentan bajas probabilidades de transición, dando lugar a bandas de emisión estrechas, posiciones espectrales bien definidas y tiempos de vida luminiscente relativamente largos [8, 10].

Las propiedades ópticas de los iones lantánidos dependen de la estructura de niveles electrónicos característica de cada ion. Algunos iones, como  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ , producen emisiones intensas en las regiones roja y verde, respectivamente, mientras que otros, como  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  y  $\text{Ho}^{3+}$ , pueden generar emisiones en el visible y el infrarrojo cercano. En particular, el ion  $\text{Yb}^{3+}$  es ampliamente utilizado como sensibilizador debido a su elevada sección eficaz de absorción alrededor de 980 nm y a su capacidad para transferir energía eficientemente hacia otros iones activadores [8, 15].

Por ello, los materiales dopados con lantánidos han despertado gran interés debido a sus aplicaciones potenciales en iluminación de estado sólido, fotónica y bioimagen, así como en procesos de *downconversion* y *upconversion* [8, 16].

### 1.4.2. Mecanismos de transferencia de energía

La transferencia de energía es un proceso mediante el cual la energía absorbida por un ion o centro luminiscente es transferida hacia otro ion cercano sin emisión intermedia de radiación. Este fenómeno desempeña un papel fundamental en numerosos materiales fotoluminiscentes dopados con lantánidos, especialmente en procesos de *downconversion* y *upconversion* [8, 15].

En sistemas codopados, generalmente se distinguen dos tipos principales de centros luminiscentes: sensibilizadores y activadores. El ion sensibilizador absorbe eficientemente la radiación incidente y posteriormente transfiere esta energía hacia el ion activador, el cual es responsable de la emisión de luz. Un ejemplo ampliamente estudiado corresponde al sistema  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , donde  $\text{Yb}^{3+}$  actúa como sensibilizador y  $\text{Er}^{3+}$  como activador [8, 15].

La eficiencia de transferencia de energía depende de diversos factores, entre ellos la distancia entre los iones dopantes, la concentración de dopantes, la simetría local, la superposición espectral entre absorción y emisión, así como de las propiedades estructurales de la matriz cristalina. Una transferencia de energía eficiente puede incrementar significativamente la intensidad luminiscente y modificar el color de emisión del material [15, 17].

Sin embargo, concentraciones elevadas de dopantes pueden favorecer procesos no radiativos y fenómenos de apagamiento por concentración, disminuyendo la intensidad luminiscente. Por esta razón, el control de la concentración y distribución de los iones activadores y sensibilizadores resulta fundamental para optimizar las propiedades ópticas de materiales fotoluminiscentes [16, 17].



## 1.5. Procesos fotoluminiscentes

### 1.5.1. Procesos de *downconversion*

La *downconversion* (DC) es un proceso fotoluminiscente en el cual un material absorbe radiación de alta energía y posteriormente emite fotones de menor energía, generalmente en las regiones visible o infrarroja cercana. Este comportamiento corresponde a un proceso de Stokes, ya que la radiación emitida presenta menor energía y, por tanto, mayor longitud de onda que la radiación de excitación. Este fenómeno ocurre generalmente bajo excitación UV o azul y constituye uno de los procesos fotoluminiscentes más ampliamente estudiados [16, 18].

En materiales fotoluminiscentes, la DC puede producirse a partir de diferentes centros emisores, incluyendo iones activadores y defectos cristalinos. La contribución de estos centros emisores depende de la composición química, la estructura cristalina y la naturaleza de los centros luminiscentes presentes en el material [4, 9, 18].

Los materiales con propiedades de DC han encontrado aplicaciones en iluminación de estado sólido, pantallas, sensores ópticos, celdas solares y bioimagen [11, 18]. En particular, las emisiones en la región del infrarrojo cercano (NIR), comprendida aproximadamente entre 700 y 2500 nm, resultan de gran interés para aplicaciones biomédicas debido a la mayor penetración de esta radiación en tejidos biológicos [11].

### 1.5.2. Procesos de *upconversion*

La *upconversion* (UC) es un proceso fotoluminiscente no lineal mediante el cual un material absorbe secuencialmente dos o más fotones de baja energía y posteriormente emite radiación de mayor energía. A diferencia de la DC, la UC constituye un proceso anti-Stokes, ya que la radiación emitida posee mayor energía y menor longitud de onda que la radiación de excitación. Generalmente, este fenómeno ocurre bajo excitación en la región NIR y produce emisiones en las regiones visible y UV [15, 17].

En materiales dopados con lantánidos, la UC se produce principalmente mediante mecanismos de transferencia de energía entre niveles electrónicos metastables. Entre los sistemas más estudiados se encuentran aquellos codopados con  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ , debido a la eficiente transferencia de energía entre estos iones, lo que permite obtener intensas emisiones por UC [8, 15, 16].

Existen diversos mecanismos responsables de la UC, entre ellos la absorción en estado excitado (ESA) y la *upconversion* por transferencia de energía (ETU). En el mecanismo ESA, un mismo ion absorbe secuencialmente varios fotones hasta alcanzar estados electrónicos de mayor energía. Por otro lado, en ETU la energía absorbida por un ion sensibilizador es transferida hacia un ion activador cercano [15, 17].

La eficiencia de UC depende de factores como la concentración de dopantes, la distancia entre iones, la estructura cristalina, la energía de fonón de la matriz y la potencia de excitación. Las matrices con baja energía de fonón, como los fluoruros, favorecen significativamente estos procesos al reducir las pérdidas no radiativas [15, 16].

Debido a sus propiedades ópticas, los materiales con UC han despertado gran interés para aplicaciones en bioimagen, fotónica, dispositivos de seguridad, termometría óptica y conversión de energía [16].



## 1.6. Estrategias para mejorar la fotoluminiscencia

### 1.6.1. Dopaje y codopaje

El dopaje constituye una de las estrategias más utilizadas para modificar y mejorar las propiedades fotoluminiscentes de diversos materiales. Este proceso consiste en incorporar pequeñas cantidades de iones o átomos extraños dentro de la estructura cristalina de una matriz con el propósito de introducir centros emisores y/o modificar la estructura electrónica del material, permitiendo optimizar sus propiedades de absorción y emisión [4, 8, 10].

Los iones dopantes pueden introducir niveles energéticos adicionales dentro de la banda prohibida, favoreciendo procesos de absorción, emisión y transferencia de energía. Asimismo, el dopaje puede promover la formación de defectos cristalinos o modificar los ya existentes, alterando significativamente las propiedades ópticas del material. La magnitud de estos efectos depende de la naturaleza, concentración y distribución del dopante, así como de su interacción con la matriz cristalina [4, 8, 9].

Por otra parte, el codopaje consiste en incorporar simultáneamente dos o más tipos de dopantes dentro de la misma matriz cristalina. Esta estrategia permite optimizar los procesos de transferencia de energía entre los iones sensibilizadores y activadores, incrementar la intensidad fotoluminiscente y modificar el color de emisión del material. Un ejemplo ampliamente estudiado corresponde a los sistemas codopados con  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ , donde el ion  $\text{Yb}^{3+}$  actúa como sensibilizador, absorbiendo eficientemente radiación NIR y transfiriendo posteriormente la energía hacia el ion  $\text{Er}^{3+}$ , responsable de la emisión luminiscente [15, 16].

La eficiencia del dopaje y del codopaje depende de diversos factores, entre ellos la concentración de dopantes, el radio iónico, la compatibilidad estructural con la matriz cristalina y la distribución espacial de los iones incorporados. Concentraciones elevadas de dopantes pueden favorecer procesos no radiativos y fenómenos de apagamiento por concentración, reduciendo la eficiencia fotoluminiscente del material [4, 8].

### 1.6.2. Control de defectos cristalinos

El control de defectos cristalinos constituye una estrategia ampliamente utilizada para optimizar las propiedades fotoluminiscentes de diversos materiales. Mediante el ajuste de la naturaleza, concentración y distribución de los defectos es posible modificar la estructura electrónica del material, favoreciendo la formación o estabilización de centros radiativos o reduciendo la presencia de centros responsables de procesos no radiativos [4, 9].

La formación de defectos puede controlarse mediante diferentes estrategias, entre ellas la selección del método de síntesis, la composición química, la atmósfera de procesamiento, los tratamientos térmicos y el dopaje. Estos factores influyen directamente en la generación de vacancias, átomos intersticiales y otros defectos puntuales, los cuales pueden introducir niveles energéticos dentro de la banda prohibida y modificar las propiedades ópticas del material [9, 14].

Un control adecuado de la concentración de defectos puede incrementar la intensidad luminiscente al favorecer la formación de centros radiativos y reducir la presencia de centros no radiativos. No obstante, una concentración excesiva de defectos puede promover procesos no radiativos y fenómenos de apagamiento, disminuyendo la eficiencia fotoluminiscente del material. Por ello, el control de defectos cristalinos constituye una de las estrategias más importantes para el desarrollo de materiales con propiedades fotoluminiscentes mejoradas [5, 9, 16].



### 1.6.3. Calcinación

La calcinación constituye una de las estrategias más utilizadas para optimizar las propiedades fotoluminiscentes de diversos materiales. Este proceso consiste en someter el material a temperaturas elevadas durante tiempos controlados con el propósito de modificar sus propiedades estructurales, microestructurales y electrónicas. Como consecuencia, pueden producirse cambios en la cristalinidad, la distribución de dopantes y la naturaleza, concentración y distribución de los defectos cristalinos, factores que influyen directamente sobre la respuesta fotoluminiscente del material [19,20].

Durante la calcinación pueden eliminarse residuos provenientes de la síntesis, promoverse el crecimiento de cristalito e inducirse transformaciones de fase, así como modificarse la distribución de defectos y dopantes dentro de la matriz cristalina. Estos cambios pueden disminuir el desorden estructural, alterar el entorno local de los centros emisores y favorecer los procesos radiativos o reducir las pérdidas asociadas con procesos no radiativos, incrementando la eficiencia fotoluminiscente del material [19,21].

En materiales dopados con iones lantánidos, la calcinación puede favorecer una distribución más homogénea de los dopantes dentro de la matriz cristalina, optimizando la transferencia de energía entre sensibilizadores y activadores. Asimismo, las modificaciones en la cristalinidad y en la naturaleza de los defectos pueden producir cambios importantes en la intensidad, el color y el tiempo de vida de la emisión luminiscente [16,19,21].

La respuesta fotoluminiscente del material frente a la calcinación depende de parámetros como la temperatura de tratamiento, el tiempo de calcinación, la velocidad de calentamiento y la atmósfera empleada durante el proceso. La variación de estas condiciones puede modificar significativamente la estructura cristalina, el tamaño de cristalito, la concentración de defectos y la distribución de los dopantes, generando cambios en los mecanismos de absorción y emisión de radiación. Por ello, la optimización de los parámetros de calcinación constituye una estrategia fundamental para mejorar las propiedades fotoluminiscentes de una amplia variedad de materiales [19,20].

## 1.7. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización permiten estudiar las propiedades estructurales, morfológicas, químicas y ópticas de los materiales fotoluminiscentes. A través de estas técnicas es posible obtener información relacionada con la estructura cristalina, composición química, tamaño y morfología de partícula, grupos funcionales, propiedades electrónicas y mecanismos responsables de los procesos de emisión. La caracterización de los materiales resulta fundamental para establecer la relación entre las propiedades físicas del material y sus propiedades ópticas.

### 1.7.1. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD) es una de las técnicas más empleadas para el estudio estructural de materiales cristalinos. Esta técnica permite analizar la estructura cristalina e identificar las fases presentes en un material a partir de sus patrones de difracción [22].

El fenómeno de difracción de rayos X se origina por la dispersión elástica de un haz de rayos X al interactuar con los átomos ordenados en una red cristalina. Debido a que las longitudes de onda empleadas en difracción de rayos X se encuentran típicamente en el intervalo de 0.05–0.25 nm, es decir, del mismo orden de magnitud que las distancias



interatómicas presentes en los sólidos cristalinos, las ondas dispersadas pueden interferir constructivamente en direcciones específicas, fenómeno descrito por la ley de Bragg [23]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.1)$$

donde  $n$  corresponde al orden de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d$  representa la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. Como resultado de este proceso se obtiene un patrón de difracción característico de cada material cristalino, el cual depende de la disposición espacial de los átomos en la red cristalina.

A partir de los patrones de difracción es posible identificar fases cristalinas, evaluar la cristalinidad y analizar modificaciones estructurales asociadas a deformaciones en la red cristalina o a la incorporación de iones dopantes en el material. Asimismo, cambios en la intensidad, posición o ancho de los picos de difracción pueden proporcionar información relacionada con orientación preferencial, tamaño de cristalito y tensiones internas [22].

En este trabajo, la técnica de difracción de rayos X se empleó para analizar las fases y características estructurales de los materiales sintetizados. Además, permitió evaluar el efecto de los dopantes y del tratamiento térmico sobre la cristalinidad y la estructura de las muestras estudiadas.

### 1.7.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de caracterización no destructiva ampliamente utilizada para el análisis morfológico y topográfico de materiales. Esta técnica permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra, alcanzando resoluciones del orden de unos pocos nanómetros, mediante la interacción de electrones con el material analizado [24].

El microscopio electrónico de barrido emplea un haz de electrones enfocado, en contraste con la microscopía óptica convencional que utiliza luz, lo que permite alcanzar resoluciones superiores a las obtenidas mediante técnicas ópticas. Los electrones viajan con energías entre 1 y 30 keV en condiciones de alto vacío para analizar las muestras. La interacción entre los electrones incidentes y la superficie del material genera diferentes señales, entre las cuales se encuentran electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos y electrones Auger. Estas señales son recolectadas mediante distintos detectores, lo que permite obtener información relacionada con la morfología y composición del material.

Los electrones secundarios son electrones de baja energía (menor a 50 eV) generados por la interacción del haz incidente con la muestra y emitidos desde las capas más superficiales del material. Debido a su baja profundidad de escape, estos electrones proporcionan información detallada sobre la topografía y morfología superficial. Por otro lado, los electrones retrodispersados corresponden a electrones del haz incidente que son dispersados elásticamente por los átomos de la muestra y retornan hacia la superficie. Estos electrones poseen energías considerablemente mayores, generalmente cercanas a la energía del haz incidente. Debido a que la intensidad de la señal aumenta con el número atómico de los elementos presentes, las regiones con elementos más pesados aparecen más brillantes en la imagen. Por ello, los electrones retrodispersados permiten obtener contraste composicional y diferenciar regiones con distinta composición química [24, 25].

A partir de las micrografías SEM es posible analizar características morfológicas como tamaño y forma de partícula, textura superficial, porosidad y grado de aglomeración. Asimismo, la técnica permite evaluar cambios morfológicos asociados con procesos de síntesis,



tratamientos térmicos o incorporación de dopantes [24].

En este trabajo, la técnica de microscopía electrónica de barrido se empleó para estudiar la morfología y distribución del tamaño de partícula. Además, permitió analizar el efecto de los dopantes y del tratamiento térmico sobre la morfología y el grado de aglomeración de los materiales sintetizados.

### 1.7.3. Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

La espectroscopía de dispersión de energía (EDS) es una técnica de caracterización elemental utilizada para determinar la composición química de un material. Generalmente, se encuentra acoplada a un microscopio electrónico de barrido, lo que permite obtener simultáneamente información morfológica y composicional de regiones específicas de la muestra [26].

El funcionamiento de EDS se basa en la detección de los rayos X característicos generados durante la interacción entre el haz de electrones incidente y los átomos del material. Cuando un electrón del haz incidente expulsa un electrón de una capa interna del átomo, se produce una vacante electrónica. Posteriormente, un electrón proveniente de un nivel energético superior ocupa dicha vacante, liberando la diferencia de energía en forma de un fotón de rayos X característico. Debido a que cada elemento químico posee niveles electrónicos característicos, la energía de los rayos X emitidos permite identificar los elementos presentes en la muestra.

A partir de los espectros EDS es posible identificar los elementos presentes y estimar de manera semicuantitativa su composición química (excepto H y He, cuyos rayos X característicos no pueden detectarse mediante sistemas EDS convencionales). Dicha información proviene del volumen de interacción generado por el haz de electrones dentro de la muestra, cuyas dimensiones suelen encontrarse en el intervalo de aproximadamente 0.1–10  $\mu\text{m}$ , dependiendo de la composición del material y de la energía del haz incidente. Asimismo, esta técnica permite realizar análisis puntuales, lineales y mapas elementales para estudiar la distribución espacial de los elementos en la superficie analizada [24, 26].

En este trabajo, la espectroscopía de dispersión de energía se empleó para corroborar la presencia de los elementos químicos constituyentes de los materiales estudiados y verificar la incorporación de los dopantes mediante el análisis de los espectros elementales.

### 1.7.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica ampliamente utilizada para identificar compuestos, enlaces químicos y grupos funcionales presentes en un material. Esta se basa en la interacción de la radiación IR con la materia, permitiendo analizar las vibraciones características asociadas con enlaces químicos, moléculas y redes cristalinas [27].

El funcionamiento de FTIR se basa en la absorción de radiación IR por parte de los enlaces químicos del material. Cuando la frecuencia de la radiación incidente coincide con la frecuencia natural de vibración de un enlace químico, ocurre una absorción de energía asociada con modos vibracionales de estiramiento y flexión. Debido a que cada enlace químico presenta frecuencias vibracionales características, el espectro infrarrojo obtenido actúa como una huella digital del material.

En muchos equipos FTIR modernos se emplea el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR), el cual permite analizar directamente sólidos, líquidos o polvos con mínima preparación de muestra. En este método, la radiación IR atraviesa un cristal de alto índice de refracción y genera una onda evanescente que penetra una pequeña distancia en la superficie de la muestra.





La absorción de esta onda por parte del material permite obtener el espectro infrarrojo de la muestra [28].

Asimismo, la técnica emplea la transformada de Fourier para convertir el interferograma obtenido experimentalmente en el espectro infrarrojo correspondiente. A partir de los espectros FTIR es posible identificar grupos funcionales, enlaces químicos y especies moleculares presentes en el material. Además, permite analizar cambios estructurales, presencia de residuos orgánicos, adsorción de moléculas y modificaciones químicas asociadas con procesos de síntesis o tratamientos térmicos [27, 28].

En este trabajo, la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se empleó para identificar los enlaces químicos presentes en los materiales sintetizados y analizar la presencia de residuos orgánicos provenientes del proceso de síntesis. Asimismo, permitió corroborar la formación de enlaces asociados con las matrices óxidas y fluoradas, así como evaluar el efecto de los dopantes y del tratamiento térmico sobre las propiedades estructurales de los materiales estudiados.

### 1.7.5. Espectroscopía ultravioleta–visible (UV–Vis)

La espectroscopía ultravioleta–visible (UV–Vis) es una técnica utilizada para analizar la absorción de radiación electromagnética en las regiones UV y visible en materiales. Esta técnica permite estudiar transiciones electrónicas y obtener información sobre las propiedades ópticas y electrónicas de un material [29].

La técnica se basa en la absorción de fotones por electrones del material. Cuando la energía de la radiación incidente coincide con la diferencia de energía entre dos estados electrónicos, los electrones pueden ser promovidos hacia estados de mayor energía, dando lugar a bandas características en el espectro. Estas bandas se relacionan con transiciones electrónicas específicas de la estructura del material o de los iones presentes.

A partir de los espectros UV-Vis es posible estimar la energía de banda prohibida, analizar niveles electrónicos asociados con defectos y estudiar modificaciones en la estructura electrónica originadas por dopantes o tratamientos térmicos. En materiales fotoluminiscentes, estas propiedades son fundamentales debido a su influencia sobre los procesos de absorción y emisión de radiación [29, 30].

En este trabajo, la espectroscopía UV-Vis se empleó para estudiar las propiedades ópticas de los materiales sintetizados y estimar la energía de banda prohibida mediante el método de Tauc. Además, esta técnica permitió evaluar el efecto de los dopantes y del tratamiento térmico sobre la absorción óptica de los materiales estudiados.

#### Método de Tauc

El método de Tauc es ampliamente utilizado para estimar la energía de banda prohibida de materiales a partir de sus espectros de absorción UV-Vis. Este método se basa en la relación existente entre el coeficiente de absorción óptica y la energía de los fotones incidentes [31, 32].

La ecuación de Tauc se expresa como:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1.2)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h\nu$  representa la energía del fotón incidente,  $A$  es una constante relacionada con la probabilidad de transición electrónica y  $E_g$  corresponde a la energía de banda prohibida del material. El valor del exponente  $n$  depende del tipo de



transición electrónica involucrada. Para transiciones directas permitidas se emplea  $n = 1/2$ , mientras que para transiciones indirectas permitidas se utiliza  $n = 2$ . La selección del valor de  $n$  depende de la naturaleza electrónica del material estudiado.

La energía de banda prohibida se estima mediante la extrapolación de la región lineal de la gráfica de Tauc hasta interceptar el eje de energía ( $h\nu$ ). El punto de intersección corresponde al valor estimado de  $E_g$  del material [31, 32].

### 1.7.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica de caracterización superficial ampliamente utilizada para analizar la composición química y los estados de oxidación de los elementos presentes en un material. Debido a su elevada sensibilidad superficial, esta técnica permite estudiar aproximadamente los primeros 1–10 nm de la superficie de una muestra [33].

El principio físico de XPS se basa en el efecto fotoeléctrico. Para ello, la muestra es irradiada con rayos X de energía conocida, siendo la fuente Al  $K\alpha$  monocromática (1486.7 eV) una de las más utilizadas en los equipos modernos de XPS. Cuando los átomos del material absorben esta radiación, pueden emitir electrones desde niveles electrónicos internos. La energía cinética de los fotoelectrones emitidos es medida experimentalmente y se relaciona con la energía de enlace mediante la siguiente expresión:

$$E_b = h\nu - E_k - \phi \quad (1.3)$$

donde  $E_b$  es la energía de enlace del electrón,  $h\nu$  corresponde a la energía de la radiación incidente,  $E_k$  es la energía cinética del fotoelectrón emitido y  $\phi$  representa la función de trabajo del espectrómetro [34].

Como resultado del análisis se obtiene un espectro de intensidad en función de la energía de enlace. Los picos observados corresponden a electrones emitidos desde orbitales específicos de los elementos presentes en el material. La posición de los picos permite identificar los elementos químicos presentes (con excepción de H y He), mientras que el área bajo los picos puede emplearse para estimar su concentración relativa. Asimismo, pequeñas variaciones en la posición, forma y anchura de los picos proporcionan información sobre el estado químico de los elementos, incluyendo estados de oxidación, distribución de carga y entorno químico local [33].

En este trabajo, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se empleó para identificar elementos presentes en la superficie de los materiales sintetizados y determinar sus estados de oxidación.

### 1.7.7. Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)

La espectroscopía de fotoluminiscencia es una técnica óptica ampliamente utilizada para estudiar las propiedades luminiscentes y la estructura electrónica de materiales. Esta técnica permite analizar la fotoluminiscencia (PL) generada por un material tras la absorción de radiación electromagnética, proporcionando información sobre los mecanismos responsables de la emisión y las interacciones entre los centros emisores y la matriz anfitriona [3, 5].

El funcionamiento de la espectroscopía de fotoluminiscencia se basa en la excitación del material mediante una fuente de radiación electromagnética, generalmente en las regiones UV o visible. Cuando el material absorbe fotones con energía suficiente, los electrones son





promovidos hacia estados electrónicos de mayor energía. Posteriormente, los electrones excitados regresan hacia estados de menor energía a través de procesos radiativos o no radiativos. En los procesos radiativos, una fracción de la energía absorbida es emitida en forma de radiación electromagnética, dando lugar al espectro de fotoluminiscencia. La posición, intensidad y forma de las bandas de emisión dependen de la estructura electrónica del material y de los mecanismos de relajación involucrados [3, 5].

Los espectros de PL permiten obtener información relacionada con niveles electrónicos, centros emisores, defectos cristalinos, transferencia de energía y mecanismos de emisión presentes en el material. Asimismo, esta técnica permite determinar propiedades ópticas como la intensidad de emisión, la posición espectral y el ancho de banda, así como calcular las coordenadas de cromaticidad a partir de los espectros de emisión. En materiales dopados con lantánidos, los espectros de PL resultan especialmente útiles para estudiar procesos de DC y UC, así como fenómenos de transferencia de energía entre iones sensibilizadores y activadores [5, 35].

En este trabajo, la espectroscopía de fotoluminiscencia se empleó para estudiar las propiedades fotoluminiscentes de las muestras sintetizadas mediante procesos de DC y UC bajo excitación UV y NIR. Esta técnica permitió analizar las emisiones asociadas con los iones dopantes, evaluar fenómenos de transferencia de energía y determinar el efecto de los dopantes y del tratamiento térmico sobre la intensidad, posición espectral y color de emisión.

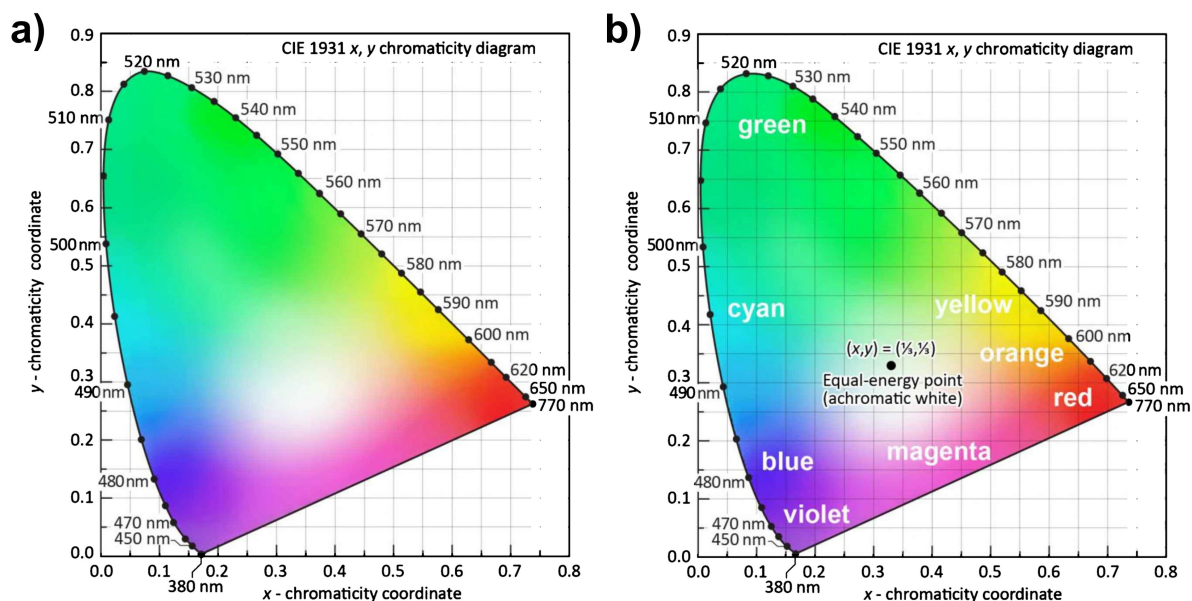
### 1.7.8. Diagramas de cromaticidad CIE

Los diagramas de cromaticidad de la *Commission Internationale de l'Éclairage* (CIE, por sus siglas en francés) son herramientas ampliamente utilizadas para representar y analizar cuantitativamente el color de la radiación emitida por un material. Estos diagramas permiten describir la percepción del color mediante coordenadas cromáticas obtenidas a partir de la distribución espectral de emisión [36].

El principio de los diagramas CIE se basa en la respuesta tricromática del ojo humano frente a la luz visible. A partir de un espectro de emisión, es posible calcular las coordenadas cromáticas  $(x, y)$  utilizando las funciones de igualación de color establecidas por la CIE. Estas coordenadas permiten ubicar dicho color dentro de un espacio cromático bidimensional denominado diagrama de cromaticidad CIE de 1931 (Figura 1.3a), donde cada punto corresponde a una tonalidad específica percibida por el observador. La región delimitada por la curva espectral exterior contiene todos los colores monocromáticos visibles por el ojo humano, mientras que la línea recta que une sus extremos, conocida como línea de los púrpuras, corresponde a colores que no se encuentran en el espectro visible y resultan de la combinación de radiación roja y violeta. Cualquier punto localizado dentro del diagrama representa un color que puede obtenerse mediante la mezcla aditiva de diferentes longitudes de onda visibles. Asimismo, la distancia de un punto respecto a la región central está relacionada con la saturación del color: los colores cercanos al borde presentan mayor pureza cromática, mientras que los ubicados hacia el centro tienden a ser menos saturados y más próximos al blanco (Figura 1.3b). El punto equienergético, localizado en las coordenadas  $(x, y) = (1/3, 1/3)$ , representa una distribución espectral uniforme de energía en todo el rango visible y se percibe como luz blanca. En consecuencia, los diagramas de cromaticidad CIE proporcionan información relacionada con la tonalidad percibida, las variaciones cromáticas y las características de la emisión de un material [36, 37].

En este trabajo, los diagramas de cromaticidad CIE se emplearon para analizar el color de emisión de los materiales sintetizados bajo diferentes condiciones de excitación. Además,

estos diagramas permitieron evaluar el efecto de los dopantes y del tratamiento térmico sobre las propiedades cromáticas y la emisión fotoluminiscente de los materiales estudiados.



**Figura 1.3.** a) Diagrama de cromaticidad CIE de 1931. b) Regiones cromáticas del espacio de color CIE, donde los colores de baja saturación se localizan hacia la región central y los colores más saturados se ubican cerca del borde. El punto equienergético corresponde a las coordenadas  $(x, y) = (1/3, 1/3)$  y se percibe como luz blanca [36].

## 1.8. Motivación del trabajo

El desarrollo de materiales fotoluminiscentes con emisión en las regiones visible y NIR ha adquirido gran relevancia debido a sus posibles aplicaciones en iluminación de estado sólido, sensores ópticos y bioimagen. En particular, las emisiones dentro de la primera ventana biológica (700–1000 nm) resultan de especial interés debido a su mayor penetración en tejidos biológicos y a la menor dispersión de la luz en esta región espectral. No obstante, muchos materiales fotoluminiscentes presentan bajas intensidades de emisión NIR o requieren métodos de síntesis complejos y costosos para optimizar sus propiedades ópticas.

En este contexto, resulta importante desarrollar materiales fotoluminiscentes obtenidos mediante métodos simples y de bajo costo que permitan intensificar y controlar sus propiedades ópticas en las regiones visible y NIR. Asimismo, el estudio de estrategias como el dopaje, el codopaje y el control de defectos estructurales representa una alternativa prometedora para modificar las propiedades ópticas de materiales basados en óxidos y fluoruros. Por ello, en este trabajo se investigaron sistemas fotoluminiscentes basados en ZnO y NaBiF<sub>4</sub> con el propósito de incrementar sus emisiones mediante diferentes estrategias de modificación composicional.

## 1.9. Hipótesis

La incorporación de dopantes en materiales fotoluminiscentes basados en ZnO:Ca y NaBiF<sub>4</sub>, así como el control de defectos estructurales y de la composición química, permitirá intensificar y sintonizar las emisiones en las regiones visible y NIR. En particular, el codopaje



del sistema ZnO:Ca con Cr y la formación de compósitos ZnO:Ca/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, así como el codopaje con Mg<sup>2+</sup> o Mn<sup>2+</sup> en el sistema NaBiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, favorecerán el incremento de las emisiones NIR y la modificación del color de emisión mediante métodos de síntesis simples y de bajo costo.

## 1.10. Objetivos

### 1.10.1. Objetivos generales

- 1) Desarrollar materiales fotoluminiscentes basados en ZnO:Ca mediante el codopaje con Cr y la formación de compósitos ZnO:Ca/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, para incrementar en al menos 100% la intensidad de la emisión en la región NIR en comparación con el sistema ZnO:Ca.
- 2) Desarrollar fósforos NaBiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> mediante el codopaje con Mg<sup>2+</sup> o Mn<sup>2+</sup>, para incrementar en al menos 100% la intensidad de las emisiones en las regiones visible y NIR en comparación con el sistema NaBiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>.

### 1.10.2. Objetivos específicos

- 1) Sintetizar materiales ZnO:Ca codopados con Cr mediante el método de coprecipitación química.
- 2) Establecer la relación entre la concentración de Cr y las propiedades fotoluminiscentes del sistema ZnO:Ca.
- 3) Determinar la concentración de Cr que permita incrementar en al menos 100% la intensidad de la emisión en la región NIR.
- 4) Sintetizar compósitos ZnO:Ca/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> con diferentes contenidos de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mediante el método de coprecipitación química.
- 5) Correlacionar el contenido de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> con las propiedades fotoluminiscentes de los compósitos ZnO:Ca/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.
- 6) Determinar el contenido de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> que permita incrementar en al menos 100% la intensidad de la emisión en la región NIR.
- 7) Sintetizar fósforos NaBiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codopados con Mg<sup>2+</sup> o Mn<sup>2+</sup> mediante el método hidrotermal.
- 8) Analizar la influencia del codopaje con Mg<sup>2+</sup> o Mn<sup>2+</sup> sobre las emisiones en las regiones visible y NIR.
- 9) Determinar las condiciones de codopaje que permitan incrementar en al menos 100% la intensidad de las emisiones en las regiones visible y NIR.
- 10) Evaluar el efecto de la calcinación sobre las propiedades fotoluminiscentes de los fósforos NaBiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>.

# Aumento de la emisión en el infrarrojo cercano en el sistema ZnO:Ca mediante dopaje con Cr o adición de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

## 2.1. Resumen

En este trabajo se reportan dos estrategias para intensificar la emisión en el NIR del sistema ZnO:Ca. En la primera, nanopartículas de ZnO:Ca sintetizadas mediante el método químico en solución fueron codopadas con Cr (4, 11 y 17% mol). Los análisis de SEM revelaron una morfología granular y un incremento del tamaño de partícula de 33 a 110 nm al aumentar la concentración de Cr. Los patrones XRD mostraron que la muestra con 4% mol de Cr presentó únicamente la fase hexagonal del ZnO, mientras que las muestras con 11 y 17% mol exhibieron además una pequeña proporción de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (<3%). Los espectros de PL evidenciaron emisiones en las regiones azul y NIR bajo excitación a  $\lambda_{exc} = 265$  y 365 nm. En particular, la muestra con 17% mol de Cr presentó una intensa banda NIR centrada en 805 nm. Asimismo, los diagramas de cromaticidad CIE mostraron emisiones en la región azul bajo excitación a 265 nm, mientras que bajo excitación a 365 nm únicamente la muestra con 4% mol de Cr se desplazó hacia la región naranja-roja. La segunda estrategia consistió en incorporar Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (10, 28 y 34% en peso) durante la síntesis del ZnO:Ca para obtener compósitos ZnO:Ca/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Estos materiales presentaron morfologías granulares, tipo barra y tipo lámina, así como una mezcla de fases correspondientes a ZnO hexagonal y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ortorrómbico. Los compósitos exhibieron emisiones NIR cuya intensidad aumentó con el contenido de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Además, los diagramas CIE evidenciaron que la emisión visible pudo sintonizarse desde azul hasta naranja-rojo e incluso blanco frío. Los análisis de XPS indicaron que las vacancias de oxígeno desempeñan un papel importante en las emisiones observadas. En conjunto, las estrategias propuestas constituyen alternativas viables y de bajo costo para intensificar la emisión NIR en materiales basados en ZnO. Además, las bandas obtenidas se localizan dentro de la primera ventana biológica (700–1000 nm), lo que confiere a estos materiales potencial para aplicaciones biomédicas.

## 2.2. Introducción

En los últimos años, los materiales con emisión en el NIR han despertado un gran interés debido a sus diversas aplicaciones en optoelectrónica, telecomunicaciones y bioimagen [38–40]. En particular, las emisiones en el intervalo de 700–1000 nm, correspondiente a la primera



ventana biológica (NIR-I), resultan especialmente relevantes para aplicaciones de bioimagen, ya que estas longitudes de onda presentan una elevada capacidad de penetración en tejidos biológicos, como la piel y la sangre [38, 41, 42]. Con este propósito, se han desarrollado diversos materiales fotoluminiscentes, entre ellos puntos cuánticos, nanomateriales de carbono y nanopartículas dopadas con lantánidos trivalentes [38, 43]. Diversos estudios sobre puntos cuánticos emisores en esta región espectral han empleado metales pesados como Pb, Cd y Hg, lo que limita su aplicación en sistemas biológicos debido a su toxicidad [43, 44]. No obstante, algunos trabajos han reportado puntos cuánticos con recubrimientos biocompatibles, como el compuesto sílice-PEG@PbS [45]. Entre ellos, destacan los puntos cuánticos de sulfuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), los cuales exhiben emisiones sintonizables en el intervalo de 690–1350 nm [46]. Dado que parte de estas emisiones se extiende hasta la segunda ventana biológica (NIR-II), correspondiente al intervalo espectral de 1000–1350 nm, estos materiales presentan un gran potencial para aplicaciones de bioimagen *in vivo* [41]. Por otra parte, los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) exhiben fotoluminiscencia en el intervalo de 700–1800 nm [43]. En particular, Cherukuri y col. [47] demostraron que los macrófagos pueden incorporar cantidades significativas de SWCNTs y generar imágenes de fluorescencia en el intervalo de 1125–1600 nm. Sin embargo, aunque estos materiales presentan emisiones dentro de las ventanas biológicas de interés, su síntesis suele ser compleja y presentar baja reproducibilidad. Además, muchos sistemas luminiscentes contienen elementos potencialmente tóxicos, como el plomo, o requieren materiales relativamente costosos para su síntesis. Por ello, existe un creciente interés en desarrollar materiales y compósitos fotoluminiscentes de bajo costo, fáciles de sintetizar y capaces de generar emisiones intensas en la región NIR-I.

En este contexto, el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) es un semiconductor ampliamente estudiado debido a sus sobresalientes propiedades ópticas y electrónicas. Se trata de un material de bajo costo y no tóxico [48], con una amplia energía de banda prohibida de 3.37 eV y una energía de enlace del excitón de 60 meV, características que le confieren gran potencial para aplicaciones en optoelectrónica, sensores, biomedicina, catálisis e iluminación [48, 49]. La literatura relacionada con las propiedades fotoluminiscentes del  $\text{ZnO}$  es extensa, particularmente en lo referente a sus emisiones en la región visible. Se ha demostrado que estas emisiones abarcan prácticamente todo el espectro visible y se originan a partir de transiciones ópticas asociadas con defectos presentes en su estructura cristalina [50, 51]. La emisión azul se atribuye a transiciones desde niveles asociados con zinc intersticial ( $\text{Zn}_i$ ) hacia la banda de valencia (VB), mientras que las emisiones verde y amarilla se relacionan con transiciones desde la banda de conducción (CB) hacia niveles asociados con vacancias de oxígeno ( $\text{V}_\text{O}$ ) y oxígeno intersticial ( $\text{O}_i$ ), respectivamente. Por otra parte, la emisión naranja-roja se asocia con transiciones desde niveles de  $\text{Zn}_i$  hacia niveles de  $\text{O}_i$  [52, 53].

En contraste con las emisiones visibles del  $\text{ZnO}$ , sus emisiones en la región NIR han sido mucho menos estudiadas y existen relativamente pocos reportes al respecto. Por ejemplo, Nguyen y col. [54] observaron emisión NIR a temperatura ambiente en nanobarras de  $\text{ZnO}$  sintetizadas mediante evaporación térmica sobre sustratos de  $\text{Si/SiO}_2$  a diferentes temperaturas. La muestra preparada a 665 °C presentó una banda ancha de emisión entre 400 y 900 nm centrada en 680 nm. La deconvolución gaussiana reveló además emisiones en 525, 600, 660 y 730 nm, esta última localizada en la región NIR y atribuida a niveles profundos asociados con  $\text{Zn}_i$  dentro de la banda prohibida. Asimismo, Wang y col. [55] reportaron emisión NIR en microesferas de  $\text{ZnO}$  obtenidas mediante el método hidrotermal y posteriormente calcinadas entre 700 y 1000 °C. Los espectros de PL bajo excitación a 325 nm mostraron que el incremento de la temperatura de calcinación disminuye gradualmente la emisión visible y favorece una banda NIR centrada en 758 nm. Este comportamiento fue atribuido a transiciones electrónicas





entre niveles asociados con  $V_O$  y  $V_{Zn}$ , así como a recombinaciones radiativas relacionadas con defectos  $O_i$ .

Por otra parte, Biroju y col. [56] investigaron la emisión UV, visible y NIR en nanobarras y nanoalambres de ZnO crecidos sobre grafeno monocapa mediante deposición química de vapor. Bajo excitación a 405 nm, las muestras presentaron bandas NIR localizadas entre 815–837 nm y 851–886 nm, atribuidas al oxígeno intersticial cargado negativamente ( $O_i^-$ ) y al oxígeno intersticial neutro ( $O_i$ ), respectivamente.

De acuerdo con la literatura, el dopaje del ZnO con Ca permite intensificar la emisión azul y, en algunos casos, generar emisión NIR [57–62]. Por ejemplo, El Mir y col. [62] sintetizaron nanopartículas de ZnO:Ca mediante una variante modificada del método sol–gel y observaron una banda ancha de emisión entre 400 y 900 nm. Sin embargo, la contribución en la región NIR fue relativamente débil. Posteriormente, Garcés y col. [57] reportaron fósforos ZnO:Ca sintetizados mediante un método de coprecipitación química, cuyos máximos de emisión NIR se localizaron entre 705 y 715 nm bajo excitación UV. No obstante, la intensidad obtenida y la posición de las bandas limitan su posible aplicación en bioimagen.

Con el propósito de incrementar la intensidad y el ancho de banda de la emisión NIR del sistema ZnO:Ca, en esta investigación se implementaron dos estrategias. La primera consistió en el codopaje con Cr, elemento capaz de inducir defectos estructurales que favorecen las emisiones en esta región espectral. En este contexto, García-Tecedor y col. [63] reportaron una intensa emisión NIR centrada en 886 nm en microtubos de  $SnO_2$  dopados con Cr, atribuida a defectos inducidos por este ion. Además, el radio iónico del  $Cr^{3+}$  (0.62 Å) es menor que el del  $Zn^{2+}$  (0.74 Å), lo que facilita su incorporación en la red cristalina del ZnO y favorece la formación de niveles energéticos asociados con defectos [64, 65].

Aunque los estudios sobre ZnO:Cr son aún limitados, se ha reportado que el Cr modifica significativamente las propiedades fotoluminiscentes del ZnO. Lan y col. [66] observaron emisiones azul, verde y roja en películas de ZnO:Cr obtenidas por deposición electroquímica. De manera similar, Chinnasamy y col. [67] reportaron un incremento en la intensidad y anchura de la emisión verde en nanobarras de ZnO:Cr, asociado con el aumento de vacancias de oxígeno. Asimismo, Wang y col. [68] observaron una banda amarilla intensa centrada en 580 nm en nanomateriales de ZnO:Cr, atribuida al incremento de  $V_O$  inducido por el dopante.

La segunda estrategia consistió en incorporar diferentes contenidos de sulfuro de antimonio ( $Sb_2S_3$ ) para obtener compósitos ZnO:Ca/ $Sb_2S_3$ . Este semiconductor presenta una banda prohibida estrecha (1.7–1.8 eV) y ha sido ampliamente utilizado en celdas solares, dispositivos ópticos, fotosensores y fotocatalizadores [69–72]. Asimismo, se han reportado emisiones NIR centradas alrededor de 717 nm en materiales basados en  $Sb_2S_3$  [73, 74].

Con base en lo anterior, en este trabajo se sintetizaron mediante el método químico en solución nanopartículas ZnO:Ca codopadas con Cr y compósitos ZnO:Ca/ $Sb_2S_3$ . Los resultados mostraron que el incremento en la concentración de Cr intensificó la emisión NIR del ZnO:Ca, observándose bandas centradas en 733 y 805 nm, mientras que la incorporación de  $Sb_2S_3$  permitió reforzar la emisión alrededor de 766 nm. Además, el color de emisión pudo sintonizarse desde azul hasta blanco o naranja-rojo mediante la variación de la concentración de Cr o del contenido de  $Sb_2S_3$ .

Cabe destacar que las emisiones NIR por encima de 800 nm han sido escasamente reportadas en materiales basados en ZnO. En este trabajo se obtuvo una intensa banda centrada en 805 nm a temperatura ambiente en ZnO defectuoso. Asimismo, hasta donde se tiene conocimiento, las propiedades fotoluminiscentes de los compósitos ZnO:Ca/ $Sb_2S_3$  se investigan por primera vez. En conjunto, estos resultados demuestran dos estrategias de bajo costo para generar emisión NIR en materiales basados en ZnO con potencial aplicación en bioimagen y



diagnóstico médico.

## 2.3. Metodología experimental

### 2.3.1. Síntesis de polvos ZnO:Ca,Cr

Los polvos de ZnO codopados con Ca y Cr se sintetizaron mediante coprecipitación química. Para ello, se disolvieron cantidades adecuadas de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 98\%$ ),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99.0\%$ ) y  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99%) en una mezcla de agua desionizada y etanol en una relación volumétrica de 4:1. Posteriormente, la solución se agitó durante 30 min hasta obtener una disolución transparente. Después, se añadieron trietanolamina (TEA) como surfactante y una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 1 M como agente precipitante, empleando una relación volumétrica TEA/NaOH de 0.03:1. Tras la adición de NaOH, la solución se tornó blanca y posteriormente se calentó a 100 °C durante 30 min bajo agitación magnética. El precipitado obtenido se separó por centrifugación, se lavó varias veces para eliminar impurezas y finalmente se secó en aire a 100 °C.

Se prepararon tres muestras con concentraciones de Cr de 4, 11 y 17% mol, denominadas ZnCC1, ZnCC2 y ZnCC3, respectivamente. En todos los casos, la concentración de Ca se mantuvo constante en 16% mol.

### 2.3.2. Preparación de los compósitos ZnO:Ca/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Los compósitos ZnO:Ca/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se sintetizaron siguiendo el procedimiento descrito en la sección anterior. La única modificación consistió en incorporar polvo comercial de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.995%) después de la mezcla de los precursores metálicos. A diferencia de las muestras previas, estos compósitos no fueron dopados con Cr. Se prepararon tres composiciones con contenidos de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> de 10, 28 y 34% en peso, identificadas como ZnCaS1, ZnCaS2 y ZnCaS3, respectivamente.

Adicionalmente, se sintetizó una muestra de referencia dopada únicamente con 16% mol de Ca, sin Cr ni Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, denominada ZnOCa. La composición de todas las muestras basadas en ZnO estudiadas en este capítulo se resume en la Tabla A.1 del Anexo A.

### 2.3.3. Caracterización morfológica y estructural

La caracterización estructural se realizó mediante XRD utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación de longitud de onda  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ . Los patrones se adquirieron en un intervalo de 10°–80° en  $2\theta$ , con una velocidad de barrido de 0.2°/s. La morfología de las muestras, compósitos y materiales calcinados se analizó mediante SEM empleando un equipo FEI-FIB Dual Beam Helios Nanolab 600. El tamaño promedio de partícula se estimó a partir de las micrografías utilizando el software ImageJ. Asimismo, la composición elemental se determinó mediante EDS con un sistema Thermo Scientific acoplado al microscopio.

### 2.3.4. Caracterización de propiedades ópticas

Las mediciones de espectroscopía UV–Vis se realizaron en el intervalo de 200–800 nm utilizando un espectrofotómetro UV–Vis–NIR Cary 5000 (Agilent Technologies).

Los valores de  $E_g$  se estimaron mediante el método de Tauc descrito en la Sección 1.7.5. Para la construcción de las gráficas de Tauc se empleó  $n = 1/2$  en la Ecuación (1.2),





correspondiente a transiciones directas permitidas, ya que el ZnO es un semiconductor de banda prohibida directa [64, 75, 76].

### 2.3.5. Caracterización por FTIR y XPS

El análisis por FTIR se realizó con un espectrofotómetro Shimadzu IRTracer-100 utilizando el accesorio ATR. Los espectros se obtuvieron en el intervalo de 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Por otra parte, los defectos superficiales presentes en los polvos de ZnO y en los compósitos sintetizados se analizaron mediante XPS empleando un equipo Thermo Scientific K-Alpha+ equipado con una fuente monocromática de Al  $K\alpha$  (1486.6 eV). Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

### 2.3.6. Caracterización fotoluminiscente

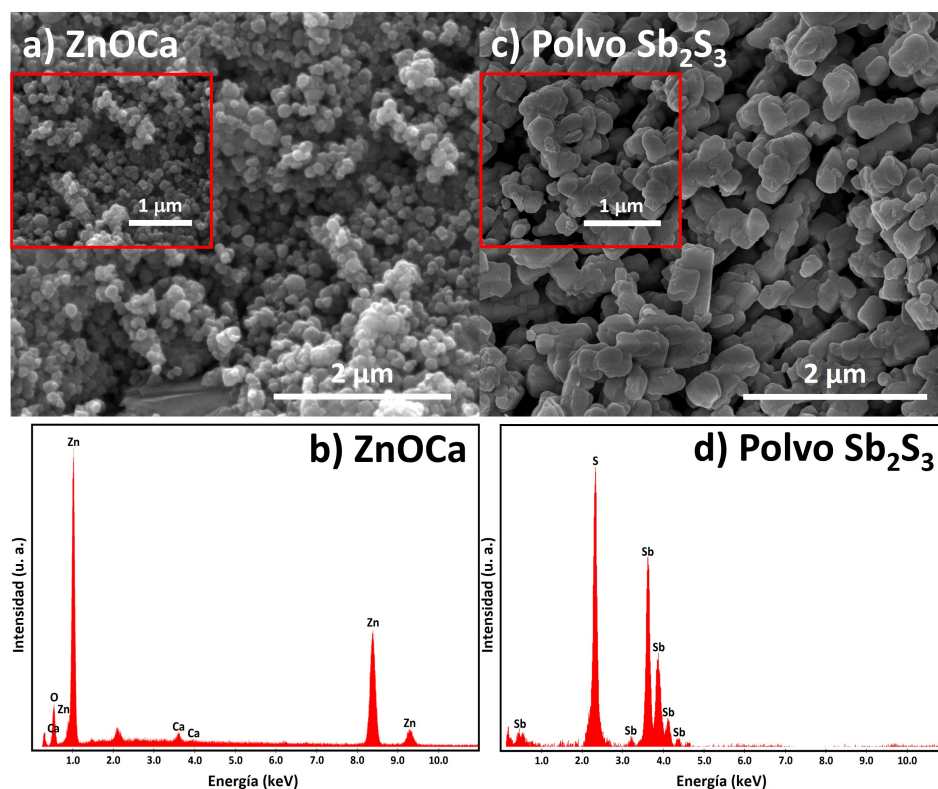
Los espectros de PL se adquirieron a temperatura ambiente utilizando un fluorómetro modular Princeton Instruments Acton Spectra Pro. Todas las mediciones se realizaron en el intervalo de 400–850 nm bajo excitación a 265 y 365 nm. Se empleó un filtro de vidrio de paso largo de 400 nm (GG400, Thorlabs) con el fin de bloquear las longitudes de onda inferiores a 400 nm y eliminar el segundo orden de difracción, evitando contribuciones no deseadas en los espectros de PL. Los diagramas de cromaticidad CIE se obtuvieron mediante un espectrorradiómetro SpectraScan PR740.

## 2.4. Resultados y discusión

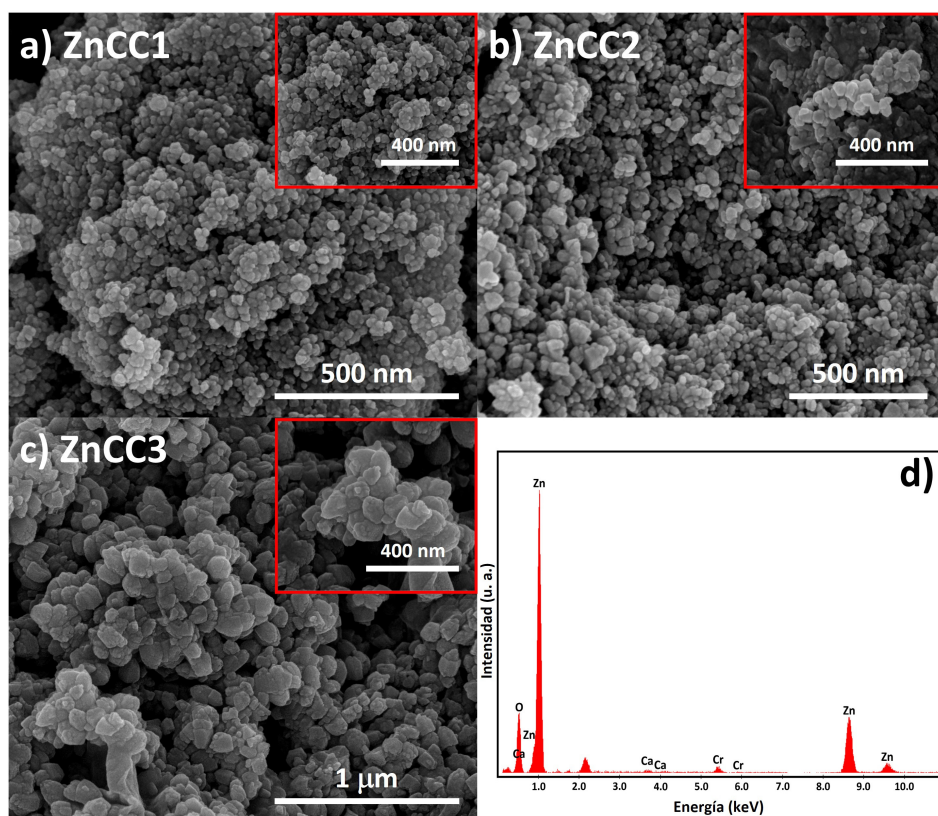
### 2.4.1. Morfología y estructura cristalina

Las imágenes de SEM y los espectros de EDS de las muestras de referencia ZnOCa y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se incluyen en la Figura 2.1. La muestra ZnOCa (Figura 2.1a) exhibe partículas granulares con forma cuasi esférica y tamaño promedio de 323 nm, las cuales se encuentran aglomeradas; el recuadro corresponde a una vista ampliada de esta morfología. El espectro de EDS asociado (Figura 2.1b) evidenció la presencia de Zn, O y Ca, consistente con la formación de ZnO dopado con Ca. En el caso del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  comercial (Figura 2.1c), se observaron granos irregulares aglomerados con un tamaño promedio de 258 nm. El recuadro permite apreciar con mayor detalle esta morfología, mientras que el espectro de EDS (Figura 2.1d) evidenció únicamente la presencia de Sb y S.

Las micrografías de SEM correspondientes a las muestras ZnCC1, ZnCC2 y ZnCC3 se incluyen en las Figuras 2.2a–c, respectivamente. Todas las muestras presentan morfología granular y un incremento significativo del tamaño de partícula al aumentar la concentración de Cr de 4 a 17% mol. Los tamaños promedio obtenidos fueron de 33, 38 y 110 nm para ZnCC1, ZnCC2 y ZnCC3, respectivamente. Aunque en todos los casos se identificaron aglomerados, fue posible distinguir claramente las partículas individuales. La formación de estos agregados durante el secado ha sido reportada previamente en partículas de ZnO sintetizadas a partir de acetato de zinc [77, 78]. El espectro representativo de EDS incluido en la Figura 2.2d corroboró la presencia de Zn, O, Ca y Cr.

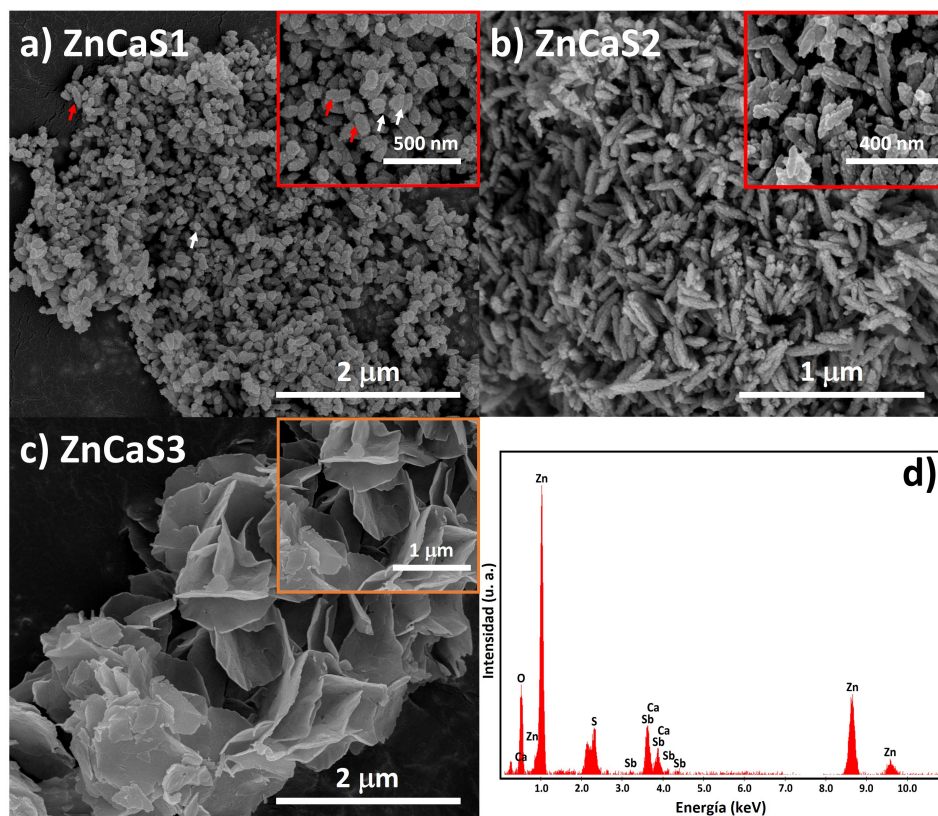


**Figura 2.1.** Micrografías de SEM de: a) la muestra ZnOCa y c) el polvo de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. En b) y d) se presentan los espectros de EDS correspondientes a ZnOCa y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, respectivamente.



**Figura 2.2.** Imágenes de SEM de las muestras: a) ZnCC1, b) ZnCC2 y c) ZnCC3. En d) se incluye un espectro representativo de EDS de la muestra ZnCC2.

La Figura 2.3a corresponde al compuesto  $\text{ZnO}:\text{Ca}/\text{Sb}_2\text{S}_3$  preparado con 10% en peso de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (ZnCaS1). En esta muestra coexisten partículas granulares cuasi redondeadas (flechas blancas en el recuadro) y estructuras alargadas (flechas rojas). Las primeras presentan un tamaño promedio de 87 nm, mientras que las segundas alcanzan una longitud promedio de 123 nm. La muestra ZnCaS2 (Figura 2.3b), sintetizada con 28% en peso de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , exhibe partículas tipo barra con superficies irregulares y una longitud promedio de 178 nm. Cuando el contenido de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  aumentó a 34% en peso (ZnCaS3, Figura 2.3c), la morfología evolucionó hacia estructuras tipo lámina con superficies relativamente lisas y tamaño promedio de 856 nm. El espectro representativo de EDS de ZnCaS2 (Figura 2.3d) corroboró la presencia de Zn, O, Ca, Sb y S.



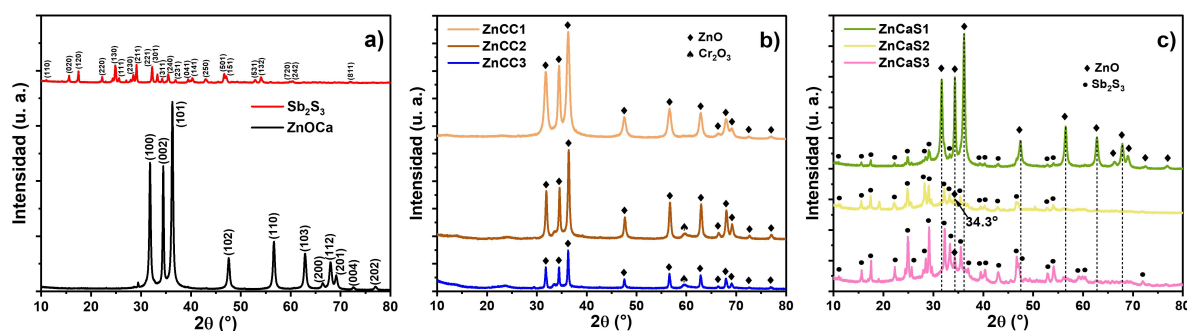
**Figura 2.3.** Micrografías de SEM de los compósitos: a) ZnCaS1, b) ZnCaS2 y c) ZnCaS3. En d) se presenta un espectro representativo de EDS de la muestra ZnCaS2.

Los patrones de XRD de las muestras de referencia  $\text{ZnO}:\text{Ca}$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se ilustran en la Figura 2.4a. En el caso de  $\text{ZnO}:\text{Ca}$ , los picos localizados en  $31.8^\circ$  (100),  $34.5^\circ$  (002),  $36.3^\circ$  (101),  $47.6^\circ$  (102),  $56.7^\circ$  (110),  $62.9^\circ$  (103),  $66.4^\circ$  (200),  $68.0^\circ$  (112),  $69.1^\circ$  (201),  $72.6^\circ$  (004) y  $77.0^\circ$  (202) corresponden a la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO (tarjeta JCPDS 36–1451) [79]. Estos resultados sugieren la incorporación de Ca en la matriz del ZnO, favoreciendo ligeras distorsiones cristalinas y la generación de defectos [59]. Por otra parte, todas las señales observadas para el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se atribuyen a la fase ortorrómbica de este compuesto, en concordancia con la tarjeta JCPDS 42–1393 [80, 81]. La Figura 2.4b corresponde a los difractogramas de las muestras ZnCC1, ZnCC2 y ZnCC3. En todos los casos predominó la fase hexagonal del ZnO, cuyo pico de mayor intensidad se ubicó en la orientación (101). Además, se detectó una señal débil en  $59.7^\circ$  asociada con  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [82]. La proporción estimada de esta fase fue inferior a 3%, lo que indica una formación limitada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Asimismo, la intensidad de los picos disminuyó gradualmente al incrementar la



concentración de Cr, lo que sugiere una reducción de la cristalinidad debido a las distorsiones inducidas por el dopante [83].

Los difractogramas de los compósitos ZnCaS1, ZnCaS2 y ZnCaS3 se reúnen en la Figura 2.4c. La muestra ZnCaS1, sintetizada con 10% en peso de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , exhibe una mezcla de picos correspondientes al ZnO y al  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , confirmando la formación del compósito. En contraste, las muestras ZnCaS2 y ZnCaS3 contienen predominantemente las señales características del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , junto con un pico débil del ZnO en  $34.3^\circ$ . Estos resultados indican que contenidos superiores a 28% en peso de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  favorecen la formación predominante de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Aunque la proporción de ZnO en ZnCaS2 y ZnCaS3 fue inferior a 2.8%, la morfología del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  cambió notablemente respecto al polvo comercial original, como se aprecia al comparar la Figura 2.1c con las Figuras 2.3b y c. Esto sugiere que los iones  $\text{Zn}^{2+}$  presentes en la solución precursora actuaron como modificadores de la morfología del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .



**Figura 2.4.** Patrones de difracción de rayos X de: a) las muestras de referencia ZnOCa y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , b) las muestras ZnO:Ca,Cr y c) los compósitos ZnO:Ca/ $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

## 2.4.2. Análisis de FTIR

En el Anexo A se incluyen los espectros FTIR de todas las muestras. El análisis mediante FTIR permitió identificar los grupos funcionales presentes en las superficies de los materiales sintetizados. La Figura A.1a del corresponde a los espectros FTIR de las muestras ZnOCa y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . En el caso de ZnOCa, se distinguen las bandas características asociadas con el modo de estiramiento del enlace Zn–O ( $422\text{ cm}^{-1}$ ) y con la coordinación tetraédrica del Zn ( $872\text{ cm}^{-1}$ ) [75, 78]. La vibración del enlace Ca–O se superpone con la región espectral del Zn–O ( $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ ) [84]. La banda localizada en  $1410\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al modo de estiramiento simétrico del grupo  $\text{COO}^-$  perteneciente a los iones acetato [75], mientras que la señal en  $3383\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de estiramiento del grupo O–H asociado con pequeñas cantidades de agua adsorbida en la superficie del polvo [85]. Para el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , las bandas ubicadas por debajo de  $700\text{ cm}^{-1}$  se relacionan con el modo de estiramiento del enlace Sb–S y con las vibraciones de flexión del grupo S–Sb–S [86, 87].

Los espectros FTIR de las muestras ZnCC1, ZnCC2 y ZnCC3 se incluyen en la Figura A.1b y conservan las bandas observadas en ZnOCa. Las señales entre  $400$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  corresponden a enlaces metal–oxígeno, tales como Zn–O ( $430\text{ cm}^{-1}$ ), Ca–O y Cr–O ( $891\text{ cm}^{-1}$ ) [78, 84, 88]. Las bandas localizadas entre  $826$  y  $854\text{ cm}^{-1}$  se asocian con la coordinación tetraédrica del Zn, mientras que la señal en  $1408\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones del ion carboxilato [75]. Por otra parte, las bandas en  $1558$  y  $3372\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a los modos de deformación y estiramiento del grupo O–H, respectivamente [85]. Adicionalmente, las señales entre  $1020$  y  $1070\text{ cm}^{-1}$  y la banda en  $1340\text{ cm}^{-1}$  se asignan a los modos de estiramiento de los enlaces metal–O–metal y metal–metal [88, 89]. Estos resultados sugieren la incorporación de los iones



Ca y Cr en la red cristalina del ZnO, en concordancia con los análisis de XRD [90].

La Figura A.1c reúne los espectros FTIR de los compósitos ZnCaS1, ZnCaS2 y ZnCaS3. Todas las muestras exhiben bandas en 3392 y 1566  $\text{cm}^{-1}$  asociadas con grupos O–H. La señal centrada en 1402  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al grupo  $\text{COO}^-$ , mientras que las bandas en 1340, 1066 y 1020  $\text{cm}^{-1}$  se relacionan con los enlaces Zn–Ca y Zn–O–Ca [75, 88, 89]. La banda en 880  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la coordinación tetraédrica del Zn. Además, el compósito ZnCaS1 únicamente conserva la banda característica del enlace Zn–O en 430  $\text{cm}^{-1}$ . En contraste, ZnCaS2 y ZnCaS3 presentan simultáneamente las bandas características del ZnO y del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  dentro de la región comprendida entre 400 y 700  $\text{cm}^{-1}$  [75, 86, 87].

### 2.4.3. Absorción UV–Vis y energía de banda prohibida

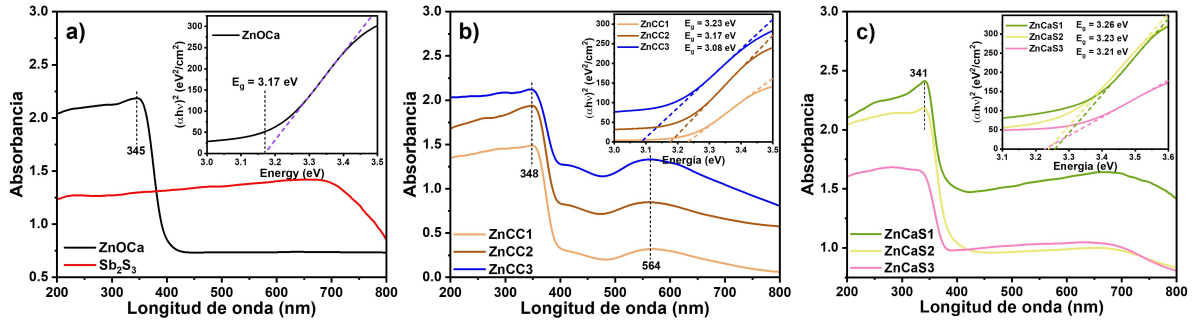
Los espectros UV–Vis de las muestras de referencia se incluyen en la Figura 2.5a. La muestra ZnOCa exhibe una banda ancha de absorción en la región UV, dentro de la cual se observa un hombro centrado en 345 nm asociado con la absorción interbanda característica de ZnO [91, 92]. En contraste, el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  presenta absorción extendida desde la región UV hasta la visible, con una disminución gradual hacia la región NIR a partir de 700 nm, comportamiento consistente con el color negro del material.

Las muestras ZnCC1, ZnCC2 y ZnCC3 conservan el borde de absorción característico de ZnO alrededor de 348 nm y además exhiben una banda intensa centrada aproximadamente en 564 nm, como puede observarse en la Figura 2.5b. Esta banda se atribuye a defectos tipo  $\text{V}_\text{O}$  y  $\text{V}_{\text{Zn}}$ , cuya concentración aumenta con el contenido de Cr debido a la sustitución de  $\text{Zn}^{2+}$  por  $\text{Cr}^{3+}$  en la red cristalina [91, 93]. Estos defectos son particularmente relevantes porque actúan como centros emisores cuando el material es excitado con radiación UV [93].

Los compósitos ZnCaS1, ZnCaS2 y ZnCaS3, cuyos espectros se muestran en la Figura 2.5c, presentan el borde de absorción de ZnO alrededor de 341 nm y una banda intensa centrada cerca de 675 nm. Esta última se relaciona con la contribución conjunta del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y de defectos  $\text{V}_\text{O}$ . Sin embargo, esta banda se atenúa en ZnCaS2 y ZnCaS3 debido al menor contenido de ZnO en estos compósitos, en concordancia con los resultados de XRD. De manera similar, la menor intensidad del borde de absorción en 341 nm también sugiere una reducción en la proporción de partículas de ZnO.

El recuadro de la Figura 2.5a corresponde al diagrama de Tauc de la muestra ZnOCa, a partir del cual se estimó un valor de  $E_g$  de 3.17 eV, inferior al valor reportado para ZnO (3.37 eV) [94]. Este resultado indica que la incorporación de Ca favorece la formación de defectos estructurales que reducen el valor de  $E_g$ . Por otra parte, los diagramas de Tauc de las muestras ZnCC1, ZnCC2 y ZnCC3, incluidos en el recuadro de la Figura 2.5b, evidencian una disminución de  $E_g$  de 3.23 a 3.08 eV al incrementar la concentración de Cr de 4 a 17% mol. Esta reducción se asocia con la formación de subniveles energéticos dentro de la banda prohibida debido a la interacción entre los iones  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en la red cristalina [65, 83].

Finalmente, los diagramas de Tauc de los compósitos ZnCaS1, ZnCaS2 y ZnCaS3, incluidos en el recuadro de la Figura 2.5c, indican que el valor de  $E_g$  disminuye de 3.26 a 3.21 eV al aumentar el contenido de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de 10 a 34% en peso. Aun así, estos valores permanecen por encima del obtenido para la muestra ZnOCa (3.17 eV) y son considerablemente mayores que los reportados para  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  puro (1.6–1.8 eV) [95].



**Figura 2.5.** Espectros UV–Vis de: a) las muestras de referencia ZnOCa y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , b) las muestras ZnCC1, ZnCC2 y ZnCC3, y c) los compósitos ZnCaS1, ZnCaS2 y ZnCaS3. Los recuadros corresponden a los diagramas de Tauc de cada sistema.

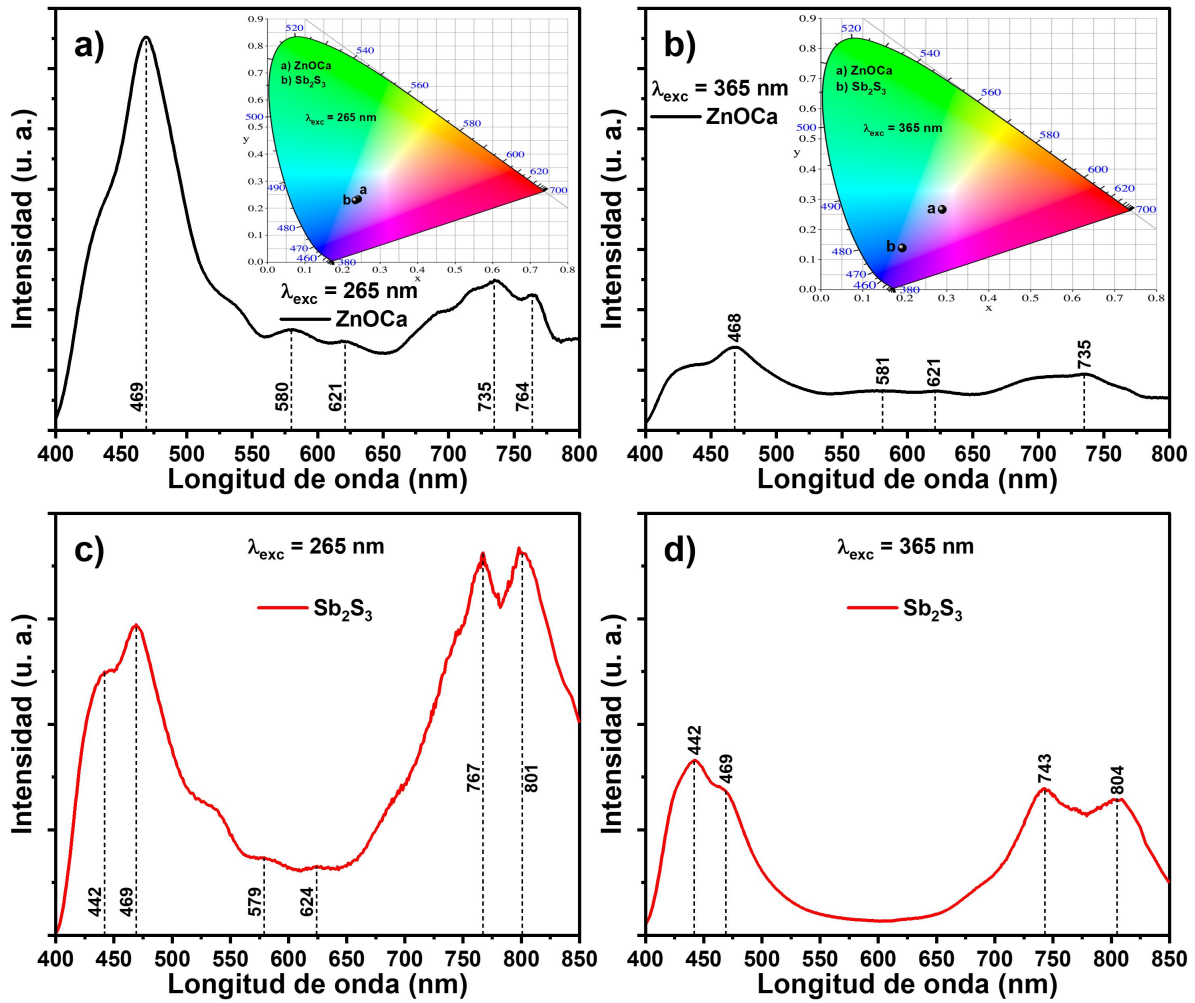
#### 2.4.4. Propiedades fotoluminiscentes

Los espectros de PL de las muestras de referencia ZnOCa y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  obtenidos bajo excitación a 265 y 365 nm se incluyen en la Figura 2.6. Bajo excitación a 265 nm (Figura 2.6a), la muestra ZnOCa exhibe una intensa banda azul centrada en 469 nm. Esta emisión se atribuye principalmente a la recombinación de electrones desde niveles asociados con  $\text{Zn}_i$  hacia huecos en la VB [53]. Estudios previos han demostrado que el uso de TEA durante la síntesis favorece la formación de defectos  $\text{Zn}_i$  en la superficie de las partículas de ZnO [96]. Asimismo, se ha reportado que la emisión azul del ZnO:Ca puede intensificarse debido a la presencia de calcio intersticial ( $\text{Ca}_i$ ) en la red cristalina [60]. Además, se distingue una banda ancha y menos intensa en el NIR centrada en 735 nm, posiblemente originada por recombinaciones electrónicas entre  $\text{V}_\text{O}$  y  $\text{V}_{\text{Zn}}$ , o entre  $\text{Zn}_i$  y defectos  $\text{O}_i/\text{O}_i^-$  [54–56]. También se aprecian contribuciones de menor intensidad en las regiones amarilla (580 nm) y roja (621 nm), asociadas con transiciones electrónicas desde la CB hacia  $\text{O}_i$  o desde  $\text{Zn}_i$  hacia  $\text{O}_i$ , respectivamente [52, 62].

Al emplear una excitación de 365 nm (Figura 2.6b), el espectro conserva una distribución similar de emisiones en las regiones azul (468 nm), amarilla (581 nm), roja (621 nm) y NIR (735 nm), aunque con una intensidad considerablemente menor. Este comportamiento sugiere que la excitación a 365 nm no permite activar eficientemente todos los centros emisores involucrados en la PL [59].

Por otra parte, el espectro del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  obtenido con  $\lambda_{\text{exc}} = 265$  nm (Figura 2.6c) se caracteriza por una intensa emisión azul centrada en 469 nm con un hombro en 442 nm, además de una fuerte banda NIR con máximos en 767 y 801 nm. Asimismo, se observan señales menos intensas en 579 y 624 nm, correspondientes a las regiones amarilla y roja. Bajo excitación a 365 nm (Figura 2.6d), el perfil espectral permanece similar, donde predominan las emisiones en las regiones azul (442 y 469 nm) y NIR (767 y 801 nm), aunque con menor intensidad total. La emisión azul del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se ha relacionado con defectos o estados trampa profundos [74], mientras que las bandas centradas en 767 y 804 nm se atribuyen a vacancias de azufre ( $\text{V}_\text{S}$ ) [73].

Las coordenadas de cromaticidad CIE ( $x, y$ ) de las muestras de referencia se incluyen en la Tabla 2.1. Los diagramas de cromaticidad correspondientes a la excitación de 265 nm se incluyen en el recuadro de la Figura 2.6a y evidencian que tanto ZnOCa como  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  presentan coordenadas dentro de la región azul. En contraste, bajo excitación a 365 nm la coordenada de ZnOCa se desplaza hacia una región próxima al blanco, mientras que la de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se mantiene dentro de la región azul (Figura 2.6b).



**Figura 2.6.** Espectros de PL de: a) y b) la muestra ZnOCa bajo excitación a 265 y 365 nm, respectivamente; y c) y d) el polvo de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  bajo excitación a 265 y 365 nm, respectivamente. Los recuadros de a) y b) incluyen los diagramas de cromaticidad CIE de las muestras de referencia ZnOCa y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  bajo excitación a 265 y 365 nm, respectivamente.

**Tabla 2.1.** Coordenadas de cromaticidad CIE correspondientes a los sistemas basados en ZnO:Ca.

| Muestra                       | $\lambda_{\text{exc}} = 265 \text{ nm}$ |      | $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ |      |
|-------------------------------|-----------------------------------------|------|-----------------------------------------|------|
|                               | $x$                                     | $y$  | $x$                                     | $y$  |
| ZnOCa                         | 0.24                                    | 0.23 | 0.28                                    | 0.26 |
| Polvo $\text{Sb}_2\text{S}_3$ | 0.23                                    | 0.23 | 0.19                                    | 0.13 |
| ZnCC1                         | 0.25                                    | 0.24 | 0.35                                    | 0.32 |
| ZnCC2                         | 0.26                                    | 0.27 | 0.25                                    | 0.23 |
| ZnCC3                         | 0.22                                    | 0.22 | 0.23                                    | 0.19 |
| ZnCaS1                        | 0.29                                    | 0.28 | 0.35                                    | 0.33 |
| ZnCaS2                        | 0.24                                    | 0.25 | 0.23                                    | 0.21 |
| ZnCaS3                        | 0.25                                    | 0.27 | 0.29                                    | 0.28 |





El efecto del dopaje con Cr sobre las propiedades fotoluminiscentes del sistema ZnO:Ca se analiza en la Figura 2.7. Los espectros de PL de las muestras ZnCC1, ZnCC2 y ZnCC3 obtenidos con excitación a 265 nm (Figura 2.7a) evidencian emisiones en las regiones violeta-azul (430/433 y 468/473 nm) y NIR (734/737 y 760/767 nm). Aunque la forma general de los espectros es similar a la de la muestra de referencia ZnOCa, ZnCC1 y ZnCC2 exhiben una intensidad aproximadamente 32% mayor en la región NIR. El comportamiento más destacado corresponde a ZnCC3, sintetizada con 17% mol de Cr, en la que las emisiones azul y NIR aumentan considerablemente tanto en intensidad como en anchura. Además, en esta muestra aparece una nueva banda centrada en 805 nm, ausente en ZnCC1 y ZnCC2.

La emisión violeta-azul se extiende aproximadamente de 385 a 550 nm y presenta máximos en 414 y 468 nm. Prabakar y col. [64] atribuyeron una emisión similar observada en nanoestructuras de ZnO:Cr a transiciones electrónicas entre  $Zn_i$  y la VB del ZnO. Por otra parte, la banda ancha localizada entre 630 y 850 nm comprende una emisión roja en 686 nm, un doblete en 732 y 762 nm, y una intensa banda centrada en 805 nm. Asimismo, se distingue una señal menos intensa alrededor de 603 nm, asociada comúnmente con transiciones ópticas entre  $Zn_i$  y  $O_i$  [97].

La incorporación de  $Cr^{3+}$  en ZnO:Ca favorece la formación de defectos estructurales y  $V_O$  debido a la diferencia de carga respecto a  $Zn^{2+}$ . De manera simultánea, se generan  $V_{Zn}$  para compensar el desbalance de carga producido cuando los iones  $Cr^{3+}$  sustituyen a  $Zn^{2+}$  [64, 65]. Para corroborar la presencia de  $V_O$ , se analizó el espectro XPS del orbital O 1s correspondiente a ZnCC3 (Figura A.2). La deconvolución mediante funciones gaussianas reveló dos componentes localizadas en 531.36 y 533.03 eV. La primera se relaciona con regiones deficientes en oxígeno, es decir,  $V_O$  [98, 99], mientras que la segunda corresponde a enlaces débiles asociados con  $H_2O$  y grupos OH en la superficie [98], previamente identificados mediante FTIR. En consecuencia, la elevada concentración de Cr incrementa la concentración de defectos, principalmente  $V_O$ , lo que favorece un aumento aproximado de 280% en la emisión NIR al comparar las curvas azul y café de la Figura 2.7a.

Los espectros de PL obtenidos con excitación a 365 nm (Figura 2.7b) conservan la misma tendencia general, aunque con una disminución significativa de intensidad en ZnCC1 y ZnCC2. En contraste, ZnCC3 mantiene la emisión NIR más intensa y conserva su banda principal alrededor de 804 nm. Al compararla con ZnOCa, la intensidad de emisión en la región NIR resulta aproximadamente 312% superior.

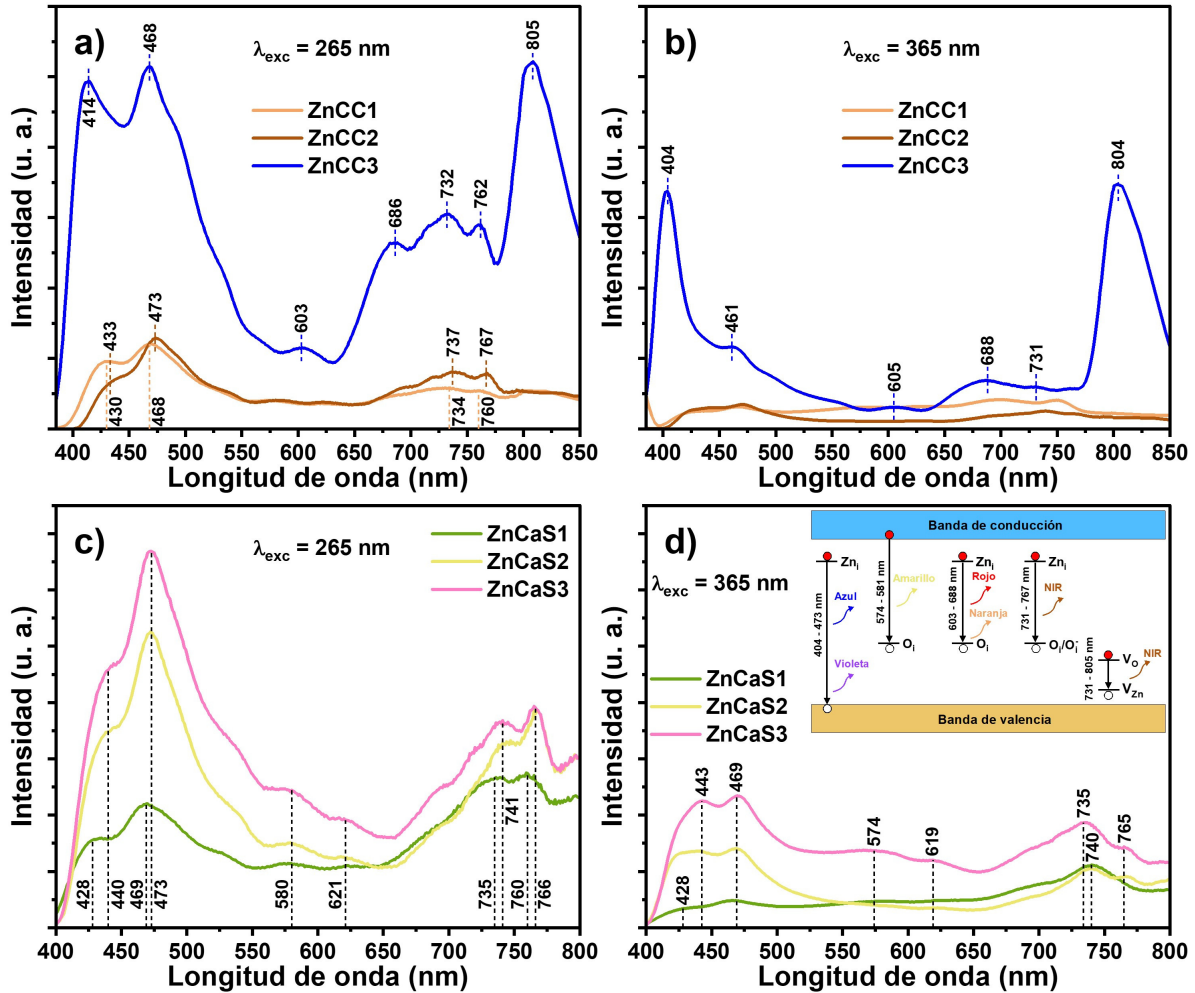
Los espectros de emisión de los compósitos ZnCaS1, ZnCaS2 y ZnCaS3 excitados a 265 nm (Figura 2.7c) revelan bandas en las regiones violeta-azul (428/440 y 469/473 nm), amarilla (580 nm), roja (621 nm) y NIR (735/741 y 760/766 nm). En términos generales, las emisiones violeta y azul aumentan cerca de tres veces al incrementar el contenido de  $Sb_2S_3$  de 10 a 34% en peso. De manera similar, las emisiones amarilla y roja se intensifican aproximadamente 2.1 y 1.5 veces, respectivamente. En la región NIR, la emisión comprendida entre 650 y 766 nm aumenta alrededor de 1.4 veces conforme se incrementa el contenido de  $Sb_2S_3$ . Este comportamiento podría estar relacionado con defectos y estados electrónicos inducidos por la incorporación de  $Sb_2S_3$  en el compósito.

Bajo excitación a 365 nm (Figura 2.7d), la intensidad de emisión de los compósitos ZnO:Ca/ $Sb_2S_3$  disminuye considerablemente, con reducciones del orden de 50–80%. Aun así, ZnCaS3 exhibe las emisiones más intensas tanto en la región azul (443–469 nm) como en el NIR (735–765 nm). Estos resultados indican que el compósito con mayor contenido de  $Sb_2S_3$  (34% en peso) favorece la emisión NIR más intensa.

Finalmente, al comparar las muestras con mayor emisión en esta región, ZnCC3 y ZnCaS3, se determinó que la intensidad total entre 650 y 850 nm es aproximadamente 37% mayor



en ZnCC3 bajo excitación a 265 nm. Este resultado indica que el dopaje con Cr constituye una estrategia más eficiente para intensificar la emisión NIR que la incorporación de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  durante la síntesis del  $\text{ZnO}:\text{Ca}$ . El recuadro de la Figura 2.7d incluye un diagrama de niveles de energía que resume las transiciones responsables de las emisiones observadas en las regiones visible y NIR.

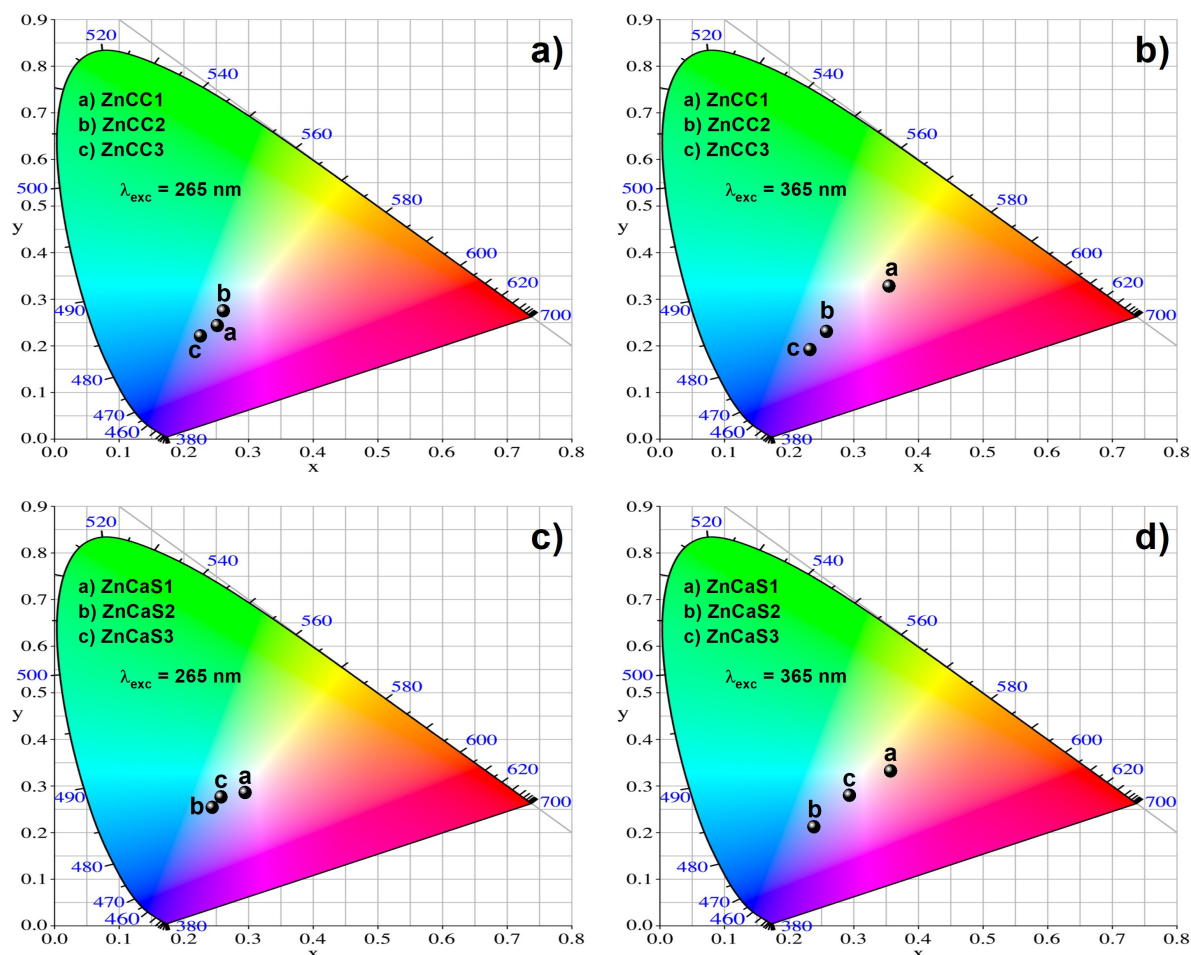


**Figura 2.7.** Espectros de emisión de: a) y b) las muestras  $\text{ZnO}:\text{Ca},\text{Cr}$  bajo excitación a 265 y 365 nm, respectivamente; y c) y d) los compósitos  $\text{ZnO}:\text{Ca}/\text{Sb}_2\text{S}_3$  bajo excitación a 265 y 365 nm, respectivamente. El recuadro de d) presenta un diagrama de niveles de energía que ilustra las transiciones ópticas propuestas en este trabajo.

Los diagramas de cromaticidad CIE correspondientes a las muestras  $\text{ZnO}:\text{Ca},\text{Cr}$  y a los compósitos  $\text{ZnO}:\text{Ca}/\text{Sb}_2\text{S}_3$  se ilustran en la Figura 2.8, mientras que sus coordenadas se resumen en la Tabla 2.1. Bajo excitación a 265 nm (Figura 2.8a), las coordenadas de las muestras  $\text{ZnO}:\text{Ca},\text{Cr}$  corresponden a la región azul. Bajo excitación a 365 nm (Figura 2.8b), las coordenadas de ZnCC2 y ZnCC3 permanecen en dicha región, mientras que la de ZnCC1 se desplaza hacia la zona naranja-roja.

En el caso de los compósitos  $\text{ZnO}:\text{Ca}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ , la excitación a 265 nm (Figura 2.8c) sitúa la coordenada de ZnCaS1 en la región correspondiente a luz blanca fría, mientras que ZnCaS2 y ZnCaS3 corresponden a la región azul. Por otra parte, bajo excitación a 365 nm (Figura 2.8d), ZnCaS1 se ubica en la región naranja-roja, ZnCaS2 en la azul-violeta y ZnCaS3 en la correspondiente a luz blanca fría. Fotografías digitales de las emisiones generadas por los

compósitos ZnCaS1, ZnCaS2 y ZnCaS3 se incluyen en la Figura A.3. Los colores observados concuerdan con las coordenadas de cromaticidad mostradas en la Figura 2.8d. En conjunto, los diagramas CIE evidencian que el color de emisión puede sintonizarse desde azul hasta blanco frío o naranja-rojo al modificar la composición de las muestras y emplear excitación a 365 nm. Además, únicamente los compósitos que contienen  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  exhiben coordenadas cromáticas correspondientes a luz blanca fría, comportamiento que no se observó en las muestras  $\text{ZnO}:\text{Ca},\text{Cr}$ .



**Figura 2.8.** Diagramas de cromaticidad CIE de: a) y b) las muestras  $\text{ZnO}:\text{Ca},\text{Cr}$  bajo excitación a 265 y 365 nm, respectivamente; y c) y d) los compósitos  $\text{ZnO}:\text{Ca}/\text{Sb}_2\text{S}_3$  bajo excitación a 265 y 365 nm, respectivamente.

## 2.5. Conclusiones

En este trabajo se investigaron dos estrategias para intensificar las emisiones en la región NIR del sistema  $\text{ZnO}:\text{Ca}$ . La primera consistió en el codopaje con Cr en concentraciones de 4–17% mol. Los análisis morfológicos indicaron que todas las muestras conservaron una morfología granular, aunque el tamaño de partícula aumentó con el contenido de Cr. Los patrones de XRD confirmaron la formación de la fase wurtzita del  $\text{ZnO}$  en todas las muestras, mientras que aquellas con concentraciones iguales o superiores a 11% mol exhibieron además una pequeña proporción de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (<3%). Bajo excitación UV a 265 y 365 nm, la intensidad de la emisión NIR en el intervalo de 650–850 nm incrementó progresivamente



con la concentración de Cr. En particular, la muestra con 17% mol exhibió una intensa banda centrada en 805 nm.

La segunda estrategia consistió en incorporar  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  durante la síntesis del  $\text{ZnO}:\text{Ca}$  para obtener compósitos  $\text{ZnO}:\text{Ca}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Dependiendo del contenido de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (10–34% en peso), se obtuvieron morfologías granulares, tipo barra y tipo lámina. Asimismo, los análisis estructurales revelaron una mezcla de fases correspondientes a  $\text{ZnO}$  hexagonal y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ortorrómbico. Bajo excitación UV, los compósitos desarrollaron una banda ancha de emisión NIR en el intervalo de 650–800 nm, con un máximo alrededor de 766 nm, cuya intensidad aumentó conforme se incrementó el contenido de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Los diagramas de cromaticidad CIE evidenciaron que el sistema  $\text{ZnO}:\text{Ca},\text{Cr}$  permitió sintonizar la emisión visible desde azul hasta naranja-rojo mediante la variación de la concentración de Cr. Por otra parte, en los compósitos  $\text{ZnO}:\text{Ca}/\text{Sb}_2\text{S}_3$  la emisión visible también pudo sintonizarse desde azul hasta naranja-rojo e incluso blanco frío al aumentar el contenido de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Además, los estudios de XPS indicaron que las vacancias de oxígeno desempeñan un papel importante en las emisiones observadas.

En conjunto, los resultados obtenidos demuestran que tanto el codopaje con Cr como la formación de compósitos con  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  constituyen estrategias efectivas y de bajo costo para intensificar las emisiones NIR en materiales basados en  $\text{ZnO}$ . Las emisiones obtenidas se localizan dentro de la primera ventana biológica, lo que confiere a estos materiales potencial para aplicaciones como biomarcadores y en bioimagen.

# Aumento de las emisiones en las regiones azul e infrarroja cercana de $\text{NaBiF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ mediante codopaje con $\text{Mg}^{2+}$ o $\text{Mn}^{2+}$

## 3.1. Resumen

En este trabajo se investigaron las propiedades morfológicas, estructurales y fotoluminiscentes de fósforos  $\text{NaBiF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  con y sin incorporación de  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$ . Los patrones XRD indicaron que las muestras de  $\text{NaBiF}_4$  sin dopar y dopadas con  $\text{Er}^{3+}$  (2% mol) e  $\text{Yb}^{3+}$  (1 y 5% mol) están constituidas por una mezcla de fases hexagonal y cúbica, mientras que las muestras con  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$  presentaron únicamente la fase cúbica. El análisis morfológico evidenció partículas cuasi esféricas y un incremento del tamaño de partícula de 242–297 nm hasta 346–447 nm después de incorporar  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$ . Los espectros de emisión por DC ( $\lambda_{\text{exc}} = 240$  y 305 nm) del  $\text{NaBiF}_4$  sin dopar revelaron una intensa banda verde centrada en 507 nm. Tras el dopaje con  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , aparecieron emisiones violeta-azul (403–472 nm) y NIR (804–852 nm) bajo excitación UV. Además, la incorporación de  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$  incrementó entre 3 y 4.1 veces la intensidad de la emisión NIR. Por otra parte, el fósforo  $\text{NaBiF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  con 5% mol de  $\text{Yb}^{3+}$  fue calcinado a 600 °C y posteriormente excitado con radiación de 980 nm. El material calcinado generó emisiones UC verde (545 nm) y roja (658 nm), ausentes en las muestras sin tratamiento térmico. De acuerdo con el diagrama CIE, el color de emisión se localizó en la región amarillo-anaranjada. En conjunto, los fósforos estudiados exhiben propiedades ópticas prometedoras para aplicaciones en iluminación debido a sus emisiones visibles, así como en bioimagen y biomarcadores por su intensa emisión NIR alrededor de 852 nm. Además, hasta donde se tiene conocimiento, la intensa emisión NIR alrededor de 852 nm no había sido reportada previamente para el sistema  $\text{NaBiF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ .

## 3.2. Introducción

La emisión por DC consiste en la generación de fotones de menor energía, generalmente en las regiones visible o NIR, a partir de la excitación del material con radiación de mayor energía, como luz UV o azul [19]. Diversos fósforos basados en tierras raras, como  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ , se han empleado para obtener emisiones azul-verde, naranja-rojo y azul, respectivamente [18]. En particular,  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  ha sido ampliamente utilizado





en la fabricación de diodos emisores de luz (LED) blancos para iluminación general [100]. Otros materiales luminiscentes también han encontrado aplicación en áreas muy diversas; por ejemplo,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$  se ha utilizado en la detección de huellas dactilares [101], mientras que  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  ha sido propuesto para incrementar la eficiencia de celdas solares [102].

Por otra parte, la emisión por UC consiste en la generación de fotones con mayor energía que la radiación de excitación, usualmente en la región visible, mediante la absorción secuencial de fotones de menor energía, típicamente en la región NIR [19]. Los fósforos están constituidos por una matriz cristalina y uno o varios dopantes activadores. La matriz proporciona el entorno estructural adecuado para alojar los iones luminiscentes, mientras que los dopantes determinan las características ópticas del material. Por ejemplo,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  no exhibe luminiscencia intensa por sí mismo, aunque puede generar emisiones roja, verde o azul al doparse con iones como  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  o  $\text{Tm}^{3+}$  [103, 104]. Las emisiones asociadas con tierras raras suelen ser estrechas e intensas, y abarcan desde las regiones UV y visible hasta el NIR [19, 105]. En particular, el ion  $\text{Er}^{3+}$  posee una estructura de niveles de energía capaz de producir emisiones en las regiones UV, azul, verde, roja y NIR [106, 107]. El ion  $\text{Yb}^{3+}$ , por su parte, actúa comúnmente como sensibilizador en procesos de UC debido a su elevada sección eficaz de absorción alrededor de 980 nm y a su eficiente transferencia de energía hacia  $\text{Er}^{3+}$ , lo que incrementa significativamente la intensidad de emisión [107, 108]. Gracias a esta sinergia, los sistemas codopados con  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  han despertado gran interés para aplicaciones en iluminación de estado sólido y bioimagen [109–112].

Con el propósito de minimizar pérdidas no radiativas y maximizar la eficiencia de UC, resulta fundamental emplear matrices con baja energía de fonón [19, 113]. En este contexto, los fluoruros destacan entre las matrices más adecuadas debido a que poseen energías de fonón inferiores a  $350\text{ cm}^{-1}$  [106]. Entre ellos,  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  es considerado uno de los materiales más eficientes para procesos de UC [114, 115]. Sin embargo, esta matriz suele requerir concentraciones relativamente altas de tierras raras, superiores a 10% mol, para alcanzar elevadas intensidades de emisión [113, 114]. Como alternativa, el empleo de bismuto en lugar de itrio ofrece ventajas importantes debido a su abundancia, bajo costo y reducida toxicidad. Estas características convierten al fluoruro de sodio y bismuto ( $\text{NaBiF}_4$ ) en una matriz prometedora para el desarrollo de materiales luminiscentes dopados con tierras raras [116].

Las propiedades de UC del sistema  $\text{NaBiF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  han sido ampliamente investigadas y se han obtenido emisiones de alta intensidad. Huang y col. [106] sintetizaron micro- y nanocristales de  $\text{NaBiF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  mediante el método de sales fundidas a baja temperatura, obteniendo una intensa emisión verde entre 512 y 573 nm bajo excitación a 980 nm. Posteriormente, Fu y col. [116] prepararon este sistema por coprecipitación y observaron emisiones centradas en 520, 540 y 655 nm. Lei y col. [117] desarrollaron nanopartículas huecas de  $\text{NaBiF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$  mediante un método *one-pot* a temperatura ambiente y determinaron que la intensidad de emisión y la eficiencia cuántica fueron 6.8 y 10 veces mayores, respectivamente, que las obtenidas en nanopartículas sólidas. Además, identificaron una emisión NIR a 1523 nm. Por otra parte, Xie y col. [109] estudiaron el efecto de las concentraciones de  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$  sobre las propiedades de UC y DC. Bajo excitación a 980 nm, el sistema generó dos emisiones verdes intensas (520 y 539 nm) y una débil emisión roja (653 nm), mientras que bajo excitación a 377 nm se observaron emisiones en 410, 520/539 y 653 nm. Asimismo, demostraron que la relación rojo/verde y el color de emisión pueden sintonizarse mediante la concentración de  $\text{Yb}^{3+}$ .

La versatilidad óptica de  $\text{NaBiF}_4$  también ha quedado evidenciada mediante el uso de otros





iones lantánidos. El ion  $\text{Eu}^{3+}$  se ha empleado para generar emisión roja por DC [113, 118], mientras que  $\text{Tb}^{3+}$  favorece una intensa emisión verde [119]. Asimismo, se han reportado múltiples combinaciones de tierras raras, como  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  [120, 121],  $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  [122],  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  [123] y  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  [123, 124]. Estos materiales han sido propuestos para sensores de presión y temperatura, LED blancos, quimiosensores y sistemas de seguridad anticlonación [114, 120, 122]. No obstante, muchos de los métodos de síntesis reportados utilizan reactivos como  $\text{NH}_4\text{F}$  y etilenglicol, los cuales presentan riesgos ambientales y de toxicidad [109, 118–124].

Considerando que resulta deseable obtener altas intensidades de emisión utilizando bajas concentraciones de dopantes y que los reportes sobre emisión azul en el sistema  $\text{NaBiF}_4:\text{Er}/\text{Yb}$  son escasos [122], en este trabajo se sintetizaron fósforos  $\text{NaBiF}_4:\text{Er}$  (2% mol)/ $\text{Yb}$  (1 y 5% mol) mediante un método hidrotermal sencillo y de bajo costo. Las muestras fueron excitadas con radiación UV de 240 y 305 nm con el propósito de generar emisión azul. Además, los fósforos se codoparon con  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$  para intensificar las emisiones de DC en las regiones violeta-azul y NIR.

El ion  $\text{Mg}^{2+}$  se ha utilizado para reforzar la emisión roja de UC en diversos fluoruros dopados con  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Huang y col. [125] incorporaron 30% mol de  $\text{Mg}^{2+}$  en  $\text{KMnF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ , alcanzando un incremento de 20.8 veces en la emisión roja entre 640 y 690 nm. De manera similar, Yamini y col. [126] obtuvieron una intensa emisión roja a 650 nm al incorporar 30% mol de  $\text{Mg}^{2+}$  en  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ . Por otra parte, la incorporación de  $\text{Mn}^{2+}$  en sistemas como  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  ha demostrado ser una estrategia efectiva para incrementar la emisión roja mediante transferencia de energía entre  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  [127–130]. Además,  $\text{Mn}^{2+}$  puede contribuir directamente con emisiones verdes y rojas [128, 131]. En particular, Guo y col. [131] observaron que la incorporación de  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{NaBiF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  incrementó las emisiones verdes y rojas en factores de 3.1 y 2.8, respectivamente.

Aunque las propiedades de UC de  $\text{NaBiF}_4$  dopado con  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  han sido ampliamente estudiadas, existen pocos trabajos enfocados en las emisiones de DC del sistema  $\text{NaBiF}_4:\text{Er}/\text{Yb}$ . En este contexto, los principales hallazgos de esta investigación fueron los siguientes: i) se obtuvieron intensas emisiones violeta-azul (410 y 470 nm) y NIR (805 y 852 nm) mediante DC ( $\lambda_{\text{exc}} = 240$  nm) en los sistemas codopados con  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ ; ii) la incorporación de estos iones incrementó la intensidad de la emisión NIR entre 3 y 4.1 veces; y iii) los polvos  $\text{NaBiF}_4:\text{Er}/\text{Yb}$  calcinados a 600 °C desarrollaron una intensa emisión visible por UC con tonalidad amarilla ( $\lambda_{\text{exc}} = 980$  nm), ausente en las muestras recién sintetizadas.

En conjunto, este trabajo demuestra que el color de emisión de la matriz  $\text{NaBiF}_4$  puede modificarse de verde a azul/NIR mediante la incorporación de  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  y transformarse posteriormente a amarillo después de la calcinación a 600 °C. Asimismo, se reporta por primera vez, hasta donde se tiene conocimiento, una intensa emisión NIR centrada en 852 nm en el sistema  $\text{NaBiF}_4:\text{Er}/\text{Yb}$ , así como el efecto de los codopantes  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  sobre las propiedades fotoluminiscentes de DC. Estos resultados evidencian el potencial de estos materiales para aplicaciones en iluminación y bioimagen, así como en el desarrollo de biomarcadores ópticos.

### 3.3. Metodología experimental

#### 3.3.1. Síntesis de los fósforos basados en $\text{NaBiF}_4$

Los fósforos basados en  $\text{NaBiF}_4$  se sintetizaron por el método hidrotermal empleando reactivos de grado analítico de Sigma-Aldrich. Para ello,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



y  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se mezclaron con 1.5 g de NaF en 80 mL de una mezcla agua-etanol (75:25 v/v). Posteriormente, se añadió 1 mmol de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y la solución se agitó a temperatura ambiente durante 30 min.

A continuación, la mezcla se transfirió a un autoclave hidrotermal y se calentó a 150 °C durante 24 h. Después del enfriamiento natural hasta temperatura ambiente, el precipitado se separó por centrifugación, se lavó tres veces con una mezcla de agua y etanol (1:1 v/v) y posteriormente se secó en aire a 150 °C durante 60 min, obteniéndose un polvo blanco.

La matriz  $\text{NaBiF}_4$  se denominó NBF. Las muestras sintetizadas con 2% mol de  $\text{Er}^{3+}$  y 1 o 5% mol de  $\text{Yb}^{3+}$  se identificaron como NBF-1 y NBF-5, respectivamente. Adicionalmente, la muestra NBF-5 se calcinó a 600 °C durante 1 h para obtener NBF-5C.

Asimismo, se prepararon fósforos  $\text{NaBiF}_4 \cdot \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codopados con 3% mol de  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$ . Para ello, se añadieron  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a la solución precursora y posteriormente se siguió el mismo procedimiento hidrotermal. Las muestras que incorporan Mg se denominaron NBF-1Mg y NBF-5Mg, mientras que aquellas que incorporan Mn se identificaron como NBF-1Mn y NBF-5Mn. La composición de todos los fósforos sintetizados se resume en la Tabla B.1 del Anexo B.

### 3.3.2. Caracterización morfológica y estructural

Las micrografías SEM de las muestras en polvo se obtuvieron con un microscopio ESEM Quanta FEG 250 de FEI empleando electrones secundarios, un voltaje de aceleración de 15.0 kV y una distancia de trabajo de 10 mm. De manera simultánea, la composición elemental se analizó mediante EDS empleando un detector Thermo Scientific acoplado al microscopio y operado con un ángulo de salida de 35°.

Los patrones XRD de los polvos se obtuvieron con un difractómetro Rigaku SmartLab utilizando radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Las mediciones se realizaron en el intervalo de 10–80° en  $2\theta$ , con una velocidad de barrido de  $0.4^\circ \text{ min}^{-1}$ .

### 3.3.3. Caracterización de propiedades ópticas

Las mediciones de absorbancia UV–Vis se realizaron con un espectrofotómetro Cary 5000 UV–Vis–NIR de Agilent Technologies. Los espectros se adquirieron en el intervalo de 200–800 nm con una velocidad de barrido de  $600 \text{ nm min}^{-1}$ .

Los valores de  $E_g$  se estimaron mediante el método de Tauc descrito en la Sección 1.7.5. Dado que el  $\text{NaBiF}_4$  presenta transiciones directas permitidas, se empleó  $n = 1/2$  en la Ecuación (1.2) [132].

### 3.3.4. Caracterización por FTIR y XPS

Los espectros FTIR se obtuvieron con un espectrofotómetro IRTracer-100 de Shimadzu empleando una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  y 100 barridos en el intervalo de 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Con el propósito de confirmar la incorporación de dopantes en las muestras, se realizaron mediciones de XPS utilizando un equipo PHI 5000 VersaProbe II de Physical Electronics con una fuente de radiación  $\text{Al K}\alpha$  (1486.6 eV).

### 3.3.5. Caracterización fotoluminiscente

Los espectros de emisión por DC se adquirieron con un espectrofluorofotómetro RF-6000 de Shimadzu equipado con una lámpara de arco de xenón de 150 W y un filtro de paso largo



de 400 nm. Las mediciones se efectuaron con una velocidad de barrido de  $2000 \text{ nm min}^{-1}$  en el intervalo de 380–900 nm, utilizando longitudes de onda de excitación de 240 y 305 nm.

Los espectros de emisión por UC se obtuvieron mediante un arreglo óptico conformado por un diodo láser de onda continua con emisión a 980 nm (2.6 W), alimentado por una fuente de alimentación Lodestar 8202 (30 V/3 A), y un espectrómetro Ocean Optics USB2000 como detector. Las mediciones se realizaron en el intervalo de 400–900 nm. Para eliminar la radiación de excitación se empleó un filtro de corte a 900 nm (IRC-09). Todas las mediciones de PL se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Adicionalmente, las coordenadas de cromaticidad CIE se determinaron con un espectrorradiómetro PR-740 SpectraScan de Photo Research.

## 3.4. Resultados y discusión

### 3.4.1. Morfología y estructura

La morfología superficial de todos los materiales se investigó mediante SEM. La muestra NBF sin dopar está constituida por una mezcla de láminas cúbicas y poligonales irregulares, además de partículas cuasi esféricas con un tamaño promedio de 218 nm (Figura 3.1a). Estas partículas forman agregados con dimensiones del orden de 1–4  $\mu\text{m}$ .

Después de incorporar  $\text{Er}^{3+}$  (2% mol) y  $\text{Yb}^{3+}$  (1% mol), la muestra NBF-1 adquirió principalmente una morfología cuasi esférica con un tamaño promedio de 242 nm, como se observa en la Figura 3.1b. Al incrementar la concentración de  $\text{Yb}^{3+}$  a 5% mol, el tamaño promedio aumentó hasta 297 nm para NBF-5 (Figura 3.1c). El recuadro de esta micrografía incluye un espectro EDS representativo de esta muestra, en el cual únicamente se detectaron Na, Bi, F, Er y Yb, en concordancia con la composición esperada del sistema  $\text{NaBiF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ .

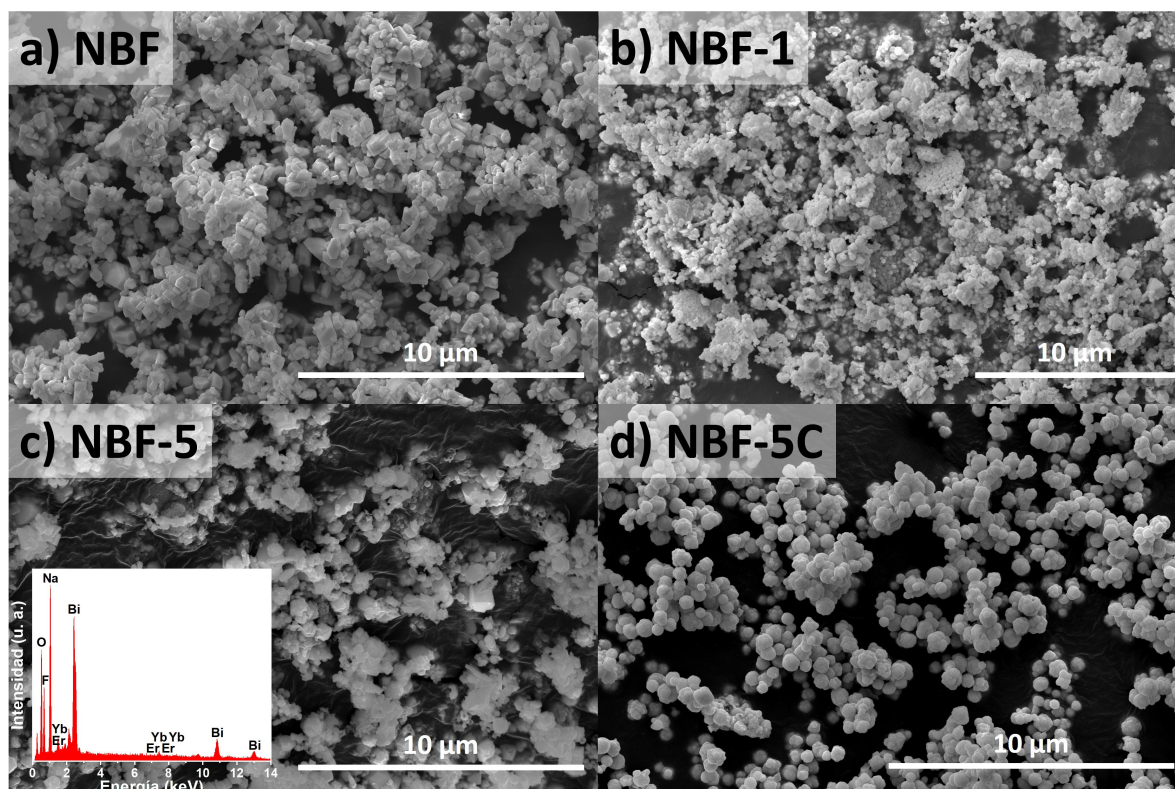
Posteriormente, tras la calcinación de NBF-5 a 600 °C para obtener NBF-5C, se observaron agregados formados por partículas redondeadas con un tamaño promedio de 392 nm, como se aprecia en la Figura 3.1d. Las Figuras 3.2a y b presentan vistas ampliadas de NBF y NBF-1, mientras que las Figuras 3.2c y d corresponden a NBF-5 y NBF-5C. Asimismo, los histogramas de distribución de tamaño de estas muestras se incluyen en las Figuras B.1a y b del Anexo B.

La incorporación de  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$  también modificó la morfología y el tamaño de las partículas obtenidas. Las muestras NBF-1Mg y NBF-5Mg exhiben morfologías irregulares con tamaños promedio de 376 y 447 nm, respectivamente (Figuras 3.3a y b). Las imágenes ampliadas correspondientes se presentan en las Figuras 3.4a y b. Por otro lado, NBF-1Mn y NBF-5Mn están constituidos por una mezcla de partículas irregulares y cuasi esféricas con tamaños promedio de 346 y 405 nm, respectivamente (Figuras 3.3c y d). Además, estas partículas tienden a formar agregados. Las micrografías ampliadas de estas muestras se incluyen en las Figuras 3.4c y d.

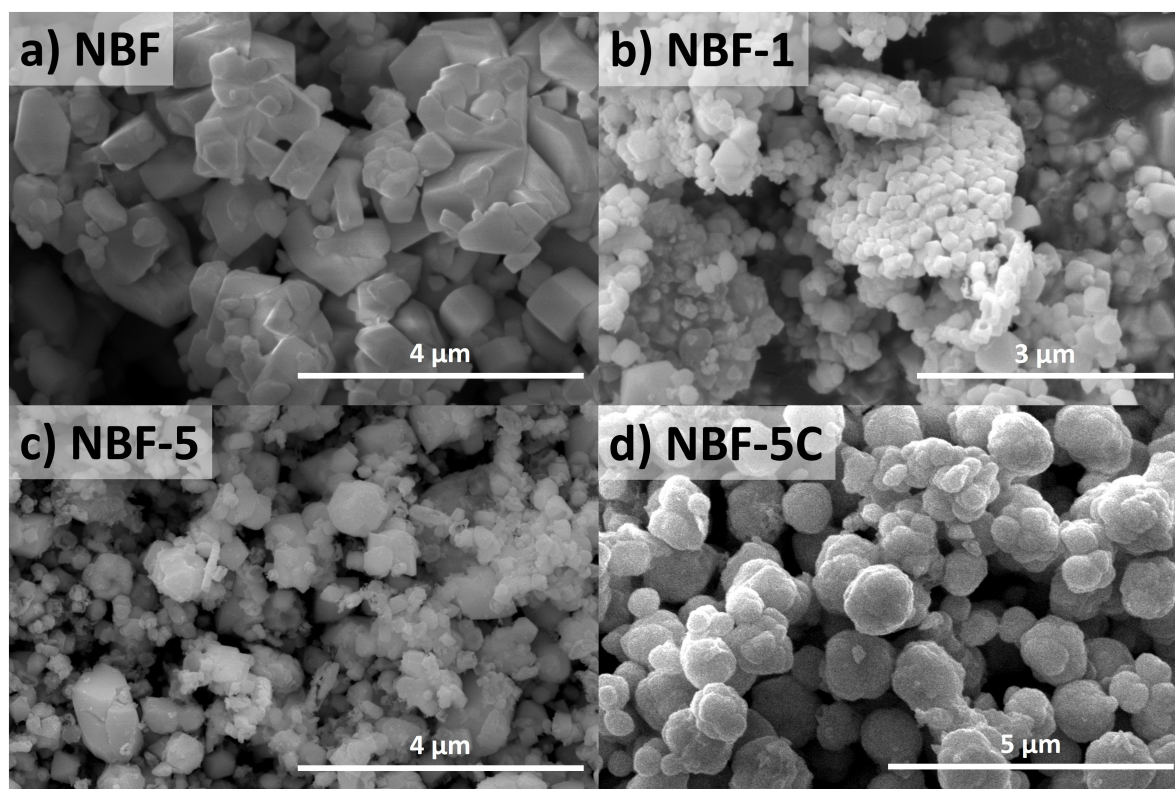
En general, las micrografías evidencian que el tamaño promedio aumenta al incrementar la concentración de  $\text{Yb}^{3+}$  de 1 a 5% mol, tanto en las muestras con  $\text{Mg}^{2+}$  como en aquellas con  $\text{Mn}^{2+}$ . Asimismo, los materiales preparados con  $\text{Mg}^{2+}$  presentan tamaños mayores que los obtenidos con  $\text{Mn}^{2+}$ , como se observa al comparar la Figura 3.4a con la Figura 3.4c. Los histogramas correspondientes a NBF-5Mg y NBF-5Mn se muestran en las Figuras B.1c y d.

La presencia superficial de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  en NBF-5Mg y NBF-5Mn se corroboró mediante XPS (Figura B.2). El espectro correspondiente al orbital Mg 1s de NBF-5Mg (Figura B.2a) exhibe un único pico con energía de enlace de 1303.3 eV, característico de  $\text{Mg}^{2+}$  [133]. Por otra parte, el espectro Mn 3s de NBF-5Mn (Figura B.2b) presenta señales en 89.0 y 82.9 eV asociadas con  $\text{Mn}^{2+}$  [134].



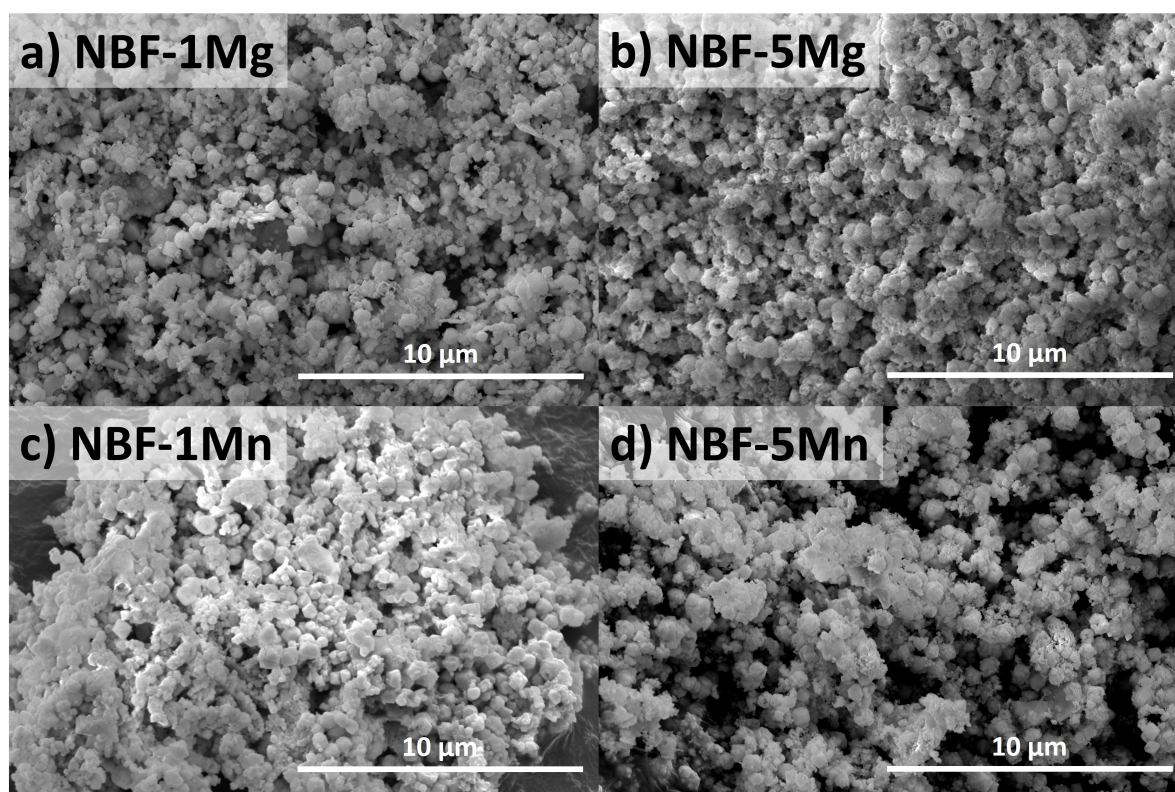


**Figura 3.1.** Micrografías SEM de los fósforos: a) NBF, b) NBF-1, c) NBF-5 y d) NBF-5C. El recuadro del panel c) presenta el espectro EDS del polvo NBF-5.

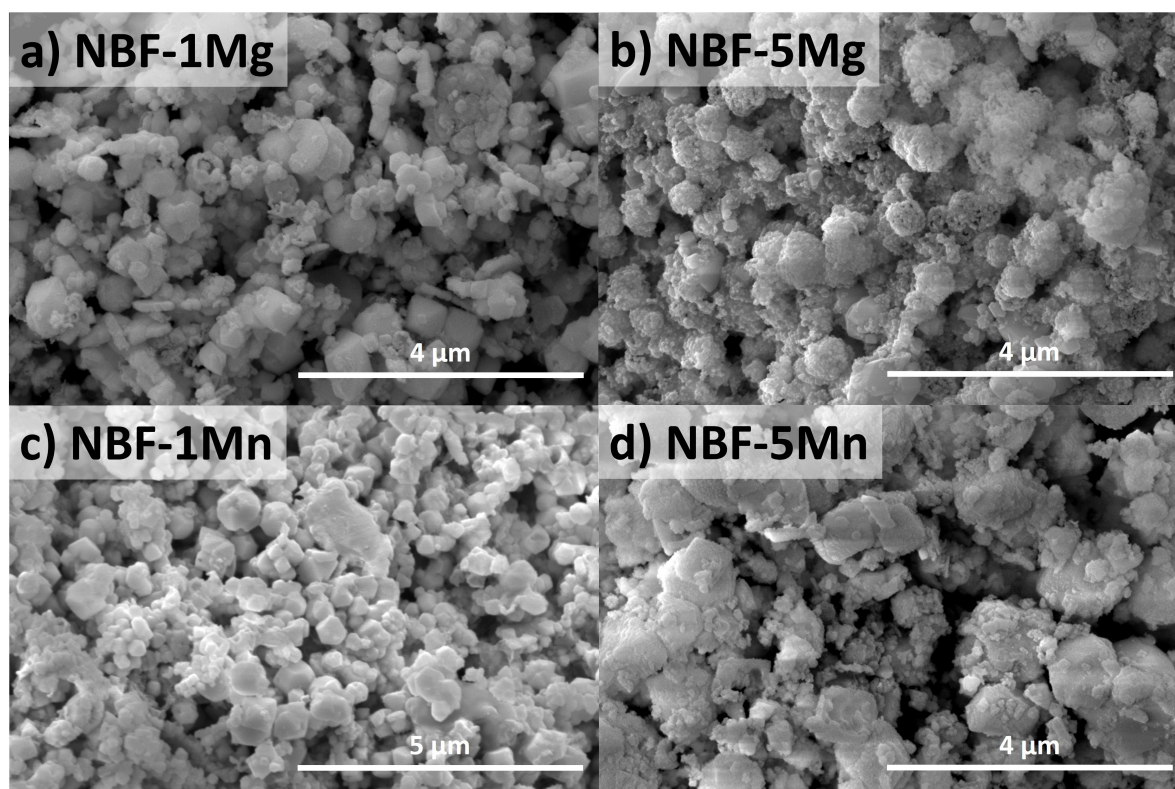


**Figura 3.2.** Imágenes SEM ampliadas de los fósforos: a) NBF, b) NBF-1, c) NBF-5 y d) NBF-5C.





**Figura 3.3.** Micrografías SEM de los fósforos: a) NBF-1Mg, b) NBF-5Mg, c) NBF-1Mn y d) NBF-5Mn.

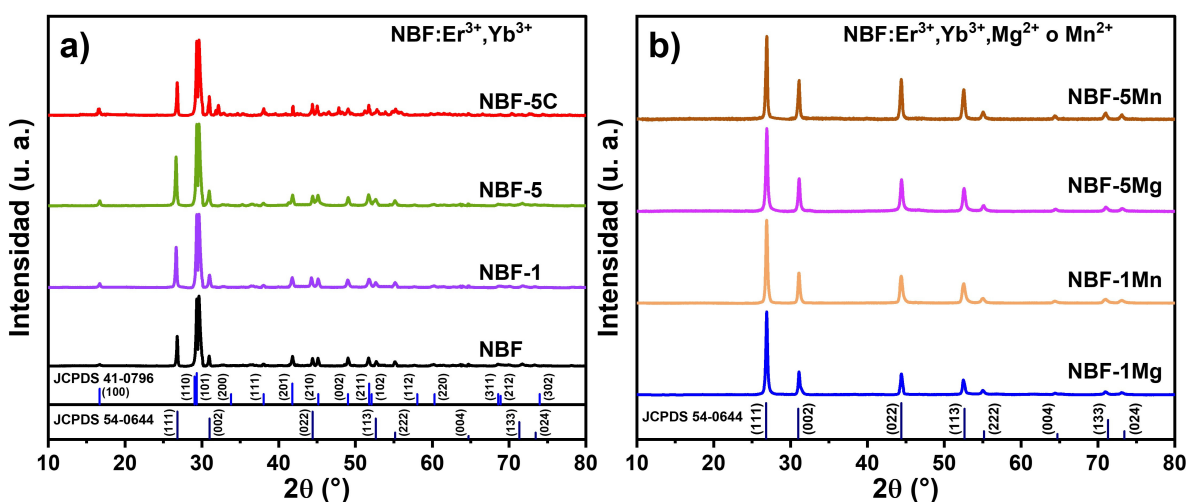


**Figura 3.4.** Imágenes SEM ampliadas de los fósforos: a) NBF-1Mg, b) NBF-5Mg, c) NBF-1Mn y d) NBF-5Mn.



La estructura cristalina de las muestras se investigó mediante XRD. De acuerdo con la Figura 3.5a, la matriz NBF y las muestras NBF-1, NBF-5 y NBF-5C están constituidas por una mezcla de las fases hexagonal (JCPDS 41-0796) y cúbica (JCPDS 54-0644) de  $\text{NaBiF}_4$  [113, 120]. Los picos de mayor intensidad corresponden a los planos (110) y (101) de la fase hexagonal. Además, no se observaron señales asociadas con óxidos de Er o Yb, lo que sugiere la incorporación de estos iones en la red cristalina de  $\text{NaBiF}_4$ .

Por otra parte, los patrones XRD de las muestras codopadas con  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$  (Figura 3.5b) revelan únicamente la fase cúbica de  $\text{NaBiF}_4$  (JCPDS 54-0644) [113], lo que sugiere que la incorporación de  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$  favorece la formación de esta estructura. Asimismo, no se detectaron señales asociadas con óxidos de Mg o Mn, lo que podría indicar la incorporación de estos iones en la red cristalina del material anfitrión.



**Figura 3.5.** Patrones XRD de: a) NBF, NBF-1, NBF-5 y NBF-5C, y b) NBF-1Mg, NBF-1Mn, NBF-5Mg y NBF-5Mn.

### 3.4.2. Análisis de FTIR

Se realizaron mediciones FTIR con el propósito de identificar los grupos funcionales y enlaces químicos presentes en la superficie de los materiales. Los espectros correspondientes a NBF, NBF-1 y NBF-5 se presentan en la Figura 3.6a. Todas las muestras, excepto NBF-1, exhiben bandas centradas en  $2952\text{ cm}^{-1}$  (grupos  $\text{CH}_2$ ),  $2330\text{ cm}^{-1}$  (enlace  $\text{C}=\text{O}$ ),  $1550\text{--}1602\text{ cm}^{-1}$  (enlace  $\text{C}=\text{O}$ ),  $1379\text{ cm}^{-1}$  (enlace  $\text{C}-\text{N}$ ) y  $1061\text{ cm}^{-1}$  (enlace  $\text{C}-\text{C}$ ), asociadas con residuos del surfactante EDTA utilizado la síntesis [135, 136]. Además, las bandas localizadas en  $608\text{ cm}^{-1}$  y  $519\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de estiramiento de los enlaces  $\text{Bi}-\text{F}$  y  $\text{Na}-\text{F}$ , respectivamente, lo cual es consistente con la formación de  $\text{NaBiF}_4$  [137, 138].

El espectro FTIR de la muestra NBF-5C, calcinada a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se incluye en la Figura 3.6b. En este caso, también se identifican residuos de EDTA a partir de bandas centradas en  $2430\text{ cm}^{-1}$  (enlace  $\text{C}=\text{O}$ ),  $1788\text{ cm}^{-1}$  (enlace  $\text{C}=\text{O}$ ),  $1335\text{ cm}^{-1}$  (enlace  $\text{C}-\text{N}$ ),  $1030\text{ cm}^{-1}$  (enlace  $\text{C}-\text{C}$ ),  $896\text{ cm}^{-1}$  (enlace  $\text{O}-\text{H}$ ) y  $833\text{ cm}^{-1}$  (enlace  $\text{N}-\text{H}$ ). Por otra parte, las señales relacionadas con los enlaces  $\text{Bi}-\text{F}$  y  $\text{Na}-\text{F}$  aparecen en  $698\text{ cm}^{-1}$ ,  $542\text{ cm}^{-1}$  y  $450\text{ cm}^{-1}$  [135–138].

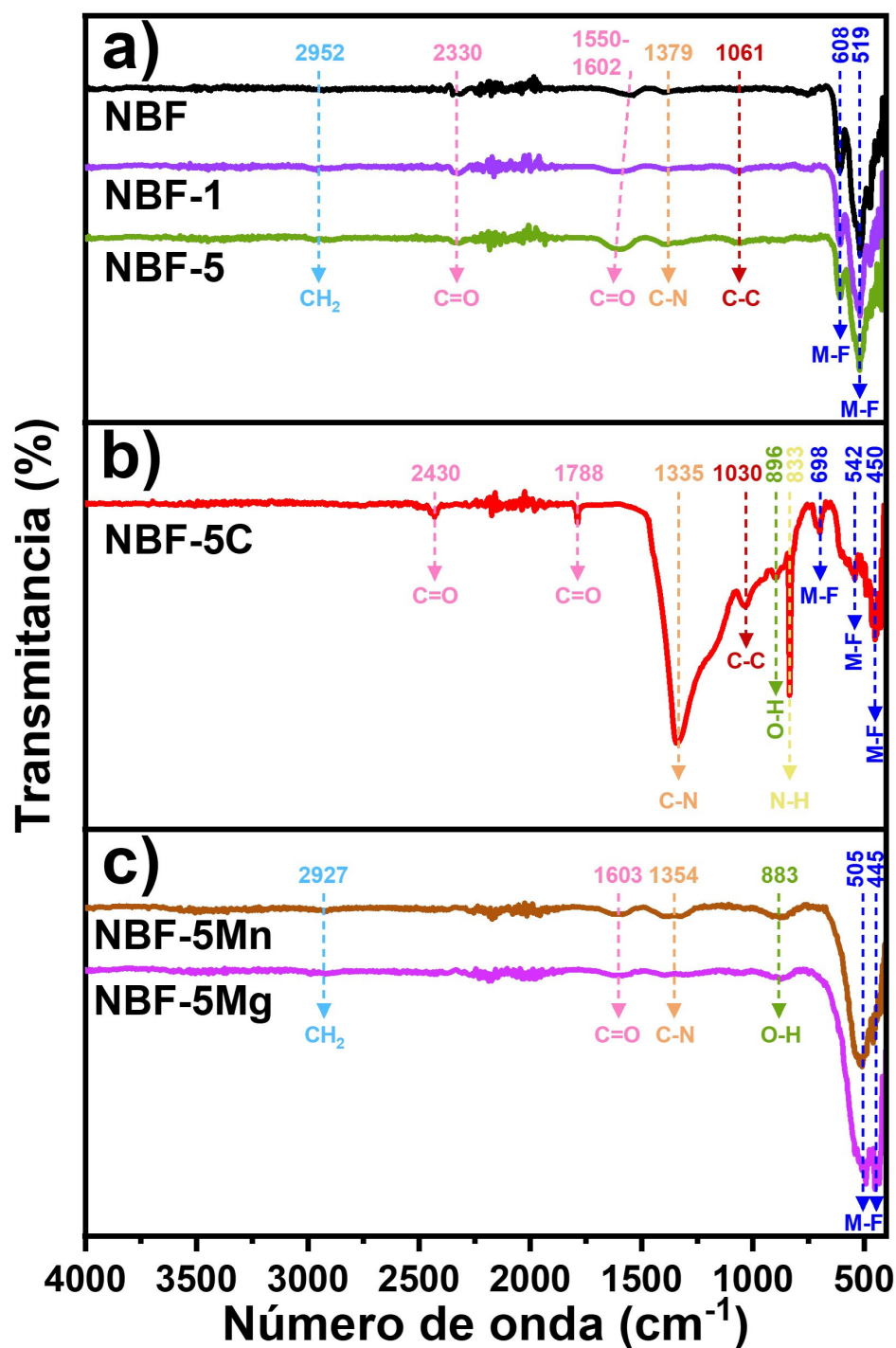
Los espectros de NBF-5Mg y NBF-5Mn se muestran en la Figura 3.6c. Ambas muestras presentan perfiles similares, con bandas asociadas con residuos de EDTA en  $2927\text{ cm}^{-1}$  (grupos  $\text{CH}_2$ ),  $1603\text{ cm}^{-1}$  (enlace  $\text{C}=\text{O}$ ),  $1354\text{ cm}^{-1}$  (enlace  $\text{C}-\text{N}$ ) y  $883\text{ cm}^{-1}$  (enlace  $\text{O}-\text{H}$ ).





Asimismo, las bandas relacionadas con enlaces metal-flúor (M-F) se localizan en  $505\text{ cm}^{-1}$  y  $445\text{ cm}^{-1}$  [135–138].

En general, los sistemas sin calcinar presentan espectros FTIR similares, como puede apreciarse al comparar la Figura 3.6a y la Figura 3.6c. Por otra parte, la muestra calcinada NBF-5C exhibe algunas variaciones en la intensidad y posición de ciertas bandas respecto a los sistemas sin tratamiento térmico. Asimismo, únicamente esta muestra presentó emisión UC, lo que sugiere que el tratamiento térmico modifica las propiedades estructurales y ópticas del sistema.



**Figura 3.6.** Espectros FTIR correspondientes a: a) NBF, NBF-1 y NBF-5, b) NBF-5C y c) NBF-5Mn y NBF-5Mg.

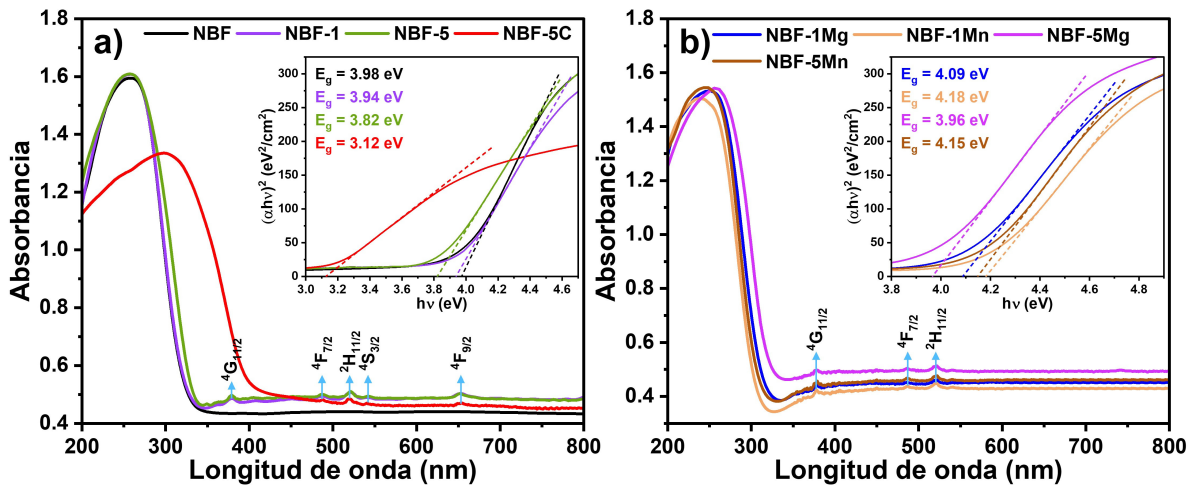
### 3.4.3. Absorción UV-Vis y energía de banda prohibida

Los espectros de absorción UV-Vis de las muestras sintetizadas se incluyen en la Figura 3.7. La muestra NBF exhibe una banda intensa de absorción en la región UV centrada en 258 nm, asociada con el borde de absorción del NaBiF<sub>4</sub>, como se aprecia en la Figura 3.7a. En contraste, NBF-1 y NBF-5 presentan además señales localizadas en 379, 487, 521, 541 y 652 nm, atribuidas a transiciones f-f desde el estado base  $^4I_{15/2}$  del ion Er<sup>3+</sup> hacia los estados excitados  $^4G_{11/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  y  $^4F_{9/2}$ , respectivamente [139, 140].

La muestra calcinada NBF-5C exhibe el borde de absorción desplazado hacia 300 nm y mantiene las bandas asociadas con las transiciones ópticas anteriores, con excepción de aquella correspondiente al estado  $^4G_{11/2}$ . Por otra parte, la Figura 3.7b muestra los espectros de absorción de las muestras codopadas con Mg<sup>2+</sup> o Mn<sup>2+</sup>. Todas ellas presentan una banda intensa en la región UV dentro del intervalo de 240–260 nm, además de las señales características del ion Er<sup>3+</sup> [139, 140].

Los valores de  $E_g$ , obtenidos mediante el método de Tauc, se incluyen en los recuadros de las Figuras 3.7a y b. Para NBF, NBF-1, NBF-5 y NBF-5C se determinaron valores de 3.98, 3.94, 3.82 y 3.12 eV, respectivamente. Estos resultados indican que  $E_g$  disminuye al incrementar la concentración de Yb<sup>3+</sup> de 0 a 5% mol, mientras que la calcinación de NBF-5 a 600 °C produjo una disminución adicional de este parámetro.

Por su parte, NBF-1Mg y NBF-5Mg presentan valores de  $E_g$  de 4.09 y 3.96 eV, respectivamente, mientras que NBF-1Mn y NBF-5Mn exhiben valores de 4.18 y 4.15 eV. En consecuencia, las muestras con Mn<sup>2+</sup> presentan los valores más altos de banda prohibida. En contraste, los menores valores obtenidos para las muestras con Mg<sup>2+</sup> podrían estar asociados con cambios estructurales y defectos inducidos por el codopaje, así como con el incremento en el tamaño de partícula observado en la Figura 3.4 [141].



**Figura 3.7.** Espectros de absorción UV-Vis de: a) NBF, NBF-1, NBF-5 y NBF-5C, y b) NBF-1Mg, NBF-1Mn, NBF-5Mg y NBF-5Mn. Los recuadros muestran las gráficas de Tauc correspondientes para la determinación de  $E_g$ .

### 3.4.4. Propiedades fotoluminiscentes

#### Emisión por DC

Con el propósito de analizar el efecto de los dopantes sobre las propiedades fotoluminiscentes, los fósforos fueron excitados con radiación UV a 240 y 305 nm. Los espectros



de emisión por DC de NBF bajo estas longitudes de onda de excitación se incluyen en la Figura 3.8a, donde se distingue una banda ancha de emisión verde centrada en 507 nm. Adicionalmente, el espectro de excitación obtenido a  $\lambda_{em} = 507$  nm se presenta en la Figura B.3a y exhibe una banda centrada en 305 nm, lo que indica que esta longitud de onda favorece los procesos responsables de dicha emisión. Esta se atribuye a defectos estructurales presentes en  $\text{NaBiF}_4$ , tales como vacancias e intersticiales de Na, los cuales pueden actuar como trampas electrónicas y generar niveles donadores y/o aceptores dentro de la banda prohibida [142]. Asimismo, parte de la emisión verde podría relacionarse con la transición  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  de los iones  $\text{Bi}^{3+}$  [143]. Debido a la amplitud de esta banda, es probable que también participen otros defectos responsables de emisiones menos intensas, como vacancias de bismuto, asociadas con emisiones amarillo-naranja, o bismuto intersticial, relacionado con emisión roja [143]. Además, la banda localizada alrededor de 394 nm podría originarse por procesos de recombinación electrónica asociados con defectos estructurales [143]. Bajo excitación a 305 nm, la intensidad de la emisión disminuye debido a la menor eficiencia de excitación de algunos centros fotoluminiscentes presentes en la muestra [59].

Los espectros de emisión por DC de NBF-1, NBF-1Mg y NBF-1Mn obtenidos bajo excitación a 240 y 305 nm se incluyen en las Figuras 3.8b y c. La muestra NBF-1 exhibe una emisión azul centrada en 471 nm, un hombro en la región violeta alrededor de 409 nm y una banda NIR centrada en 852 nm. Los espectros de excitación obtenidos a  $\lambda_{em} = 409$ , 471 y 852 nm se presentan en las Figuras B.3b–d. El máximo de excitación asociado con la emisión azul se localiza alrededor de 305 nm, mientras que los espectros de excitación correspondientes a las emisiones violeta y NIR presentan máximos alrededor de 240 nm. Las emisiones violeta y azul pueden atribuirse a centros asociados con  $\text{Bi}^{3+}$  [143], mientras que la emisión NIR alrededor de 852 nm podría atribuirse a centros  $\text{Bi}^{2+}$  o  $\text{Bi}^+$  estabilizados por vacancias de flúor [144].

La intensa emisión NIR observada alrededor de 852 nm resulta particularmente relevante, ya que, hasta donde llega nuestro conocimiento, no había sido reportada previamente para el sistema  $\text{NaBiF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Además, esta región espectral es de interés para aplicaciones biomédicas debido a la baja absorción óptica de diversos tejidos biológicos, lo que favorece aplicaciones de bioimagen y detección de biomarcadores [145, 146].

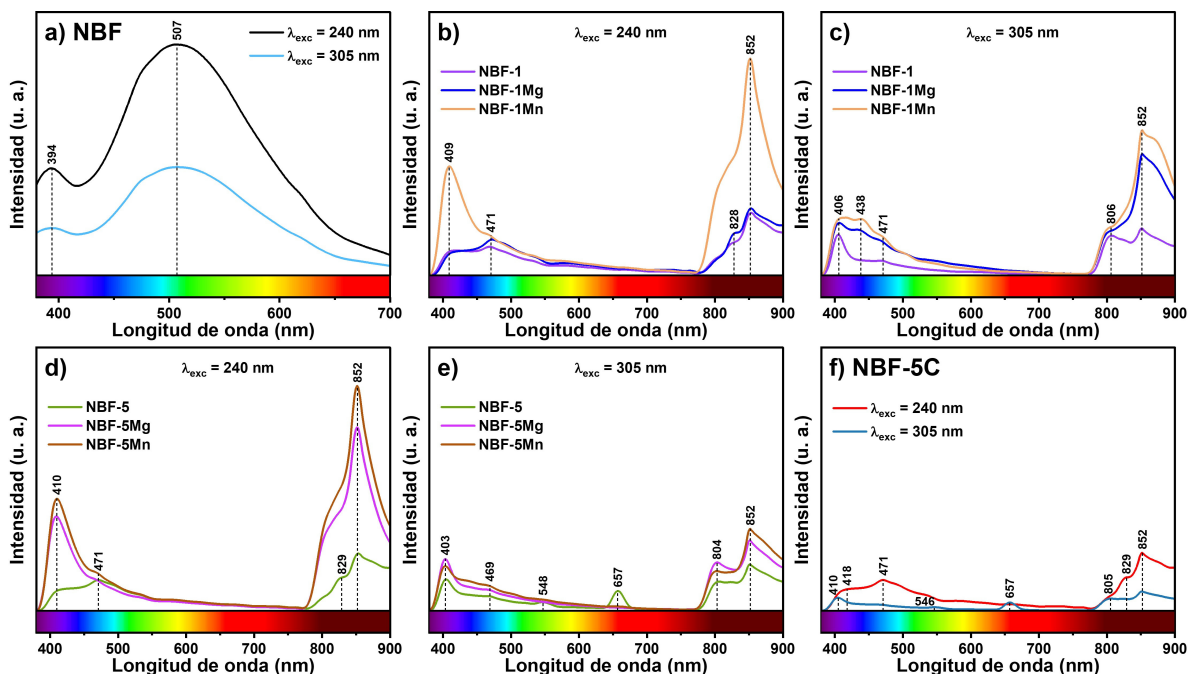
Después de incorporar  $\text{Mg}^{2+}$  en NBF-1Mg, el espectro conserva una forma e intensidad similares a las de NBF-1. En contraste, la incorporación de  $\text{Mn}^{2+}$  en NBF-1Mn incrementa aproximadamente 4.6 veces la emisión violeta y 3.5 veces la emisión NIR. Bajo excitación a 305 nm (Figura 3.8c), NBF-1, NBF-1Mg y NBF-1Mn exhiben emisiones violeta (406 nm), azul (438/471 nm) y NIR (806/852 nm). En este caso, las emisiones azul y NIR de NBF-1Mg y NBF-1Mn resultan 1.3–3.7 y 2.6–3.1 veces más intensas, respectivamente, que las observadas para NBF-1. Estos resultados indican que la incorporación de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  favorece el incremento de la fotoluminiscencia tanto en la región visible como en la NIR.

De acuerdo con la literatura, el ion  $\text{Mn}^{2+}$  puede generar emisiones desde la región verde hasta rojo profundo, siendo frecuentes las bandas localizadas en 508, 560 y 625 nm, originadas por la transición  $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$  [147, 148]. Cuando los iones  $\text{Mn}^{2+}$  presentan coordinación tetraédrica, generalmente producen emisión verde, mientras que una coordinación octaédrica favorece emisiones naranja o rojas [148]. En este trabajo no se identificaron emisiones visibles asociadas directamente con  $\text{Mn}^{2+}$ . Sin embargo, la incorporación de este ion produjo un incremento de las emisiones azul y NIR, posiblemente debido a defectos o distorsiones inducidas en la red cristalina que favorecen este comportamiento fotoluminiscente. De manera similar, se ha reportado que el ion  $\text{Yb}^{3+}$  puede inducir defectos en  $\text{NaBiF}_4$  capaces de intensificar emisiones visibles [149].

Los espectros de emisión por DC de NBF-5, NBF-5Mg y NBF-5Mn bajo excitación a 240 y 305 nm se incluyen en las Figuras 3.8d y e. Estas muestras también exhiben emisiones azul-violeta y NIR. En particular, la intensidad de la emisión violeta es aproximadamente 4.7 y 5.6 veces mayor para NBF-5Mg y NBF-5Mn, respectivamente, en comparación con NBF-5. Asimismo, la emisión NIR centrada en 852 nm incrementa entre 3.2 y 3.9 veces bajo excitación a 240 nm después de incorporar  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$ .

Por otra parte, el incremento de la emisión NIR bajo excitación a 305 nm no resulta significativo, como puede apreciarse en la Figura 3.8e. Sin embargo, aparecen emisiones adicionales en 548 y 657 nm, correspondientes a las transiciones  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  y  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  de los iones  $\text{Er}^{3+}$ , respectivamente [109].

En el caso de la muestra calcinada NBF-5C, la mayor intensidad de emisión por DC se obtuvo bajo excitación a 240 nm, como se aprecia en la Figura 3.8f. No obstante, las intensidades de emisión fueron menores en comparación con las observadas para las muestras sin tratamiento térmico. Por lo tanto, el proceso de calcinado a 600 °C no favorece significativamente la fotoluminiscencia por DC del sistema estudiado.



**Figura 3.8.** Espectros de emisión por DC de: a) NBF excitado a 240 y 305 nm; b) y c) NBF-1, NBF-1Mg y NBF-1Mn excitados a 240 y 305 nm, respectivamente; d) y e) NBF-5, NBF-5Mg y NBF-5Mn excitados a 240 y 305 nm, respectivamente; y f) NBF-5C excitado a 240 y 305 nm.

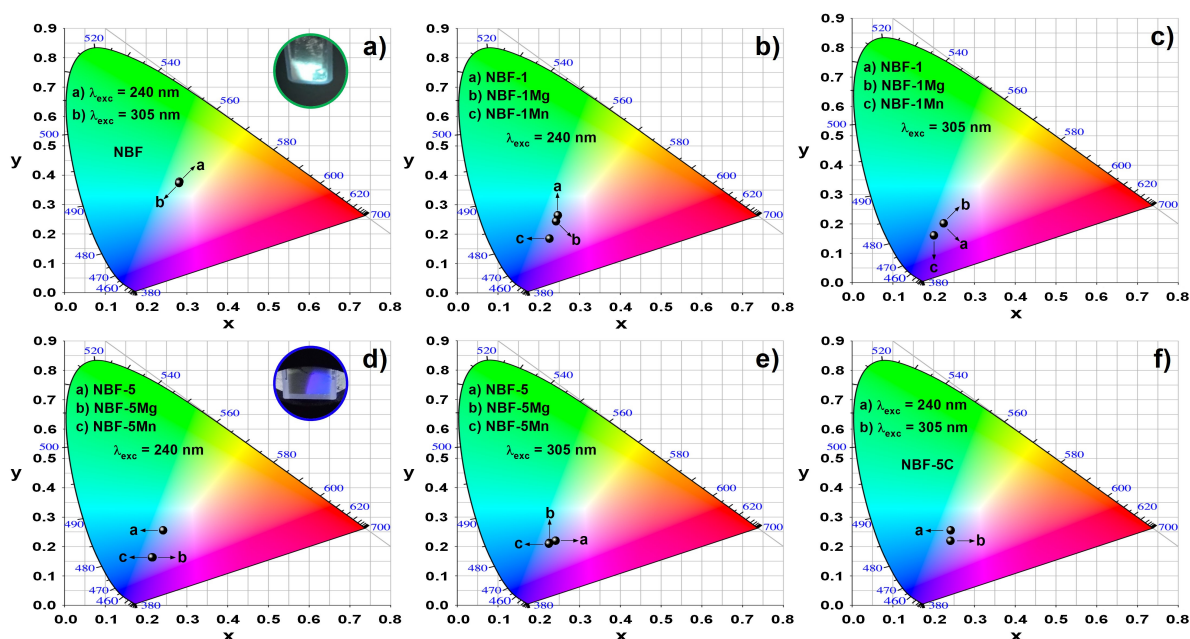
Los diagramas y coordenadas de cromaticidad CIE de todas las muestras se incluyen en la Tabla B.2 del Anexo B. La Figura 3.9a corresponde al diagrama CIE de NBF bajo excitación a 240 y 305 nm. Las coordenadas obtenidas fueron (0.28, 0.38) y (0.28, 0.37), respectivamente, ubicándose en la región verde cerca de la región blanca. Este comportamiento concuerda con los espectros de emisión por DC incluidos en la Figura 3.8a, lo que indica que la longitud de onda de excitación tiene poca influencia sobre el color de emisión de NBF. El recuadro de la Figura 3.9a incluye una fotografía de la emisión verde con tonalidad blanquecina observada experimentalmente para la muestra sin dopar.

Después de incorporar 2% mol de  $\text{Er}^{3+}$  y 1% mol de  $\text{Yb}^{3+}$  en  $\text{NaBiF}_4$  (NBF-1), las coordenadas CIE se desplazaron desde la región verde observada para NBF hacia la región

azul, como puede apreciarse en la Figura 3.9b. En particular, se obtuvieron coordenadas de (0.24, 0.26) y (0.22, 0.20) para excitación a 240 y 305 nm, respectivamente. Estos resultados indican que la incorporación de  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$  modifica significativamente el color de emisión del sistema. Posteriormente, la incorporación adicional de  $\text{Mg}^{2+}$  (NBF-1Mg) o  $\text{Mn}^{2+}$  (NBF-1Mn) desplazó las coordenadas aún más hacia la región azul-violeta. Para NBF-1Mg se obtuvieron valores de (0.24, 0.24) y (0.22, 0.20), mientras que NBF-1Mn alcanzó coordenadas de (0.22, 0.18) y (0.20, 0.16) al emplear radiación de 240 y 305 nm, respectivamente. Por lo tanto, la incorporación de  $\text{Mg}^{2+}$  y, particularmente, de  $\text{Mn}^{2+}$  favorece el desplazamiento del color de emisión hacia tonalidades azul-violeta.

Las Figuras 3.9d y e incluyen las coordenadas CIE de NBF-5, NBF-5Mg y NBF-5Mn. En todos los casos, las coordenadas permanecen dentro de la región azul-violeta. Para NBF-5 se obtuvieron valores de (0.24, 0.26) y (0.24, 0.22), mientras que NBF-5Mg y NBF-5Mn exhibieron coordenadas prácticamente idénticas de (0.21, 0.16) al utilizar 240 nm y de (0.22, 0.21) con 305 nm. El recuadro de la Figura 3.9d incluye una fotografía representativa de la emisión violeta observada experimentalmente. Asimismo, la muestra calcinada NBF-5C presenta coordenadas de (0.24, 0.26) y (0.24, 0.22) para 240 y 305 nm, respectivamente, localizadas también en la región azul-violeta, como se aprecia en la Figura 3.9f.

A partir de los diagramas CIE, puede inferirse que el incremento en la concentración de  $\text{Yb}^{3+}$  de 1 a 5% mol no modifica significativamente el color de emisión. De manera similar, la incorporación de  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$  no altera drásticamente las coordenadas CIE, aunque sí produce ligeros desplazamientos hacia la región azul-violeta.



**Figura 3.9.** Diagramas de cromaticidad CIE de: a) NBF bajo excitación a 240 y 305 nm; b) y c) NBF-1, NBF-1Mg y NBF-1Mn excitados a 240 y 305 nm, respectivamente; d) y e) NBF-5, NBF-5Mg y NBF-5Mn bajo ambas longitudes de onda de excitación, respectivamente; y f) muestra calcinada NBF-5C excitada a 240 y 305 nm. Los recuadros de los paneles a) y d) incluyen fotografías representativas de las emisiones verde blanquecina y violeta, respectivamente.



## Emisión por UC

La Figura 3.10a incluye los espectros de emisión por UC de la muestra calcinada NBF-5C, la única que exhibió este tipo de emisión. El espectro muestra tres bandas en la región visible y una banda débil en la región NIR, características de los iones  $\text{Er}^{3+}$ . La banda violeta localizada entre 405 y 422 nm se atribuye a la transición  $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  [106]. Por otra parte, las bandas verdes observadas entre 518–538 nm y 538–570 nm corresponden a las transiciones  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  y  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , respectivamente [106, 109]. Asimismo, la intensa banda roja localizada entre 632 y 700 nm se asocia con la transición  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  [106, 109], mientras que la banda débil NIR ubicada entre 790 y 820 nm se atribuye a la transición  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  [150].

El diagrama de cromaticidad CIE de NBF-5C bajo excitación a 980 nm se incluye en la Figura 3.10b. Las coordenadas obtenidas fueron (0.37, 0.40), localizadas en la región amarillo-anaranjada del diagrama. El recuadro de la Figura 3.10b incorpora una fotografía representativa de la emisión obtenida para la muestra calcinada.

Con el propósito de analizar el mecanismo responsable de la emisión por UC, se registraron los espectros de fotoluminiscencia de NBF-5C bajo excitación a 980 nm empleando distintas potencias de bombeo, como se muestra en la Figura 3.10c. Aunque todos los espectros presentan un perfil similar, la intensidad de emisión ( $I$ ) aumenta progresivamente al incrementar la potencia de bombeo ( $P$ ). La dependencia de las emisiones verde y roja con la potencia de excitación se presenta en el lado izquierdo de la Figura 3.10c.

En los procesos de emisión por UC, la intensidad de emisión se relaciona con la potencia de bombeo mediante la siguiente expresión [121, 122]:

$$I \propto P^n \quad (3.1)$$

donde  $n$  representa el número de fotones NIR involucrados en el proceso de UC. Al aplicar el logaritmo natural a ambos lados de la ecuación se obtiene una relación lineal entre  $\ln(I)$  y  $\ln(P)$ , cuya pendiente corresponde al valor de  $n$ .

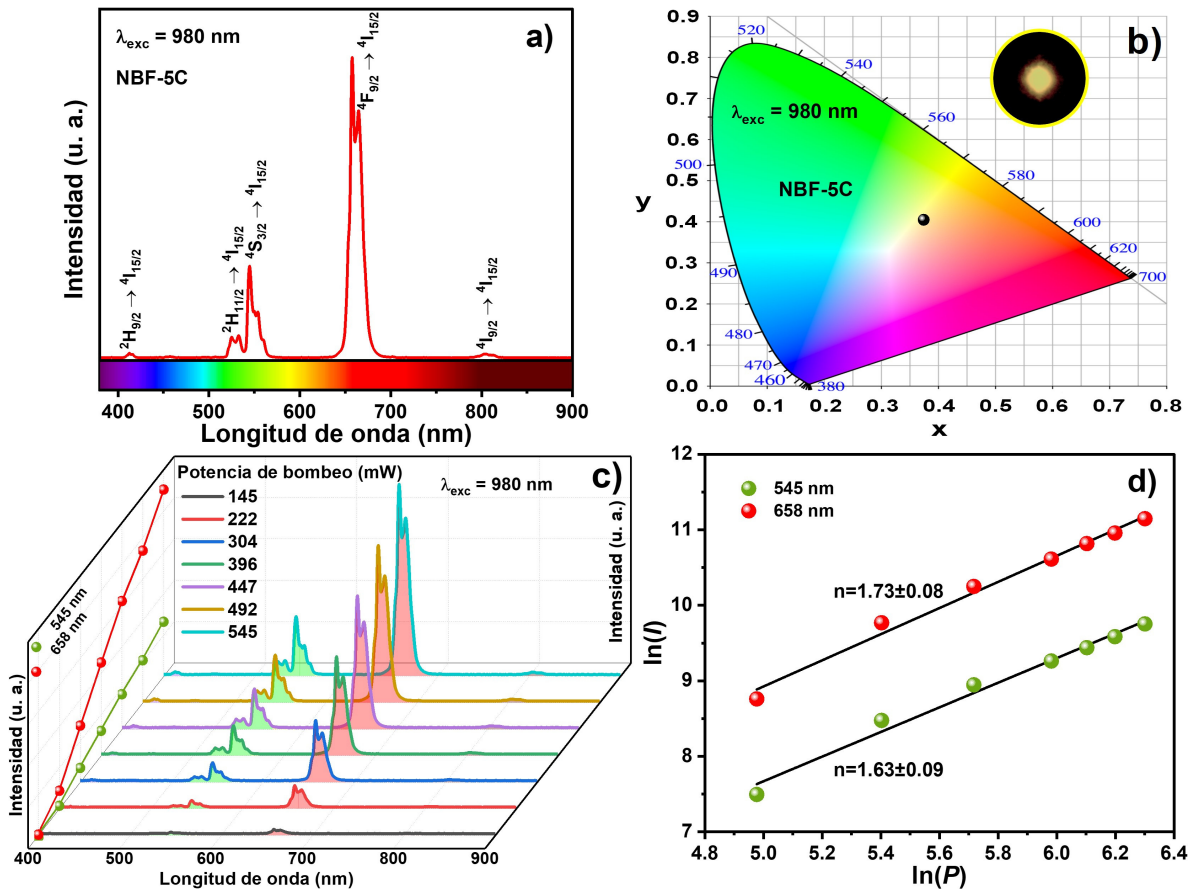
Los ajustes lineales de las gráficas de  $\ln(I)$  en función de  $\ln(P)$  para las emisiones verde (545 nm) y roja (658 nm), incluidas en la Figura 3.10d, produjeron pendientes de  $1.63 \pm 0.09$  y  $1.73 \pm 0.08$ , respectivamente. Estos valores indican que ambos procesos de emisión por UC están gobernados por mecanismos de dos fotones, en concordancia con lo reportado para materiales  $\text{NaBiF}_4$  dopados con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$  [106, 109, 123, 151].

Con el fin de comprender mejor el mecanismo de emisión por UC, la Figura 3.11 presenta el diagrama de niveles de energía involucrado en este proceso. Las emisiones verde y roja se originan mediante un mecanismo ETU que involucra la absorción secuencial de dos fotones. En este sistema pueden ocurrir dos rutas principales para generar dichas emisiones.

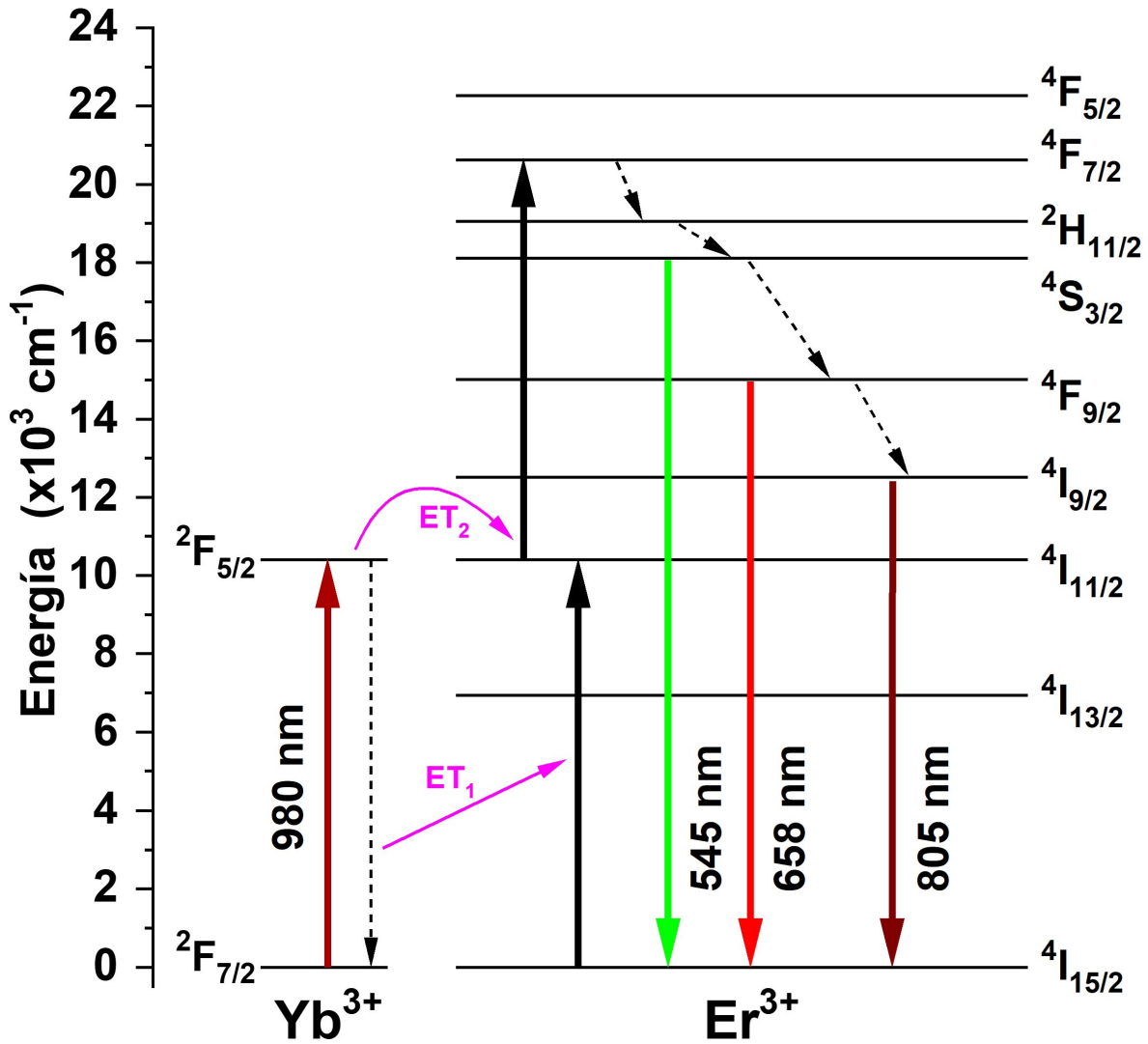
En la primera, el ion  $\text{Er}^{3+}$  absorbe inicialmente un fotón de 980 nm y transita desde el estado fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$  hacia el nivel  $^4\text{I}_{11/2}$ . Posteriormente, mediante un segundo proceso de transferencia de energía desde los iones  $\text{Yb}^{3+}$  (ET2), los electrones son promovidos hasta el nivel  $^4\text{F}_{7/2}$ . A continuación, ocurre una relajación no radiativa hacia el nivel mixto  $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}$ . Finalmente, las transiciones desde este nivel hacia el estado fundamental originan las emisiones verdes observadas en 524 y 545 nm [109, 132]. Si los electrones continúan relajándose hasta el nivel  $^4\text{F}_{9/2}$ , tiene lugar la transición  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , responsable de la emisión roja centrada en 658 nm [132, 151]. Asimismo, cuando el nivel  $^4\text{I}_{9/2}$  se puebla mediante relajaciones no radiativas desde el nivel  $^4\text{F}_{9/2}$ , puede producirse la transición  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , originando la débil emisión NIR alrededor de 805 nm observada en la Figura 3.10a.

La segunda ruta involucra transferencias secuenciales de energía desde los iones  $\text{Yb}^{3+}$  hacia  $\text{Er}^{3+}$  (ET1 y ET2), permitiendo poblar el nivel  $^4\text{F}_{7/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$ , a partir del cual ocurren las relajaciones electrónicas responsables de las emisiones verde y roja. De acuerdo con estos procesos, la fotoluminiscencia por UC se ve favorecida por la transferencia de energía desde los iones  $\text{Yb}^{3+}$ , los cuales actúan como sensibilizadores [106, 132]. Este comportamiento concuerda con los valores de pendiente obtenidos en la Figura 3.10d, los cuales indican un mecanismo dominado por procesos de dos fotones.

La emisión por UC observada en la muestra NBF-5C después del tratamiento térmico puede atribuirse a que el proceso de calcinado mejora la cristalinidad del material y reduce defectos que actúan como centros de extinción, disminuyendo así los procesos de relajación no radiativa. Además, el tratamiento térmico puede favorecer una transferencia de energía más eficiente entre los iones  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$  al proporcionar un entorno cristalino más ordenado, promoviendo así los procesos secuenciales de absorción necesarios para una fotoluminiscencia por UC eficiente [152].



**Figura 3.10.** a) Espectro de emisión por UC y b) diagrama de cromaticidad CIE de NBF-5C. c) Intensidad de emisión por UC en función de la potencia de bombeo. d) Gráfica doble logarítmica de las bandas de emisión verde (545 nm) y roja (658 nm) en función de la potencia de bombeo. El recuadro del panel b) incluye una fotografía de la emisión amarilla observada experimentalmente para NBF-5C.



**Figura 3.11.** Diagrama de niveles de energía de los iones  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$  y mecanismo de emisión por UC bajo excitación a 980 nm.

### 3.5. Conclusiones

En resumen, las muestras basadas en el sistema  $\text{NaBiF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , con y sin codopaje con  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$ , se sintetizaron mediante un método hidrotermal simple y de bajo costo. Los análisis XRD indicaron que las muestras  $\text{NaBiF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  sin  $\text{Mg}^{2+}$  ni  $\text{Mn}^{2+}$  presentaron una mezcla de fases hexagonal y cúbica de  $\text{NaBiF}_4$ , mientras que la incorporación de estos iones favoreció la formación exclusiva de la fase cúbica. Asimismo, la energía de banda prohibida óptica disminuyó de 3.98 a 3.82 eV al incrementar la concentración de  $\text{Yb}^{3+}$  de 0 a 5% mol. Después del proceso de calcinado a 600 °C, este valor disminuyó hasta 3.12 eV para NBF-5C. Por otra parte, las muestras con  $\text{Mn}^{2+}$  exhibieron los mayores valores de energía de banda prohibida, dentro del intervalo de 4.15–4.18 eV.

Las mediciones de fotoluminiscencia por DC revelaron que  $\text{NaBiF}_4$  sin dopar exhibe una intensa emisión verde centrada en 507 nm, posiblemente relacionada con defectos estructurales, tales como vacancias de bismuto y bismuto intersticial, así como con transiciones asociadas con los iones  $\text{Bi}^{3+}$ . Después de incorporar  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$ , las muestras NBF-1 y NBF-5 exhibieron emisiones violeta-azul (403–472 nm) y NIR (805–852 nm), produciendo un cambio en el color



de emisión de verde a azul-violeta. Además, la incorporación de  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$  incrementó la intensidad de la emisión NIR alrededor de 852 nm entre 3 y 4.1 veces, dependiendo de la longitud de onda de excitación y de la composición de la muestra.

La muestra calcinada NBF-5C exhibió emisiones por DC en las regiones violeta-azul y NIR, junto con emisiones por UC en las regiones verde y roja bajo excitación a 980 nm. El análisis de dependencia con la potencia de bombeo indicó que las emisiones por UC están dominadas principalmente por procesos de dos fotones mediados por transferencia de energía entre los iones  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$ . Asimismo, el tratamiento térmico favoreció la fotoluminiscencia por UC debido al incremento en la cristalinidad y a la reducción de defectos no radiativos.

Finalmente, la intensa emisión NIR observada alrededor de 852 nm, la cual, hasta donde se tiene conocimiento, no había sido reportada previamente para el sistema  $\text{NaBiF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , sugiere que estos materiales podrían resultar prometedores para aplicaciones de bioimagen NIR y detección de biomarcadores. Además, las intensas emisiones azul-violeta obtenidas en este trabajo podrían ser de interés para aplicaciones en iluminación.



## Conclusiones generales

**E**n esta tesis se desarrollaron distintas estrategias para modificar e intensificar las propiedades fotoluminiscentes de materiales basados en ZnO y NaBiF<sub>4</sub> mediante métodos de síntesis simples y de bajo costo. Los resultados obtenidos demostraron que el control de la composición química, el dopaje, el codopaje y la modificación de defectos estructurales permiten ajustar de manera efectiva las propiedades ópticas de estos materiales, particularmente las emisiones en las regiones visible y NIR.

En el sistema ZnO:Ca se implementaron dos estrategias para incrementar la emisión NIR: el codopaje con Cr y la incorporación de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Ambas permitieron intensificar las emisiones en esta región espectral y modificar simultáneamente el color de emisión visible. En particular, el codopaje con Cr favoreció la aparición de una intensa banda centrada alrededor de 805 nm a temperatura ambiente, emisión rara vez reportada en materiales basados en ZnO. Asimismo, la incorporación de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> permitió ampliar y aumentar la intensidad de la emisión NIR, además de sintonizar la emisión visible desde azul hasta blanco frío o naranja-rojo. Estos resultados demuestran que tanto el control de defectos inducidos por dopantes como la formación de compósitos semiconductores constituyen estrategias viables para generar emisiones NIR intensas en sistemas basados en ZnO.

De igual manera, esta investigación aporta nueva información sobre las propiedades fotoluminiscentes del sistema ZnO:Ca/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, cuyas emisiones ópticas no habían sido estudiadas previamente. Los resultados obtenidos indican que las vacancias de oxígeno desempeñan un papel importante en los mecanismos responsables de las emisiones en las regiones visible y NIR observadas en estos materiales. En conjunto, estos hallazgos contribuyen al entendimiento de la relación entre defectos estructurales y propiedades ópticas en materiales fotoluminiscentes basados en ZnO.

Por otra parte, en los fósforos NaBiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> se demostró que el codopaje con Mg<sup>2+</sup> o Mn<sup>2+</sup> constituye una estrategia efectiva para intensificar las emisiones por DC en las regiones violeta-azul y NIR. En particular, se obtuvo una intensa emisión NIR alrededor de 852 nm, la cual, hasta donde se tiene conocimiento, no había sido reportada previamente para este sistema. Asimismo, la calcinación permitió modificar significativamente las propiedades ópticas del material, favoreciendo la aparición de emisiones por UC en las regiones verde y roja bajo excitación a 980 nm. En conjunto, estos resultados ponen de manifiesto la gran versatilidad óptica de la matriz NaBiF<sub>4</sub>, ya que su color de emisión puede sintonizarse mediante estrategias de dopaje y calcinación.

Además de las aportaciones relacionadas con las propiedades fotoluminiscentes, este trabajo evidencia la importancia del diseño racional de materiales fotoluminiscentes mediante estrategias relativamente simples capaces de producir cambios significativos en las propiedades ópticas. La posibilidad de sintonizar simultáneamente la intensidad y el color de emisión





mediante cambios en la composición química representa una alternativa atractiva para el desarrollo de nuevos materiales funcionales con potencial aplicación en iluminación de estado sólido, detección de biomarcadores y bioimagen.

Finalmente, los resultados obtenidos en esta tesis ponen de manifiesto el potencial de los materiales basados en ZnO y NaBiF<sub>4</sub> para el desarrollo de sistemas fotoluminiscentes multifuncionales. Asimismo, este trabajo contribuye al entendimiento de la relación entre composición química, defectos estructurales y comportamiento óptico en materiales fotoluminiscentes, proporcionando nuevas perspectivas para el diseño y optimización de materiales emisores en las regiones visible y NIR.

## 4.1. Perspectivas futuras

A partir de los resultados obtenidos en esta investigación, existen diversas posibilidades para continuar el estudio y optimización de materiales fotoluminiscentes con emisión en las regiones visible y NIR. En el caso del sistema ZnO:Ca, resultaría de interés profundizar en el análisis de los mecanismos responsables de las emisiones observadas mediante técnicas avanzadas de caracterización óptica y estudios teóricos relacionados con defectos estructurales y niveles energéticos inducidos por los dopantes. Asimismo, podrían explorarse otros dopantes metálicos o la incorporación de nuevos semiconductores con el propósito de incrementar aún más la intensidad y el ancho de banda de la emisión NIR.

Por otra parte, en el sistema NaBiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> sería relevante estudiar el efecto de otras concentraciones de codopantes y diferentes condiciones de calcinación sobre las propiedades de DC y UC. Además, resultaría conveniente evaluar parámetros como eficiencia cuántica, estabilidad óptica y comportamiento térmico para determinar con mayor precisión el potencial de estos materiales en aplicaciones de iluminación y biomédicas.

Adicionalmente, sería conveniente realizar refinamientos de Rietveld con el fin de determinar los porcentajes de fase, parámetros de red y distancias interplanares de los materiales sintetizados. Estos estudios permitirían obtener mayor información sobre las distorsiones estructurales y defectos generados por la incorporación de dopantes, así como analizar la incorporación de los iones en la red cristalina y determinar si ésta ocurre de manera sustitucional o intersticial dentro del material anfitrión.

Asimismo, resultaría de interés profundizar en el estudio de los mecanismos físicos responsables de las emisiones asociadas con defectos estructurales, tales como vacancias, intersticios y defectos inducidos por dopantes. En particular, sería relevante comprender con mayor detalle la relación entre estos defectos, la estructura electrónica de los materiales y las propiedades ópticas observadas en las regiones visible y NIR mediante estudios experimentales y teóricos complementarios.

Finalmente, considerando las intensas emisiones NIR obtenidas en ambos sistemas, una perspectiva atractiva consiste en explorar su posible aplicación en bioimagen, detección de biomarcadores y dispositivos ópticos e iluminación de estado sólido. Asimismo, los resultados de esta tesis podrían servir como base para el desarrollo de nuevos materiales fotoluminiscentes multifuncionales mediante estrategias de dopaje, codopaje y control de defectos estructurales.



## Referencias

- [1] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory, *J. Chem. Educ.* 88 (2011) 731–738. <https://doi.org/10.1021/ed100182h>.
- [2] E. N. Harvey, A History of Luminescence from the Earliest Times until 1900, The American Philosophical Society, Philadelphia, PA, 1957. <https://doi.org/10.5962/bhl.title.14249>.
- [3] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2001. <https://doi.org/10.1002/3527600248>.
- [4] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, Germany, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>.
- [5] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd Edition, Springer, New York, NY, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>.
- [6] B. P. Domínguez Capitaine, H. H. Cerecedo Núñez, P. Padilla Sosa, J. I. García Ramírez, La interacción de la luz con moléculas, *Rev. Digit. Univ.* 21 (2020). <http://doi.org/10.22201/cuaieed.16076079e.2020.21.5.1>.
- [7] N. O. Martínez Gracida, M. T. Romero De la Cruz, C. E. Rodríguez García, Materiales Luminescentes aplicados en Técnicas de Diagnóstico y Tratamiento Médico, *J. BioProcess Chem. Technol.* 9 (2017) 11–18.
- [8] I. Gupta, S. Singh, S. Bhagwan, D. Singh, Rare earth (RE) doped phosphors and their emerging applications: A review, *Ceram. Int.* 47 (2021) 19282–19303. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.308>.
- [9] C. Zhang, J. Lin, Defect-related luminescent materials: synthesis, emission properties and applications, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7938–7961. <https://doi.org/10.1039/C2CS35215J>.
- [10] X. Chen, J. Liu, S. Zhou, Z. Li, M. Yuan, J. Shen, Y. Zhang, R. Ye, Methods and Applications of Lanthanide/Transition Metal Ion-Doped Luminescent Materials, *Molecules* 30 (2025) 3470. <https://doi.org/10.3390/molecules30173470>.
- [11] H.-H. Li, Y.-K. Wang, L.-S. Liao, Near-Infrared Luminescent Materials Incorporating Rare Earth/Transition Metal Ions: From Materials to Applications, *Adv. Mater.* 36 (2024) 2403076. <https://doi.org/10.1002/adma.202403076>.
- [12] L. L. Noto, H. C. Swart, B. M. Mothudi, P. S. Mbule, M. S. Dhlamini, The Dynamics of Luminescence, in: J. Thirumalai (Ed.), *Luminescence - An Outlook on the Phenomena and their Applications*, IntechOpen, London, UK, 2016, Ch. 2, p. 13–32. <https://doi.org/10.5772/65050>.



- [13] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2005.
- [14] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, Materials Science and Engineering: An Introduction, 9th Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2014.
- [15] F. Auzel, Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids, Chem. Rev. 104 (2004) 139–174. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>.
- [16] J. Li, X. Tian, W. Bao, J. Zhao, Z. Jiang, Recent advances in the development and applications of lanthanide-based luminescent materials: a comprehensive review, Discov. Appl. Sci. 7 (2025) 1310. <https://doi.org/10.1007/s42452-025-07862-w>.
- [17] M. K. Mahata, H. C. Hofsäss, U. Vetter, Photon-Upconverting Materials: Advances and Prospects for Various Emerging Applications, in: J. Thirumalai (Ed.), Luminescence - An Outlook on the Phenomena and their Applications, IntechOpen, London, UK, 2016, Ch. 6, p. 109–131. <https://doi.org/10.5772/65118>.
- [18] J. McKittrick, L. E. Shea-Rohwer, Review: Down Conversion Materials for Solid-State Lighting, J. Am. Ceram. Soc. 97 (2014) 1327–1352. <https://doi.org/10.1111/jace.12943>.
- [19] R. S. Yadav, Monika, S. B. Rai, S. J. Dhoble, Recent advances on morphological changes in chemically engineered rare earth doped phosphor materials, Prog. Solid State Chem. 57 (2020) 100267. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidschem.2019.100267>.
- [20] S. Rondinini, S. Ardizzzone, G. Cappelletti, A. Minguzzi, A. Vertova, Sol–Gel Synthesis, in: J. Garche (Ed.), Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2009, p. 613–624. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00054-X>.
- [21] D. R. Dhakal, Y. K. Kshetri, B. Chaudhary, J.-H. Choi, G. Murali, T. H. Kim, Enhancement of upconversion luminescence in Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>-doped BiVO<sub>4</sub> through calcination, Mater. Today Commun. 37 (2023) 107258. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107258>.
- [22] P. Y. Zavalij, V. K. Pecharsky, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, 3rd Edition, Springer, Cham, Switzerland, 2025. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-91504-8>.
- [23] B. D. Cullity, S. R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd Edition, Pearson Education Limited, Harlow, UK, 2014.
- [24] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 4th Edition, Springer, New York, NY, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>.
- [25] K. D. Vernon-Parry, Scanning electron microscopy: an introduction, III-Vs Rev. 13 (2000) 40–44. [https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X).



- [26] V.-D. Hodoroaba, Chapter 4.4 - Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), in: V.-D. Hodoroaba, W. E. Unger, A. G. Shard (Eds.), *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2020, p. 397–417. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00021-3>.
- [27] A. Dutta, Chapter 4 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy, in: S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, R. K. Mishra (Eds.), *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2017, p. 73–93. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2>.
- [28] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2nd Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2011. <https://doi.org/10.1201/b10777>.
- [29] B. M. Tissue, Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy, in: E. N. Kaufmann (Ed.), *Characterization of Materials*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2002, p. 688–698. <https://doi.org/10.1002/0471266965.com059>.
- [30] F. S. Rocha, A. J. Gomes, C. N. Lunardi, S. Kaliaguine, G. S. Patience, Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis, *Can. J. Chem. Eng.* 96 (2018) 2512–2517. <https://doi.org/10.1002/cjce.23344>.
- [31] B. D. Vriezicke, S. Patel, B. E. Davis, D. P. Birnie III, Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system, *Phys. Status Solidi B* 252 (2015) 1700–1710. <https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>.
- [32] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02892>.
- [33] J. J. Weimer, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, in: E. N. Kaufmann (Ed.), *Characterization of Materials*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2002, p. 970–1007. <https://doi.org/10.1002/0471266965.com105>.
- [34] J. T. Klopogge, B. J. Wood, *Handbook of Mineral Spectroscopy*, Vol. 1: X-ray Photoelectron Spectra, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2020. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-01704-X>.
- [35] B. Valeur, J.-C. Brochon (Eds.), *New Trends in Fluorescence Spectroscopy: Applications to Chemical and Life Sciences*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Heidelberg, Germany, 2001. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-56853-4>.
- [36] E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, 3rd Edition, E. Fred Schubert, Troy, NY, 2018.
- [37] R. W. G. Hunt, M. R. Pointer, *Measuring Colour*, 4th Edition, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2011. <https://doi.org/10.1002/9781119975595>.
- [38] I. Martinić, S. V. Eliseeva, S. Petoud, Near-infrared emitting probes for biological imaging: Organic fluorophores, quantum dots, fluorescent proteins, lanthanide(III) complexes and nanomaterials, *J. Lumin.* 189 (2017) 19–43. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.09.058>.



- [39] G. Chen, C. Yang, P. N. Prasad, Nanophotonics and Nanochemistry: Controlling the Excitation Dynamics for Frequency Up- and Down-Conversion in Lanthanide-Doped Nanoparticles, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1474–1486. <https://doi.org/10.1021/ar300270y>.
- [40] T. Zhong, J. M. Kindem, E. Miyazono, A. Faraon, Nanophotonic coherent light–matter interfaces based on rare-earth-doped crystals, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8206. <https://doi.org/10.1038/ncomms9206>.
- [41] E. Hemmer, A. Benayas, F. Légaré, F. Vetrone, Exploiting the biological windows: current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm, *Nanoscale Horiz.* 1 (2016) 168–184. <https://doi.org/10.1039/C5NH00073D>.
- [42] A. M. Smith, M. C. Mancini, S. Nie, Second window for *in vivo* imaging, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 710–711. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.326>.
- [43] C. T. Jackson, S. Jeong, G. F. Dorlhiac, M. P. Landry, Advances in engineering near-infrared luminescent materials, *iScience* 24 (2021) 102156. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102156>.
- [44] I. Hocaoglu, F. Demir, O. Birer, A. Kiraz, C. Sevrin, C. Grandfils, H. Yagci Acar, Emission tunable, cyto/hemocompatible, near-IR-emitting Ag<sub>2</sub>S quantum dots by aqueous decomposition of DMSA, *Nanoscale* 6 (2014) 11921–11931. <https://doi.org/10.1039/C4NR02935F>.
- [45] D. Wang, J. Qian, F. Cai, S. He, S. Han, Y. Mu, 'Green'-synthesized near-infrared PbS quantum dots with silica–PEG dual-layer coating: ultrastable and biocompatible optical probes for *in vivo* animal imaging, *Nanotechnology* 23 (2012) 245701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/24/245701>.
- [46] P. Jiang, Z.-Q. Tian, C.-N. Zhu, Z.-L. Zhang, D.-W. Pang, Emission-Tunable Near-Infrared Ag<sub>2</sub>S Quantum Dots, *Chem. Mater.* 24 (2012) 3–5. <https://doi.org/10.1021/cm202543m>.
- [47] P. Cherukuri, S. M. Bachilo, S. H. Litovsky, R. B. Weisman, Near-Infrared Fluorescence Microscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes in Phagocytic Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 15638–15639. <https://doi.org/10.1021/ja0466311>.
- [48] I. Ayoub, V. Kumar, R. Abolhassani, R. Sehgal, V. Sharma, R. Sehgal, H. C. Swart, Y. K. Mishra, Advances in ZnO: Manipulation of defects for enhancing their technological potentials, *Nanotechnol. Rev.* 11 (2022) 575–619. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0035>.
- [49] S. Shahzad, S. Javed, M. Usman, A Review on Synthesis and Optoelectronic Applications of Nanostructured ZnO, *Front. Mater.* 8 (2021) 613825. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.613825>.
- [50] D. Raoufi, Synthesis and photoluminescence characterization of ZnO nanoparticles, *J. Lumin.* 134 (2013) 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.08.045>.





- [51] P. A. Rodnyi, I. V. Khodyuk, Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review), *Opt. Spectrosc.* 111 (2011) 776–785. <https://doi.org/10.1134/S0030400X11120216>.
- [52] A. Galdámez-Martínez, G. Santana, F. Güell, P. R. Martínez-Alanis, A. Dutt, Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review, *Nanomaterials* 10 (2020) 857. <https://doi.org/10.3390/nano10050857>.
- [53] R. Bekkari, L. Ilaanab, D. Boyer, R. Mahiou, B. Jaber, Influence of the sol gel synthesis parameters on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 71 (2017) 181–187. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.07.027>.
- [54] T. Nguyen, N. T. Tuan, V. D. Nguyen, N. D. Cuong, N. D. T. Kien, P. T. Huy, V. H. Nguyen, D. H. Nguyen, Near-infrared emission from ZnO nanorods grown by thermal evaporation, *J. Lumin.* 156 (2014) 199–204. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.018>.
- [55] M. Wang, Y. Zhou, Y. Zhang, E. Jung Kim, S. Hong Hahn, S. Gie Seong, Near-infrared photoluminescence from ZnO, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 101906. <https://doi.org/10.1063/1.3692584>.
- [56] R. K. Biroju, P. K. Giri, Strong visible and near infrared photoluminescence from ZnO nanorods/nanowires grown on single layer graphene studied using sub-band gap excitation, *J. Appl. Phys.* 122 (2017) 044302. <https://doi.org/10.1063/1.4995957>.
- [57] L. Garcés, C. R. Garcia, V. Rodriguez-Gonzalez, D. Y. Medina-Velazquez, J. Oliva, Tuning the emission color and enhancement of the NIR emission of ZnO:Ca phosphors with the Ca concentration, *Ceram. Int.* 48 (2022) 17885–17892. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.060>.
- [58] A. Srivastava, N. Kumar, K. P. Misra, S. Khare, Blue-light luminescence enhancement and increased band gap from calcium-doped zinc oxide nanoparticle films, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 26 (2014) 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.05.001>.
- [59] K. P. Misra, A. Kumawat, A. Shahee, S. Chattopadhyay, Effect on optical and structural parameters in heavy Ca-doped ZnO nanostructures, *Mater. Technol.* 36 (2021) 529–540. <https://doi.org/10.1080/10667857.2020.1776028>.
- [60] H. Y. Pradana, I. M. Joni, L. K. Men, Y. Yuliah, L. Nulhakim, V. Muthukanan, C. Panatarani, Synthesis and characterization of ZnO:Ca<sup>2+</sup> prepared by simple solution method, *AIP Conf. Proc.* 1927 (2018) 030038. <https://doi.org/10.1063/1.5021231>.
- [61] R. Udayabhaskar, R. V. Mangalaraja, B. Karthikeyan, Thermal annealing induced structural and optical properties of Ca doped ZnO nanoparticles, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 24 (2013) 3183–3188. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1225-z>.



- [62] L. El Mir, Luminescence properties of calcium doped zinc oxide nanoparticles, *J. Lumin.* 186 (2017) 98–102. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.029>.
- [63] M. García-Tecedor, D. Maestre, A. Cremades, J. Piqueras, Growth and characterization of Cr doped SnO<sub>2</sub> microtubes with resonant cavity modes, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 5709–5716. <https://doi.org/10.1039/C6TC01632D>.
- [64] C. Prabakar, S. Muthukumaran, V. Raja, Influence of defects on the structural, optical, photoluminescence and magnetic properties of Cr/Mn dual doped ZnO nanostructures, *Chem. Phys. Impact* 2 (2021) 100019. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2021.100019>.
- [65] M. Iqbal, A. A. Thebo, W. B. Jatoi, M. T. Tabassum, M. U. Rehman, K. H. Thebo, M. A. Mohsin, S. Ullah, A. H. Jatoi, I. Shah, Facile synthesis of Cr doped hierarchical ZnO nano-structures for enhanced photovoltaic performance, *Inorg. Chem. Commun.* 116 (2020) 107902. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107902>.
- [66] C. J. Lan, J. S. Tsay, C. K. Lo, C. A. Lin, J. H. He, R. J. Chung, Cr-Doped ZnO Prepared by Electrochemical Deposition, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) D559–D563. <https://doi.org/10.1149/1.3481408>.
- [67] M. Chinnasamy, K. Balasubramanian, Enhanced UV photodetection behavior of Cr doped wurtzite ZnO crystalline nanorods, *Opt. Mater.* 110 (2020) 110492. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110492>.
- [68] B. Wang, J. Iqbal, X. Shan, G. Huang, H. Fu, R. Yu, D. Yu, Effects of Cr-doping on the photoluminescence and ferromagnetism at room temperature in ZnO nanomaterials prepared by soft chemistry route, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 103–106. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.031>.
- [69] R. Kondrotas, C. Chen, J. Tang, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> solar cells, *Joule* 2 (2018) 857–878. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.04.003>.
- [70] C. Gao, J. Huang, H. Li, K. Sun, Y. Lai, M. Jia, L. Jiang, F. Liu, Fabrication of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films by sputtering and post-annealing for solar cells, *Ceram. Int.* 45 (2019) 3044–3051. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.155>.
- [71] X. Zhou, S. Hua, L. Bai, D. Yu, Synthesis and electrochemical performance of hierarchical Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorod-bundles for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Sci. Eng.* 4 (2014) 45–53. <https://doi.org/10.5599/jese.2014.0045>.
- [72] W. Hou, H. Guo, J. Zhang, J. Xu, L. Liu, Z. Zhang, J. Yang, B. Liang, H. Zhang, Facile synthesis and hydrazine detection activity of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films on indium tin oxide electrode, *Mater. Lett.* 216 (2018) 73–76. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.110>.
- [73] A. N. Kulkarni, M. B. Rajendra Prasad, R. V. Ingle, H. M. Pathan, G. E. Eldesoky, M. Naushad, R. S. Patil, Structural and optical properties of nanocrystalline Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films deposited by chemical solution deposition, *Opt. Mater.* 46 (2015) 536–541. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.04.066>.



- [74] A. N. Kulkarni, S. A. Arote, H. M. Pathan, R. S. Patil, Room temperature synthesis of crystalline  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  for  $\text{SnO}_2$  photoanode-based solar cell application, *Bull. Mater. Sci.* 38 (2015) 493–498. <https://doi.org/10.1007/s12034-014-0836-1>.
- [75] M. Bian, H. Zhang, J. Zhang, Z. Li, Effects of post-annealing on photoluminescence of Eu-doped ZnO microsphere for single-component white-light materials, *Optik* 209 (2020) 164607. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164607>.
- [76] E. A. Badawi, H. Ibrahim, M. R. Ebied, M. Abdel-Rahman, H. Khallaf, M. A. Abdel Rahman, E. E. Assem, A. Ashour, Study of the Optical Properties of ZnO Nanostructure at Different Ti Content, *Int. J. Thin Film Sci. Technol.* 11 (2022) 257–266. <https://doi.org/10.18576/ijtfst/110301>.
- [77] A. C. Mohan, B. Renjanadevi, Preparation of Zinc Oxide Nanoparticles and its Characterization Using Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD), *Procedia Technol.* 24 (2016) 761–766. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.078>.
- [78] R. Y. Hong, J. H. Li, L. L. Chen, D. Q. Liu, H. Z. Li, Y. Zheng, J. Ding, Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles, *Powder Technol.* 189 (2009) 426–432. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.07.004>.
- [79] P. Nakarungsee, S. Srirattanapibul, C. Issro, I.-M. Tang, S. Thongmee, High performance Cr doped ZnO by UV for  $\text{NH}_3$  gas sensor, *Sens. Actuators A: Phys.* 314 (2020) 112230. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112230>.
- [80] K. Xiao, Q.-Z. Xu, K.-H. Ye, Z.-Q. Liu, L.-M. Fu, N. Li, Y.-B. Chen, Y.-Z. Su, Facile Hydrothermal Synthesis of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Nanorods and Their Magnetic and Electrochemical Properties, *ECS Solid State Lett.* 2 (2013) P51–P54. <https://doi.org/10.1149/2.007306ssl>.
- [81] G. Zhi, W. Wang, L. Yang, L. Sun, L. Hao, Z. Tang, Q. Lin, H. Yao, A method for improving performance of  $\text{CuSbS}_2$  anode materials by adjusting Cu/Sb ratio, *Ionics* 28 (2022) 2865–2873. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04549-9>.
- [82] H. Song, D. Laudenschleger, J. J. Carey, H. Ruland, M. Nolan, M. Muhler, Spinel-Structured  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  with Excess Zn Is the Active  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  Catalyst for High-Temperature Methanol Synthesis, *ACS Catal.* 7 (2017) 7610–7622. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01822>.
- [83] K.-u. Haq, M. Irfan, M. Masood, M. Saleem, T. Iqbal, I. Ahmad, M. A. Khan, M. Zaffar, M. Irfan, Enhanced room temperature ferromagnetism in Cr-doped ZnO nanoparticles prepared by auto-combustion method, *J. Semicond.* 39 (2018) 043001. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/39/4/043001>.
- [84] A.-I. Istrate, F. Nastase, I. Mihalache, F. Comanescu, R. Gavrilă, O. Tutunaru, C. Romanitan, V. Tucureanu, M. Nedelcu, R. Müller, Synthesis and characterization of Ca doped ZnO thin films by sol–gel method, *J. Sol. Gel Sci. Technol.* 92 (2019) 585–597. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05144-7>.



- [85] F. Naz, K. Saeed, Investigation of photocatalytic behavior of undoped ZnO and Cr-doped ZnO nanoparticles for the degradation of dye, *Inorg. Nano-Met. Chem.* 51 (2021) 1–11. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1749657>.
- [86] F. C. Kalangestani, F. E. Ghodsi, Z. Bazhan, Investigating the effect of Zn doping on physical properties of nanostructured  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films by dip-coating technique, *Appl. Phys. A* 126 (2020) 548. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03734-9>.
- [87] V. Sharma, P. Ilaiyaraja, A. C. Dakshinamurthy, C. Sudakar, One step thermolysis of Sb-Mercaptopropionic acid complex in ambient air atmosphere for growing  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films with controlled microstructure, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 121 (2021) 105330. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105330>.
- [88] A. K. Worku, D. W. Ayele, N. G. Habtu, G. A. Melas, T. A. Yemata, N. Y. Mekonnen, M. A. Teshager, Structural and thermal properties of pure and chromium doped zinc oxide nanoparticles, *SN Appl. Sci.* 3 (2021) 699. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04682-6>.
- [89] V. D. Mote, V. R. Huse, B. N. Dole, Synthesis and Characterization of Cr Doped ZnO Nanocrystals, *World J. Condens. Matter Phys.* 2 (2012) 208–211. <https://doi.org/10.4236/wjcmp.2012.24035>.
- [90] M. R. Bodke, B. N. Dole, Crystallographic, Optical and Morphological study of Cr doped ZnO nanocrystals, *Photon* 121 (2015) 185–191.
- [91] C. Wu, L. Shen, Y.-C. Zhang, Q. Huang, Solvothermal synthesis of Cr-doped ZnO nanowires with visible light-driven photocatalytic activity, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1794–1796. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.070>.
- [92] N. Xuan Sang, N. Minh Quan, N. Huu Tho, N. Tri Tuan, T. Thanh Tung, Mechanism of enhanced photocatalytic activity of Cr-doped ZnO nanoparticles revealed by photoluminescence emission and electron spin resonance, *Semicond. Sci. Technol.* 34 (2019) 025013. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aaf820>.
- [93] I. Elhamdi, H. Souissi, O. Taktak, J. Elghoul, S. Kammoun, E. Dhahri, B. F. O. Costa, Experimental and modeling study of ZnO:Ni nanoparticles for near-infrared light emitting diodes, *RSC Adv.* 12 (2022) 13074–13086. <https://doi.org/10.1039/D2RA00452F>.
- [94] R. Slama, J. El Ghoul, K. Omri, A. Houas, L. El Mir, F. Launay, Effect of Ca-doping on microstructure and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles synthesized by sol gel method, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 27 (2016) 7939–7946. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4786-9>.
- [95] S.-J. Lee, S.-J. Sung, K.-J. Yang, J.-K. Kang, J. Y. Kim, Y. S. Do, D.-H. Kim, Approach to Transparent Photovoltaics Based on Wide Band Gap  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Absorber Layers and Optics-Based Device Optimization, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 12644–12651. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02552>.



- [96] J. Oliva, L. Diaz-Torres, A. Torres-Castro, P. Salas, L. Perez-Mayen, E. De la Rosa, Effect of TEA on the blue emission of ZnO quantum dots with high quantum yield, *Opt. Mater. Express* 5 (2015) 1109–1121. <https://doi.org/10.1364/OME.5.001109>.
- [97] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, K. H. Tam, Y. F. Hsu, L. Ding, W. K. Ge, Y. C. Zhong, K. S. Wong, W. K. Chan, H. L. Tam, K. W. Cheah, W. M. Kwok, D. L. Phillips, Defect emissions in ZnO nanostructures, *Nanotechnology* 18 (2007) 095702. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/9/095702>.
- [98] S. Gandla, S. R. Gollu, R. Sharma, V. Sarangi, D. Gupta, Dual role of boron in improving electrical performance and device stability of low temperature solution processed ZnO thin film transistors, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 152102. <https://doi.org/10.1063/1.4933304>.
- [99] Y. Tu, S. Chen, X. Li, J. Gorbaciova, W. P. Gillin, S. Krause, J. Briscoe, Control of oxygen vacancies in ZnO nanorods by annealing and their influence on ZnO/PEDOT:PSS diode behaviour, *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 1815–1821. <https://doi.org/10.1039/C7TC04284A>.
- [100] Y. Tian, J. Chen, X. Yi, D. Zhao, Z. Weng, Y. Tang, H. Lin, S. Zhou, A new BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-YAG:Ce composite ceramic phosphor for white LEDs and LDs lighting, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 4343–4348. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.027>.
- [101] D. R. Lavanya, G. P. Darshan, J. Malleshappa, H. B. Premkumar, S. C. Sharma, S. A. Hariprasad, H. Nagabhushana, One material, many possibilities via enrichment of luminescence in La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Tb<sup>3+</sup> nanophosphors for forensic stimuli aided applications, *Sci. Rep.* 12 (2022) 8898. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-11980-5>.
- [102] K. S. Kumar, C. Lou, A. G. Manohari, H. Cao, D. Pribat, Broadband down-conversion of near-infrared emission in Bi<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> phosphors, *Optik* 157 (2018) 492–496. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.11.109>.
- [103] M. Shang, C. Li, J. Lin, How to produce white light in a single-phase host?, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 1372–1386. <https://doi.org/10.1039/C3CS60314H>.
- [104] K. Nambu, H. Hayasaka, T. Yamamoto, H. Yoshida, Photoluminescence properties of undoped and Si<sup>4+</sup>-doped polycrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphors prepared by flash-sintering, *Appl. Phys. Express* 12 (2019) 075504. <https://doi.org/10.7567/1882-0786/ab2b6e>.
- [105] S. K. Gupta, K. Sudarshan, R. M. Kadam, Optical nanomaterials with focus on rare earth doped oxide: A Review, *Mater. Today Commun.* 27 (2021) 102277. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102277>.
- [106] X. Huang, L. Jiang, Q. Xu, X. Li, A. He, Low-temperature molten-salt synthesis and upconversion of novel hexagonal NaBiF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> micro-/nanocrystals, *RSC Adv.* 7 (2017) 41190–41203. <https://doi.org/10.1039/C7RA05479C>.





- [107] J. Shi, J. Sun, B. Fang, Q. Du, S. Zhang, J. Ding, Photoluminescence performance of Er/Yb co-doped NBT ceramics prepared via hydrothermal method, *J. Phys. Chem. Solids* 121 (2018) 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.05.031>.
- [108] S. Sinha, M. K. Mahata, K. Kumar, Up/down-converted green luminescence of  $\text{Er}^{3+}$ – $\text{Yb}^{3+}$  doped paramagnetic gadolinium molybdate: a highly sensitive thermographic phosphor for multifunctional applications, *RSC Adv.* 6 (2016) 89642–89654. <https://doi.org/10.1039/C6RA20332A>.
- [109] J.-H. Xie, J. Wang, G.-H. Qiu, X.-B. Li, W.-T. Huang, R.-R. Zhang, T. Lin, L.-X. Wang, Q.-T. Zhang, A strategy to achieve efficient green-emission dual-mode luminescence of  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{NaBiF}_4$ , *Rare Met.* 40 (2021) 2040–2048. <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01570-7>.
- [110] M. Erdem, S. B. Cantürk, G. Eryürek, Upconversion  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}:\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  phosphors for solid-state lighting and optical thermometry, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 270 (2022) 120854. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.120854>.
- [111] S. Ye, M. Zhao, J. Song, J. Qu, Core-shell structured  $\text{NaMnF}_3:\text{Yb},\text{Er}$  nanoparticles for bioimaging applications, *RSC Adv.* 7 (2017) 52588–52594. <https://doi.org/10.1039/C7RA10393J>.
- [112] T. Cao, T. Yang, Y. Gao, Y. Yang, H. Hu, F. Li, Water-soluble  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$  upconversion nanophosphors: synthesis, characteristics and application in bioimaging, *Inorg. Chem. Commun.* 13 (2010) 392–394. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2009.12.031>.
- [113] J. W. Chung, J. Y. Park, H. K. Yang, Ultra-fast synthesis and photoluminescence properties of red-emitting  $\text{NaBiF}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanophosphors by various  $\text{NH}_4\text{F}$  concentrations, *J. Lumin.* 211 (2019) 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.010>.
- [114] M. A. Antoniak, S. J. Zelewski, R. Oliva, A. Zak, R. Kudrawiec, M. Nyk, Combined Temperature and Pressure Sensing Using Luminescent  $\text{NaBiF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  Nanoparticles, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 4209–4217. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00403>.
- [115] M. C. Tan, L. Al-Baroudi, R. E. Riman, Surfactant Effects on Efficiency Enhancement of Infrared-to-Visible Upconversion Emissions of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}-\text{Er}$ , *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 3910–3915. <https://doi.org/10.1021/am200768u>.
- [116] J. Fu, X. Hu, F. Luan, G. Li, D. Guo, Optimum synthesis and properties of  $\text{NaBiF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$  upconversion nanoparticles, *Ceram. Int.* 45 (2019) 24365–24374. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.155>.
- [117] P. Lei, Y. Zhang, Hollow upconversion nanoparticles: Synthesis and luminescence in comparison with their solid counterparts, *Chem. Eng. J.* 426 (2021) 131376. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131376>.



- [118] P. Du, X. Huang, J. S. Yu, Facile synthesis of bifunctional  $\text{Eu}^{3+}$ -activated  $\text{NaBiF}_4$  red-emitting nanoparticles for simultaneous white light-emitting diodes and field emission displays, *Chem. Eng. J.* 337 (2018) 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.063>.
- [119] P. Du, Y. Hua, J. S. Yu, Room-temperature synthesis of near-ultraviolet light-excited  $\text{Tb}^{3+}$ -doped  $\text{NaBiF}_4$  green-emitting nanoparticles for solid-state lighting, *RSC Adv.* 8 (2018) 26676–26681. <https://doi.org/10.1039/C8RA05284K>.
- [120] P. Lei, R. An, X. Zhai, S. Yao, L. Dong, X. Xu, K. Du, M. Zhang, J. Feng, H. Zhang, Benefits of surfactant effects on quantum efficiency enhancement and temperature sensing behavior of  $\text{NaBiF}_4$  upconversion nanoparticles, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 9659–9665. <https://doi.org/10.1039/C7TC03122J>.
- [121] X. Li, Y. Wang, P. Zhang, W. Ge, Highly sensitivity, selectivity chemosensor for methyl orange using upconversion  $\text{NaBiF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}$  nanosheets, *J. Solid State Chem.* 301 (2021) 122307. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122307>.
- [122] M. Xu, W. Ge, X. Zhang, Y. Li, Bi-functional  $\text{NaBiF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Tm}^{3+}$  nanoparticles for optical thermometry and anti-counterfeiting applications, *Opt. Laser Technol.* 145 (2022) 107529. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107529>.
- [123] L. Giordano, H. Du, V. Castaing, F. Luan, D. Guo, B. Viana, Enhanced red-UC luminescence through  $\text{Ce}^{3+}$  co-doping in  $\text{NaBiF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}(\text{Er}^{3+})/\text{Ce}^{3+}$  phosphors prepared by ultrafast coprecipitation approach, *Opt. Mater.: X* 16 (2022) 100199. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2022.100199>.
- [124] E. Trave, M. Back, D. Pollon, E. Ambrosi, L. Puppulin, Light Conversion upon Photoexcitation of  $\text{NaBiF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  Nanocrystalline Particles, *Nanomaterials* 13 (2023) 672. <https://doi.org/10.3390/nano13040672>.
- [125] Z. Huang, M. Yi, H. Gao, Z. Zhang, Y. Mao, Enhancing single red band upconversion luminescence of  $\text{KMnF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  nanocrystals by  $\text{Mg}^{2+}$  doping, *J. Alloys Compd.* 694 (2017) 241–245. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.322>.
- [126] S. Yamini, M. Gunaseelan, G. A. Kumar, G. C. Dannangoda, K. S. Martirosyan, B. Roy, J. Senthilselvan, Tailoring the upconversion emission and magnetic properties of  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  by  $\text{Mg}^{2+}$  or  $\text{Fe}^{3+}$  doping and optical trapping of individual magnetic nanoparticle at NIR 980 nm, *Ceram. Int.* 48 (2022) 24003–24011. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.076>.
- [127] G. Tian, Z. Gu, L. Zhou, W. Yin, X. Liu, L. Yan, S. Jin, W. Ren, G. Xing, S. Li, Y. Zhao,  $\text{Mn}^{2+}$  Dopant-Controlled Synthesis of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$  Upconversion Nanoparticles for in vivo Imaging and Drug Delivery, *Adv. Mater.* 24 (2012) 1226–1231. <https://doi.org/10.1002/adma.201104741>.
- [128] Z. Huang, H. Gao, Y. Mao, Understanding the effect of  $\text{Mn}^{2+}$  on  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  upconversion and obtaining a maximum upconversion fluorescence enhancement in inert-core/active-shell/inert-shell structures, *RSC Adv.* 6 (2016) 83321–83327. <https://doi.org/10.1039/C6RA10969A>.



- [129] 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  $\text{Mn}^{2+}$  doping, *Dalton Trans.* 47 (2018) 8646–8655. <https://doi.org/10.1039/C8DT00792F>.
- [130] L. E. MacKenzie, D. Alvarez-Ruiz, R. Pal, Low-temperature open-air synthesis of PVP-coated  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er},\text{Mn}$  upconversion nanoparticles with strong red emission, *R. Soc. Open Sci.* 9 (2022) 211508. <https://doi.org/10.1098/rsos.211508>.
- [131] Y. Guo, J. Xie, M. Yu, W. Huang, H. Yang, X. Li, L. Wang, Q. Zhang, The enhanced up-conversion green by Yb-Mn dimer in  $\text{NaBiF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  for optical fiber temperature sensor, *J. Alloys Compd.* 888 (2021) 161497. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161497>.
- [132] P. Thokwane, P. Mbule, Analysis of the  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  nanocrystals: up-conversion luminescence, crystal structure and morphology influenced by the dopant concentration and annealing temperature, *Bull. Mater. Sci.* 46 (2023) 140. <https://doi.org/10.1007/s12034-023-02978-4>.
- [133] K. S. Sánchez-Zambrano, M. Hernández-Reséndiz, C. Gómez-Rodríguez, L. V. García-Quinónez, J. A. Aguilar-Martínez, E. A. Rodríguez-Castellanos, L. F. Verdeja, D. Fernández-González, G. A. Castillo-Rodríguez, XPS Study on Calcining Mixtures of Brucite with Titania, *Materials* 15 (2022) 3117. <https://doi.org/10.3390/ma15093117>.
- [134] Z. Liu, J. Niu, W. Long, B. Cui, K. Song, F. Dong, D. Xu, Highly Efficient  $\text{MnO}_2/\text{AlOOH}$  Composite Catalyst for Indoor Low-Concentration Formaldehyde Removal at Room Temperature, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 7335–7343. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00852>.
- [135] M. Aghazadeh, I. Karimzadeh, M. R. Ganjali, D. Gharailou, S. M. Hamad, EDTA-grafted  $\text{Cu}^{2+}$ -doped superparamagnetic nanoparticles: facile novel synthesis and their structural and magnetic characterizations, *Appl. Phys. A* 125 (2019) 506. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2803-6>.
- [136] M. P. Geetha, P. Pratheeksha, B. K. Subrahmanya, Development of functionalized CuO nanoparticles for enhancing the adsorption of methylene blue dye, *Cogent Eng.* 7 (2020) 1783102. <https://doi.org/10.1080/23311916.2020.1783102>.
- [137] A. Lakshmanan, R. A. Akasov, N. V. Sholina, P. A. Demina, A. N. Generalova, A. Gangadharan, D. K. Sardar, K. B. Lankamsetty, D. A. Khochenkov, E. V. Khaydukov, S. V. Gudkov, M. Jayaraman, S. Jayaraman, Nanocurcumin-Loaded UCNPs for Cancer Theranostics: Physicochemical Properties, In Vitro Toxicity, and In Vivo Imaging Studies, *Nanomaterials* 11 (2021) 2234. <https://doi.org/10.3390/nano11092234>.
- [138] P. Du, J. S. Yu, Synthesis of  $\text{Er(III)/Yb(III)}$ -doped  $\text{BiF}_3$  upconversion nanoparticles for use in optical thermometry, *Microchim. Acta* 185 (2018) 237. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2777-7>.
- [139] S. Namagal, N. V. Jaya, M. Muralidharan, S. Sumithra, Optical and magnetic properties of pure and Er, Yb-doped  $\beta\text{-NaYF}_4$  hexagonal plates for biomedical applications, *J.*



- Mater. Sci.: Mater. Electron. 31 (2020) 11398–11410. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03689-w>.
- [140] S. Namagal, N. V. Jaya, N. Nithyaa, M. Muralidharan, S. Venkatesh, Upconversion of NaYF<sub>4</sub>: Yb, Er Nanoparticles Co-doped with Zr<sup>4+</sup> for Magnetic Phase Transition and Biomedical Imaging Applications, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 32 (2022) 3128–3140. <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02342-9>.
- [141] N. M. Al-Hada, E. B. Saion, A. H. Shaari, M. A. Kamarudin, M. H. Flaifel, S. H. Ahmad, A. Gene, A facile thermal-treatment route to synthesize the semiconductor CdO nanoparticles and effect of calcination, Mater. Sci. Semicond. Process. 26 (2014) 460–466. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.05.032>.
- [142] L. Su, X. Fan, T. Yin, H. Wang, Y. Li, F. Liu, J. Li, H. Zhang, H. Xie, Inorganic 2D Luminescent Materials: Structure, Luminescence Modulation, and Applications, Adv. Opt. Mater. 8 (2020) 1900978. <https://doi.org/10.1002/adom.201900978>.
- [143] A. C. Gandhi, C.-L. Cheng, S. Y. Wu, Structural and Enhanced Optical Properties of Stabilized  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles: Effect of Oxygen Ion Vacancies, Nanomaterials 10 (2020) 1023. <https://doi.org/10.3390/nano10061023>.
- [144] P. Xiong, Y. Li, M. Peng, Recent Advances in Super Broad Infrared Luminescence Bismuth-Doped Crystals, iScience 23 (2020) 101578. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101578>.
- [145] J. Yao, C. Huang, C. Liu, M. Yang, Upconversion luminescence nanomaterials: A versatile platform for imaging, sensing, and therapy, Talanta 208 (2020) 120157. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120157>.
- [146] J. Xu, A. Gulzar, P. Yang, H. Bi, D. Yang, S. Gai, F. He, J. Lin, B. Xing, D. Jin, Recent advances in near-infrared emitting lanthanide-doped nanoconstructs: Mechanism, design and application for bioimaging, Coord. Chem. Rev. 381 (2019) 104–134. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.11.014>.
- [147] S.-Y. Zhu, D. Zhao, W. Liu, A broad emission band of phosphor Cs<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup> induced by multi-sites of Mn<sup>2+</sup>, Inorg. Chem. Commun. 150 (2023) 110397. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110397>.
- [148] R. Cao, Z. Shi, G. Quan, Z. Hu, G. Zheng, T. Chen, S. Guo, H. Ao, Rare-earth free broadband Ca<sub>3</sub>Mg<sub>3</sub>P<sub>4</sub>O<sub>16</sub>:Mn<sup>2+</sup> red phosphor: Synthesis and luminescence properties, J. Lumin. 194 (2018) 542–546. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.10.079>.
- [149] Y.-H. Kye, C.-J. Yu, U.-G. Jong, C.-N. Sin, W. Qin, Defect properties in Yb<sup>3+</sup>-doped CaF<sub>2</sub> from first-principles calculations: a route to defect engineering for up- and down-conversion photoluminescence, J. Mater. Chem. C 7 (2019) 15148–15152. <https://doi.org/10.1039/C9TC04786G>.
- [150] S. Das, A. A. Reddy, G. V. Prakash, Strong green upconversion emission from Er<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup> co-doped KCaBO<sub>3</sub> phosphor, Chem. Phys. Lett. 504 (2011) 206–210. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.02.004>.



- [151] P. Lei, R. An, S. Yao, Q. Wang, L. Dong, X. Xu, K. Du, J. Feng, H. Zhang, Ultrafast Synthesis of Novel Hexagonal Phase  $\text{NaBiF}_4$  Upconversion Nanoparticles at Room Temperature, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1700505. <https://doi.org/10.1002/adma.201700505>.
- [152] B. Tegze, G. Tolnai, D. Hessz, M. Kubinyi, J. Madarász, G. Sáfrán, Z. Hórvölgyi, Effect of heat treatment temperature on the morphology and upconversion properties of  $\text{LaF}_3\text{:Yb,Er}$  nanoparticles, *J. Therm. Anal. Calorim.* 148 (2023) 10795–10802. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12417-5>.

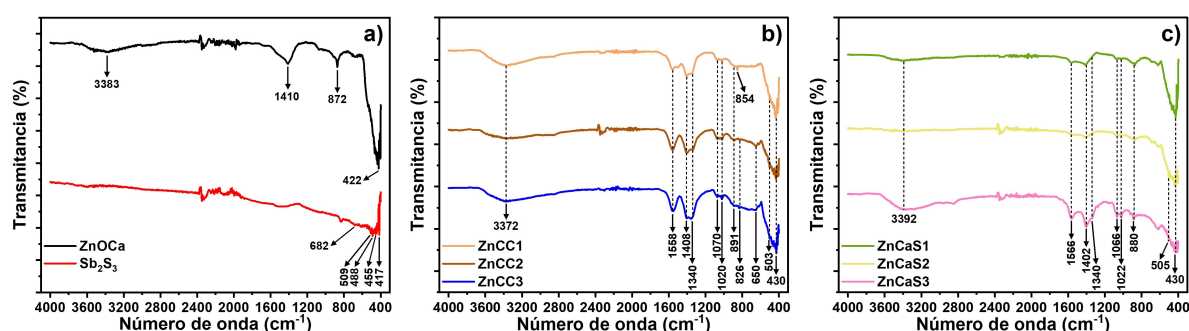


## Información complementaria del Capítulo 2

En este apartado se incluyen las figuras y tablas complementarias del Capítulo 2.

**Tabla A.1.** Composición de las muestras ZnO:Ca,Cr y de los compósitos ZnO:Ca/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> estudiados en este trabajo.

| Muestra | Ca<br>(% mol) | Cr<br>(% mol) | Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub><br>(% en peso) |
|---------|---------------|---------------|-----------------------------------------------|
| ZnOCa   | 16            | —             | —                                             |
| ZnCC1   | 16            | 4             | —                                             |
| ZnCC2   | 16            | 11            | —                                             |
| ZnCC3   | 16            | 17            | —                                             |
| ZnCaS1  | 16            | —             | 10                                            |
| ZnCaS2  | 16            | —             | 28                                            |
| ZnCaS3  | 16            | —             | 34                                            |



**Figura A.1.** Espectros FTIR de: a) las muestras de referencia ZnOCa y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, b) las muestras ZnO:Ca,Cr y c) los compósitos ZnO:Ca/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

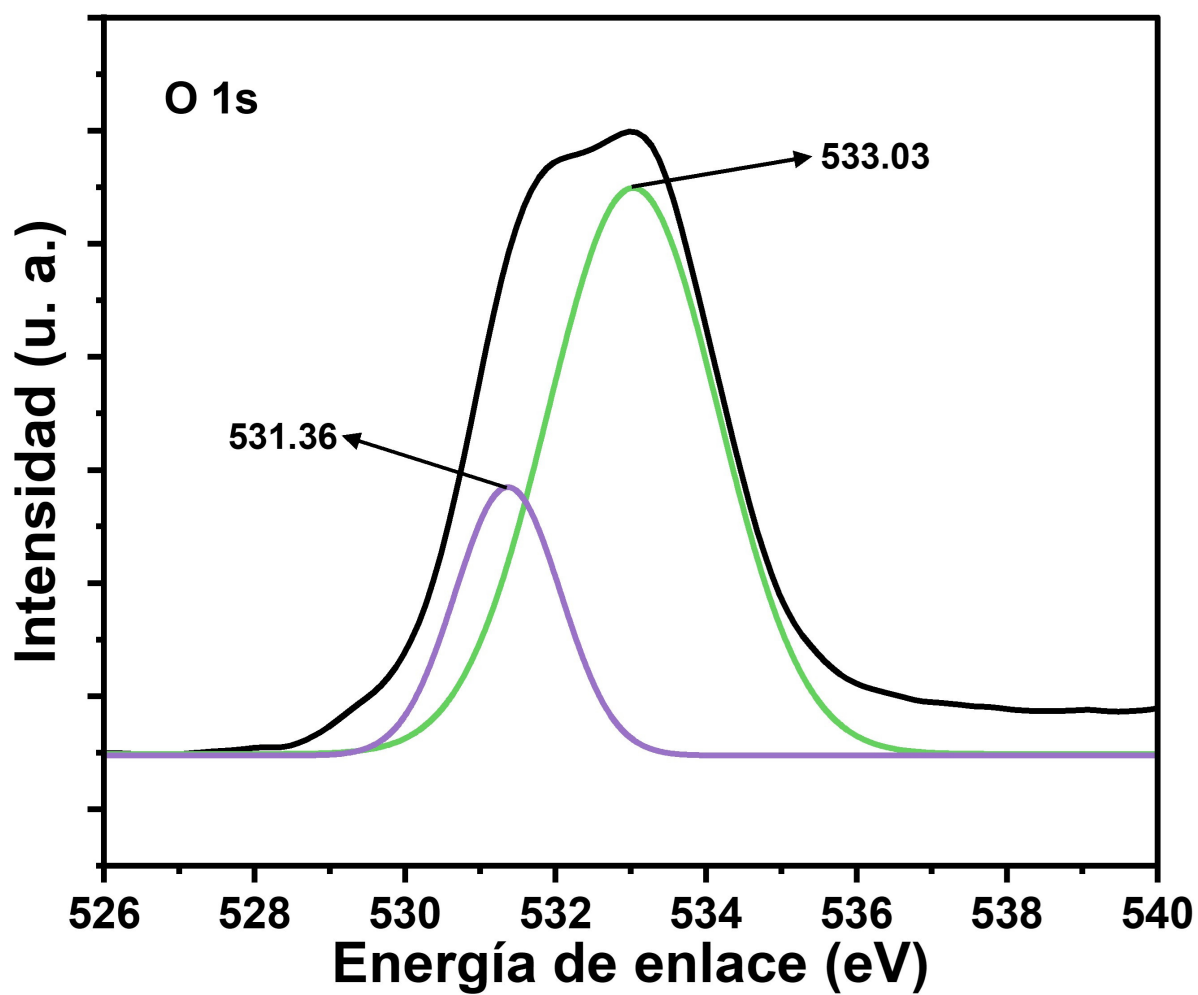


Figura A.2. Espectro de XPS del orbital O 1s de la muestra ZnCC3.



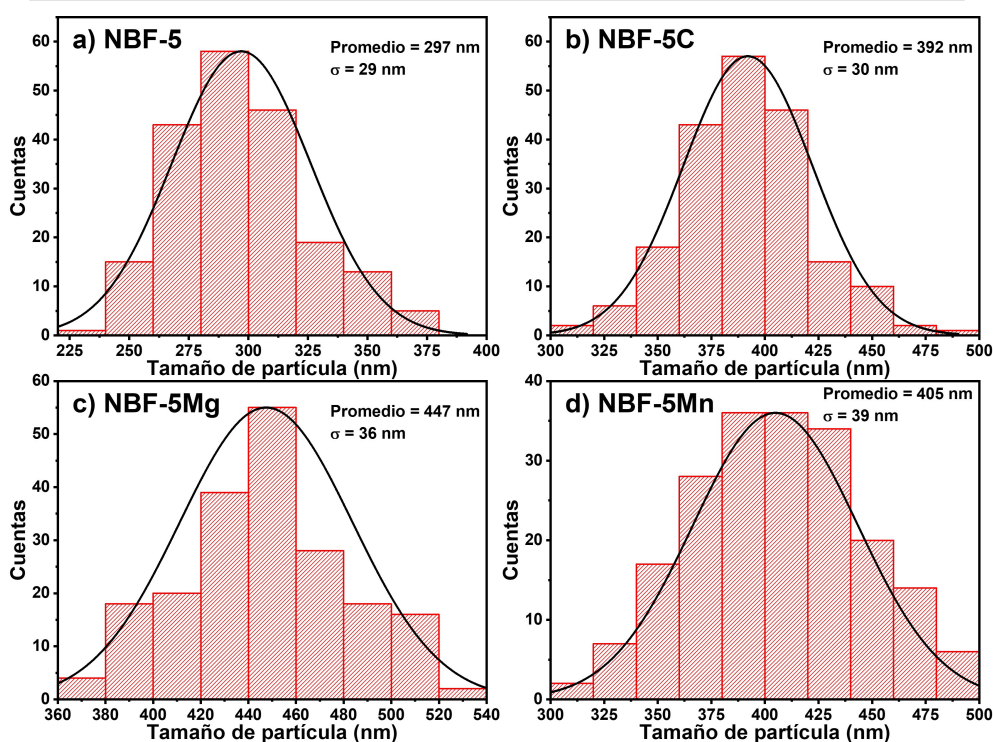
Figura A.3. Fotografías de las emisiones bajo excitación a 365 nm de las muestras: a) ZnCaS1, b) ZnCaS2 y c) ZnCaS3.

## Información complementaria del Capítulo 3

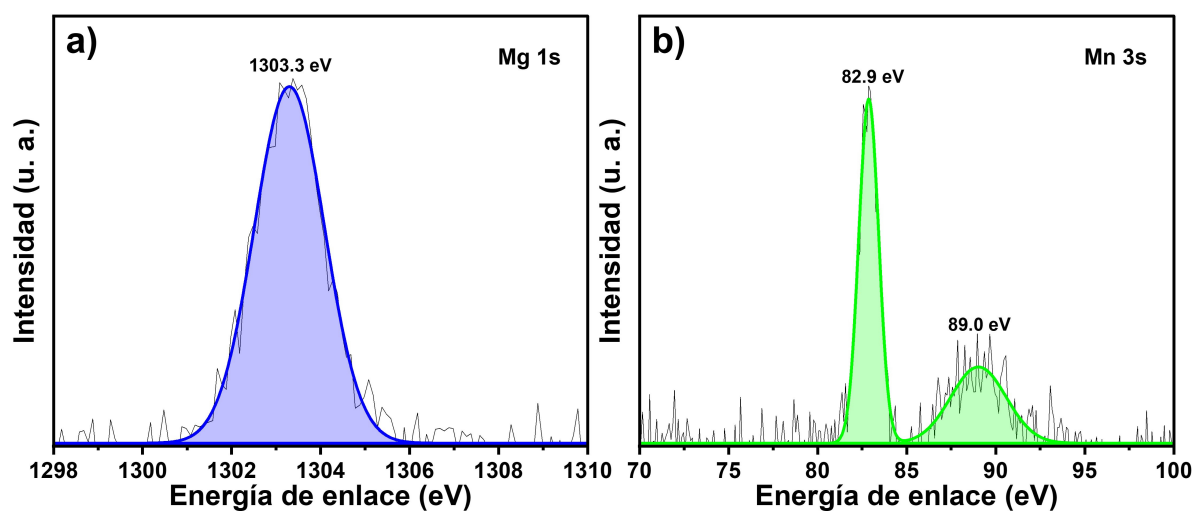
En este apartado se proporcionan las figuras y tablas complementarias del Capítulo 3.

**Tabla B.1.** Composición de los fósforos sintetizados basados en  $\text{NaBiF}_4$ .

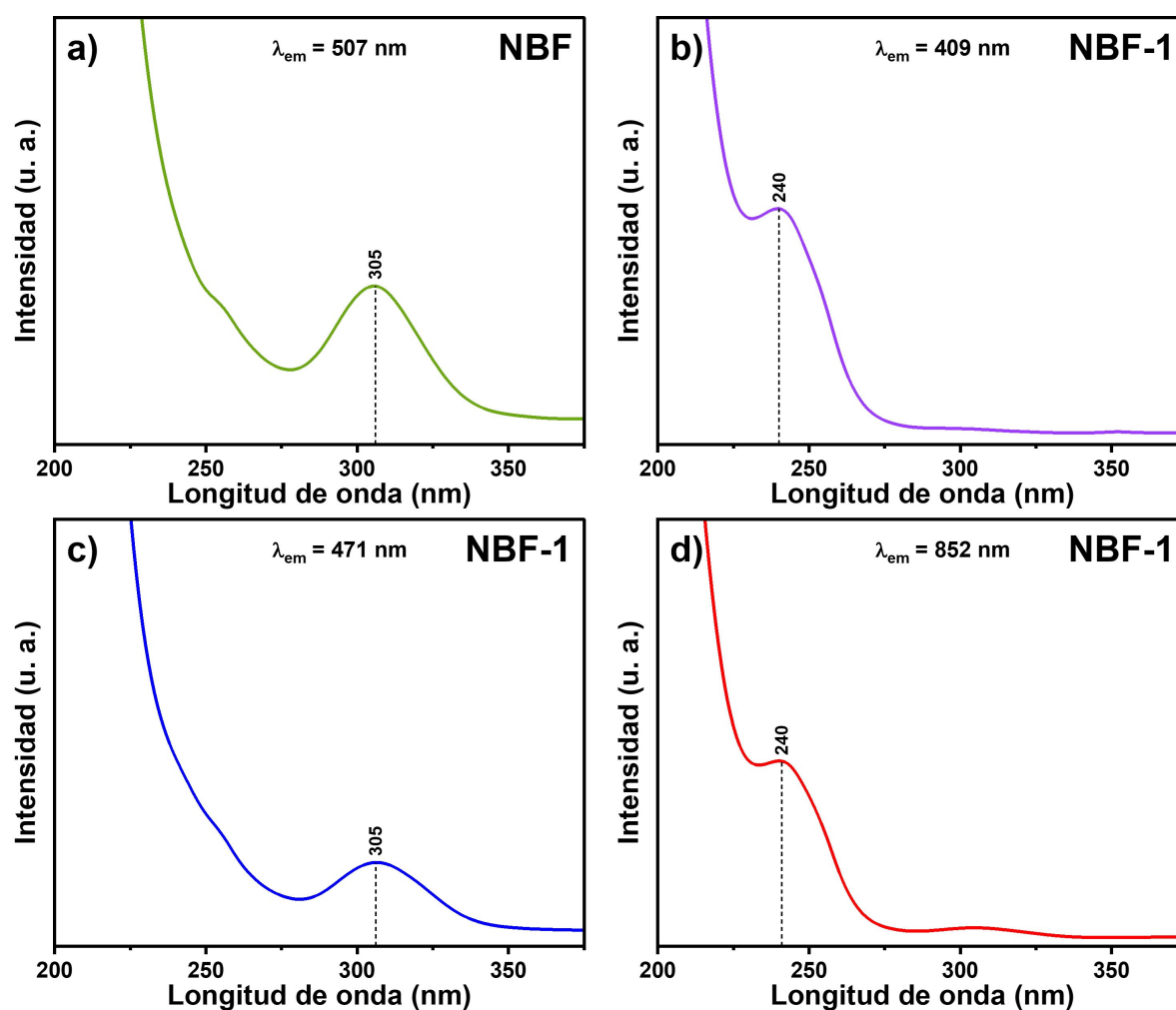
| Fósforo | Er<br>(% mol) | Yb<br>(% mol) | Mg<br>(% mol) | Mn<br>(% mol) | Calcinación |
|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------------|
| NBF     | 2             | —             | —             | —             | —           |
| NBF-1   | 2             | 1             | —             | —             | —           |
| NBF-5   | 2             | 5             | —             | —             | —           |
| NBF-1Mg | 2             | 1             | 3             | —             | —           |
| NBF-5Mg | 2             | 5             | 3             | —             | —           |
| NBF-1Mn | 2             | 1             | —             | 3             | —           |
| NBF-5Mn | 2             | 5             | —             | 3             | —           |
| NBF-5C  | 2             | 5             | —             | —             | 600 °C      |



**Figura B.1.** Distribuciones del tamaño de partícula correspondientes a las muestras: a) NBF-5, b) NBF-5C, c) NBF-5Mg y d) NBF-5Mn.



**Figura B.2.** Espectros XPS de: a) Mg 1s (NBF-5Mg) y b) Mn 3s (NBF-5Mn).



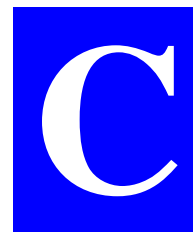
**Figura B.3.** Espectros de excitación de: a) NBF, obtenidos a  $\lambda_{em} = 507$  nm; y b)–d) NBF-1, correspondientes a  $\lambda_{em} = 409$ , 471 y 852 nm, respectivamente.



**Tabla B.2.** Coordenadas de cromaticidad CIE de los fósforos basados en  $\text{NaBiF}_4$  bajo excitación con radiación UV.

| Fósforo | $\lambda_{\text{exc}} = 240 \text{ nm}$ |      | $\lambda_{\text{exc}} = 305 \text{ nm}$ |      |
|---------|-----------------------------------------|------|-----------------------------------------|------|
|         | $x$                                     | $y$  | $x$                                     | $y$  |
| NBF     | 0.28                                    | 0.38 | 0.28                                    | 0.37 |
| NBF-1   | 0.24                                    | 0.26 | 0.22                                    | 0.20 |
| NBF-5   | 0.24                                    | 0.26 | 0.24                                    | 0.22 |
| NBF-1Mg | 0.24                                    | 0.24 | 0.22                                    | 0.20 |
| NBF-1Mn | 0.22                                    | 0.18 | 0.20                                    | 0.16 |
| NBF-5Mg | 0.21                                    | 0.16 | 0.22                                    | 0.21 |
| NBF-5Mn | 0.21                                    | 0.16 | 0.22                                    | 0.21 |
| NBF-5C  | 0.24                                    | 0.26 | 0.24                                    | 0.22 |





## Artículos publicados derivados de la tesis

En este apartado se incluyen los artículos científicos que forman parte de esta tesis doctoral.

### Capítulo 2:

**L. Garcés**, C. R. Garcia, J. Oliva, D. Y. Medina-Velazquez, Novel strategies for the enhancement of the NIR emission in the Ca doped ZnO system: Doping with Cr or adding Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Opt. Mater. 143 (2023) 114302. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114302>.

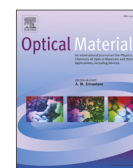
Optical Materials 143 (2023) 114302



Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

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



Research Article

### Novel strategies for the enhancement of the NIR emission in the Ca doped ZnO system: Doping with Cr or adding Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

L. Garcés<sup>a</sup>, C.R. Garcia<sup>b</sup>, J. Oliva<sup>a,c,\*</sup>, D.Y. Medina-Velazquez<sup>d</sup>

<sup>a</sup> CONAHCYT-División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C., 78216, San Luis Potosí, S.L.P., Mexico

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Autónoma de Coahuila, Edif. A Unidad Camporredondo, 25020, Saltillo, Coahuila, Mexico

<sup>c</sup> Centro de Física Aplicada y Tecnología avanzada de la UNAM, Juriquilla Querétaro, México

<sup>d</sup> División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa-Tamaulipas, 02200, Azcapotzalco, Ciudad de México, Mexico



### Capítulo 3:

**L. Garcés**, C. R. Garcia, H. Flores-Zuñiga, P. Salas, H. C. Rosu, J. Oliva, Enhancing the blue and NIR emissions of  $\text{NaBiF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  phosphors by co-doping with  $\text{Mg}^{2+}$  or  $\text{Mn}^{2+}$ , *Opt. Mater.* 152 (2024) 115430. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115430>.

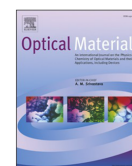
Optical Materials 152 (2024) 115430



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Optical Materials

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



Research Article

Enhancing the blue and NIR emissions of  $\text{NaBiF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  phosphors by co-doping with  $\text{Mg}^{2+}$  or  $\text{Mn}^{2+}$

L. Garcés<sup>a</sup>, C.R. Garcia<sup>b</sup>, H. Flores-Zuñiga<sup>a</sup>, P. Salas<sup>c</sup>, Haret C. Rosu<sup>a</sup>, J. Oliva<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C., 78216, San Luis Potosí, S.L.P., Mexico

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Autónoma de Coahuila, Edif. A Unidad Camporredondo, 25020, Saltillo, Coahuila, Mexico

<sup>c</sup> Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Boulevard Juriquilla 3001, 76230, Juriquilla, Querétaro, Mexico



## Producción científica durante el doctorado

**E**n este apartado se recopila la producción científica generada durante el doctorado con participación del autor:

1. **L. Garcés**, J. Oliva, K. P. Padmasree, A. I. Mtz-Enriquez, V. Rodriguez-Gonzalez,  $\text{Ca}_{2.9}\text{La}_{0.1}\text{Co}_4\text{O}_9$ /graphene composite electrodes for improved electrochemical performance of cellulose-based supercapacitors, *Mater. Chem. Phys.* 301 (2023) 127612. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127612>.
2. A. Molina, J. Oliva, A. I. Oliva, **L. Garcés**, V. Rodriguez-Gonzalez, Enhancing the gas detection response of biodegradable  $\text{NO}_2$  sensors by creating on their surface oxygen-vacancies/zinc-interstitial defects, *Synth. Met.* 295 (2023) 117348. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2023.117348>.
3. D. Y. Medina-Velazquez, **L. Garcés**, B. Garces-Martinez, H. Perez-Caudillo, C. R. Garcia, J. Oliva, Using triethanolamine and/or Na dopant to select the emission color (white or orange-red/NIR) of  $\text{ZnO}:\text{Ca}$  phosphors, *Mater. Lett.* 350 (2023) 134975. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134975>.
4. J. Oliva, L. S. Valle-Garcia, **L. Garcés**, A. I. Oliva, E. Valadez-Renteria, D. A. Hernandez-Bustos, J. J. Campos-Amador, C. Gomez-Solis, Using NIR irradiation and magnetic bismuth ferrite microparticles to accelerate the removal of polystyrene microparticles from the drinking water, *J. Environ. Manag.* 345 (2023) 118784. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118784>.
5. **L. Garcés**, C. R. Garcia, J. Oliva, D. Y. Medina-Velazquez, Novel strategies for the enhancement of the NIR emission in the Ca doped ZnO system: Doping with Cr or adding  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , *Opt. Mater.* 143 (2023) 114302. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114302>.
6. **L. Garcés**, D. A. López-Mireles, K. P. Padmasree, A. I. Mtz-Enriquez, A. Encinas, J. Oliva, Stretchable supercapacitors made with plasticine/graphene/ $\text{CeNdNiO}_2$  composite electrodes, *Mater. Chem. Phys.* 313 (2024) 128721. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128721>.
7. **L. Garcés**, C. R. Garcia, H. Flores-Zuñiga, P. Salas, H. C. Rosu, J. Oliva, Enhancing the blue and NIR emissions of  $\text{NaBiF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  phosphors by co-doping with  $\text{Mg}^{2+}$  or  $\text{Mn}^{2+}$ , *Opt. Mater.* 152 (2024) 115430. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115430>.



8. Y. Ramírez-Rodríguez, R. Espinosa-Tanguma, J. R. Valle-Aguilera, A. A. Rodríguez-Menchaca, N. Saderi, R. Salgado-Delgado, E. Bautista, **L. Garcés**, V. Ramírez, K. Robledo-Márquez, L. Riego-Ruiz, J. Trujillo, Vasorelaxant Effect and Blood Pressure Reduction Potential of Pitaya Juice Concentrate (*Stenocereus huastecorum*) Associated with Calcium Channel Blockade, *Foods* 13 (2024) 2631. <https://doi.org/10.3390/foods13162631>.
9. **L. A. Garcés-Patiño**, T. A. Esquivel-Castro, E. Viesca, A. I. Mtz-Enriquez, A. J. Martinez-Gomez, H. C. Rosu, L. Perez-Mayen, J. Oliva, Maximizing the Electrochemical Performance of Supercapacitors by Using Seawater Electrolyte Instead of Acidic/Lithium-Based Electrolytes, *Adv. Sustain. Syst.* 9 (2025) 2400668. <https://doi.org/10.1002/adsu.202400668>.
10. M. Perez-Chavez, **L. A. Garcés-Patiño**, K. P. Padmasree, T. A. Esquivel-Castro, L. Ojeda, T. De la Torre, H. Chavez-Cardenas, M. Quevedo-Lopez, J. Oliva, A comparison of the electrochemical performance between novel donut-like and rectangular-like supercapacitors made with  $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$  perovskite, *J. Energy Storage* 106 (2025) 114628. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.114628>.
11. **L. A. Garcés-Patiño**, J. Oliva, A. Reyes-Montero, J. Zamora, K. P. Padmasree, T. De la Torre,  $\text{Bi}_{0.84}\text{Sm}_{0.16}\text{FeO}_3$ /graphene composite for the enhancement of capacitance of flexible supercapacitors and its use for the photocatalytic removal of methylene blue dye from tap water under sunlight, *Mater. Chem. Phys.* 341 (2025) 130904. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.130904>.
12. R. Mendoza-Jiménez, **L. A. Garcés-Patiño**, C. Rodriguez-Gonzalez, J. Oliva, P. Salas, The role of graphene oxide and graphene quantum dots synthesized from spent lithium-ion batteries for highly efficient supercapacitors, *Electrochim. Acta* 532 (2025) 146499. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.146499>.
13. **L. A. Garcés-Patiño**, J. Oliva, L. G. Silva-Vidaurre, R. Mendoza-Jiménez, H. C. Rosu, V. Rodriguez-Gonzalez, A. de J. Ruíz-Baltazar, Upconversion emission of  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  co-doped  $\text{BaF}_2/\text{CeO}_2$  composites and their role in enhancing the capacitance of graphene-based supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 1039 (2025) 182958. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.182958>.
14. M. L. Paniagua-Chávez, **L. A. Garcés-Patiño**, C. Rodriguez-Gonzalez, R. Meza-Gordillo, A. Martínez-Antonio, A. de J. Ruiz-Baltazar, J. Oliva, The role of green redox powder (melanin) to enhance the capacitance of graphene/ $\text{FeO}_x$  based supercapacitors, *J. Indian Chem. Soc.* 102 (2025) 102048. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2025.102048>.
15. M. Perez-Chavez, T. A. Esquivel-Castro, C. Rodriguez-Gonzalez, **L. A. Garcés-Patiño**, E. Viesca, J. Oliva, A Graphene/ $\text{SiO}_2$ /MnO/Graphene-SiC composite electrode printed on tinned steel for the fabrication of supercapacitors with high energy density, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 36 (2025) 1670. <https://doi.org/10.1007/s10854-025-15751-6>.
16. L. Ojeda, V. Deaquino-Garcia, P. C. Hernandez-Del Castillo, K. P. Padmasree, T. A. Esquivel-Castro, **L. A. Garcés-Patiño**, D. S. M. Flores-Saldaña, H. J. Ojeda-Galvan, J. Oliva, Increasing the surface defects/redox species in  $\text{LaFe}_{0.94}\text{V}_{0.01}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ /graphene



- electrodes to enhance the energy density of supercapacitors and the photocatalytic degradation of methylene blue dye, *Diam. Relat. Mater.* 160 (2025) 113003. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2025.113003>.
17. L. Ojeda, J. Oliva, **L. A. Garcés-Patiño**, Y. Velazquez-Galvan, M. Perez-Chavez, J. P. Quintero, Facile processing of graphite recycled from spent AA/Lithium-ion batteries for the fabrication of highly efficient supercapacitors, *J. Energy Storage* 140 (2025) 118942. <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.118942>.
  18. **L. A. Garcés-Patiño**, T. A. Esquivel-Castro, S. Galan, A. I. Mtz-Enriquez, H. J. Ojeda-Galván, E. G. Villabona-Leal, H. C. Rosu, L. Perez-Mayen, J. Oliva, Enhancing the Capacitance of Flexible Supercapacitors by Utilizing Novel Li- and Co-Based Electrolytes Synthesized from Spent Lithium-Ion Battery Electrodes, *Korean J. Chem. Eng.* 43 (2026) 207–226. <https://doi.org/10.1007/s11814-025-00557-3>.
  19. L. Ojeda, **L. A. Garcés-Patiño**, K. P. Padmasree, A. I. Mtz-Enriquez, M. Paniagua-Chavez, Y. Bedolla, V. Rodriguez-Gonzalez, J. Oliva, A Novel Supercapacitor with Integrated Photosensitive Electrode to Enhance Its Capacitance Under Solar Light, *Small* 22 (2026) e11814. <https://doi.org/10.1002/smll.202511814>.
  20. E. Valadez-Renteria, C. R. Garcia, P. C. Hernandez del Castillo, M. L. Paniagua-Chavez, **L. A. Garcés-Patiño**, J. Oliva, Effect of surface defects in graphitic compounds recovered from spent alkaline/Lithium-ion batteries on the solar photodegradation of methylene blue dye, *Surf. Interfaces* 83 (2026) 108521. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2026.108521>.
  21. M. Perez-Chavez, Y. Velazquez-Galvan, E. Beck, **L. A. Garcés-Patiño**, J. A. Gutiérrez-Ortega, J. Oliva, Enhanced capacitance of supercapacitors made with activated carbon derived from corn-husk and agave bagasse: A comparative study of activating agents (KOH and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), *J. Indian Chem. Soc.* 103 (2026) 102514. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2026.102514>.
  22. O. Gomez-Zavala, **L. A. Garcés-Patiño**, Y. Velazquez-Galvan, M. Perez-Chavez, P. Salas, J. Oliva, Electrodeposited CuO nanoparticles from e-waste to improve the performance of graphene/SiO<sub>2</sub>/NiO/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based supercapacitors, *J. Mater. Sci.* 61 (2026) 13457–13475. <https://doi.org/10.1007/s10853-026-12667-2>.
  23. **L. A. Garcés-Patiño**, H. J. Ojeda-Galván, A. C. Hernandez-Arteaga, J. Rodriguez-Gonzalez, H. C. Rosu, A. I. Mtz-Enriquez, E. Ramos-Diaz, J. Oliva, A high-energy density, water- and heat-resistant supercapacitor based on a graphene/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MoS<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> composite electrode, *J. Phys. Chem. Solids* 217 (2026) 113850. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2026.113850>.
  24. L. Ojeda, T. A. E. Castro, A. de Jesus Ruiz-Baltazar, **Luis A. Garcés-Patiño**, J. Herrera, J. Oliva, Polymeric-PVAc/Pd hybrid nanoparticles to enhance the electrochemical performance of graphene supercapacitors and their role to accelerate the photodegradation of methylene blue dye, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 37 (2026) 1431. <https://doi.org/10.1007/s10854-026-17817-5>.