



Universidad de Chile

Facultad de Ciencias

Síntesis, caracterización y amplificación de la luminiscencia de espinelas y wolframitas dopadas

Tesis entregada a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al
grado de

Doctor en Química

por

Rodrigo Andrés Valenzuela Fernández

Directores de Tesis

Mg. Cs. Víctor Vargas Cortés

Dr. Antonio Galdámez Silva

Co-Director de Tesis

Dr. Hernán Ríos Peña y Lillo

Octubre 2021

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE
INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

RODRIGO ANDRÉS VALENZUELA FERNÁNDEZ

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de defensa privada de tesis rendido el día 25 de agosto de 2021.

Directores de Tesis:

Mg. Cs. Víctor Vargas C.

Dr. Antonio Galdámez S.

Co-Director de Tesis:

Dr. Hernán Ríos P.

Comisión de Evaluación de la Tesis:

Dra. Evgenia Spodine S.

Dr. German Günther S.

Dra. Patricia Barahona H.

Dra. Marcela Urzúa A.

"...el combate de la ciencia es el de la razón contra las fuerzas del oscurantismo, es el combate de la libertad de espíritu contra la esclavitud de la ignorancia..."

François Mitterrand,
en el discurso pronunciado en el responso de Marie y Pierre Curie en el Panteón, 1995.

"I wish there was a way to know you're in the good old days before you've actually left them"

Andy Bernard

BIOGRAFÍA



Rodrigo Andrés Valenzuela Fernández nació en San Bernardo el 6 de diciembre de 1985. Egresó de la enseñanza media el año 2003. El año siguiente ingresó a la Universidad Técnica Federico Santa María a estudiar Técnico Universitario en Informática la cual no cumplió con sus expectativas por lo cual se cambia al año siguiente a la carrera de Técnico Universitario en Química c/m en Química Analítica, titulándose el año 2009 con el trabajo llamado “*Determinación del perfil de ácidos grasos de bacterias del género Vibrio por cromatografía gaseosa*” dirigido por el profesor Miguel Zazópulos Garay, el cual tuvo mención honorífica en el X Congreso Latinoamericano de Microbiología e Higiene de los Alimentos. Este trabajo le dio unos atisbos de la investigación científica por lo que el año 2010 ingresa a Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile a estudiar la carrera de Licenciatura en Ciencias con mención en Química egresando el año 2013. Durante su estadía de pregrado, trabaja en una pasantía bajo la tutela del Dr. Antonio Galdámez llamada “*Inserción de litio en tioespinelas tipo $CuCr_{2-x}Ti_xS_4$* ”. Su trabajo de grado estuvo a cargo de la Mg. Cs. Sylvia Copaja y se titulaba “*Dinámica de clorpirifos en suelo Rancagua*”. En el año 2015 ingresa al Programa de Doctorado en Química de la Facultad de Ciencias, realizando su trabajo de tesis en los laboratorios de Luminiscencia, a cargo del profesor Víctor Vargas, y Química del Estado Sólido, a cargo del profesor Galdámez. Durante los largos años de estudio jugó rugby por diferentes equipos: José Miguel Carrera RC, Sporting RC de Viña del Mar, Universidad de Chile RC y Diablos Ingeniería RC, retirándose el año 2018 de la actividad competitiva.

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Víctor Vargas por darme la oportunidad de trabajar con él en un área que no conocía, y también por su constante dedicación en este trabajo. Al profesor Antonio Galdámez por aceptar este desafío de los óxidos luminiscentes, un área nueva para todos. Al profesor Patricio Jara por sus consejos por estar siempre ahí cuando necesité apoyo en el trabajo experimental. Al Dr. Hernán Ríos por sus consejos para este trabajo.

A los miembros de la comisión evaluadora, por sus aportes, orientación y correcciones, y que gracias a ello este trabajo pudo ser concluido.

Al Dr. Julien Cardin por recibirme en el laboratorio CIMAP de la Escuela Superior de Ingenieros, ENSICAEN, en Normandía, Francia. También agradecer a todo el equipo de ese laboratorio, en especial al Dr. Xavier Portier y Dr. Christophe Labbé por sus contribuciones a la publicación realizada.

A todas y todos los integrantes de los laboratorios de Luminiscencia y Química del Estado Sólido: Camilo, Roberto, Igor, Caroline, Cristóbal, Daniela, Paulina, Silvana. Gracias por sus aportes y buenos momentos compartidos.

Al grupo de amigas y amigos de la universidad, por todas las vivencias y convivencias, las risas no faltaron.

A mis amigas y amigos: las y los de siempre, del Club de Toby, de la Fraternidad APE, en especial a Quanta, y del equipo de rugby Diablos.

A Polo y Ariel, gracias por estar siempre ahí con una palabra de aliento.

A mi familia, en especial a Patricia, Catalina, Bárbara, Floppy, Dante y Jaime por su infinito amor.

A mi pareja Juanita por su constante apoyo, cariño y amor en esta larga travesía.

A todas y todos quienes me dieron una palabra de aliento para seguir adelante y no tirar la toalla.

Finalmente, y no por eso menos importante, agradezco a la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica, CONICYT, (ahora ANID) por el financiamiento a través de la beca Doctorado Nacional N° 21150816.

ÍNDICE

BIOGRAFÍA.....	iv
AGRADECIMIENTOS	v
ÍNDICE.....	vi
ABREVIATURAS.....	xv
RESUMEN	xvi
ABSTRACT.....	xvii
CAPÍTULO 1: Introducción.....	1
1. ANTECEDENTES GENERALES.....	2
1.1. Introducción	2
1.2. Antecedentes Bibliográficos	3
1.3. Luminiscencia, fluorescencia y fosforescencia.....	5
1.4. Mecanismos de luminiscencia en sólidos inorgánicos.....	8
1.5. Propiedades ópticas de cationes dopantes.....	9
1.5.1. Centros luminiscentes de metales de transición. Cation Cr ³⁺	10
1.5.2. Centros luminiscentes de tierras raras. Cation Eu ³⁺	12
1.6. NPs Metálicas y Amplificación de Señales Luminiscentes	13
1.7. Hipótesis.....	19
1.8. Objetivos	19

1.8.1.	Objetivo General.....	19
1.8.2.	Objetivos Específicos.....	19
CAPÍTULO 2: Métodos y Materiales.....		21
2.	MÉTODOS Y MATERIALES.....	22
2.1.	Síntesis de Materiales Luminiscentes.	22
2.1.1.	Método del Citrato Sol-Gel.....	23
2.1.2.	Método del Estado Sólido.....	24
2.2.	Síntesis de Nanopartículas	26
2.2.1.	Síntesis de AgNP y Ag@SiO ₂	26
2.2.2.	Síntesis de AuNP y Au@SiO ₂	27
2.2.3.	Modificación de superficies.....	27
2.3.	Preparación de Superficies para Amplificación y Espectroscopía Resuelta en el Tiempo (Formación de Ensamblés)	28
2.4.	Técnicas de Caracterización.....	29
2.4.1.	Difracción de Rayos X para polvo policristalino (PXRD)	29
2.4.2.	Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de rayos X de Energía Dispersiva (SEM-EDX).....	30
2.4.3.	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM).....	30
2.4.4.	Espectroscopía de Emisión y Excitación	31
2.4.5.	Espectroscopía UV-Visible.....	32

2.4.6.	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	32
2.4.7.	Espectroscopía Resuelta en el Tiempo (tiempos de vida)	33
CAPÍTULO 3: Caracterización de Materiales Luminiscentes y Nanopartículas		34
3.	CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES LUMINISCENTES Y NANOPARTÍCULAS ...	35
3.1.	Caracterización de materiales luminiscentes.....	36
3.1.1.	Caracterización bajo lámpara UV.....	36
3.1.2.	Patrones de Difracción de Rayos X en muestras policristalinas.....	38
3.1.3.	Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de rayos X de Energía Dispersiva (SEM-EDX)	45
3.1.4.	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM).....	49
3.2.	Caracterización de Nanopartículas.....	51
3.2.1.	Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	52
3.2.2.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	53
3.2.3.	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	54
3.3.	Espectroscopía de emisión de materiales hospederos	56
CAPÍTULO 4: Propiedades Luminiscentes de Materiales Dopados con Europio		60
4.	PROPIEDADES LUMINISCENTES DE MATERIALES DOPADOS CON EUROPIO	61
4.1.	Introducción	61
4.2.	Estados electrónicos de Eu^{3+} , reglas de selección y espectros.....	62
4.3.	Emisión y excitación de materiales dopados con Eu^{3+}	66

4.3.1.	Espectros de emisión de Eu^{3+} en óxidos tipo espinela y tipo wolframita.....	67
4.3.2.	Espectros de excitación de Eu^{3+} en óxidos tipo espinela y tipo wolframita	70
4.4.	Amplificación de Señales Luminiscentes.	72
4.4.1.	Ensamble NP-Eu.....	75
4.5.	Emisión resuelta en el tiempo (tiempos de vida).	78
CAPÍTULO 5: Propiedades Luminiscentes de Materiales Dopados con Cromo.....		85
5.	PROPIEDADES LUMINISCENTES DE ESPINELAS DOPADAS CON CROMO	86
5.1.	Introducción	86
5.2.	Estados electrónicos del Cr^{3+} , reglas de selección y espectros	87
5.3.	Emisión y excitación de materiales dopados con Cr^{3+}	90
5.3.1.	Emisión de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	90
5.3.2.	Excitación de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	98
5.3.3.	Parámetros de Campo Cristalino	100
5.4.	Amplificación de señales luminiscentes	102
5.4.1.	Ensamble NP-Cr	103
5.5.	Tiempos de Vida	105
5.5.1.	Modelo de desactivación del Cr^{3+} en espinelas de Zn y Mg.....	108
CAPÍTULO 6: Conclusiones		110
6.	CONCLUSIONES	111
6.1.	Proyecciones.....	113

CAPÍTULO 7: Bibliografía	115
7. BIBLIOGRAFÍA	116
CAPÍTULO 8: Anexo	129
ANEXO N°1: Pureza de Reactivos y Solventes	130
ANEXO N°2: Emisión de los materiales expuestos a lámpara UV de 254 y 365 nm.....	131
ANEXO N°3: Indexación completa de los patrones ZnWO ₄ y MgWO ₄	132
ANEXO N°4: Refinamiento de XRD. Tablas de Indexaciones	134
ANEXO N°5: Análisis SEM-EDX	159
ANEXO N°6: Análisis HR-TEM	168
ANEXO N°7: Emisión de los materiales dopados con Eu(III) utilizando láseres.....	175
ANEXO N°8: Tiempos de vida en fase y modulación de materiales dopados con Eu ³⁺	176
ANEXO N°9: Emisión de los materiales utilizando una lámpara de Xe a 254 nm.....	180
ANEXO N°10: Emisión de ZnAl ₂ O ₄ :Cr ³⁺	181
ANEXO N°11: Emisión de MgAl ₂ O ₄ :Cr ³⁺	182
ANEXO N°12: Tiempos de vida en fase y modulación de espinelas dopadas con Cr ³⁺	183

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: (A) Fluorita sin impurezas; (B) Fluorita con impureza de Sm^{2+} y expuesta a la luz del sol; (C) Fluorita con impureza de Eu^{2+} expuesta bajo una lámpara UV.....	7
Figura 1.2: Representación esquemática en el proceso de luminiscencia cuando se involucra un dopante o activador (A) dentro del hospedero (H)	7
Figura 1.3: Diagrama de energía del catión Pr^{3+} en un hospedero	9
Figura 1.4: Diagrama energía parcial del Eu^{3+} mostrando la magnitud relativa de la repulsión interelectrónica (términos), acoplamiento espín-órbita (niveles) y efectos del campo cristalino (subniveles). Las flechas que apuntan hacia abajo indican los estados excitados $^5\text{D}_0$ y $^5\text{D}_1$ en los cuales ocurre la luminiscencia	13
Figura 1.5: (izq) Esquema de la oscilación plasmónica para una esfera y muestra el desplazamiento de la carga de conducción electrónica relativa al núcleo (der) corrimiento hacia el rojo en el espectro de absorción del plasmón cuando el diámetro de las NPs de oro aumenta de 22 a 99 nm.....	14
Figura 3.1: Emisión de ZnAl_2O_4 , $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, expuestas a una luz UV de 254 nm y 365 nm.	37
Figura 3.2: Emisión de ZnWO_4 , $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{ZnWO}_4:\text{Cr}^{3+}$, expuestas a una luz UV de 254 nm y 365 nm.	37
Figura 3.3: Análisis de polvo XRD para los materiales ZnAl_2O_4 (izquierda) y MgAl_2O_4 (derecha). El difractograma verde indica el material dopado con Cr, el rojo indica el dopado con Eu, el azul indica el material sin dopar y el negro es el patrón.....	39
Figura 3.4: Parte de la estructura de una espinela. En amarillo se ubica la posición tetraédrica y en celeste la posición octaédrica.....	40
Figura 3.5: Análisis de polvo XRD de los materiales ZnWO_4 (izquierda) y MgWO_4 (derecha). El difractograma verde indica el material dopado con Cr, el rojo indica el dopado con Eu, el azul indica el material sin dopar y el negro es el patrón. El detalle completo de la indexación de las señales de los patrones se encuentra en el Anexo 3.	41
Figura 3.6: Vista a lo largo del eje a de la celda unitaria del patrón ZnWO_4 . Los colores representan los diferentes átomos que conforman la estructura: W (azul), Zn (lila) y O (rojo). Tomada con el software Mercury 3.0.....	41
Figura 3.7: Datos obtenidos con el programa <i>Chexcell</i> al indexar las señales. En la parte superior se observan las constantes de red obtenidas luego del refinamiento, los planos h k l, y en la parte inferior se muestra la asignación de señales correspondientes al grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ de la espinela $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	44
Figura 3.8: Micrografías SEM de electrones secundarios. (a) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$; (b) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$; (c) $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$; (d) $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$; (e) $\text{ZnWO}_4:\text{Cr}^{3+}$; (f) $\text{MgWO}_4:\text{Cr}^{3+}$	46
Figura 3.9: Mapeo por elemento para el material $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$	47

Figura 3.10: Mapeo por elemento para el material $ZnWO_4:Cr^{3+}$	47
Figura 3.11: Análisis EDX puntual para $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$. A la izquierda se muestra las zonas donde se obtuvieron los puntos y a la derecha el espectro difractado.	48
Figura 3.12: Composición elemental del mapeo de $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$	48
Figura 3.13: (a) Micrografía TEM de alta resolución. (b) Imagen de difracción de electrones de ángulo selectivo. Estas imágenes corresponden a la espinela $ZnAl_2O_4$	50
Figura 3.15: Espectros de extinción de NPs metálicas. Los valores mostrados en la parte superior indican la longitud de onda donde se encuentra el máximo de resonancia del plasmón. El inserto muestra el desplazamiento de cada espectro de extinción. (A) soluciones de AgNPs sin recubrir (negro), $Ag@SiO_2$ (amarillo) y $Ag@SiO_2$ depositado en una superficie modificada (naranja). (B) soluciones de AuNP sin recubrir (negro), $Au@SiO_2$ (morado) y $Au@SiO_2$ depositado en una superficie modificada (burdeo).	52
Figura 3.16: Micrografía TEM de alta resolución de las soluciones coloidales. (A) AgNPs; (B) $Ag@SiO_2$; (C) AuNPs; (D) $Au@SiO_2$	54
Figura 3.17: Superficie de vidrio modificada con (A) $Ag@SiO_2$ y (B) $Au@SiO_2$. (Izquierda) Fotografía de la superficie; (Centro) Micrografía de la superficie de $2,0 \mu m \times 2,0 \mu m$. (Derecha) Perfil de variación de altura.	55
Figura 3.18: Espectros de emisión de los materiales huéspedes utilizando láseres de 266 (negro), 458 (rojo) y 514 (verde) nm como fuente de excitación. (A) $ZnAl_2O_4$; (B) $MgAl_2O_4$; (C) $ZnWO_4$; (D) $MgWO_4$	57
Figura 4.1: Diagrama de energía del Eu^{3+} de las transiciones observadas experimentalmente. Diagrama basado en el trabajo de Dimitievska et al.	62
Figura 4.2: Asignación de las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ en el espectro de emisión de $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$ ($\lambda_{exc} = 266$ nm).	67
Figura 4.3: Espectros de emisión corregidos obtenidos utilizando como fuente de excitación un láser de 266 nm. (A) $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$; (B) $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$; (B) $ZnWO_4:Eu^{3+}$; (D) $MgWO_4:Eu^{3+}$. Se utilizó un filtro de corte de 450 nm.	69
Figura 4.4: Espectros de excitación para los materiales dopados con Eu^{3+} . (A) $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$; (B) $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$; (B) $ZnWO_4:Eu^{3+}$; (D) $MgWO_4:Eu^{3+}$	72
Figura 4.5: Esquema de las muestras que se utilizan en estudios de amplificación de señales. PDMAEMA (poli (2-(dimetilamino)etil metaacrilato) es el polielectrolito catiónico utilizado para adsorber las NPs en la superficie. (A) Ensemble (material luminiscente-NPs); (B) Material luminiscente en ausencia de NPs.	73
Figura 4.6: Superposición de los espectros de extinción de $Ag@SiO_2$ (naranja) y $Au@SiO_2$ (burdeo) con el espectro de excitación de (A) $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ ($\lambda_{em} = 616$ nm); (B) $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$ ($\lambda_{em} = 614$ nm); (C) $ZnWO_4:Eu^{3+}$ ($\lambda_{em} = 614$ nm); y (D) $MgWO_4:Eu^{3+}$ ($\lambda_{em} = 613$ nm). La línea vertical en negro se ubica a 395 nm y corresponde a la longitud de onda de excitación utilizada para los estudios de amplificación.	74

Figura 4.7: Espectros de emisión corregidos del ensamble (naranja) y de materiales dopados con Eu^{3+} (negro) (A) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$; (B) $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$; (C) $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$; (D) $\text{MgWO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Los números en cada banda indican diferente transición.	76
Figura 4.8: Análisis del retardo de la fase (ajuste azul) y de la razón de modulación (ajuste rojo) para $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (A) Espinela sin NPs; (B) Espinela-ensamble $\text{Ag}@\text{SiO}_2$; (C) Espinela-ensamble $\text{Au}@\text{SiO}_2$. Los gráficos pequeños de la parte inferior representan los residuos del ajuste.	81
Figura 5.1: Diagrama de niveles de energía del Cr^{3+} de las transiciones observadas.	88
Figura 5.2: Espectro de emisión de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. Los círculos rosas indican diferentes líneas N. .	92
Figura 5.3: Diagrama de Tanabe-Sugano para un catión de configuración d^3 inserto en un entorno octaédrico. La línea punteada muestra donde se separa un entorno de alto y bajo campo. Las líneas coloreadas muestran los niveles energéticos desde donde ocurre la emisión de las espinelas dopadas con Cr^{3+}	94
Figura 5.4: Espectro de emisión de $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	96
Figura 5.5: Superposición de los espectro de emisión de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 514$ nm)	97
Figura 5.6: Espectros de excitación para las espinelas dopadas con Cr^{3+} . La espinela $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (verde) fue monitoreada a 708 nm. La espinela de $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (azul) fue monitoreada a 710 nm. La línea segmentada (rojo) muestra la deconvolución mediante lorentzianas de los espectros de excitación.	99
Figura 5.7: Correlación entre las energías del espectro de excitación del Cr^{3+} con el diagrama de Tanabe-Sugano para un catión de configuración d^3 inserto en un entorno octaédrico. Las líneas verticales pardo ($\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$) y amarilla ($\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$) muestra la razón $10Dq/B$ de cada espinela, y la extrapolación los valores de energía de cada transición observadas en los espectros de excitación.	100
Figura 5.8: Superposición de los espectros de extinción de $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ (naranja) y $\text{Au}@\text{SiO}_2$ (burdeo) con el espectro de excitación de (A) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 708$ nm); y (B) $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 710$ nm). La línea negra representa la longitud de onda de excitación utilizada para los estudios de amplificación (405 nm).....	103
Figura 5.9: Espectros de emisión amplificados de las espinelas dopadas con Cr^{3+} depositados en una superficie funcionalizada con $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ (naranja) y $\text{Au}@\text{SiO}_2$ (burdeo). (A) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$; (B) $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. El círculo azul marca la ZPL.	104
Figura 5.10: Análisis del retardo de la fase (en azul) y de la razón de modulación (en rojo) para $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (A) Espinela sin NPs; (B) Espinela-ensamble $\text{Ag}@\text{SiO}_2$; (C) Espinela-ensamble $\text{Au}@\text{SiO}_2$. La parte inferior representa el análisis de residuos.....	106

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Preparación de las soluciones stock.....	23
Tabla 2.2: Volúmenes utilizados para preparar materiales por citrato sol-gel	24
Tabla 2.3: Masas utilizadas de cada precursor para preparar materiales por estado sólido.....	25
Tabla 3.1: Datos experimentales y calculados para determinar el tamaño aparente	43
Tabla 3.2: Constantes de red experimentales.....	45
Tabla 4.1: Reglas de selección de transiciones permitidas para iones lantánidos	63
Tabla 4.2: Resumen y algunas de sus características principales de las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) observadas en los espectros de luminiscencia del Eu^{3+}	65
Tabla 4.3: Factores de amplificación para transiciones del Eu^{3+}	77
Tabla 4.4: Componentes exponenciales de los tiempos de vida e intensidades de las fracciones..... para los materiales dopados con Eu^{3+}	82
Tabla 5.1: Parámetros de campo cristalino experimentales.....	102
Tabla 5.2: Factores de amplificación los materiales dopados con Cr^{3+}	105
Tabla 5.3: Componentes exponenciales de los tiempos de vida e intensidades de las fracciones para los materiales tipo espinela dopados con Cr^{3+}	107

ABREVIATURAS

AFM: Microscopía de Fuerza Atómica

AgNP: Nanopartícula de plata

Ag@SiO₂: Nanopartícula de plata recubierta con SiO₂

APTMS: (3-aminopropil)trimetoxisilano

AuNP: Nanopartícula de oro

Au@SiO₂: Nanopartícula de oro recubierta con SiO₂

FWHM: Ancho de base a media altura

HR-TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

LSPR: Resonancia Plasmónica Superficial Localizada

NP/NPs: Nanopartícula/Nanopartículas

PDMAEMA: Poli(2-(dimetilamino)etil metacrilato)

PXRD: Difracción de Rayos X de polvo policristalino

SEM-EDX: Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis Semicuantitativo Elemental

TEOS: Tetraetilortosilicato

τ : Tiempo de vida

RESUMEN

El enfoque de este trabajo de tesis tiene como objetivo estudiar la amplificación de señales luminiscentes de óxidos inorgánicos tipo espinela y tipo wolframita al interactuar con una superficie funcionalizada de nanopartículas de oro y plata. Se estudió el efecto que producen estas superficies en la luminiscencia de diferentes óxidos dopados con un 5 % mol de Cr^{3+} y Eu^{3+} . Para lograr este propósito, estos cationes se insertaron en diferentes compuestos: tipo espinela AAI_2O_4 y tipo wolframita, AWO_4 , donde $\text{A} = \text{Zn}, \text{Mg}$. Los materiales tipo espinela se sintetizaron por el método del citrato sol-gel mientras que los tipo wolframita fueron sintetizados por el método del estado sólido. La caracterización estructural de estos óxidos indica que los dopantes se insertan homogéneamente dentro de la estructura y que no quedan aislados formando islas. La caracterización espectroscópica muestra que para todos los compuestos dopados con Eu^{3+} la emisión de estos materiales se debe a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 0, 1, 2, 3, 4$, mientras que para los compuestos dopados con Cr^{3+} se debe a la transición $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$, llamada comúnmente “*línea fonónica cero*”.

Por otro lado, se sintetizaron nanopartículas de oro y de plata por el método del citrato, y recubiertas con SiO_2 , las que fueron depositadas sobre vidrio funcionalizado. Las NPs quedan distribuidas homogéneamente en la superficie. Finalmente, empleando la técnica de spin-coating, se depositó sobre la superficie modificada con NPs@SiO_2 el material inorgánico dopado con Eu^{3+} y Cr^{3+} , llegándose a obtener factores de amplificación de la luminiscencia de 2,5 veces para los materiales dopados con Cr^{3+} y 4,5 veces para los materiales dopados con Eu^{3+} .

ABSTRACT

The aim of this work deals with the study of enhanced luminescence of spinel-type and wolframite-type inorganic oxides when they interact with a functionalized surface of gold and silver nanoparticles. The effect that these surfaces produce on the luminescence of different oxides doped with 5% mol of Cr^{3+} and Eu^{3+} was studied. To achieve this purpose, these cations were inserted into different compounds: spinel-type AAI_2O_4 and wolframite-type, AWO_4 , where $\text{A} = \text{Zn}, \text{Mg}$. Spinel-type materials were synthesized by the sol-gel citrate method, while wolframite-type materials were synthesized by the solid-state method. The structural characterization of these oxides indicates the dopants are inserted homogeneously within the structure and that they are not isolated forming islands. The spectroscopic characterization shows that for all compounds doped with Eu^{3+} the emission of these materials is due to the transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, $J = 0, 1, 2, 3, 4$, while for compounds doped with Cr^{3+} it is due to the transition ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, commonly called “*zero phononic line*”.

On the other hand, gold and silver nanoparticles were synthesized by the citrate method, and they were coated with SiO_2 , which were deposited on functionalized glass. The NPs are homogeneously distributed on the surface. Finally, using the spin-coating technique, the inorganic material doped with Eu^{3+} and Cr^{3+} was deposited on the modified surface with $\text{NPs}@ \text{SiO}_2$, obtaining amplification factors of luminescence intensity of 2.5-fold for materials doped with Cr^{3+} and 4.5-fold for materials doped with Eu^{3+} .

CAPÍTULO 1: Introducción

1. ANTECEDENTES GENERALES

1.1. Introducción

En los últimos años ha habido un creciente interés en desarrollar nuevos compuestos inorgánicos con interesantes propiedades fisicoquímicas que tienen como último fin una futura aplicabilidad como materiales que tengan un valor agregado interesante. Por ejemplo, fases tipo espinela, como son $ZnAl_2O_4$ y $MgAl_2O_4$, y tipo wolframita, como por ejemplo $ZnWO_4$ y $MgWO_4$, presentan interesantes propiedades eléctricas, magnéticas, catalíticas y ópticas[1–6] y que, en condiciones controladas, al modificar la metodología de síntesis de estos óxidos como la temperatura, o el tipo de procedimiento realizado, es posible producir diferentes tamaños y morfologías. Además, es posible modificar las propiedades luminiscentes cuando se añaden como dopante ciertos tipos de cationes de la serie de transición o lantánida[7–9] para crear nuevos dispositivos emisores para tomografía computarizada[10], o también pueden ser utilizados como aditivos para disminuir la temperatura de objetos expuestos a la luz solar[11].

Entre los aspectos que se desarrollaron en este trabajo de tesis se encuentran la síntesis, caracterización estructural y caracterización de la luminiscencia de nanocristales tipo espinelas dopadas ($AA_2O_4:D$) y wolframitas dopadas ($AWO_4:D$), con $A=Zn^{2+}$, Mg^{2+} y $D=Cr^{3+}$, Eu^{3+} . En la actualidad, la búsqueda de nuevos materiales luminiscentes de estado sólido se encuentra en pleno desarrollo, dado que se han encontrado aplicaciones en el área de la electrónica[12,13], biotecnología y medicina, especialmente en imagenología[10,14,15].

Sin embargo, el foco principal de esta tesis no está en la síntesis y caracterización estructural de estas especies, pues ya existe una abundante literatura dedicada a este tema, sino que el interés se enfoca en analizar, caracterizar y cuantificar la amplificación de la señal luminiscente que puedan experimentar tanto las espinelas como las wolframitas dopadas, cuando son depositadas sobre una superficie metálica compuesta con nanopartículas de oro o plata recubiertas con dióxido de silicio.

1.2. Antecedentes Bibliográficos

Tal como se menciona anteriormente, la presencia de nanoestructuras metálicas modifica tanto la luminiscencia de una especie emisora como la cinética de desactivación, en particular cuando el fluoróforo está situado a distancias mayores que 1 nm de una superficie constituida por nanoestructuras metálicas[16–18]. Desde el año 2000 hasta la fecha se han realizado numerosos estudios tanto en ciencia básica como aplicada, en los que se muestra un importante incremento en la intensidad de señal en espectroscopia Raman (SERS, *Scattering Enhanced Raman Spectroscopy*) y Fluorescencia (SEF; *Surface Enhanced Fluorescence*) generado por la presencia de nanopartículas de oro y plata[19–21]. Respecto de la fosforescencia, o emisiones de larga duración, la cantidad de investigaciones es reducida[22,23] pudiendo destacar un estudio realizado con la molécula *Rosa de Bengala* a 77 K, en donde fue posible intensificar la intensidad de la fosforescencia de esta molécula hasta casi seis veces, respecto de la señal en ausencia de NPs de plata[22,23].

Por otro lado, en relación a la emisión de especies no moleculares, existen varios artículos publicados[24–26] donde se estudió la amplificación de la emisión de nanocristales inorgánicos de puntos cuánticos en presencia de NPs de plata recubiertas con SiO₂, siendo uno de los primeros estudios de este tipo de una especie emisora no molecular, encontrándose una amplificación del orden de 10 veces.

No obstante, relativo a la emisión de especies lantánidas, se han realizado estudios teóricos y experimentales de la amplificación de la señal de emisión a 612 nm del complejo de Eu(TTFA)₃ (tris(4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanedieno). En ese trabajo se utilizaron NPs de Ag con forma de prisma, y se estudió la dependencia de la intensidad de la luminiscencia y el tiempo de vida, en función de la concentración de NPs de plata en disolución acuosa, debido a que no existe un mecanismo detallado sobre la influencia de las NPs en la luminiscencia de iones lantánidos. Se encontró que la luminiscencia se mejoró hasta 5,5 veces, y también hubo un aumento en el valor del tiempo de vida de 147 μs a 260 μs, medido para la transición ⁵D₀ → ⁷F₂[27]. Posteriormente los mismos autores realizan un estudio semejante para el mismo complejo de Eu(TTFA)₃, pero utilizando mezcla de NPs esféricas de Ag (12 nm) y Au (20 nm), logrando un aumento de luminiscencia fue de 2,5 veces[28]. Se debe hacer notar que ambos estudios fueron realizados en disolución.

La revisión bibliográfica realizada muestra que el estudio de la amplificación de señales luminiscentes producida por la presencia de NPs metálicas de especies inorgánicas tipo espinelas y wolframitas en estado sólido no ha sido reportado hasta la fecha, transformándose así en un tema inédito.

Por otra parte, el aumento de la intensidad de la luminiscencia de materiales tipo espinela y tipo wolframita resultaría un tema de interés, dado que, por ejemplo, estudios de estas especies están siendo utilizadas como sondas emisoras de luz, y su estudio en ésta y otras aplicaciones se encuentran en pleno desarrollo[29–31]. Esto permite suponer que la incorporación de NPs metálicas, eventualmente, podría redundar en el mejoramiento de las aplicaciones en las que intervienen estas especies.

1.3. Luminiscencia, fluorescencia y fosforescencia

La luminiscencia se define como la emisión radiativa espontánea que presenta una sustancia luego de ser perturbada por una fuente de energía externa[32–34]. La fuente externa puede provenir de diferentes estímulos: calor, electricidad, luz, e incluso ser el resultado de una reacción química[34,35], siendo los ejemplos más comunes, de luminiscencia, la fluorescencia y fosforescencia. Estos procesos ocurren cuando una perturbación, que incide sobre una sustancia, promueve a los electrones que se encuentran en el estado electrónico basal hacia un estado electrónico de mayor energía debido a la absorción de uno o más fotones.[34–36]. Debido a un cambio de espín electrónico en los electrones promovidos hacia estados excitados, el tiempo de relajación de esta emisión es lo que diferencia a la fluorescencia y fosforescencia. En general, los tiempos de vida de la fluorescencia son alrededor de pocos nanosegundos mientras que los de la fosforescencia se encuentran entre los milisegundos hasta los segundos o más[37]. De acuerdo a la IUPAC, la fluorescencia se define como *la emisión espontánea de radiación (luminiscencia) de una entidad*

molecular excitada manteniendo la multiplicidad de espín; en cambio el término fosforescencia se define como *la luminiscencia de larga duración debida al cambio de multiplicidad de espín, típicamente desde un estado triplete a un singulete o viceversa*[34].

Genéricamente, los materiales inorgánicos que presentan propiedades luminiscentes se les conoce como “*phosphors*”, que difiere del elemento: “*phosphorus*”. La palabra *phosphor* fue mencionada por primera vez alrededor del siglo XVII y quiere decir “portador de luz”, significado que no ha variado a través de los años[32]. Los *phosphors* consisten en una red cristalina, como las espinelas y wolframitas, dopadas con una pequeña cantidad de un ion ópticamente activo, ya sea de la serie de transición, como el Cr^{3+} , o de la serie lantánida, como el Eu^{3+} [38].

La luminiscencia de los materiales tipo *phosphors* dependen de dos factores: del tipo de la estructura cristalina y de su composición química[39]. Debido a que no existe el cristal perfecto, todos los materiales sólidos contienen defectos en su estructura cristalina que por lo general son impurezas. Estas impurezas son las que le otorgan al cristal las propiedades luminiscentes características[40]. Un ejemplo de ello son los cristales de fluorita (CaF_2). Cuando la fluorita se encuentra sin impurezas sus cristales son incoloros y no presenta emisión (Figura 1.1.A). Sin embargo, cuando se encuentra con alguna impureza, y dependiendo de la naturaleza de ésta, puede presentar una emisión verde (Figura 1.1.B) debido a la presencia de Sm^{2+} . En el laboratorio es posible añadir estas impurezas como dopantes en una estructura cristalina, como el catión Eu^{2+} , y ahora el material presenta emisión azul (Figura 1.1.C)[41].

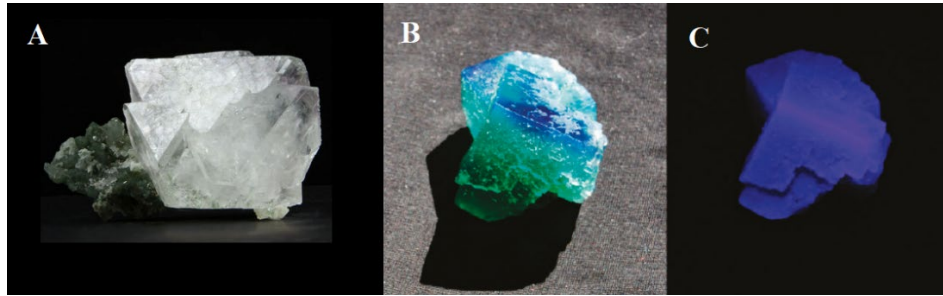


Figura 1.1: (A) Fluorita sin impurezas; (B) Fluorita con impureza de Sm^{2+} y expuesta a la luz del sol; (C) Fluorita con impureza de Eu^{2+} expuesta bajo una lámpara UV[41].

Del párrafo anterior se desprende que la emisión de las especies tipo *phosphors* son sensibles a trazas de ciertas impurezas o dopantes. En la mayoría de los casos, los *phosphors* comprenden materiales inorgánicos “*bulk*” altamente purificados y cristalizados, que se les denomina *crisales hospederos* o *crisales anfitriones*. Cuando se añaden dopantes en el hospedero (entre 10-100 ppm como en el caso de la fluorita[41]) que benefician al material, desde el punto de vista de la luminiscencia, a estas especies se les llaman *activadores* de luminiscencia (Figura 1.2)[33,42]. El activador crea un centro que absorbe la energía y la convierte en radiación visible. Por lo general, la energía emitida por el material usualmente es de menor energía que la de excitación, y por tanto, de mayor longitud de onda[43].

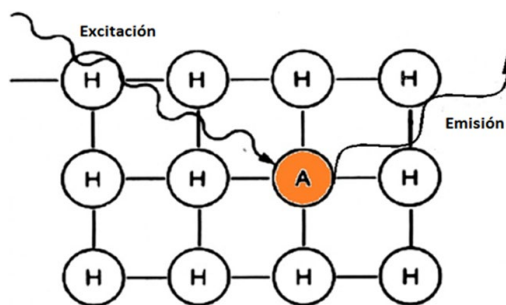


Figura 1.2: Representación esquemática en el proceso de luminiscencia cuando se involucra un dopante o activador (A) dentro del hospedero (H)[42]

1.4. Mecanismos de luminiscencia en sólidos inorgánicos.

El mecanismo por el cual ocurre la luminiscencia puede resumirse en tres etapas: 1) absorción de energía y promoción de los electrones hacia un estado excitado; 2) transferencia de la energía de excitación; y 3) relajación hacia el estado basal y emisión de luz. Las primeras dos etapas dependen del modo de excitación mientras que la tercera depende exclusivamente de los centros luminiscentes del material[44,45]. Estos centros luminiscentes se forman cuando aparecen defectos en la estructura cristalina y se clasifican como intrínsecos o extrínsecos. Los defectos intrínsecos pueden deberse al desplazamiento de la posición original de un átomo de la red cristalina, imperfecciones estructurales tales como desorden en el cristal, e incluso algunas impurezas (elementos no activadores) que distorsionan la red, lo que genera un defecto puntual produciendo una vacancia. Por otro lado, los defectos extrínsecos se deben a impurezas en la estructura cristalina; estas impurezas (algunos átomos de la serie de transición, tierras raras y actínidos) generan centros luminiscentes debido a la aparición de nuevos niveles energéticos que se insertan dentro del rango de energía de la banda prohibida. En la Figura 1.3 se observa el diagrama de energía de la estructura cristalina cuando se inserta el catión (impureza) de Pr^{3+} dentro del hospedero. Cuando los electrones promovidos hacia la banda de conducción se relajan hacia los niveles energéticos del dopante ocurre otra relajación hacia la banda de valencia, con su correspondiente emisión de luz, cuya longitud de onda dependerá del dopante inserto en la estructura[45–47]. La energía de la banda prohibida en semiconductores oscila entre 1 y 4 eV, por lo que una perturbación de radiación electromagnética o igual a 300 nm es suficiente energía para promover electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción[44–49].

la elección de un catión dopante para un centro luminiscente debe cumplir además que su estado basal no tenga pares electrones en su capa externa, debido a que esto ayuda a disminuir los efectos del acoplamiento vibrónico en el sitio del activador, y además debe tener la valencia adecuada que se acomode fácilmente al entorno cristalino para evitar un cambio en el estado de oxidación tanto del dopante como en algún catión del hospedero[40].

En este trabajo de investigación fueron elegidos los cationes de Cr^{3+} y de Eu^{3+} por lo que en esta sección solo se hablará de estos cationes. Para mayor información se recomienda indagar en “*Phosphor Handbook*” de William Yen y colaboradores[32] y en “*Luminescence and the Solid State*” de R.C. Ropp[40].

1.5.1. Centros luminiscentes de metales de transición. Cation Cr^{3+}

Los metales de transición son los que aparecen en el sistema periódico después del elemento calcio. El Ca se ubica en el período 4 en la tabla periódica, y una característica que tienen estos metales de transición es que comienzan a tener electrones localizados en orbital $3d$. Todos esos metales, exceptuando los últimos dos de cada serie, se caracterizan por tener el orbital d parcialmente ocupado[50,51]. En esta sección se discutirá solo de los cationes de la primera serie de transición $3d^n$. Estos metales tienden a ceder los electrones $4s$, y en algunos casos ceden o ganan electrones $3d$ para formar cationes estables. En general, los cationes del periodo 4 presentan la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n$, donde $1 < n < 10$. Estos electrones son los responsables de las transiciones luminiscentes que presentan estos cationes[46,50,52].

La configuración electrónica de los electrones de valencia del Cr^{3+} es $3d^3$. Es un ion importante debido a que es ampliamente usado en láseres de estado sólido desde que el espectro óptico del rubí ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) fue explicado completamente, en 1958, aplicando la teoría del campo cristalino[32], que describe el desdoblamiento que sufren los orbitales d degenerados. El espectro de emisión del Cr^{3+} depende de la concentración del catión, de la temperatura, y del entorno donde se inserta. En el rubí, el Cr^{3+} está inserto dentro de un entorno octaédrico. El espectro de emisión del Cr^{3+} es una banda aguda en la región espectral entre 680 y 720 nm correspondiente a la transición prohibida ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ de alto campo. Sin embargo, si el catión Cr^{3+} estuviera inserto dentro de un entorno de bajo campo, el espectro de emisión ahora se presenta como una banda ancha entre 680 y 720 nm y corresponde a la transición permitida ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ [46,53–55]. Los términos alto y bajo campo hacen alusión al valor $10Dq$ que se obtiene para cada complejo[56]. $10Dq$ es el valor de la energía de estabilización de campo cristalino (también denominado Δ), y su valor dependerá de cada complejo ion-ligando. La magnitud del $10Dq$ variará si se producen los siguientes cambios: la carga iónica del metal central, la naturaleza del ligante y la geometría del campo cristalino[57]

Por otro lado, cuando este catión se inserta en un entorno octaédrico, se observan dos bandas de absorción anchas centradas alrededor de 418 y 530 nm, correspondientes a las transiciones permitidas por espín ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ y ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, respectivamente. Las transiciones prohibidas por espín por lo general son difíciles de observar debido a que son relativamente débiles[32,46].

1.5.2. Centros luminiscentes de tierras raras. Cation Eu^{3+}

De acuerdo a la IUPAC[58], las tierras raras son todos los metales lantánidos o lantanoides (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) además de los metales Sc e Y. Si los metales lantánidos tuvieran todos sus orbitales ocupados, presentarían la configuración electrónica externa $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$. Generalmente se incorporan en cristales como cationes divalentes o trivalentes, y para estos elementos las transiciones electrónicas ocurren entre los diferentes subniveles del orbital $4f$ [52,59].

El cation Eu^{3+} tiene en total 60 electrones, 54 de ellos están en las mismas capas cerradas que el átomo de xenón mientras que los seis electrones restantes están en la capa $4f$ ($4f^6$). La capa $4f$ se encuentra protegida del entorno por las capas externas cerradas $5s^2$ y $5p^6$. Exhibe una fotoluminiscencia intensa de color rojo cuando es expuesto a una radiación UV. Esta fotoluminiscencia no sólo se observa en cristales inorgánicos dopados con Eu^{3+} sino que también se observa cuando el cation está rodeado de ligandos orgánicos formando complejos. Estos ligandos pueden actuar como una antena para absorber la luz con la que es perturbado el complejo de Eu^{3+} y transferir esta energía hacia los niveles de este cation[60].

La degeneración de la configuración $4f^6$ (Figura 1.4[60]) puede ser parcial o total, dependerá de las perturbaciones que sufra el ion Eu^{3+} , las que pueden ser: repulsión electrónica, acoplamiento espín-órbita, perturbación del campo cristalino y eventualmente el efecto Zeeman[60], por lo que los espectros luminiscentes del ion Eu^{3+} varían sobre todo con una perturbación en el campo

cristalino[61]. La repulsión electrónica se debe a la interacción electrostática que existe entre los electrones de la capa $4f$. El acoplamiento espín-órbita se debe a la interacción entre el momento magnético de espín y del electrón alrededor del núcleo. El efecto de campo cristalino es causado por las interacciones entre los electrones $4f$ y los electrones del ligando. El efecto Zeeman es el desdoblamiento de los niveles de energía por la presencia de un campo magnético externo[60].

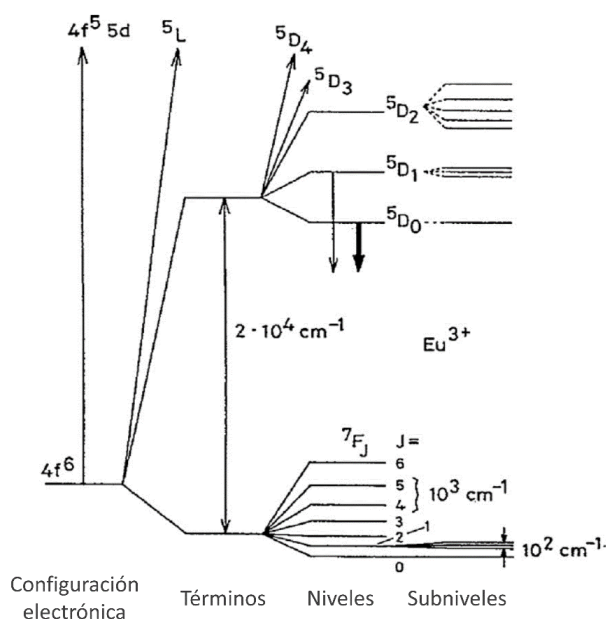


Figura 1.4: Diagrama energía parcial del Eu^{3+} mostrando la magnitud relativa de la repulsión interelectrónica (términos), acoplamiento espín-órbita (niveles) y efectos del campo cristalino (subniveles). Las flechas que apuntan hacia abajo indican los estados excitados $5D_0$ y $5D_1$ en los cuales ocurre la luminiscencia[60].

1.6. NPs Metálicas y Amplificación de Señales Luminiscentes

Las nanopartículas (NPs) metálicas, y en general los nanomateriales, son estructuras que presentan tamaños menores que 100 nm, en al menos una dimensión. La forma más común que adoptan las NPs se aproxima a una esfera, pero, de acuerdo al método de síntesis empleado, pueden

adoptar otras estructuras tales como prismas o varillas[62,63]. Las NPs de metales como oro, plata y cobre son algunas de las más utilizadas porque es posible emplearlas, por ejemplo, como agentes antimicrobianos[64,65], catalizadores[66] y biosensores[67].

Una de las propiedades que poseen estas nanoestructuras metálicas es la capacidad de amplificar el campo eléctrico que rodea a las nanoestructuras. Esta propiedad se debe a la interacción entre la radiación electromagnética incidente y la nube de electrones libres derivados de la banda de conducción incompleta (de electrones) que rodean las nanoestructuras metálicas, y ocurre cuando el tamaño de una NP es más pequeño que la longitud de onda de la radiación incidente. Esta oscilación se llama Resonancia Plasmónica Superficial Localizada (LSPR), o simplemente plasmones (figura 1.5)[63]. Esta nube electrónica se desplaza desde su posición original en ondas discretas cuantizadas alrededor de la partícula, mientras que la fuerza de atracción del núcleo de las NPs hace que esta nube vuelva a su posición original. Además, a medida que el tamaño de la NP aumenta, el máximo de resonancia del plasmón se desplaza hacia mayores longitudes de onda[18,62,63,68,69].

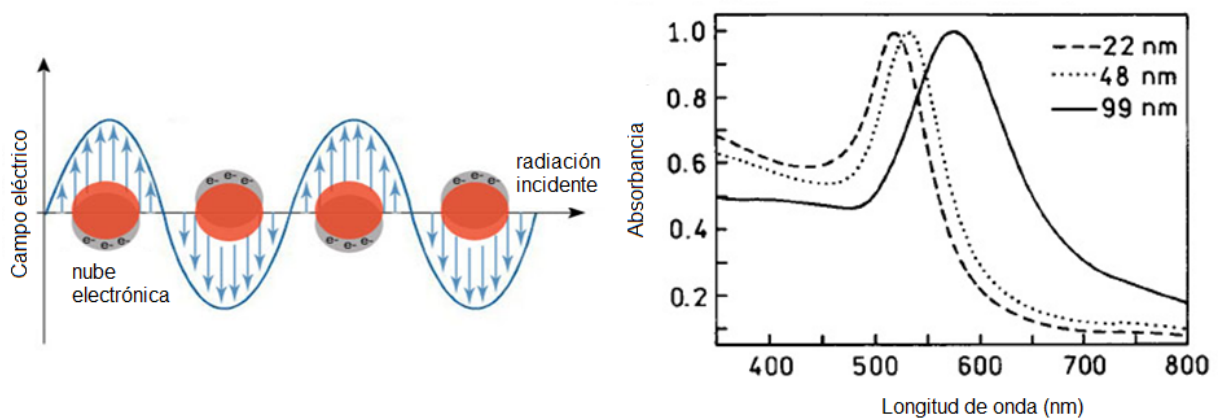


Figura 1.5: (izq) Esquema de la oscilación plasmónica para una esfera y muestra el desplazamiento de la carga de conducción electrónica relativa al núcleo[18,68] (der) corrimiento hacia el rojo en el espectro de absorción del plasmón cuando el diámetro de las NPs de oro aumenta de 22 a 99 nm[18].

Para una nanoestructura metálica, la longitud de onda del máximo de resonancia depende de cuatro factores: (1) forma de la NP; (2) tamaño de la NP; (3) tipo de metal de la NP, y (4) entorno dieléctrico. El control de estas propiedades permite obtener plasmones de resonancia a distintas longitudes de onda[22,68].

El origen de la amplificación de señales viene dado por la formación de un dipolo inducido debido a la oscilación proveniente de la perturbación de la nube de electrones de la NP. Este dipolo inducido genera un campo eléctrico adicional en el lugar donde se encuentra el analito, dando como resultado un campo eléctrico local (E_{local}) descrito de acuerdo a la ecuación 1.1

$$E_{local} = E_{REM} + E_{NP} \quad (1.1)$$

donde E_{REM} es el campo eléctrico de la radiación electromagnética incidente, y E_{NP} es el campo eléctrico generado por la superficie metálica[70]. El E_{NP} generado dependerá de la forma, el tamaño y la función dieléctrica $\varepsilon(\lambda)$ del metal que forman las NPs, además de la constante dieléctrica ε_0 del medio que rodee a las NP. Esta relación se muestra en la ecuación 1.2[22,63,71]

$$E_{NP} \propto \frac{\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\lambda) + \chi\varepsilon_0} \quad (1.2)$$

donde χ es el factor geométrico de la NP, y es igual a 2 cuando la NP adopta una forma esférica. La función $\varepsilon(\lambda)$ es una variable compleja que se describe con la ecuación 1.3

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon'(\lambda) + i\varepsilon''(\lambda) \quad (1.3)$$

donde $\varepsilon'(\lambda)$ y $i\varepsilon''(\lambda)$ corresponden a la parte real e imaginaria de la función dieléctrica, respectivamente[22,63]. La función dieléctrica, que es una función compleja, es una expresión de la constante dieléctrica de una sustancia en función de la frecuencia de la radiación incidente, siendo la parte real de la función la que determina la cantidad de energía que se absorberá de radiación incidente sobre la superficie porque es la que debe estar en resonancia con dicha radiación incidente[72,73].

Hasta el momento, el mecanismo que presenta la amplificación de señales luminiscentes ha sido descrita para moléculas y puntos cuánticos que presentan fluorescencia, y es similar al mecanismo de amplificación de señales en espectroscopía Raman. Sin embargo, la diferencia fundamental entre la amplificación del Raman y la de señales fluorescentes es que para el primero el efecto de amplificación de señal se produce cuando el analito se encuentra a distancias menores a 1 nm, y para el segundo la amplificación de la señal luminiscente es favorecida a distancias NP-fluoróforo mayores a 2 nm[22,23,74–77]. Una forma de lograr esto es separando el luminóforo de la superficie metálica. El principal mecanismo de desactivación del estado excitado corresponde a un proceso de transferencia energética desde el luminóforo a la superficie metálica. Si el luminóforo se encuentra a la distancia d de la superficie, la constante de velocidad de desactivación del estado excitado es proporcional a $1/d^3$ por lo que, a medida que aumenta d , disminuye el factor de desactivación del estado excitado por efecto de las NPs, pero si la distancia d llega a ser muy grande, la superficie no ejercería influencia alguna[78].

Cuando ocurre un proceso de fluorescencia para una molécula, y en ausencia de NPs metálicas, el rendimiento cuántico Q_0 y el tiempo de vida τ_0 de fluorescencia están dadas por las ecuaciones 1.4 y 1.5[20,22,79]

$$Q_0 = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad (1.4)$$

$$\tau_0 = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad (1.5)$$

donde Γ es la constante de velocidad de decaimiento de la emisión, y k_{nr} es la sumatoria de todas las constantes de velocidad de desactivación de la fluorescencia. Si el valor de Q_0 cambia, esto se debe solamente a que el valor de k_{nr} cambia debido a que Γ es intrínseco de cada fluoróforo, por lo que este último valor debería mantenerse constante. Sin embargo, cuando el fluoróforo interactúa con una superficie metálica, aparecen nuevas constantes asociadas al decaimiento radiativo desde el estado excitado, y las expresiones 1.4 y 1.5 se reescriben en función de las nuevas constantes

$$Q_m = \frac{\Gamma + \Gamma_m}{\Gamma + k_{nr} + \Gamma_m} \quad (1.6)$$

$$\tau_m = \frac{1}{\Gamma + \Gamma_m + k_{nr} + k_m} \quad (1.7)$$

donde Q_m es el rendimiento cuántico de la señal luminiscente amplificada del fluoróforo cuando este interactúa con nanoestructuras metálicas, Γ_m corresponde a la constante de velocidad de decaimiento de fluorescencia por efecto del metal y k_m es la constante de velocidad desactivación no radiativa de fluorescencia en presencia de nanoestructuras metálicas. Es posible notar que, si el valor de Γ_m aumenta, el valor de Q_m también aumenta, y además, de acuerdo a la ecuación 1.7, el tiempo de vida τ_m disminuye cuando el fluoróforo se encuentra en la cercanía de una superficie metálica nanoestructurada[20,22,79].

1.7. Hipótesis

De acuerdo con los antecedentes expuestos previamente, se plantea la siguiente hipótesis de trabajo:

«La intensidad luminiscente de materiales inorgánicos en estado sólido basados en óxidos tipo espinelas y tipo wolframitas dopados con europio (III) y cromo (III) aumentará cuando éstos óxidos interactúen con una superficie modificada con nanopartículas metálicas.»

1.8. Objetivos

1.8.1. Objetivo General

Desarrollar una metodología que permita medir la amplificación de la luminiscencia de materiales inorgánicos dopados en presencia de nanopartículas metálicas (oro y/o plata).

1.8.2. Objetivos Específicos

- 1) Sintetizar mediante métodos de estado sólido y/o del sol-gel los siguientes óxidos:
 - ZnAl_2O_4 ; $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$; $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$.

- MgAl_2O_4 ; $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$; $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$.
 - ZnWO_4 ; $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$; $\text{ZnWO}_4:\text{Cr}^{3+}$.
 - MgWO_4 ; $\text{MgWO}_4:\text{Eu}^{3+}$; $\text{MgWO}_4:\text{Cr}^{3+}$.
- 2) Caracterizar estructuralmente los materiales luminiscentes obtenidas.
 - 3) Caracterizar la luminiscencia de las especies sintetizadas.
 - 4) Sintetizar, caracterizar y depositar en una superficie NPs de oro y plata recubiertas para formar un ensamble.
 - 5) Depositar los materiales luminiscentes en un ensamble.
 - 6) Estudiar y comparar las propiedades luminiscentes entre los materiales luminiscentes depositados en una superficie libre de NPs y en un ensamble.
 - 7) Comparar el efecto en la amplificación de señales obtenidas para los materiales luminiscentes.

CAPÍTULO 2: Métodos y Materiales

2. MÉTODOS Y MATERIALES

Los reactivos, soluciones y solventes empleados fueron adquiridos en Sigma-Aldrich y en Merck, y todos con una pureza superior al 99%. Además, se utilizaron crisoles de alúmina de 50 mL con tapa Coors® y vidrios Corning® que fueron adquiridos a través de Sigma-Aldrich. Un mayor detalle de los reactivos y soluciones se encuentra en el Anexo N°1.

2.1. Síntesis de Materiales Luminiscentes.

Para sintetizar los materiales luminiscentes que se emplearon en esta tesis, se utilizó el método llamado “Citrato Sol-Gel” debido a que este método permite obtener óxidos ternarios y cuaternarios utilizando una menor temperatura de síntesis[80] comparándola con la síntesis en estado sólido. Sin embargo, los materiales que contienen wolframio fueron sintetizados por el método del “estado sólido” debido a que no es posible obtener una disolución de W que tenga un estado de oxidación +6 ya que en disolución el estado de oxidación de ese metal depende del pH. Todos los dopantes añadidos tienen una concentración de 5% mol. Se eligió este porcentaje debido a que la literatura reportó que la intensidad máxima de luminiscencia, para un dopante con Eu^{2+} , se alcanza cuando la concentración de este catión no supera el 6,6%[81].

2.1.1. Método del Citrato Sol-Gel

El método utilizado está basado en el trabajo de Abdukayum et.al.[82]. Este método consiste preparar disoluciones de nitrato de los cationes que se van a utilizar en la síntesis de los óxidos (Tabla 2.1.). Los reactivos fueron pesados en balanza analítica con sensibilidad de 0,1 mg. Todas las disoluciones fueron preparadas utilizando agua desionizada. No obstante, para obtener una disolución de nitrato de Eu^{3+} , se adicionó 1,5 mL de HNO_3 6 mol/L a la preparación y luego se aforó hasta obtener un volumen de 250 mL. Finalmente, todas las disoluciones se guardaron en frío para un posterior uso.

Tabla 2.1: Preparación de las soluciones stock.

Ion/Ácido	Precursor	Masa (g)	Vol. aforo. (mL)	[M] del ion
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$	22,51	1000	0,060
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	8,93	500	0,060
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	7,70	500	0,060
Eu^{3+}	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$	0,44	250	0,005
Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$	0,50	250	0,005
Cítrico	Ác. cítrico anhidro	43,23	500	0,450

La proporción que tiene que haber entre el Zn (o Mg) con el Al debe ser 1:2, respectivamente. Cuando se agrega el dopante, ya sea Eu^{3+} o Cr^{3+} , la proporción entre Zn (o Mg), Al y Eu (o Cr) debe ser 2:4:1. Considerando lo anterior, los volúmenes utilizados de cada catión se muestran en la Tabla 2.2. Las disoluciones se añadieron en un cristalizador de 1 L. Posteriormente, el pH fue ajustado a

5,0 empleando una disolución de NH_3 6 N. Mediante una barra magnética la mezcla fue agitada vigorosamente, a temperatura ambiente, durante 2 h. Posteriormente se evaporó lentamente el agua en una estufa a $75\text{ }^\circ\text{C}$ hasta que la disolución se transformó en un gel que fue secado a $130\text{ }^\circ\text{C}$ en un horno por 3 h, e inmediatamente pasado este tiempo, la temperatura se elevó a $200\text{ }^\circ\text{C}$ y se siguió calentando por 7 h más hasta formar un material poroso de color negro. Finalmente, el material formado se pulverizó en un mortero de ágata y se recoció al aire a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h utilizando un crisol de alúmina. Con este procedimiento, se obtuvo un material de color blanco para los óxidos sin dopar y dopado con Eu, y se obtuvo un material de color “levemente rosado” para el óxido dopado con Cr.

Tabla 2.2: Volúmenes utilizados para preparar materiales por citrato sol-gel

Material	Volumen disolución (mL)					Ác. cit.
	Zn ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Eu ³⁺	Cr ³⁺	
ZnAl ₂ O ₄	80	-	160	-	-	50
ZnAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺	80	-	140	20	-	50
ZnAl ₂ O ₄ :Cr ³⁺	80	-	120	-	40	50
MgAl ₂ O ₄	-	80	160	-	-	50
MgAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺	-	80	140	20	-	50
MgAl ₂ O ₄ :Cr ³⁺	-	80	120	-	40	50

2.1.2. Método del Estado Sólido

El método utilizado está basado en el trabajo de Sharma et.al.[10]. Este método consiste en utilizar como precursores los óxidos de los diferentes cationes de interés excepto cuando el sistema

es dopado con Cr. Para este método se utilizó $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ debido a que el Cr_2O_3 es muy estable a altas temperaturas. Los precursores fueron masados en balanza analítica con sensibilidad de 0,1 mg. Las cantidades estequiométricas que se masaron (Tabla 2.3) de cada catión se calcularon considerando una masa total de 3,00 g. Posteriormente los óxidos se mezclaron y molieron en un mortero de ágata con 2-propanol durante 1 h y se sintetizaron al aire en un crisol de alúmina a 900 °C durante 3 h a razón de subida de temperatura de 150 °C/h. Los materiales obtenidos son de coloración blanca (sin dopar), “levemente rosada” (dopado con Eu^{3+}) y “café-púrpura” (dopado con Cr^{3+}).

Tabla 2.3: Masas utilizadas de cada precursor para preparar materiales por estado sólido

Material	Masa (g)				
	ZnO	MgO	WO ₃	Eu ₂ O ₃	Cr(NO ₃) ₃
ZnWO ₄	0,78	-	2,22	-	-
ZnWO ₄ :Eu ³⁺	0,78	-	2,05	0,17	-
ZnWO ₄ :Cr ³⁺	0,78	-	1,88	-	0,34
MgWO ₄	-	0,44	2,56	-	-
MgWO ₄ :Eu ³⁺	-	0,44	2,37	0,19	-
MgWO ₄ :Cr ³⁺	-	0,44	2,22	-	0,34

2.2. Síntesis de Nanopartículas

2.2.1. Síntesis de AgNP y Ag@SiO₂

Las AgNP se sintetizaron utilizando el método clásico de Lee-Meisel[83]. En un balón de fondo redondo de 2 bocas se disolvieron 18 mg de AgNO₃ en 100 mL de agua desionizada. La disolución se llevó a reflujo, y luego de ebullición se añadieron 2 mL de una disolución de citrato de sodio 38,8 mM. La disolución comenzó a cambiar de color de translúcida a “pardo-plomizo”. Una vez que la disolución se enfrió, se separó por tamaño mediante una centrifugación a 1000 rpm durante 10 minutos. Se colectó el sobrenadante mientras que el precipitado se descartó.

Para recubrir las NP con SiO₂ se utilizó la metodología desarrollada por Liu et.al.[84]. Se tomaron 45 mL del sobrenadante y se traspasó a un frasco ámbar de 500 mL. Se adicionaron 200 mL de etanol absoluto y se añadió 1 mL de disolución de NH₃ al 30%. La mezcla se homogenizó y se le adicionaron 300 µL de una disolución etanólica de TEOS 40 mM, y se agitó vigorosamente. La disolución se dejó reposar por 60 h. Finalmente, la disolución se centrifugó a 5000 rpm durante 40 minutos y se colectó el precipitado. El sólido colectado se redispersó con agua desionizada, obteniéndose una disolución coloidal de Ag@SiO₂.

2.2.2. Síntesis de AuNP y Au@SiO₂

Las AuNP se sintetizaron utilizando el método clásico Turkevich[85]. Se disolvieron 20 mg de KAuCl₄ en 100 mL de agua desionizada. La disolución fue llevada a reflujo, y luego de ebullición se adicionaron 5 mL de una disolución de citrato de sodio 38,8 mM. La disolución se dejó en reflujo hasta que cambió de color de amarilla a roja oscura.

Para recubrir las NP con SiO₂ se utilizó la metodología desarrollada por Camacho et.al.[86]. Se utilizaron 50 mL de las NPs sintetizadas anteriormente, y se adicionaron 4 mL de una disolución acuosa de APTMS de concentración 1 mM. La mezcla se agitó durante 30 minutos. Luego, la disolución se llevó a 90 °C y se adicionaron 6 mL de una disolución de silicato de sodio 0,54 %p/V. Esta mezcla se mantuvo por 4 h a 90 °C y se dejó enfriar a temperatura ambiente, obteniéndose una disolución coloidal de Au@SiO₂.

2.2.3. Modificación de superficies

Se utilizó vidrio Corning® para depositar las NP sobre la superficie. La adhesión de NP en superficie se basa en la interacción electrostática entre la NP y la superficie. Primero, el vidrio se lavó con agua regia (HCl:HNO₃ = 3:1) durante 4 h para eliminar cualquier residuo que pueda deteriorar la superficie cuando se modifique con NPs. Posterior a ello, se debe lograr que el vidrio obtenga una carga negativa parcial, y para ello los vidrios previamente limpiados con agua regia

fueron enjuagados con agua bidestilada y fueron sumergidos en NaOH 1 M por 30 min, con el objetivo de lograr que los vidrios adquirieran una carga negativa parcial. A continuación, los vidrios se enjuagaron con agua desionizada y se sumergieron en una disolución 0,5% p/V de PDMAEMA durante 15 min; logrando que la superficie adquiriera ahora una carga positiva parcial. Una vez transcurrido el tiempo, las superficies debieron lavarse con abundante agua desionizada. Como las Ag@SiO₂ tienen densidad de carga negativa[87], estas NPs pudieron adherirse a la superficie modificada con PDMAEMA por una interacción electrostática. Las superficies cargadas fueron sumergidas en la disolución de Ag@SiO₂ durante 17 hrs. Transcurrido el tiempo, las superficies funcionalizadas se enjuagaron con agua desionizada y se guardaron en una atmósfera libre de humedad para un posterior uso.

Para obtener una superficie funcionalizada con Au@SiO₂, la superficie fue modificada de la misma forma anteriormente descrita hasta el punto donde adquirió carga positiva (sumersión en disolución de PDMAEMA). La superficie se dejó secar en atmósfera libre de humedad. Se añadieron 30 µL de la disolución coloidal de Au@SiO₂ y nuevamente se dejó secar al aire. Las superficies fueron guardadas para un posterior uso.

2.3. Preparación de Superficies para Amplificación y Espectroscopía Resuelta en el Tiempo (Formación de Ensamblés)

Para medir los espectros de emisión y excitación, y los tiempos de vida, se preparó una dispersión del material luminiscente con 2-propanol de concentración 0,2% p/V. La mezcla se dejó

en un baño ultrasónico durante 30 minutos. Se dejó reposar durante 10 minutos para que las partículas más grandes decanten. Posteriormente se tomó una alícuota de 30 μL de sobrenadante con una micropipeta y se depositó por spin-coating a 1000 rpm en una superficie modificada con PDMAEMA. Se esperó a que se evapore el solvente. Esta superficie correspondió al blanco de cada compuesto.

Por otro lado, para preparar un ensamble se siguió el mismo procedimiento descrito en el párrafo anterior, pero en esta preparación la superficie correspondió a una superficie modificada con Ag@SiO_2 o Au@SiO_2 .

2.4. Técnicas de Caracterización

2.4.1. Difracción de Rayos X para polvo policristalino (PXRD)

Las muestras obtenidas, el polvo policristalino, fueron molidas en un mortero de ágata y analizadas en un difractómetro Bruker D8 Advance, utilizando un ánodo de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5416$ Å). Los difractogramas fueron procesados mediante el uso de los programas PowderX y Origin 8.5.1. Las indexaciones fueron realizadas utilizando el programa Checkcell.

2.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de rayos X de Energía Dispersiva (SEM-EDX)

Las muestras fueron preparadas prensando el polvo policristalino con una presión de una tonelada/cm², formando pellets de 6 mm de diámetro, y un espesor aproximado de 5 mm. Posteriormente el material prensado fue recubierto con un sputtering de oro-paladio. El análisis EDS se realizó en un equipo Bruker Vega 3 Tescan, con detector de energía dispersiva de rayos X Sonda Quantax 400 (EDX). Los análisis se llevaron a cabo por muestreo general 500x, puntual y mapeo (“*chemical mapping*”) a 2000x en varias zonas de la muestra. Se obtuvieron imágenes de electrones secundarios (ES) y retrodispersados (ER). Las imágenes de electrones retrodispersados se utilizaron para determinar la distribución de los elementos (homogeneidad) que componen del material policristalino.

2.4.3. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)

Las muestras fueron mezcladas con n-butanol y untadas en una rejilla de cobre-carbono. Los análisis fueron desarrollados utilizando un microscopio frío de doble corrección FEG ARM 200F JEOL2010 operado a 200 kV, equipado con un cañón de transmisión de campo Centurio EDX JEOL. Las imágenes digitalizadas fueron procesadas usando el software DigitalMicrograph® desarrollado por GATAN®.

Para caracterizar las NPs Ag@SiO₂ y Au@SiO₂ se utilizó el TEM Hitachi HT7700 operado a 120 kV.

2.4.4. Espectroscopía de Emisión y Excitación

El registro de los espectros de emisión de las muestras sólidas se realizó a temperatura ambiente utilizando un láser de 266 nm de excitación Crylas FQCW266, con una potencia promedio de 25 mW, y también un láser de Argón Innova 90C con longitudes de onda de excitación de 458, 488 y 514 nm, con una potencia promedio de 100 mW y un ángulo de incidencia de 45°, con un tamaño de incidencia del haz sobre la muestra de aproximadamente 1 mm, y con un haz discontinuo a 3,00 Hz. Los fotones emitidos fueron recolectados en un cono de luz de 28°, mediante un conjunto de lentes y un monocromador Horiba Jobin-Yvon Triax 180. En la detección se usó un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R5108 conectado a un amplificador lock-in SR830, sincronizado con la frecuencia del chopper de la luz de excitación.

El registro de los espectros de excitación de las muestras sólidas se realizó a temperatura ambiente en un espectrofotómetro desarrollado en el laboratorio donde fueron medidos. Este equipo consta de una lámpara de xenón Lot-Oriel de 1 kW de potencia conectada a un monocromador OMNI300 usado para ajustar la longitud de onda de excitación. Los espectros fueron registrados con un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R5108 conectado a un amplificador lock-in SR830, sincronizado con la frecuencia del chopper de la luz de excitación.

El registro de los espectros de emisión de las muestras preparadas para estudios de amplificación de señales luminiscentes se realizó en un espectrofluorímetro de conteo de fotones ISS-PC1, empleando un arreglo óptico donde la emisión se observa en el mismo plano de la excitación (front face). La muestra se ubicó formando un ángulo de 60° respecto del haz incidente. Se utilizó una longitud de onda de excitación de 395 nm para las muestras que tienen Eu^{3+} , mientras que la fuente de excitación para las muestras que tienen Cr^{3+} fue un diodo láser de 405 nm con una potencia de 20 mW. La emisión se midió en el rango espectral de 570 a 800 nm. Se utilizó un filtro de corte de 550 nm, que elimina parcialmente la dispersión de la muestra.

2.4.5. Espectroscopía UV-Visible

Para monitorear la síntesis de las NPs y ver el plasmón de resonancia de las NPs en las superficies se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800, barriendo el rango de longitudes de onda desde 300 nm a 700 nm.

2.4.6. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Para los análisis de AFM se utilizó el equipo Witec Alpha 3000, ocupando la técnica de semicontacto, empleando un cantiléver de frecuencia de resonancia de 75 kHz, adecuado para superficies blandas. Las micrografías fueron analizadas con el software WSxM 5.0.

2.4.7. Espectroscopía Resuelta en el Tiempo (tiempos de vida)

Para medir los tiempos de vida de ensamble luminóforo-NPs y del luminóforo en ausencia de NPs, se utilizó un espectrofotómetro multifrecuencial de fase y modulación ChronosFD desarrollado por ISS. Este equipo trabaja en el dominio de la frecuencia, y está compuesto por un detector de emisión (tubo fotomultiplicador) para las medidas de tiempos de vida del estado excitado Model R928 desarrollado por Hamamatsu. El rango de detección del detector de emisión va entre 240 a 900 nm. Las fuentes de excitación fueron dispositivos LEDs de 354 and 405 nm. Los tiempos de vida fueron adquiridos empleando 22 frecuencias de modulación en un rango variable, dependiendo de la muestra. En esta técnica se debe tener una referencia para poder cuantificar el desfase existente entre la fuente de excitación y la emisión de la muestra. En todas las medidas se usó la dispersión de la muestra porque ésta refleja parte de la radiación incidente proveniente de la fuente de excitación. Se utilizó el software Vinci 2.4.90 en el análisis de los decaimientos de la fotoluminiscencia de las especies emisoras.

CAPÍTULO 3: Caracterización de Materiales Luminiscentes y Nanopartículas

3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES LUMINISCENTES Y NANOPARTÍCULAS

En este capítulo se mostrarán los resultados de las diferentes caracterizaciones realizadas a los materiales inorgánicos sintetizados como también a las NPs metálicas. Por un lado, los materiales luminiscentes fueron sintetizados utilizando dos diferentes metodologías: Citrato Sol-Gel (familias ZnAl_2O_4 y MgAl_2O_4 , sección 2.1.1) y estado sólido (familias ZnWO_4 y MgWO_4 , sección 2.1.2). La concentración de todos los dopantes es de un 5% mol. Los resultados PXRD entregaron información sobre el grupo espacial en el cual cristalizan los materiales sintetizados. Las microscopías SEM y HR-TEM permitieron obtener la morfología, homogeneidad y tamaño del material policristalino.

Por otro lado, las NPs de Ag y Au se sintetizaron por el método del citrato, utilizando reflujo y monitoreando el espectro de extinción del plasmón de resonancia con un equipo UV-Vis. Una vez sintetizadas las NPs, fueron recubiertas con SiO_2 , utilizando TEOS para formar las NPs de $\text{Ag}@\text{SiO}_2$, y silicato de sodio, para formar $\text{Au}@\text{SiO}_2$. Ambas NPs recubiertas fueron caracterizadas por microscopía TEM y espectrofotometría UV-Vis. Seguidamente las soluciones coloidales con NPs de Ag y Au recubiertas fueron depositadas en superficies (vidrio Corning®) modificadas con PDMAEMA, un polielectrolito catiónico. Por último, las superficies modificadas con $\text{NPs}@\text{SiO}_2$ depositadas en ella fueron caracterizadas mediante microscopía AFM.

Finalmente se mostrarán los resultados de la espectroscopía de emisión de los materiales hospederos, que servirá de introducción a los próximos dos capítulos sobre el estudio de propiedades luminiscentes de los materiales dopados con Eu^{3+} y Cr^{3+} .

3.1. Caracterización de materiales luminiscentes

3.1.1. Caracterización bajo lámpara UV

Al término de cada síntesis se realizó un análisis cualitativo, con el objetivo de verificar si el material obtenido es adecuado para continuar el estudio programado. El material obtenido se ubicó bajo una lámpara UV. Utilizando las dos longitudes de onda de excitación proporcionadas por la lámpara, 254 nm y 365 nm, se obtuvieron las fotografías correspondientes a cada especie sintetizada. Estas imágenes se muestran en las Figuras 3.1 y 3.2.

En ciertas ocasiones, algunas muestras presentaron una capa superficial que emitía en amarillo lo que indica la presencia de impurezas en el resultado final, no siendo apto para caracterizarlo por lo que la síntesis debía repetirse. Además, esta prueba cualitativa permite visualizar las diferentes emisiones de los compuestos, permitiendo identificar, mediante una observación rápida, cuáles contienen Al^{3+} o W^{6+} , y Eu^{3+} o Cr^{3+} . Es así, en las especies sin dopar, cuando el material contiene Al^{3+} (Fig. 3.1 izquierda) aparece oscura bajo la lámpara UV, mientras que cuando contiene W^{6+} (Fig. 3.2 izquierda) aparece blanco-azulado. Por otro lado, cuando el material contiene Eu^{3+} (Fig. 3.1 central) aparece un color rojo-anaranjado brillante característico de este catión, y mientras que cuando contiene Cr^{3+} (Fig. 3.1 derecha) aparece un tono rojizo atenuado.

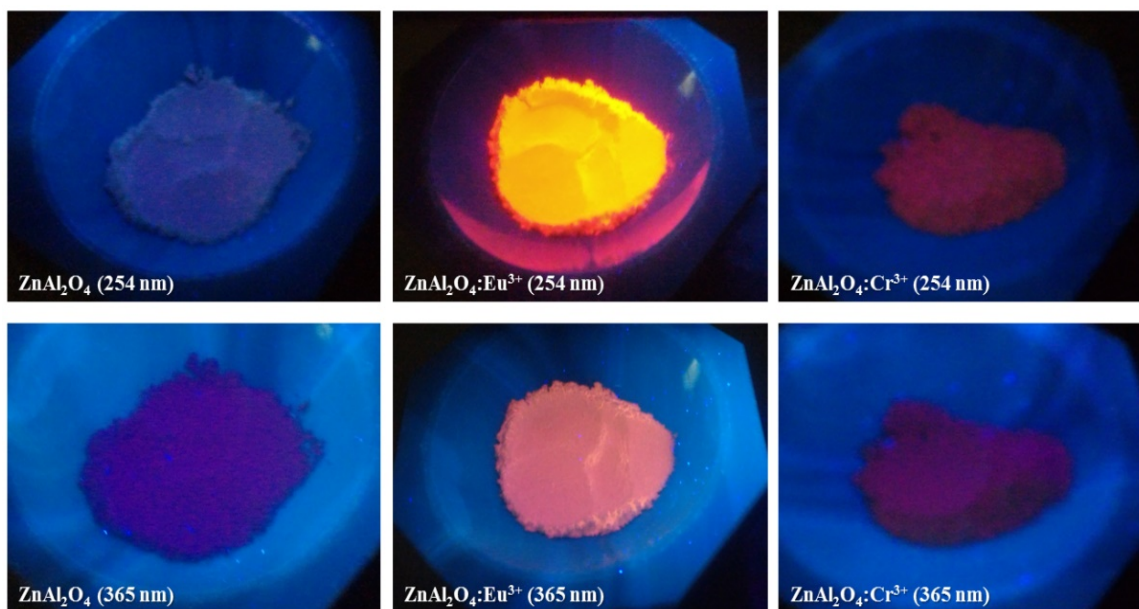


Figura 3.1: Emisión de ZnAl₂O₄, ZnAl₂O₄:Eu³⁺ y ZnAl₂O₄:Cr³⁺, expuestas a una luz UV de 254 nm y 365 nm.

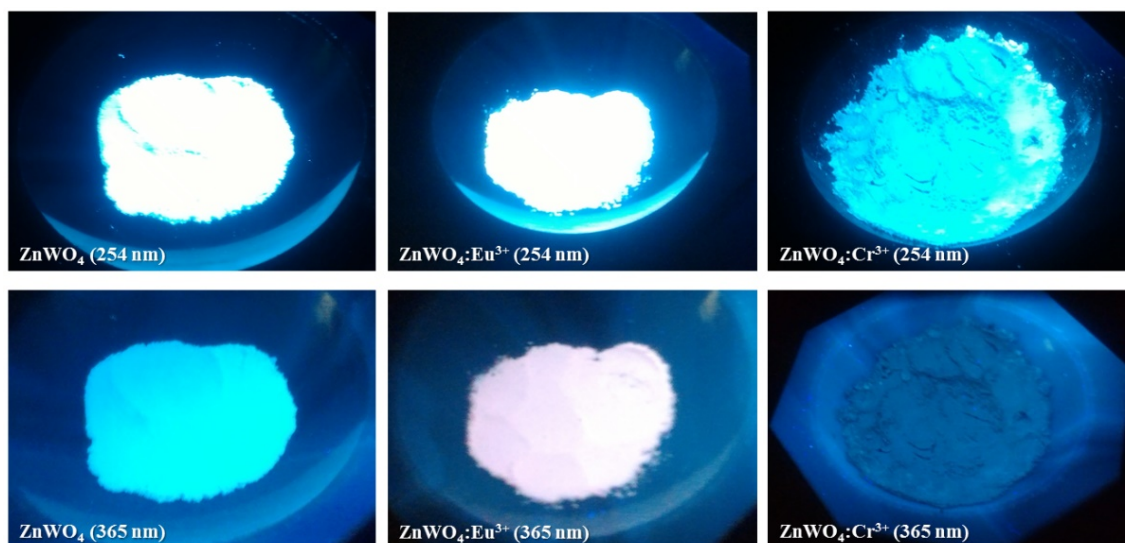


Figura 3.2: Emisión de ZnWO₄, ZnWO₄:Eu³⁺ y ZnWO₄:Cr³⁺, expuestas a una luz UV de 254 nm y 365 nm.

Comparando las Figuras 3.1 y 3.2, y tal como se menciona previamente, es posible observar la diferencia en la emisión de los materiales que contienen Al³⁺ y W⁶⁺, lo que da indicios que la composición atómica de los materiales juega un papel importante en la emisión del material porque

también es posible ver diferencias cuando se reemplaza Zn^{2+} por Mg^{2+} (Anexo N°2). Como se observó en los resultados de PXRD, estas estructuras son efectivamente diferentes: las que contienen Al son tipo espinelas y las que contienen W son tipo wolframita.

3.1.2. Patrones de Difracción de Rayos X en muestras policristalinas

Los materiales en estado sólido cristalizan en un determinado grupo espacial. Para poder determinar este grupo espacial, se debe comparar con algún patrón de PXRD. Los patrones PXRD fueron obtenidos a partir de diferentes bases de datos: Inorganic Crystal Structure Database, N°75091 para $ZnAl_2O_4$, Crystallography Open Database N°2101674, para $ZnWO_4$. Por otro lado, los patrones de difracción experimentales de $MgAl_2O_4$ y $MgWO_4$ fueron comparados con los patrones simulados a partir de los datos de las estructuras resultas por difracción de rayos-x en monocristales, disponibles en la base de datos American Mineralogist Crystal Structure Database, N°2823 ($MgAl_2O_4$) y N°0011047 ($MgWO_4$).

En la Figura 3.3 se muestran los análisis de difracción de rayos X para los materiales $ZnAl_2O_4$ y $MgAl_2O_4$. Se observa que estos compuestos cristalizan en el grupo espacial $Fd\bar{3}m$, es decir, tienen una estructura cristalina cúbica tipo espinela. La estructura espinela normal tiene una fórmula química general $A^{tet}B_2^{oct}O_4$, (Figura 3.4); donde el catión A se ubica en el sitio tetraédrico de la estructura cristalina, mientras que el catión B se ubica en el sitio octaédrico. En este caso, los cationes Zn^{2+} y Mg^{2+} se insertan en el sitio tetraédrico de la espinela mientras que Al^{3+} se inserta en el sitio octaédrico, y se espera que los dopantes, al tener un estado de oxidación +3, también se inserten en

el sitio octaédrico. Por otro lado, se puede observar que la inserción de Eu^{3+} y Cr^{3+} , no cambian la estructura cristalina ya que se obtienen las mismas señales que las que aparecen en los patrones.

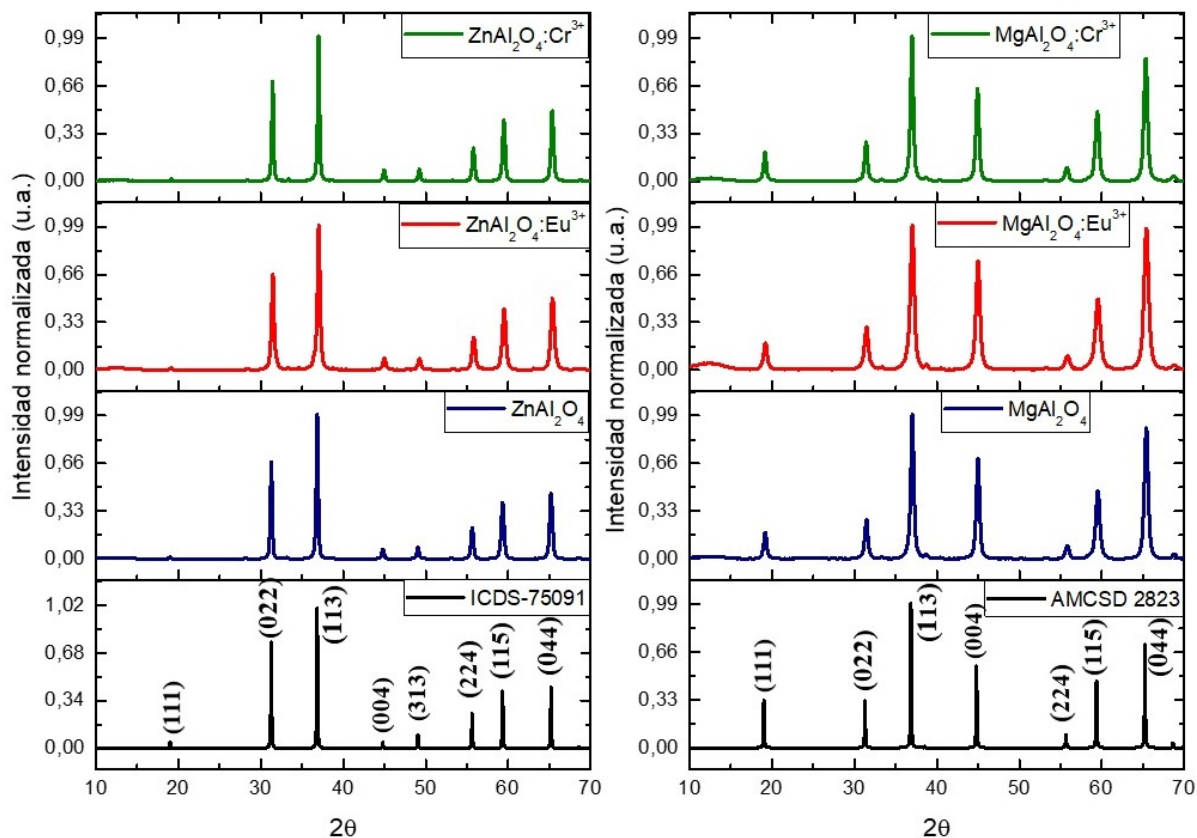


Figura 3.3: Análisis de polvo XRD para los materiales ZnAl_2O_4 (izquierda) y MgAl_2O_4 (derecha). El difractograma verde indica el material dopado con Cr, el rojo indica el dopado con Eu, el azul indica el material sin dopar y el negro es el patrón.

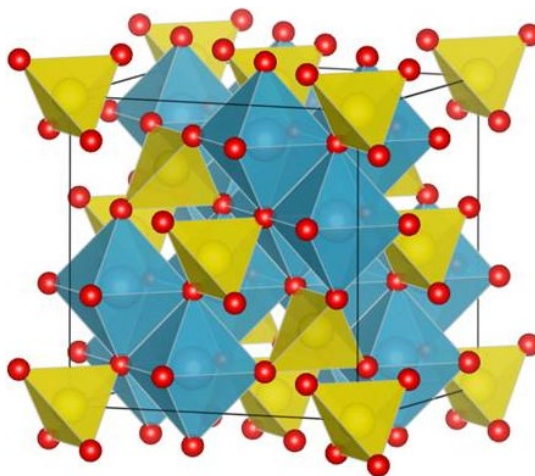


Figura 3.4: Parte de la estructura de una espinela. En amarillo se ubica la posición tetraédrica y en celeste la posición octaédrica[88].

Por otro lado, los difractogramas de DRX para los materiales $ZnWO_4$ y $MgWO_4$ (Figura 3.5) muestran que éstos cristalizan en el grupo espacial $P2_1/c$, es decir, tienen una estructura cristalina monoclinica tipo wolframita[4] y se obtienen los mismos patrones. En esta estructura cristalina, el catión con estado de oxidación +6 se ubica en posición octaédrica y el catión con estado de oxidación 2+ se ubica en posición octaédrica distorsionada (Figura 3.6). El mayor radio iónico del W^{6+} , 0,60 Å versus el del Al^{3+} 0,54 Å[89] junto con el aumento del estado de oxidación (de +3 a +6) podría explicar la distorsión que sufre el sitio donde se inserta el metal con estado de oxidación 2+ porque la simetría del sitio donde se inserta Zn^{2+} o Mg^{2+} cambia a una octaédrica distorsionada cuando se substituye Al^{3+} por W^{6+} , a pesar de que la electroneutralidad se sigue manteniendo. Se puede apreciar además en algunas de las señales obtenidas aparece una señal ancha antes de 15° y se debe a la pérdida de cristalinidad del material.

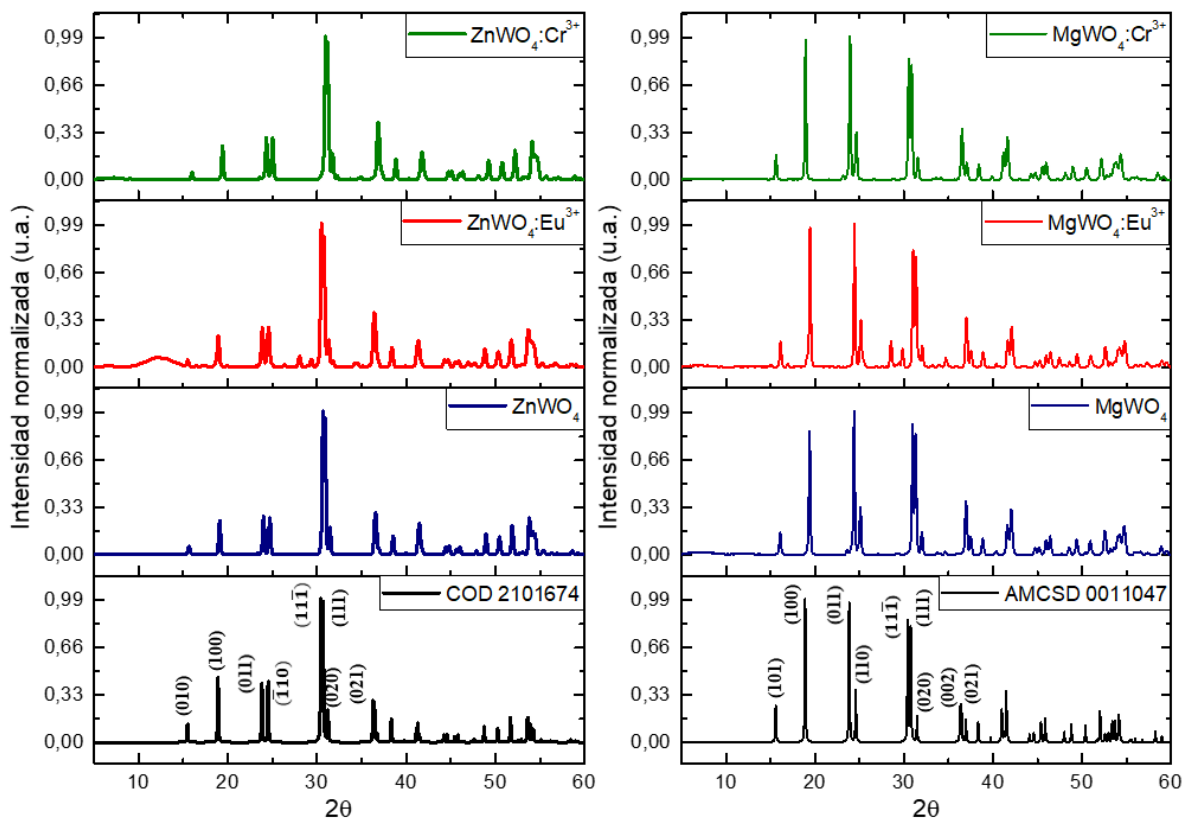


Figura 3.5: Análisis de polvo XRD de los materiales ZnWO_4 (izquierda) y MgWO_4 (derecha). El difractograma verde indica el material dopado con Cr, el rojo indica el dopado con Eu, el azul indica el material sin dopar y el negro es el patrón. El detalle completo de la indexación de las señales de los patrones se encuentra en el Anexo 3.

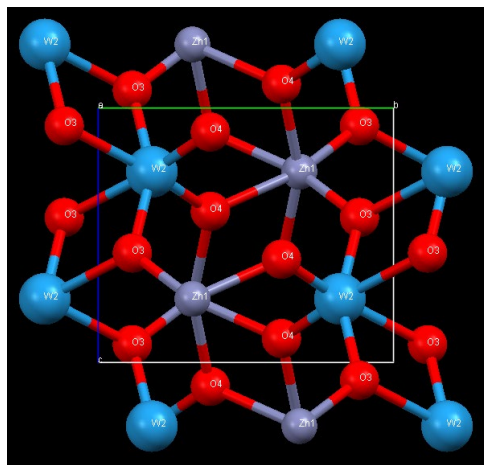


Figura 3.6: Vista a lo largo del eje a de la celda unitaria del patrón ZnWO_4 . Los colores representan los diferentes átomos que conforman la estructura: W (azul), Zn (lila) y O (rojo). Tomada con el software Mercury 3.0

El análisis de las señales de los PXRD a través del FWHM permiten estimar la variación del tamaño del material sintetizado ya que mientras menor es el tamaño de la muestra mayor es el valor de FWHM[90]. También permite obtener un tamaño aparente del material cuando se aplica la ecuación 3.1 que corresponde a la fórmula de Scherrer[91]

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

donde t es el tamaño promedio del material (nm), λ es la longitud de onda de rayos X ($\text{CuK}\alpha$ igual a 0,15416 nm), β es el FWHM (en radianes), θ es el ángulo de difracción de Bragg, y K es una constante de proporcionalidad que depende, entre otros factores, de la forma del cristal[92] y que en este caso se considerará como igual a 1. Para el cálculo del FWHM se tomaron las señales que presentaron la mayor intensidad en los difractogramas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.1. Se puede observar que el tamaño aparente del material presenta una mayor variación entre los materiales tipo espinela, entre 15 y 32 nm, mientras que para los materiales tipo wolframita la variación de tamaño es regular, variando entre 40 y 50 nm.

Otro parámetro que es posible obtener con estos resultados es la desviación estándar, σ , de acuerdo a la ecuación 3.2 que relaciona el ancho de la señal del difractograma con el FWHM[93]

$$\text{FWHM} = 2\sigma\sqrt{2 \ln 2} \quad (3.2)$$

Experimentalmente las señales obtenidas en los difractogramas (figuras 3.3 y 3.4) son muy agudas y bien definidas, algo que queda claramente corroborado con los valores obtenidos de las σ , en los cuales las señales agudas tienen valores menores o iguales a 0,2[93]

Tabla 3.1: Datos experimentales y calculados para determinar el tamaño aparente

Muestra	2 θ (°)	(h k l)	FWHM (°)	t (nm)	σ
ZnAl ₂ O ₄	36,84	(1 1 3)	0,29917(675)	31,12	0,127
ZnAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺	37,01	(1 1 3)	0,42441(992)	21,95	0,180
ZnAl ₂ O ₄ :Cr ³⁺	36,99	(1 1 3)	0,29165(678)	31,93	0,124
MgAl ₂ O ₄	37,01	(1 1 3)	0,47890(1526)	19,45	0,203
MgAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺	37,03	(1 1 3)	0,58903(210)	15,81	0,250
MgAl ₂ O ₄ :Cr ³⁺	36,97	(1 1 3)	0,44569(1376)	20,90	0,189
ZnWO ₄	30,65	(1 1 $\bar{1}$)	0,21168(723)	43,27	0,090
ZnWO ₄ :Eu ³⁺	30,49	(1 1 $\bar{1}$)	0,22982(1025)	39,83	0,098
ZnWO ₄ :Cr ³⁺	30,96	(1 1 $\bar{1}$)	0,20907(893)	43,84	0,089
MgWO ₄	24,39	(0 1 1)	0,19599(843)	46,11	0,083
MgWO ₄ :Eu ³⁺	24,43	(0 1 1)	0,19539(814)	48,75	0,079
MgWO ₄ :Cr ³⁺	23,92	(0 1 1)	0,18778(818)	48,08	0,080

La indexación de las señales de los difractogramas fue realizada utilizando el software *CheKcell*, que permite obtener las constantes de red calculadas con sus errores, planos h k l, entre

otros datos (Figura 3.7). En el Anexo N°4 se encuentra en mayor detalle del cálculo estos parámetros para cada óxido sintetizado. Por otro lado, en la Tabla 3.2 se muestra un resumen de las constantes de red experimentales. En general es posible observar que los parámetros de red se mantienen constantes cuando se compara el material sin dopar y los materiales dopados. Además es posible apreciar que la longitud de las aristas disminuyen cuando se sustituye Al^{3+} por W^{+6} , lo que se traduce en una disminución del volumen de la celda unitaria.

```
Final values      : (Standard errors on 2nd line)
-----
Zero   Lambda     a       b       c       alpha  beta  gamma  volume
0.000  1.54180    8.0948  8.0948  8.0948  90.00  90.00  90.00  530.416
0.0000 0.00000    0.0013  0.0000  0.0000  0.000  0.000  0.000  0.000

      H      K      L      2Th(obs)  2Th_obs-shift  2Th(Calc)  diff.
-----
      1      1      3      36.8000     36.8000     36.8250   -0.0250
      4      0      0      44.7900     44.7900     44.7834    0.0066
      3      1      3      49.0600     49.0600     49.0532    0.0068
      2      2      4      55.6200     55.6200     55.6212   -0.0012
      1      1      5      59.2900     59.2900     59.3198   -0.0298
      0      4      4      65.1700     65.1700     65.1938   -0.0238
      6      0      2      74.0700     74.0700     74.0715   -0.0015
      5      3      3      77.2900     77.2900     77.2898    0.0002

Sqrt (Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0176
Sqrt (Sum(2Th O-C)**2)/Nref       ) : 0.0165
```

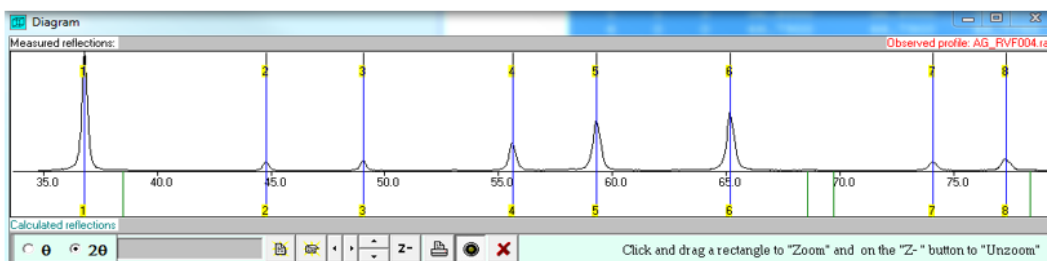


Figura 3.7: Datos obtenidos con el programa *Chekcell* al indexar las señales. En la parte superior se observan las constantes de red obtenidas luego del refinamiento, los planos h k l, y en la parte inferior se muestra la asignación de señales correspondientes al grupo espacial $Fd\bar{3}m$ de la espinela $ZnAl_2O_4:Cr^{3+}$.

Tabla 3.2: Constantes de red experimentales

Compuestos	Constantes de red						Volumen (Å ³)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	
ZnAl ₂ O ₄	8,0926(43)	8,0926(43)	8,0926(43)	90	90	90	529,99(75)
ZnAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺	8,0898(33)	8,0898(33)	8,0898(33)	90	90	90	529,45(75)
ZnAl ₂ O ₄ :Cr ³⁺	8,0948(13)	8,0948(13)	8,0948(13)	90	90	90	530,42(22)
MgAl ₂ O ₄	8,0867(50)	8,0867(50)	8,0867(50)	90	90	90	528,83(87)
MgAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺	8,0896(40)	8,0896(40)	8,0896(40)	90	90	90	529,40(69)
MgAl ₂ O ₄ :Cr ³⁺	8,0931(52)	8,0931(52)	8,0931(52)	90	90	90	530,08(90)
ZnWO ₄	4,6604(43)	5,6945(38)	4,8793(51)	90	90,30(12)	90	129,49(27)
ZnWO ₄ :Eu ³⁺	4,5840(16)	5,7033(20)	4,9143(23)	90	90,57(5)	90	131,56(12)
ZnWO ₄ :Cr ³⁺	4,5962(92)	5,6592(56)	4,8249(122)	90	90,84(32)	90	125,49(70)
MgWO ₄	4,5971(67)	5,5991(47)	4,9020(42)	90	90,84(23)	90	126,16(50)
MgWO ₄ :Eu ³⁺	4,5878(58)	5,5911(42)	4,8994(37)	90	90,89(20)	90	125,66(43)
MgWO ₄ :Cr ³⁺	4,6896(6)	5,6747(7)	4,9298(5)	90	90,77(2)	90	131,18(5)

3.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de rayos X de Energía Dispersiva (SEM-EDX)

La Figura 3.8 muestra las micrografías SEM obtenidas para algunos de los materiales sintetizados. En esta figura se puede observar, desde el punto de vista morfológico, que hay un crecimiento homogéneo desde el punto de vista morfológico en los compuestos ZnAl₂O₄:Eu³⁺, ZnAl₂O₄:Cr³⁺, MgAl₂O₄:Eu³⁺ y ZnWO₄:Cr³⁺ (Figuras 3.8.A, B, C y E), y además no existe diferencia

aparente entre un grano y otro. Sin embargo, en los compuestos $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ y $\text{MgWO}_4:\text{Cr}^{3+}$ (Figuras 3.8.D y F) la morfología no muestra la misma homogeneidad. Esto se debe a una deficiencia en la preparación de la muestra para este análisis (se debe hacer una pastilla, por lo que el tiempo y tonelaje de la compactación es primordial) porque al analizar las imágenes de electrones secundarios (Anexo N° 5.1) se observa igualmente una homogeneidad morfológica en estos dos últimos compuestos.

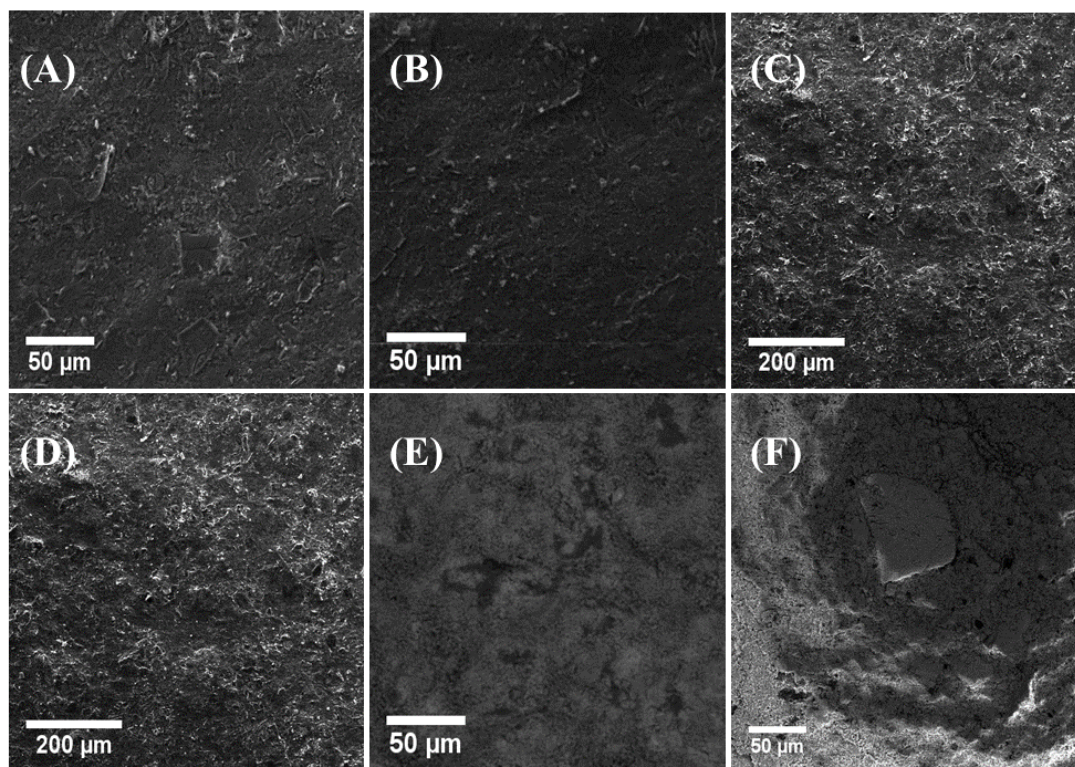


Figura 3.8: Micrografías SEM de electrones secundarios. (a) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$; (b) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$; (c) $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$; (d) $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$; (e) $\text{ZnWO}_4:\text{Cr}^{3+}$; (f) $\text{MgWO}_4:\text{Cr}^{3+}$.

Con el objeto de profundizar en la homogeneidad de las especies sintetizadas se realizó un análisis de mapeo puntual. En las figuras 3.9 y 3.10 se muestra este análisis para $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{ZnWO}_4:\text{Cr}^{3+}$, respectivamente. El resultado de mapeo puntual para los otros compuestos se muestran

en el Anexo 5.2. Este análisis permite analizar la distribución de cada elemento que compone cada compuesto sintetizado. Este tipo de análisis es posible dado que la energía de emisión de rayos X de cada catión es diferente y permite desagregarlos, y además el software utilizado permite usar diferentes colores cada elemento que compone la muestra analizada. En general, se observa que los materiales sintetizados por el método del citrato sol-gel (espinelas; fig. 3.8) presentan una distribución homogénea en la morfología, químicamente hablando, de cada elemento que conforma la espinela, y además el dopante también se inserta y distribuye en forma homogénea, sin formar islas dentro de la red cristalina.

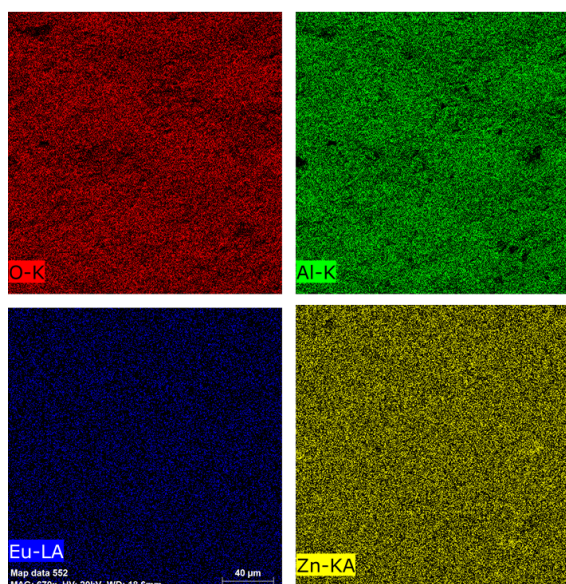


Figura 3.9: Mapeo por elemento para el material $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$.

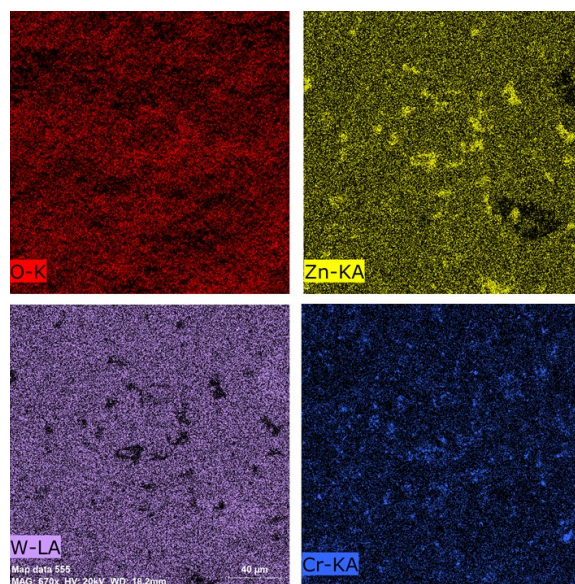


Figura 3.10: Mapeo por elemento para el material $\text{ZnWO}_4:\text{Cr}^{3+}$.

Cuando los compuestos se sintetizan por el método del estado sólido (tipo wolframita; Fig. 3.10), se puede apreciar una distribución químicamente heterogénea de algunos elementos que conforman el material y en algunos casos es un gran grano el que no se incorporó al material y que

pertenece a los precursores de la formación de esta muestra. La explicación de esto es que, como el primer método se comienza desde soluciones acuosas; una mezcla de soluciones de cada catión siempre queda homogénea, y en cambio el segundo método se comienza con óxidos binarios los que se mezclan en estado sólido. Por otro lado, si la concentración de esta distribución atómica fuese significativamente mayor, en los PXRD aparecerían señales que estarían indicando la formación de otras fases, diferentes a las del óxido sintetizado. Sin embargo, como estas señales no fueron detectadas en los PXRD, esta heterogeneidad debe ser puntual de esta muestra analizada.

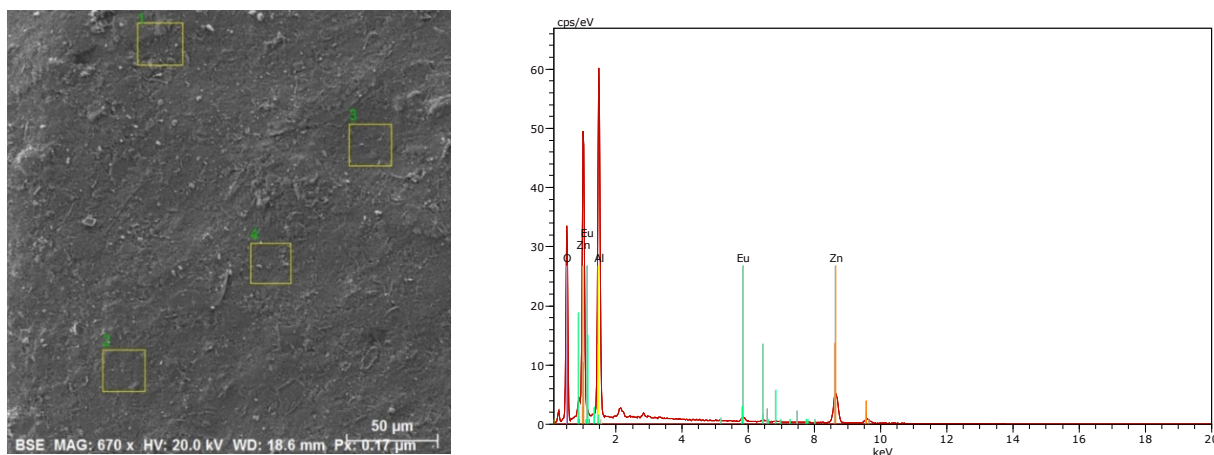


Figura 3.11: Análisis EDX puntual para $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$. A la izquierda se muestra las zonas donde se obtuvieron los puntos y a la derecha el espectro difractado.

Norm. mass percent (%)				
Spectrum	O	Al	Zn	Eu
1	46.84	32.86	18.27	2.02
2	47.17	33.20	17.52	2.12
3	47.02	32.99	17.80	2.18
4	46.30	32.95	18.53	2.22
Mean value:	46.83	33.00	18.03	2.14
Sigma:	0.38	0.14	0.46	0.09
Sigma mean:	0.19	0.07	0.23	0.04

Figura 3.12: Composición elemental del mapeo de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$

Del análisis EDX puntual es posible obtener la composición porcentual de cada elemento presente en la muestra. En la Figura 3.11 se aprecia los puntos que se tomaron para este análisis de la muestra $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$. En la Figura 3.12 se muestra el reporte obtenido con los % en masa de cada análisis puntual para la misma espinela dopada, y que muestra que no existe una gran diferencia % en cada mapeo lo que confirma la distribución homogénea de los elementos que componen ese material. Las figuras y los demás resultados se encuentran en el Anexo 5.3.

3.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)

La Figura 3.13 muestra la micrografía TEM de alta resolución (izquierda) y también una imagen de difracción de electrones de ángulo selectivo (derecha) de la espinela ZnAl_2O_4 . Se observa que el material obtenido está compuesto de partículas de tamaños muy diferentes, de hasta 160 nm aproximadamente, lo que daría cuenta de un material de tamaño muy heterogéneo. Es difícil realizar un histograma confiable de estas micrografías debido a la superposición de cada grano porque es probable que el tamaño real de una de ellas no sea el verdadero al no tener los bordes claramente definidos. Por otro lado, los anillos que se observan en la imagen de difracción de electrones de ángulo selectivo corresponden a los planos cristalográfico $h k l$ difractados en la muestra y que están en concordancia con el análisis PXRD mostrado en la Figura 3.3.

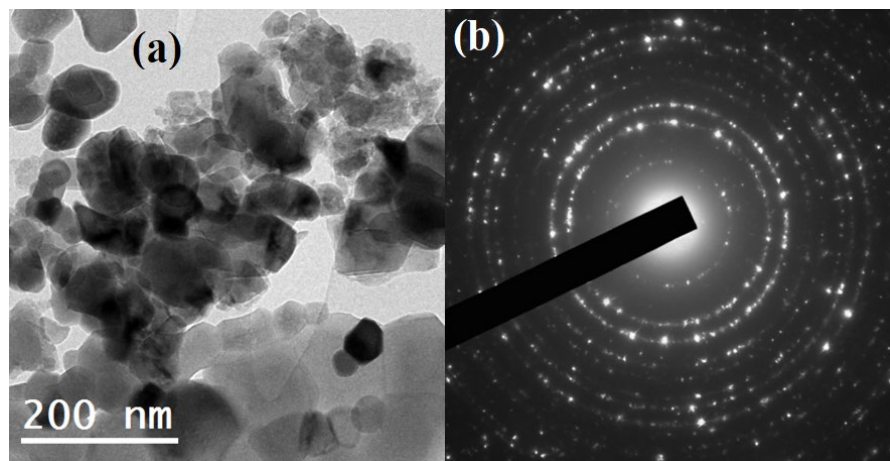


Figura 3.13: (a) Micrografía TEM de alta resolución. (b) Imagen de difracción de electrones de ángulo selectivo. Estas imágenes corresponden a la espinela ZnAl_2O_4 .

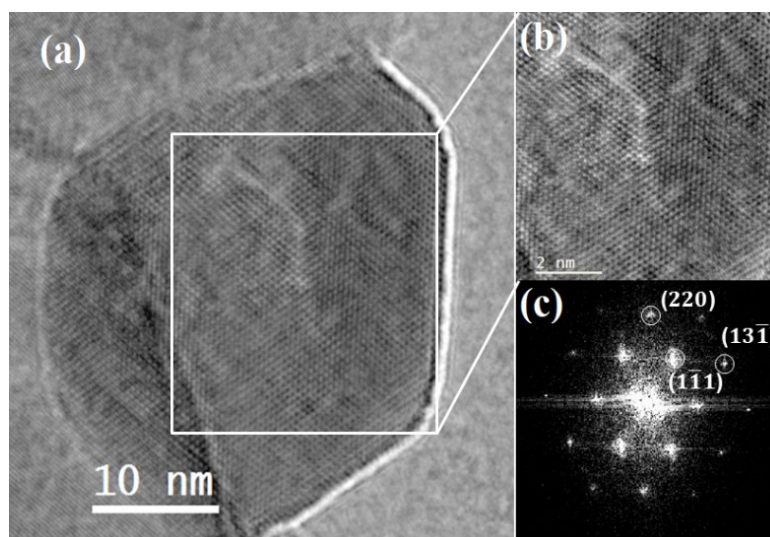


Figura 3.14: (a) Micrografía TEM de alta resolución de un solo grano. (b) Región agrandada del grano. (c) Transformada de Fourier rápida (FFT) que muestra la proyección del plano $(1\bar{1}\bar{2})$. Estas imágenes corresponden un grano de la espinela ZnAl_2O_4 .

La micrografía HR-TEM de un solo grano de la espinela ZnAl_2O_4 (Figura 3.14.A) muestra que las partículas que conforman el material obtenido corresponden a nanocristales. Además, una Transformada Rápida de Fourier (FFT) a una región de ese grano (Figuras 3.14.B y C) muestra la proyección del plano $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})$ y que, de acuerdo a la literatura[94], corresponde a una proyección de un

crystal cúbico centrado en el cuerpo (fcc), y las espinelas normales[88] se caracterizan por ser una estructura fcc. Para analizar las imágenes HR-TEM, se utiliza una FFT para disminuir la complejidad de los cálculos de una transformada de Fourier, y se utiliza para transformar para transformar las ondas difractadas del haz incidente de una muestra cristalina en un patrón de difracción de electrones, y posteriormente al realizar una transformada de Fourier inversa (IFT) se obtiene la imagen de la superficie del cristal[95,96]. Los análisis HR-TEM de los otros materiales se encuentran en el Anexo N°6, y en general se observa que los materiales sintetizados están formados por nanocristales de diferentes tamaños, de hasta 160 nm aproximadamente, lo que daría cuenta de un material de tamaño muy heterogéneo.

3.2. Caracterización de Nanopartículas

Las NPs, tanto sin recubrir como recubiertas, fueron caracterizadas en un espectrofotómetro UV-vis, microscopía TEM y microscopía de fuerza atómica, AFM. La espectrofotometría UV-Vis se utilizó para verificar si el recubrimiento de las NPs fue efectivo debido a que el máximo del espectro de extinción del plasmón de resonancia debe desplazarse hacia mayores longitudes de onda debido a un aumento en el tamaño de las NPs. La microscopía TEM permitirá obtener información sobre el diámetro real de las NPs sintetizadas y también del grosor del recubrimiento. Finalmente, las imágenes de AFM mostrarán la topografía de las superficies modificadas con NPs y sobre las cuales posteriormente se formará el ensamble.

3.2.1. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

En la figura 3.15 se muestran los espectros de extinción de las soluciones coloidales de Ag y Au, y depositadas sobre vidrio. Se observa que el máximo de resonancia de la disolución coloidal de AgNP se presenta a 410 nm mientras que la de Ag@SiO₂ se desplaza hacia 429 nm (Fig. 3.15.A). Por otro lado se observa que el máximo de resonancia de la disolución coloidal de AuNP se presenta a 519 nm mientras que la de Au@SiO₂ se desplaza hacia 527 nm (Fig. 3.15.B). En ambos casos este desplazamiento hacia el rojo del máximo del plasmón de resonancia es un indicio que las NPs han sido recubiertas[97]. Además, dado que las NPs son sensibles a la constante dieléctrica del medio que las rodea, en un inicio las NPs de plata están recubiertas por citrato en la disolución coloidal, y finalizan recubiertas por una capa de sílice que posee una mayor constante dieléctrica lo que provoca el desplazamiento hacia el rojo del plasmón de resonancia [68,98].

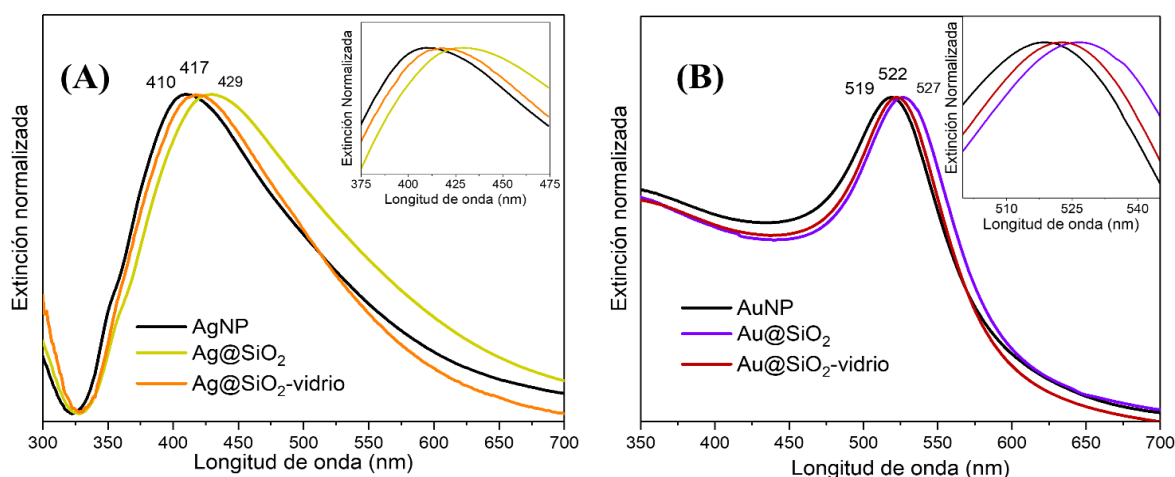


Figura 3.15: Espectros de extinción de NPs metálicas. Los valores mostrados en la parte superior indican la longitud de onda donde se encuentra el máximo de resonancia del plasmón. El inserto muestra el desplazamiento de cada espectro de extinción. (A) soluciones de AgNPs sin recubrir (negro), Ag@SiO₂ (amarillo) y Ag@SiO₂ depositado en una superficie modificada (naranja). (B) soluciones de AuNP sin recubrir (negro), Au@SiO₂ (morado) y Au@SiO₂ depositado en una superficie modificada (burdeo).

Por otro lado, cuando Ag@SiO_2 y Au@SiO_2 son depositadas a un vidrio modificado, se observa que la longitud de onda del máximo de resonancia del plasmón se desplaza hacia el azul, de 429 nm a 417 nm para Ag@SiO_2 , y de 527 nm a 522 nm para Au@SiO_2 . Esto se debe a que existe un cambio en el medio que rodea a la NPs@SiO_2 porque éstas pasan de estar rodeadas por agua en la disolución coloidal a estar rodeadas por aire una vez que se depositan en superficie, y por tanto también cambia la constante dieléctrica[99–101].

3.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Para corroborar el recubrimiento de las partículas coloidales, y además para conocer el tamaño de éstas, se realizó un análisis TEM. En la figura 3.16 se muestran estas micrografías de las NPs recubiertas. En esta figura se observa que el recubrimiento de las AgNPs y AuNPs fue efectivo y homogéneo ya que se observa un halo, de coloración diferente que rodea a la partículas. Es posible ver que las AgNPs (figura 3.16.A y B) presentan un tamaño menor a 50 nm, y luego de recubrirlas con SiO_2 , el tamaño aumenta hasta alrededor de 100 nm, dando cuenta que el espesor de SiO_2 es de 20 nm aproximadamente. Por otro lado, se observa que el tamaño de las AuNP (figura 3.16.C y D) no supera los 20 nm, aumentando el tamaño hasta el doble aproximadamente luego de recubrirlas, con un espesor de SiO_2 alrededor de 10 nm.

El recubrimiento con SiO₂, además de servir como protector del núcleo de las NPs, sirve como separador entre las NPs metálicas y el luminóforo debido a que las señales luminiscentes se ven favorecidas a distancias mayores a 2 nm [22,23,74–76,102].

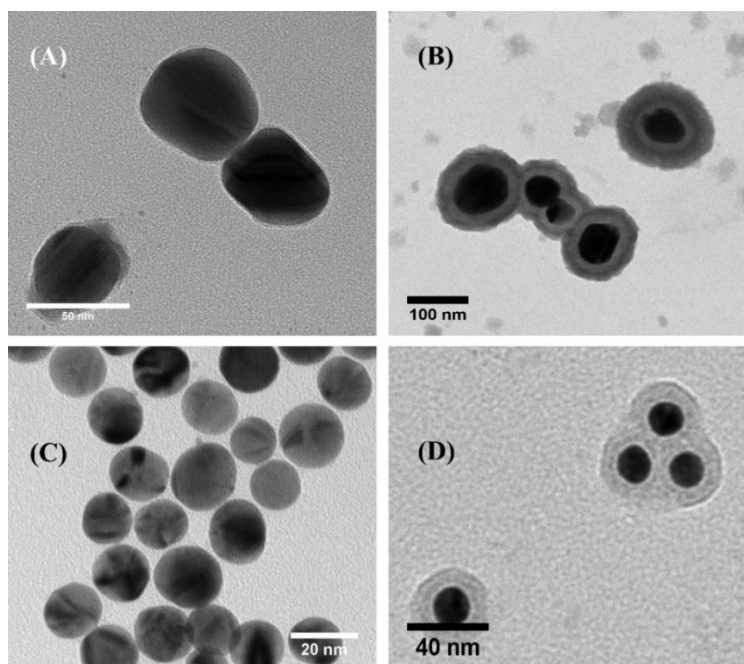


Figura 3.16: Micrografía TEM de alta resolución de las soluciones coloidales. (A) AgNPs; (B) Ag@SiO₂; (C) AuNPs; (D) Au@SiO₂.

3.2.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Para realizar una caracterización de la morfología de las superficies modificadas con NPs recubiertas, se realizó un estudio por AFM. Las micrografías fueron analizadas con el software WSxM 5.0. La figura 3.17 muestra las superficies modificadas con Ag@SiO₂ y Au@SiO₂, respectivamente. Se observa que al modificar la superficie con Ag@SiO₂ (figura 3.17.A, izquierda), éstas quedan distribuidas homogéneamente, y el vidrio adquiere un color pardo, a diferencia de la

modificación con Au@SiO_2 (figura 3.17.B, izquierda), donde el vidrio adquiere un color burdeo, y además no existe una distribución uniforme como la observada con las Ag@SiO_2 . Los colores que adquieren estas superficies corroboran la existencia de NPs de Ag y Au.

La diferencia en la distribución de las NPs recubiertas se debe al proceso de modificación de la superficie, porque la modificada con Ag@SiO_2 se sumerge completamente dentro de la disolución coloidal con NPs recubiertas, a diferencia de la modificada con Au@SiO_2 , donde este procedimiento no es posible de realizar debido a que las Au@SiO_2 no se adhieren a la superficie dado que el recubrimiento con SiO_2 disminuye la densidad de carga superficial negativa de las NPs [87], y solo es posible fijarlos añadiendo una alícuota definida de la disolución de Au@SiO_2 .

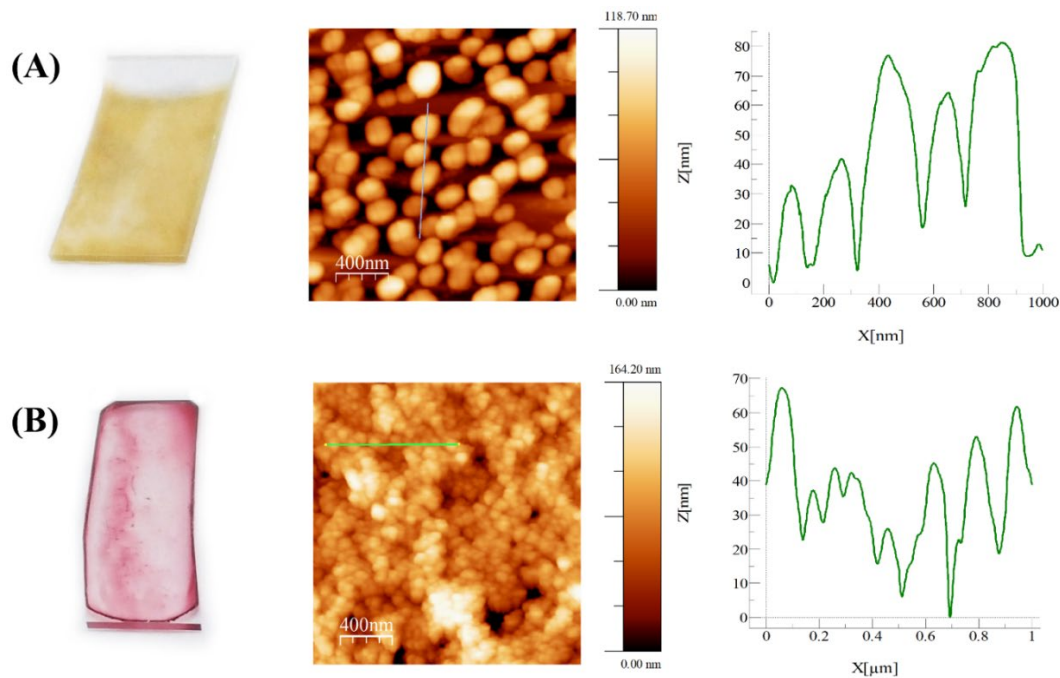


Figura 3.17: Superficie de vidrio modificada con (A) Ag@SiO_2 y (B) Au@SiO_2 . (Izquierda) Fotografía de la superficie; (Centro) Micrografía de la superficie de $2,0 \mu\text{m} \times 2,0 \mu\text{m}$. (Derecha) Perfil de variación de altura.

La distribución de las NPs en las superficies observadas en las fotografías queda corroborada al observar las micrografías de las superficies (figura 3.17 centro). Se observa que las NPs de Ag@SiO₂ quedan distribuidas uniformemente a diferencia de Au@SiO₂. Además, en los primeros se observa que existe una separación entre las nanopartícula mientras que en los segundos quedan grupos de NPs. Aun cuando se observa aglomeración, se puede observar que las NPs mantienen su individualidad.

Finalmente, los perfiles de altura (figura 3.17 derecha) muestran que para ambas superficies modificadas la elevación no supera los 80 nm, para Ag@SiO₂, y los 70 nm, para Au@SiO₂, y la variación de la altura para ambas superficies es alrededor de 30 nm. Adicionalmente, estos perfiles muestran que los diámetros de las NPs se modifican debido a que cambia la forma geométrica de las NPs al depositarse en superficie, obteniéndose diámetros alrededor de 200 nm para Ag@SiO₂ y 80 nm para Au@SiO₂.

3.3. Espectroscopía de emisión de materiales hospederos

El registro de los espectros de emisión de los materiales hospederos sintetizados fue realizado durante la estadía de investigación en el Laboratorio CIMAP (*Centre de recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique*) en Francia. Se utilizó un espectrofotómetro construido en el laboratorio el cual utiliza, como fuente de excitación, varios láseres de onda continua, de diferentes longitudes de onda, seleccionable de acuerdo a los requerimientos del experimento.

Los materiales hospederos ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4 , ZnWO_4 y MgWO_4 fueron excitados a tres longitudes de onda: 266, 458 y 514 nm (figura 3.18). Esto se hizo para verificar la presencia de alguna banda propia de los anfitriones que pudiese interferir con la emisión de los dopantes Cr^{3+} y Eu^{3+} .

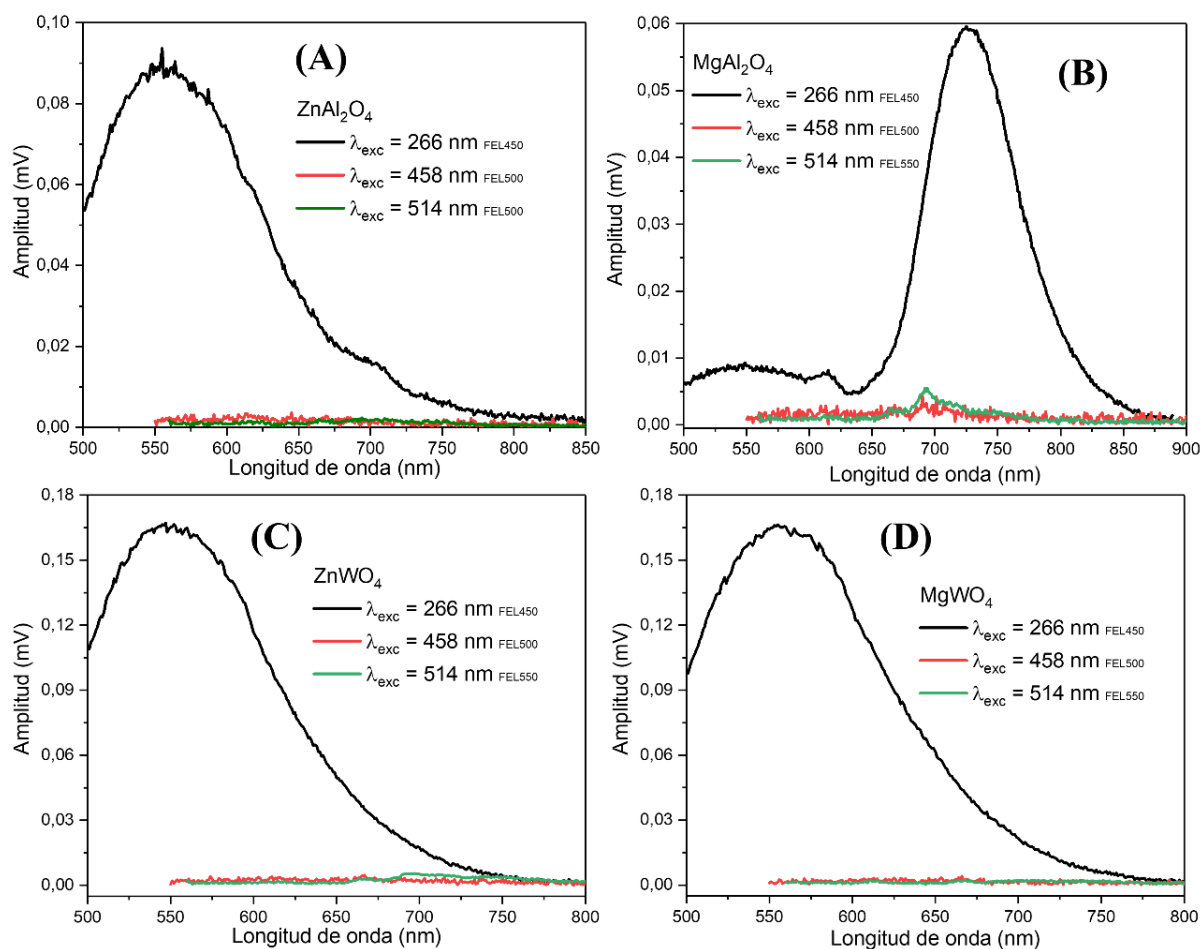


Figura 3.18: Espectros de emisión de los materiales huéspedes utilizando láseres de 266 (negro), 458 (rojo) y 514 (verde) nm como fuente de excitación. (A) ZnAl_2O_4 ; (B) MgAl_2O_4 ; (C) ZnWO_4 ; (D) MgWO_4 .

En las figuras 3.18.A y 3.18.B se muestran los espectros de emisión de las espinelas ZnAl_2O_4 y MgAl_2O_4 , respectivamente, obtenidos empleando un láser UV con fuente de excitación de 266 nm.

En estas figuras es posible observar una banda ancha en 550 nm para la espinela de Zn, mientras que en la espinela de Mg aparece una banda ancha en 725 nm. Estas bandas son de baja intensidad (con respecto a la amplitud de los espectros de emisión de estas especies dopadas que se muestran en los capítulos 4 y 5), aproximadamente el 10% del máximo valor medido por el instrumento (0,8 mV de amplitud) y por lo tanto no interferirían mayormente con la emisión de los cationes dopantes. No obstante, la banda centrada en 550 nm de ZnAl_2O_4 (figura 3.18.A) es la esperada para esta espinela cuando no está en presencia de ningún otro catión dopante[103], mientras que la banda que aparece alrededor de 725 en MgAl_2O_4 (figura 3.18.B) podría interferir con el dopante Cr^{3+} ya que la emisión de este catión aparece entre 670-750 nm. La aparición de esa banda podría deberse a una vacancia de oxígeno formada por una proporción no estequiométrica de los cationes que componen la espinela[104].

Los espectros de emisión de los materiales tipo wolframita, ZnWO_4 y MgWO_4 , se muestran en las figuras 3.18.C y 3.18.D, respectivamente. Se empleó un láser UV de 266 nm como fuente de excitación. En estos espectros aparece una banda ancha, de mediana intensidad, centrada en 550 nm que sí interfiere en la emisión de las especies dopantes. Esta banda corresponde a la luminiscencia intrínseca del ion tungstato[105]. A pesar de no estar muy claro el mecanismo de esta emisión, es posible suponer que ocurre una transición de transferencia de carga de entre los orbitales $2p$ del oxígeno y los orbitales d vacíos del W central[32,105,106]. Por otro lado, la aparición de esta banda ancha ocurre cuando estos materiales son sintetizados por el método del estado sólido; sin embargo, se ha reportado que si el método de síntesis es hidrotermal, la banda desaparece[105].

En la misma figura 3.18 se muestran los espectros de emisión de las espinelas (Fig. 3.18 superior) y las wolframitas (Fig. 3.18 inferior) empleando un láser ion argón a longitudes de onda de excitación 458 nm (2,71 eV) y 514 nm (2,41 eV). Estas energías de excitación son al menos 1 eV menores que los “*band gap*” de las especies sin dopar sintetizadas en esta tesis[107,108], y por lo tanto no se observa emisión alguna. Esto determina que el empleo de estas longitudes de onda de excitación permite la perturbación directa de los niveles de energía de especies dopantes y su emisión se podrá observar sin interferencia alguna.

CAPÍTULO 4: Propiedades Luminiscentes de Materiales Dopados con Europio

4. PROPIEDADES LUMINISCENTES DE MATERIALES DOPADOS CON EUROPIO

En este capítulo se presentará un análisis de las propiedades luminiscentes de los materiales tipo espinela $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, y tipo wolframitas $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{MgWO}_4:\text{Eu}^{3+}$. En estos estudios se considera la caracterización de los espectros de emisión y excitación del Eu^{3+} , en función del medio en que se sitúa el dopante al interior de la red cristalina. Además, un aspecto relevante es analizar los cambios que se producen en la fotoluminiscencia tanto de estado estacionario como la dinámica cuando las especies dopadas se encuentran cercanas a una superficie metálica nanoestructurada de Ag o Au.

4.1. Introducción

El catión europio trivalente, empleado como dopante de diferentes “*phosphors*”, ha sido ampliamente utilizado en diversas aplicaciones, entre las que se encuentra la fabricación de dispositivos LED que emiten a diferentes longitudes de onda muy definidas. Esto se produce porque sus orbitales $4f$, que se encuentran parcialmente ocupados, y además están protegidos por orbitales $5s$ y $5p$, lo que origina transiciones $4f \rightarrow 4f$ de longitud de onda muy definida y ancho de banda de media altura del orden de 3 a 5 nm[109]

4.2. Estados electrónicos de Eu^{3+} , reglas de selección y espectros.

Para caracterizar los espectros luminescentes del Eu^{3+} se necesita conocer la forma de denotar los diferentes estados electrónicos generada por la configuración electrónica de este catión ($[\text{Xe}]4f^6$)[32]. Para iones en estado gaseoso, los estados electrónicos se describen en el modelo vectorial de acoplamiento *espín-orbital* de Russell-Sanders, en donde los diferentes estados electrónicos se denotan de la forma $^{2S+1}L_J$, donde S , L y J , representan el espín electrónico total, momento angular orbital total y el momento angular total (suma vectorial de $S + L$), respectivamente. Los valores permitidos de $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ determinan el término electrónico designado por las letras S, P, D, F, G, \dots , respectivamente[110].

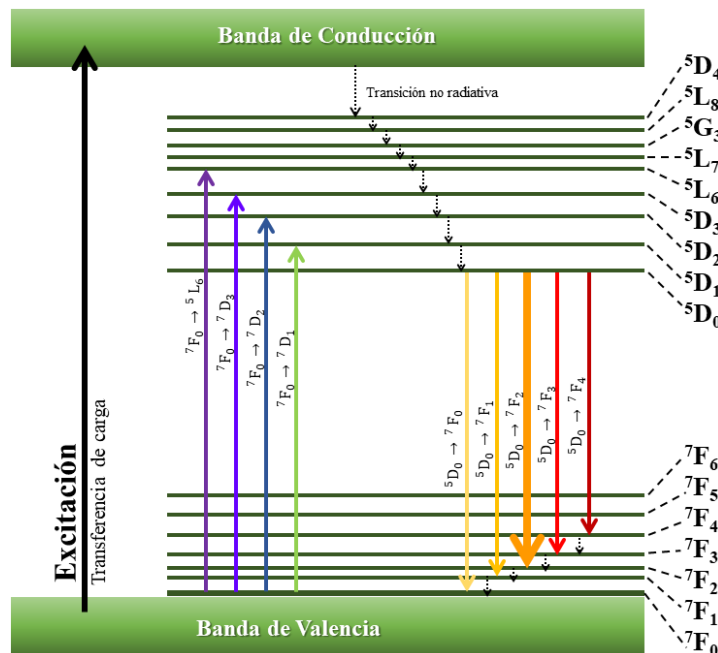


Figura 4.1: Diagrama de energía del Eu^{3+} de las transiciones observadas experimentalmente. Diagrama basado en el trabajo de Dimitievska et al[111].

La figura 4.1 muestra los niveles de energía obtenidos a partir de la configuración electrónica del nivel $4f^6$ del Eu^{3+} . El estado electrónico de menor energía F ($L = 3$) con los seis electrones desapareados dan origen a estados de multiplicidad 7 ($S = 3$), luego los estados de menor energía son 7F_J con componentes magnéticos $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$. El primer estado electrónico excitado corresponde a un D ($L=2$), con multiplicidad de espín igual a 5, dando origen a los estados 5D_J con $J= 0, 1, 2, 3, 4, 5$.

Del párrafo anterior se desprende que en este catión existen numerosas transiciones, por lo que éstas deben seguir ciertas reglas de selección. Se utiliza la Teoría de Judd-Ofelt para explicar las diferentes transiciones porque esta teoría permite describir la intensidad de cada transición electrónica de la capa $4f$ de los iones lantánidos presentes ya sea en diferentes compuestos sólidos o también participando en soluciones. En la tabla 4.1. se muestran las reglas de selección para los iones lantánidos. Para las transiciones dentro de la capa $4f$, de acuerdo a la regla de selección de Laporte, las transiciones de dipolo eléctrico están prohibidas mientras que las de dipolo magnético están permitidas debido a que las primeras involucran estados con distinta paridad[112].

Tabla 4.1: Reglas de selección de transiciones permitidas para iones lantánidos

Tipo de transición	Espín electrónico total (S)	Momento angular orbital total (L)	Momento angular total (J)*	Paridad
Dipolo eléctrico	$\Delta S = 0$	$\Delta L = 0, \pm 1$	$\Delta J = 0, \pm 1$	Opuesta
Dipolo magnético	$\Delta S = 0$	$\Delta L = 0$	$\Delta J = 0, \pm 1$	Igual
Cuadrupolo eléctrico	$\Delta S = 0$	$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$	$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$	Igual

*Excepto cuando $J = 0 \leftrightarrow 0$

Desde un punto vista teórico, la evaluación de las intensidades de las bandas espectrales de las especies lantánidos implica determinar las reglas de selección para las distintas transiciones. Sin embargo, esta evaluación es en extremo compleja debido: a) la posibilidad de mezcla de estados electrónicos de distinta multiplicidad de espín, producido por la cercanía en que se encuentran los niveles energéticos de los estados de menor energía 7F_J y los de mayor energía 5D_J ; y b) la fuerte componente magnética que poseen las funciones de onda que describen a los estados electrónicos involucrados en la transición. Esto lleva a que, en la interacción de la radiación perturbadora con materia, se debe incluir la componente magnética, haciendo posible que en las especies lantánidos puedan observarse transiciones del tipo dipolo eléctrico, dipolo magnético y eventualmente cuadrupolo magnético[60]. Según lo anterior, y de acuerdo al diagrama de los niveles de energía de Eu^{3+} (Fig. 4.1), las transiciones que dan origen a los espectros de absorción (o excitación) ocurren desde el nivel 7F_0 principalmente hacia niveles 5D_J , con $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$.

Las intensidades de las distintas transiciones observadas en los espectros de emisión que contiene el catión Eu^{3+} están regidas por las reglas de selección. En este caso se utilizará la teoría de Judd-Ofelt[60] para explicar la emisión roja-anaranjada producida por el Eu^{3+} correspondientes a diferentes transiciones desde un solo estado excitado, 5D_0 , hacia los diferentes subniveles 7F_J ($J = 1, 2, 3, 4, 5, 6$)[46,52,60]. En la tabla 4.2 se muestra las transiciones comprendidas en el rango de 550 nm a 750 nm, además se indica una breve descripción de las características de cada una de las líneas observadas[60,113]

Tabla 4.2: Resumen y algunas de sus características principales de las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) observadas en los espectros de luminiscencia del Eu^{3+}

Asignación	Carácter Dipolar*	Rango (nm)	Intensidad Relativa**	Tipo de transición
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	DE	570-585	md a d	Esta transición es prohibida. Sin embargo, debido a acoplamiento espín-orbita, en ocasiones aparece como banda de baja intensidad. Solamente observada en simetrías C_n , C_{nv} y C_s
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	DM	585-600	i	Emisión de dipolo magnético permitida. Intensidad es relativamente independiente de la simetría del sitio y el entorno del ion Eu^{3+}
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	DE	610-630	i a mi	Transición correspondiente a una emisión de <i>dipolo eléctrico forzado</i> , también llamada “ <i>transición hipersensible</i> ”. Su intensidad es proporcional al cuadrado de la polarizabilidad del ligando, y su magnitud es dependiente de la simetría local del Eu^{3+} . Si la banda de emisión es de gran intensidad indica que esta transición fue inducida por la baja simetría en el sitio que ocupa el Eu^{3+}
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	DE	640-660	md a d	Transición prohibida. Si la transición es intensa es indicativo de la presencia de un campo cristalino fuerte en el lugar del Eu^{3+}
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	DE	680-710	r a i	Intensidad dependiente del medio, pero no hipersensible. No debe ser considerada como un parámetro absoluto, sino más bien debe ser comparada con la intensidad de la transición del dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

*DE=dipolo eléctrico, DM=dipolo magnético; **md = muy débil, d = débil, r = regular, i = intensa, mi = muy intensa

4.3. Emisión y excitación de materiales dopados con Eu^{3+}

Los materiales sólidos dopados con Eu^{3+} empleados en esta parte fueron sintetizados empleando los métodos del citrato sol-gel, para los materiales tipo espinela (sección 2.1.1), y del estado sólido, para los materiales tipo wolframita (sección 2.1.2).

En el registro de los espectros de emisión y de excitación en estado estacionario se utilizó un espectrofotómetro construido en el laboratorio (CIMAP) en el que se realizó la estadía de investigación¹. En este instrumento se utilizó un láser de onda continua de 266 nm como fuente de excitación. Consta además de monocromadores de excitación y emisión. El sistema de detección consta de un fotomultiplicador Hamamatsu R5108 conectado a un amplificador de corte el que se encuentra sincronizado a una frecuencia de 3 Hz por un “*chopper*” a la salida de la fuente de excitación. El sistema de detección y el software que controla el equipo están configurados para que las mediciones alcancen un valor máximo de amplitud de 0,8 mV en el eje de las ordenadas. En todas las medidas se empleó un arreglo óptico de iluminación frontal de la muestra y además se utilizó un filtro de corte de 450 nm para eliminar la dispersión Rayleigh de la muestra.

¹ El autor realizó una estadía de investigación entre los meses de abril a agosto de 2018 en CIMAP con el profesor Julien Cardin. Esta estadía permitió realizar el estudio de la luminiscencia de estado estacionario de las especies sintetizadas en esta tesis

4.3.1. Espectros de emisión de Eu^{3+} en óxidos tipo espinela y tipo wolframita

En la figura 4.2 se muestra el espectro de emisión de la espinela $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, cuyo registro se realizó utilizando un láser de 266 nm como fuente de excitación. Dado que los espectros de emisión de Eu^{3+} inserto en los materiales tipo espinela y wolframita son semejantes, se utilizó el espectro de esta espinela como modelo para realizar la asignación de cada banda observada con su respectiva transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ con $J = 0, 1, 2, 3, 4$. Esta asignación fue realizada basándose en los rangos que se señalan para cada transición mostrada en la tabla 4.2.

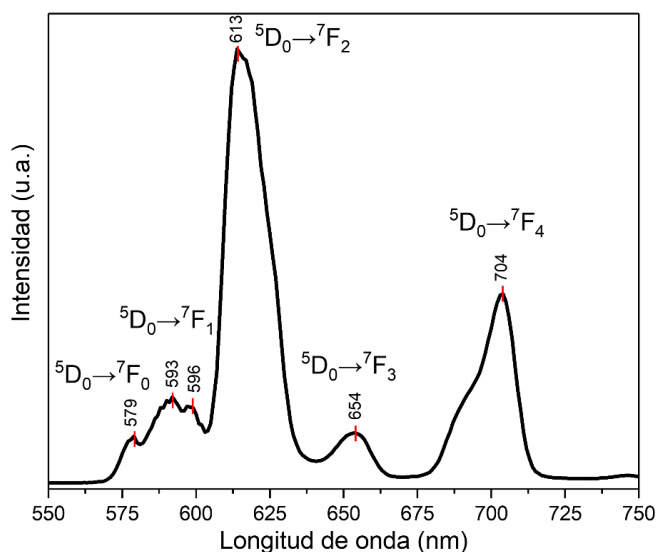


Figura 4.2: Asignación de las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ en el espectro de emisión de $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{exc} = 266 \text{ nm}$)

Los espectros de emisión corregidos de los materiales dopados con Eu^{3+} se muestran en la Figura 4.3. Se utilizó un láser de 266 nm como fuente de excitación. Se registraron también espectros de emisión utilizando láseres de 458 nm (2,71 eV) y se muestran en el Anexo N°7. En los materiales

tipo wolframita dopados con Eu^{3+} también aparece la banda centrada en 550 nm observadas en las wolframitas anfitriones (Fig. 3.18 C y D), pero al restar estos espectros de emisión con los dopados con Eu^{3+} , es posible obtener solo la emisión del Eu^{3+} y así apreciar cada banda con mayor claridad. En aspectos generales, es posible observar, en la figura 4.3, que las bandas de emisión del Eu^{3+} son similares en todos los materiales, lo que podría significar que este catión se inserta en un sitio que tiene simetría semejante tanto en los materiales tipo espinelas como en los tipo wolframitas ya que, como se mencionó más arriba, la emisión del Eu^{3+} es dependiente de la simetría donde se inserte el catión[60]. Se observa además que la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ aparece más aguda y como un doblete en los materiales tipo wolframita a diferencia de los materiales tipo espinela donde sólo se aprecia una banda para la transición. Este doblete aparece cuando la simetría del sitio es D_3 donde se inserta el Eu^{3+} , y además dependiendo del ligando del catión el doblete aparece no resuelto[60].

En todos los espectros de la figura 4.3 es posible apreciar la existencia un máximo de emisión centrado alrededor de 614 nm que corresponde a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, llamada “*transición hipersensible*” o “*transición dipolo eléctrico forzado*” (Tabla 4.2). Cuando la intensidad de esta transición es mayor con respecto a las intensidades de las demás transiciones es un indicativo que esta intensidad es influenciada en mayor medida por la simetría local donde está inserto el Eu^{3+} [50,60,105]. La transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ es una banda débil que aparece alrededor de los 580 nm y corresponde a una transición de dipolo eléctrico prohibida[50,52]. La transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, transición de dipolo magnético permitida, presenta dos máximos alrededor de los 593 y 598 nm. Además, cuando el sitio donde se inserta el Eu^{3+} presenta un centro de inversión, el espectro de emisión es dominada por esta transición y una consecuencia de ello es que se observa una emisión naranja, y en algunos casos también la emisión de estos compuestos podría ser rosada. No obstante,

cuando este sitio no presenta sitio de inversión la luminiscencia es en general dominada por la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ y la emisión que se observa es roja[60,114].

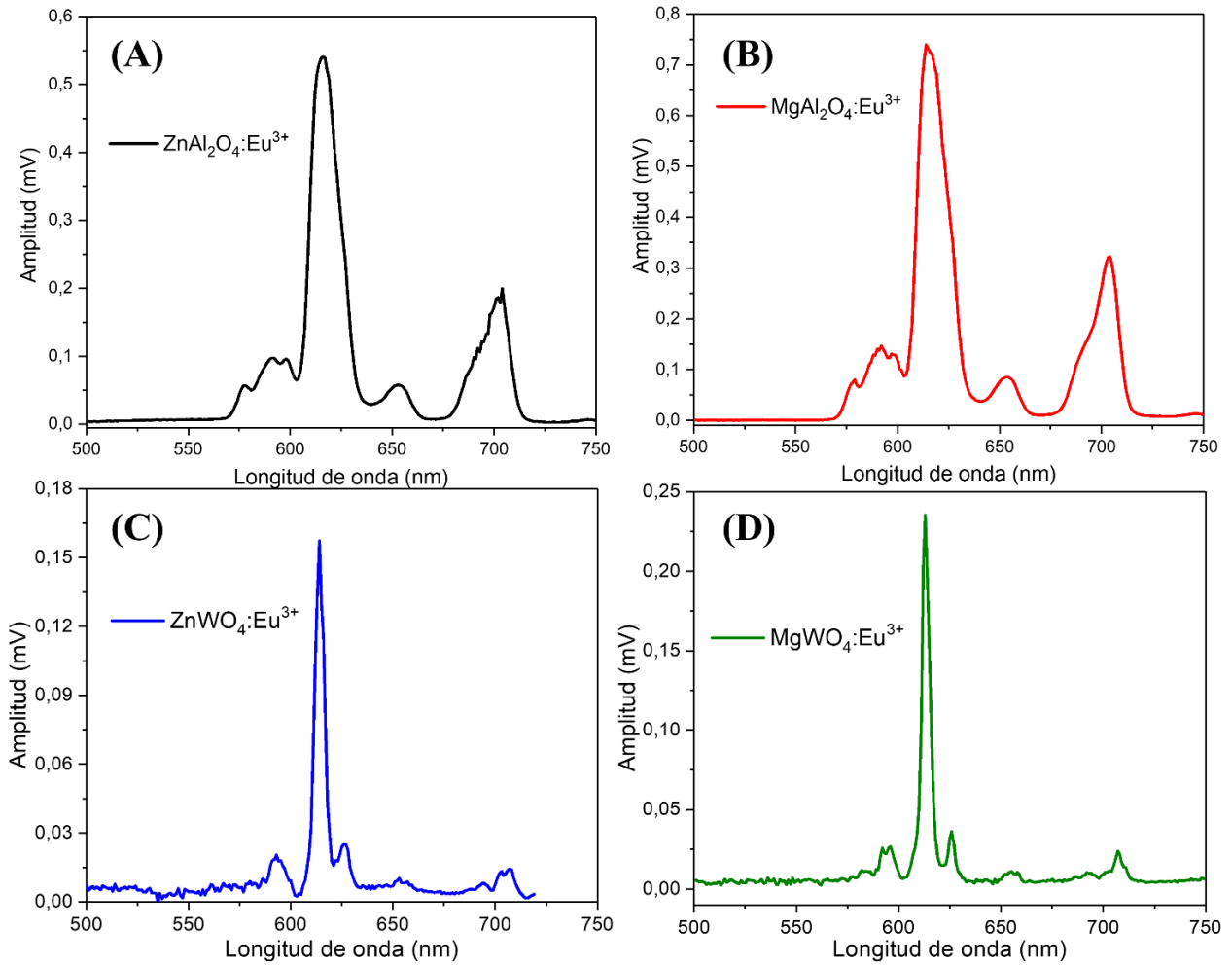


Figura 4.3: Espectros de emisión corregidos obtenidos utilizando como fuente de excitación un láser de 266 nm. (A) ZnAl₂O₄:Eu³⁺; (B) MgAl₂O₄:Eu³⁺; (B) ZnWO₄:Eu³⁺; (D) MgWO₄:Eu³⁺. Se utilizó un filtro de corte de 450 nm.

La transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ está centrada alrededor de 655 nm, y corresponde a una transición de dipolo eléctrico, y en general esta transición es débil debido a que es prohibida de acuerdo a la teoría de Judd-Ofelt[50,60,105] además, considerando la baja intensidad de la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ también corrobora que el Eu³⁺ está inserto en un ambiente con baja simetría[115,116]. Finalmente,

la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, centrada alrededor de 706 nm, es la esperada cuando la intensidad de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ es la mayor en el espectro de emisión, y también corresponde a una transición de dipolo eléctrico[50,60,117].

4.3.2. Espectros de excitación de Eu^{3+} en óxidos tipo espinela y tipo wolframita

De los niveles de energía de Eu^{3+} mostrados en la figura 4.1 se deduce que las posibles transiciones observadas en un espectro de excitación son principalmente ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_J$, con $J = 1, 2, 3$. La figura 4.4 muestra los espectros de excitación corregidos de las espinelas dopadas con Eu^{3+} . Estos espectros de excitación muestran diferentes transiciones. La banda de mayor intensidad aparece entre 280 y 300 nm para los materiales tipo wolframita y espinela, y corresponde a la transferencia de carga de los iones O^{2-} hacia los Eu^{3+} . Esta banda es de mayor intensidad ya que es permitida de acuerdo a las reglas de selección de Laporte; igualmente contribuye a lo anterior el hecho que el Eu^{3+} tiene tendencia a atraer electrones porque a este catión le falta un electrón para quedar con una capa semi-llena[60,117]. Se observa además que los máximos en los materiales tipo espinelas (284 y 283 nm) se encuentran desplazadas hacia al azul respecto de las mismas bandas de los materiales tipo wolframitas (289 y 287nm), y además, para esta misma banda, los tipo espinela tienen mayor ancho de banda a media altura que los tipo wolframitas. En la literatura se ha reportado un desplazamiento de esta banda, y también de las demás bandas que se observan en la figura 4.4, y probablemente se deba a la forma del material sintetizado y a la metodología de síntesis empleada porque en algunas publicaciones, donde se usó autoclave, la banda de transferencia de carga aparece entre 240-300 nm cuando se sintetizaron esferas con superficie porosa (251 nm)[117], esferas huecas (258 nm)[118] u

octaedros regulares (303nm)[105] a diferencia de una síntesis por estado sólido donde dicha banda aparece alrededor de 280 nm[119]. Por todo lo anterior, no podría establecerse una posible explicación al desplazamiento reportado acá desde el punto de vista de las metodologías de síntesis empleadas ya que no es posible establecer una correlación entre las características mencionadas más arriba.

Por otro lado, las bandas cuyos máximos se encuentran alrededor de 420, 462 y 529 nm corresponden a las transiciones ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, respectivamente, mientras que la banda que aparece alrededor de 393 nm corresponde a la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ [116,120,121]. Sin embargo, existen publicaciones en que asignan la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ a la banda centrada alrededor de 393 nm dejando sin asignar la banda de 420 nm[117,118]. En la mayoría de los espectros de excitación, la banda centrada alrededor de 293 nm es la de mayor intensidad, y es usada para excitar directamente los niveles $4f^6$ del Eu^{3+} [60]. Asimismo, las bandas de Eu^{3+} en las espinelas (395, 423, 464 nm) se encuentran más al rojo que las wolframitas (392, 417 y 461 nm). Al igual que para la banda de transferencia de carga, estos efectos no pueden explicarse por la metodología de síntesis de los materiales dopados, sino que es más probable que se deban a un efecto de campo cristalino producido por los cationes que se encuentran en la segunda esfera de coordinación. El efecto de campo cristalino es causado por la interacción entre los electrones $4f$ del Eu^{3+} y los electrones de los ligandos, que en este caso correspondería a la primera esfera de coordinación, en donde el Eu^{3+} se encuentra unido a O^{2-} [60], mientras que en la segunda esfera de coordinación se encontrarían ya los otros cationes que conforman cada material, y por tanto como son diferentes, sobre todo con el catión unido al sitio octaédrico, es probable que el Al^{3+} y W^{6+} ejerzan una influencia en la posición de las bandas en el espectro de excitación de cada material dopado con Eu^{3+} .

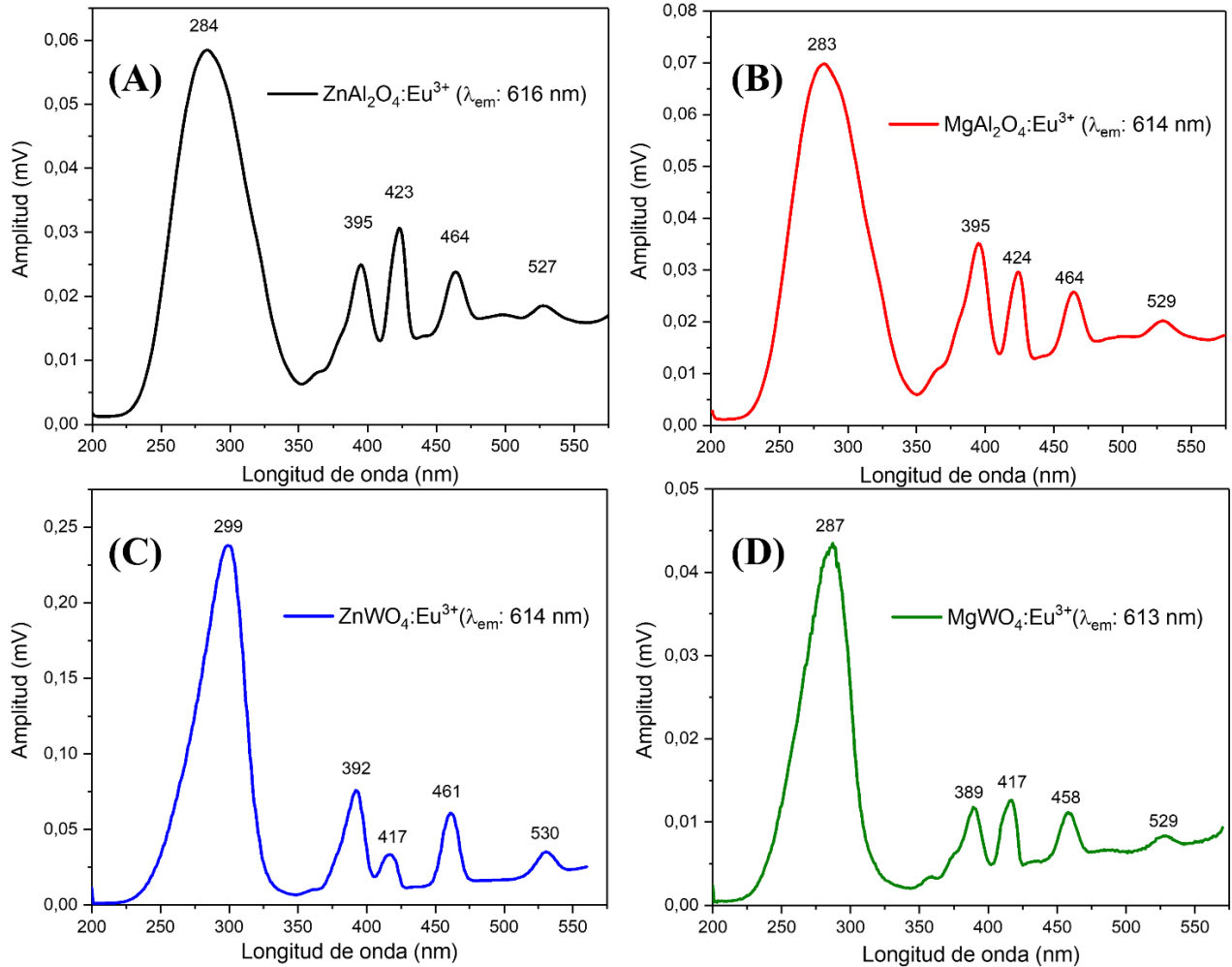


Figura 4.4: Espectros de excitación para los materiales dopados con Eu^{3+} .
 (A) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$; (B) $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$; (C) $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$; (D) $\text{MgWO}_4:\text{Eu}^{3+}$

4.4. Amplificación de Señales Luminiscentes.

A continuación se mostrarán los resultados de los espectros de emisión correspondientes a la interacción entre la superficie modificada con nanopartículas recubiertas y los materiales inorgánicos tipo espinela y tipo wolframita. Para ello se sintetizó NPs de Ag y Au recubiertas con SiO_2 , y

posteriormente estas soluciones se emplearon para modificar superficies con el fin que estas NPs fueran adheridas en dichas superficies. El procedimiento para depositar las muestras luminiscentes sólidas sobre la superficie de vidrio modificada se encuentra detallada en la sección 2.3. En adelante, se le llamará *ensambles* al material luminiscente depositado en la superficie modificada con NPs@SiO₂. En la figura 4.5 se muestra un esquema de un ensamble (fig.4.5.A) y de una superficie en ausencia de NPs (fig.4.5.B)

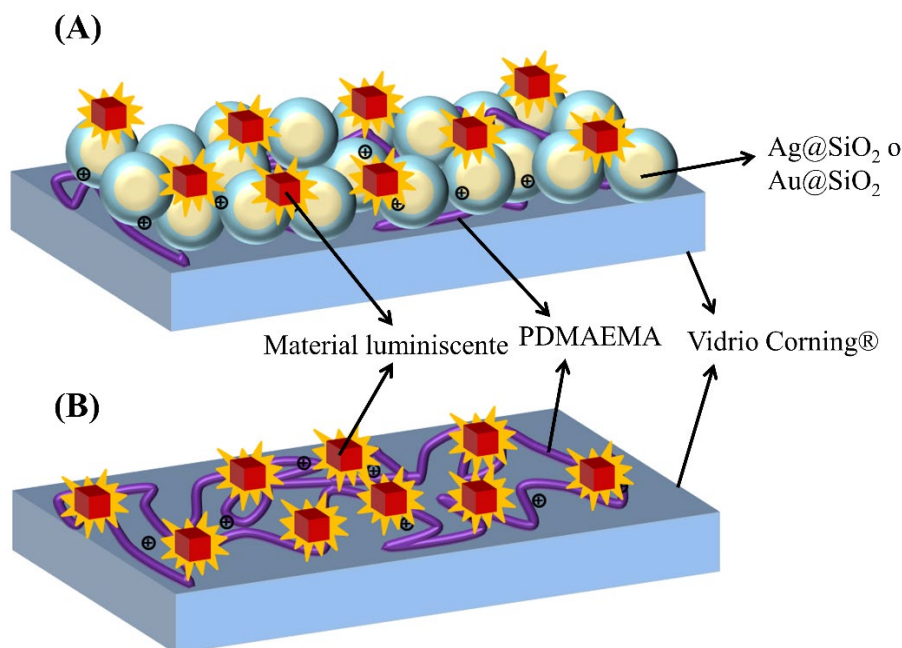


Figura 4.5: Esquema de las muestras que se utilizan en estudios de amplificación de señales. PDMAEMA (poli (2-(dimetilamino)etil metaacrilato) es el polielectrolito cationico utilizado para adsorber las NPs en la superficie. (A) Ensamble (material luminiscente-NPs); (B) Material luminiscente en ausencia de NPs.

En esta parte experimental se utilizó un espectrofluorímetro de conteo de fotones ISS-PC1 utilizando una lámpara de Xe utilizando una longitud de onda de excitación de 395 nm y un filtro de corte de 530 nm para los materiales dopados con Eu³⁺ (sección 2.4.4.).

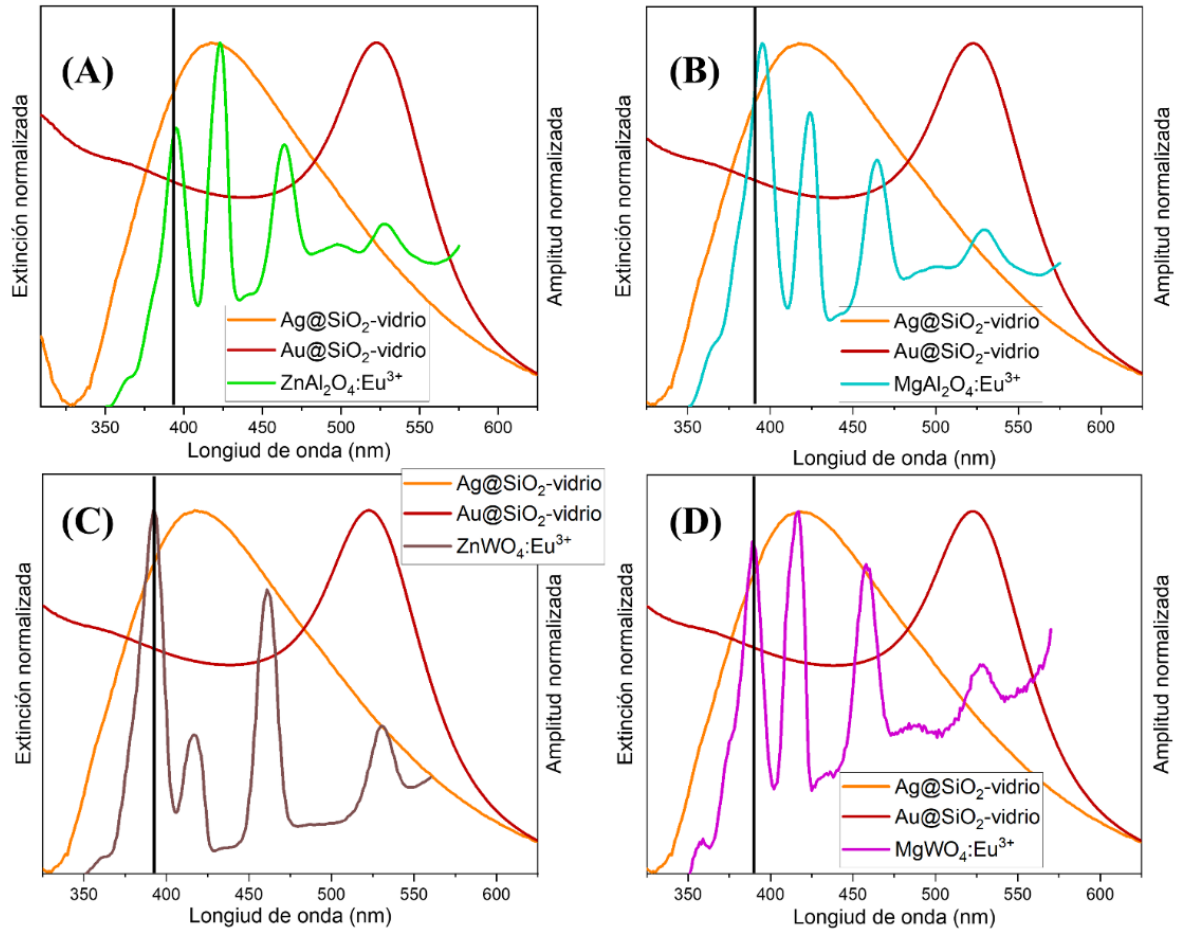


Figura 4.6: Superposición de los espectros de extinción de Ag@SiO₂ (naranja) y Au@SiO₂ (burdeo) con el espectro de excitación de (A) ZnAl₂O₄:Eu³⁺ (λ_{em} = 616 nm); (B) MgAl₂O₄:Eu³⁺ (λ_{em} = 614 nm); (C) ZnWO₄:Eu³⁺ (λ_{em} = 614 nm); y (D) MgWO₄:Eu³⁺ (λ_{em} = 613 nm). La línea vertical en negro se ubica a 395 nm y corresponde a la longitud de onda de excitación utilizada para los estudios de amplificación.

La condición para que exista amplificación de señales luminiscentes producida por la interacción con una superficie modificada con NPs metálicas es que, a la longitud de onda de excitación de la muestra, exista una superposición del plasmón de resonancia y el espectro de excitación de la especie emisora[122,123]. En la figura 4.6 se muestran los espectros de resonancia de las NPs@SiO₂ depositados en vidrio y los espectros de excitación de las espinelas y wolframitas dopadas con Eu³⁺. Además, en cada figura se indica con una línea negra la longitud de onda de

excitación empleadas en el registro de los espectros de luminiscencia para cada especie que contiene Eu^{3+} .

El Factor de Amplificación (FA) se calculó de acuerdo a la expresión 4.1:

$$\text{FA} = \frac{\int I_{\text{ensamble}}}{\int I_{\text{material luminiscente}}} \quad (4.1)$$

donde $\int I_{\text{ensamble}}$ representa la integral bajo la curva de la intensidad del ensamble (material luminiscente depositado en una superficie en presencia de NPs metálicas recubiertas), mientras que $\int I_{\text{material luminiscente}}$ representa la integral bajo la curva la intensidad del material depositado en una superficie en ausencia de NPs metálicas.

4.4.1. Ensamble NP-Eu

Cuando la emisión proviene desde un único estado excitado del luminóforo, la integral en todo el espectro representa la intensidad total asociada a la transición desde el estado excitado. Sin embargo, en el caso de los materiales tipo espinela y wolframita dopados con Eu^{3+} , presenta varias transiciones ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, ($J = 1,2,3,4$), y por tanto en este estudio se calculará un FA para cada transición.

En la figura 4.7 se muestran los espectros de emisión corregidos, utilizando una longitud de onda de excitación de 395 nm, de los ensambles de los materiales tipo espinela y wolframita sobre NPs de Ag@SiO₂ (naranja) y en ausencia de NPs (negro). En esta figura se observa que la presencia de NPs de Ag@SiO₂ provoca una amplificación en la intensidad de la señal respecto de las muestras que no tienen NPs.

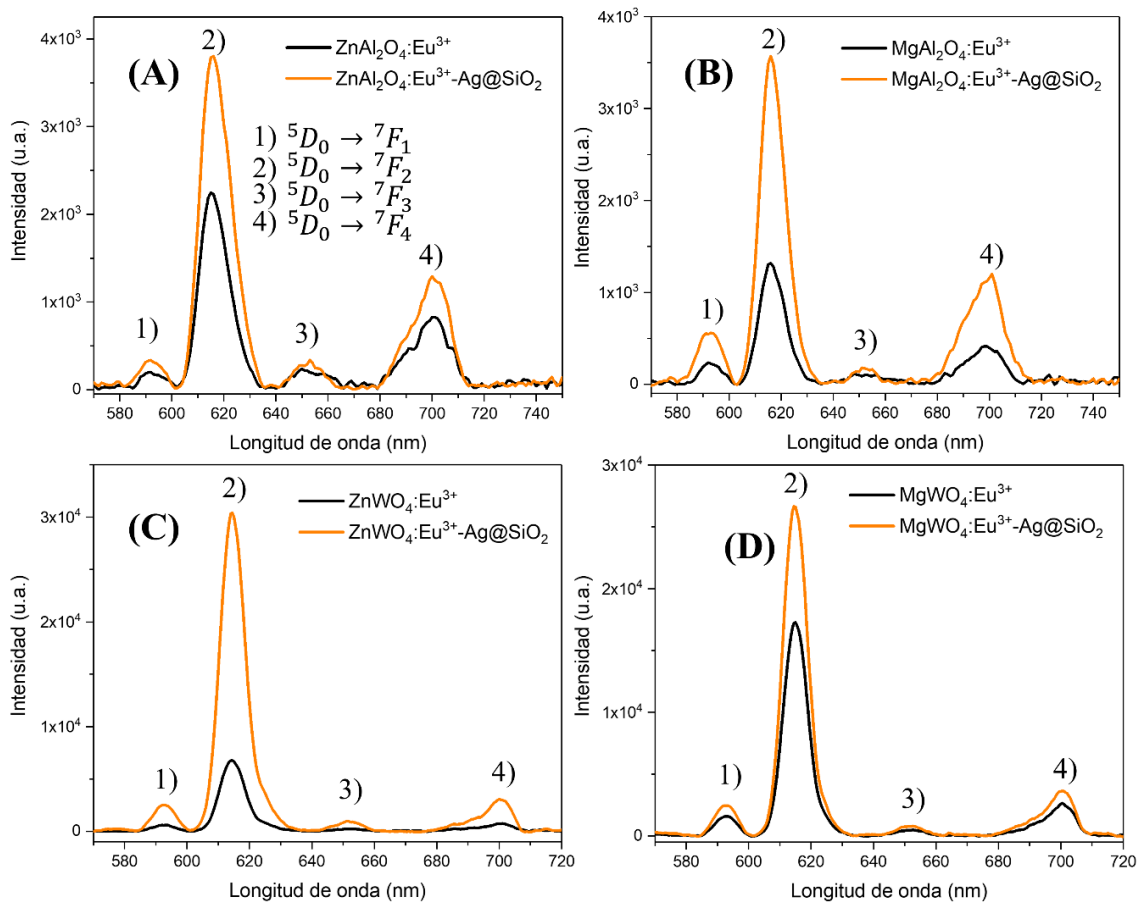


Figura 4.7: Espectros de emisión corregidos del ensamble (naranja) y de materiales dopados con Eu³⁺ (negro) (A) ZnAl₂O₄:Eu³⁺; (B) MgAl₂O₄:Eu³⁺; (C) ZnWO₄:Eu³⁺; (D) MgWO₄:Eu³⁺. Los números en cada banda indican diferente transición.

En la tabla 4.3 se muestran los FA calculados aplicando la ecuación 4.1 para cada transición indicada en la figura 4.7.A. En general, los FA calculados muestran que la amplificación varía para cada compuesto como también para cada transición del Eu^{3+} .

Tabla 4.3: Factores de amplificación para transiciones del Eu^{3+}

Material dopado	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 590 nm	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 616 nm	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 650 nm	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 700 nm	FA ponderado
ZnAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺	2,1(9)	1,8(1)	1,3(4)	1,5(1)	1,7(2)
MgAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺	3,2(4)	2,8(1)	1,2(5)	3,2(2)	2,9(3)
ZnWO ₄ :Eu ³⁺	5,5(1,2)	4,5(1)	2,2(1,5)	4,7(8)	4,6(4)
MgWO ₄ :Eu ³⁺	1,6(2)	1,5(1)	1,6(6)	1,4(1)	1,5(1)

Es posible apreciar que los FA varían entre 1,2 y 5,5 veces la amplificación, siendo las transiciones ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ las que presentan en general una mayor amplificación. En algunos casos la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ presenta una mayor amplificación que la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. La transición prohibida ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ presenta la menor amplificación de las cuatro observadas. Se podría entonces establecer una relación en que la mayor amplificación de una señal luminiscente ocurre para transiciones permitidas a diferencia de las transiciones prohibidas porque éstas últimas son las que presentan menores FA para los cuatro materiales dopados. Por otro lado, el FA ponderado se calculó de acuerdo a la expresión 4.2[124]

$$\text{FA ponderado} = \frac{\Sigma(w \cdot x)}{\Sigma w} \quad (4.2)$$

donde x es el valor de los datos y w es el peso correspondiente de cada valor x . En este caso, el valor de x corresponde al valor del FA de cada transición, y w corresponde al valor del área bajo la curva de cada transición.

Finalmente, no fue posible cuantificar amplificación en la emisión de Eu^{3+} cuando el material se depositó sobre un ensamble de Au@SiO_2 porque los valores se encontraban dentro del error experimental.

4.5. Emisión resuelta en el tiempo (tiempos de vida).

Las mediciones de los tiempos de vida de fotoluminiscencia de las especies sólidas que contiene el dopante Eu^{3+} se realizaron en un espectrofotómetro multifrecuencial de fase y modulación ISS-ChronosFD empleando dispositivos LED de 354 nm como fuente de excitación (sección 2.4.7). El análisis de los decaimientos se realizó utilizando el software Vinci 2.4.90. En todas las mediciones se empleó filtro de corte de 530 nm para eliminar la dispersión Rayleigh de la muestra.

En la metodología de fase y modulación, la muestra es excitada con una luz de intensidad modulada, típicamente una modulación de onda sinusoidal. Cuando una muestra luminiscente es excitada de esta manera, la emisión responde a la misma frecuencia de modulación, y el tiempo de vida del estado excitado de la especie emisora causa que la emisión se desfase con respecto a la

excitación de la referencia y disminuya la modulación relativa a esta. Lo anterior se mide como un cambio de fase que se puede utilizar para calcular el tiempo de decaimiento. El objetivo de este método es rescatar los parámetros que describen el decaimiento dependiente del tiempo[20]. Luego de excitar la muestra con una luz modulada, la emisión resultante dependiente del tiempo puede ser analizada en términos del modelo multiexponencial[17,20]. Primero, para poder calcular el corrimiento de fase del luminóforo, la modulación relativa y el tiempo de desfase se emplean las expresiones 4.3 y 4.4[125]

$$\tan(P) = \omega\tau^P \quad (4.3)$$

$$M = [1 + (\omega\tau^M)^2]^{-1/2} \quad (4.4)$$

donde P es el corrimiento de la fase, ω es la frecuencia angular, τ es el tiempo de fase, y M es la modulación relativa de la radiación incidente.

Por otro lado, los valores de fase y modulación medidos son analizados a través de una suma de exponenciales

$$I(t) = \sum_i f_i e^{-t/\tau_i} \quad (4.5)$$

donde τ_i son los tiempos de vida con fracciones f_i , que contribuyen a intensidad total de la emisión. Además la suma de estas fracciones es igual a la unidad

$$\sum_i f_i = 1 \quad (4.6)$$

Los valores de f_i y τ_i son obtenidos mediante un ajuste no lineal de mínimos cuadrados. La calidad del ajuste de las medidas de fase y modulación a una modulación a un modelo determinado (mono o multiexponencial) es analizado a través del criterio del chi-cuadrado (χ^2).

Finalmente, el tiempo de vida ponderado por cada fracción se calcula con la expresión 4.7

$$\langle \tau \rangle = \sum f_i \tau_i \quad (4.7)$$

En la figura 4.8 se muestran los datos de corrimientos en la fase y la razón de modulación en función de la frecuencia de modulación, obtenidos para la espinela $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ en tres situaciones diferentes: en ausencia de NPs metálicas (figura 4.8.A), formando un ensamble con $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ (figura 4.8.B), y formando un ensamble con $\text{Au}@\text{SiO}_2$ (figura 4.8.C). El mejor ajuste para el análisis de los materiales dopados con Eu^{3+} se alcanzó cuando se obtuvieron tres componentes exponenciales debido a que se obtienen valores de χ^2 pequeños. Los resultados de los ajustes multiexponenciales para los materiales dopados con Eu^{3+} se muestran en la tabla 4.4. La longitud de onda de excitación utilizada

para los materiales dopados con Eu^{3+} fue de 354 nm. En el Anexo n°8 se muestran los factores preexponenciales obtenidos del ajuste multiexponencial, corrimientos de fases y de modulación en función de la frecuencia para los demás materiales dopados con Eu^{3+} . Se observa que no es posible establecer una correlación entre los tiempos de vida y los factores preexponenciales porque no se observa una tendencia clara.

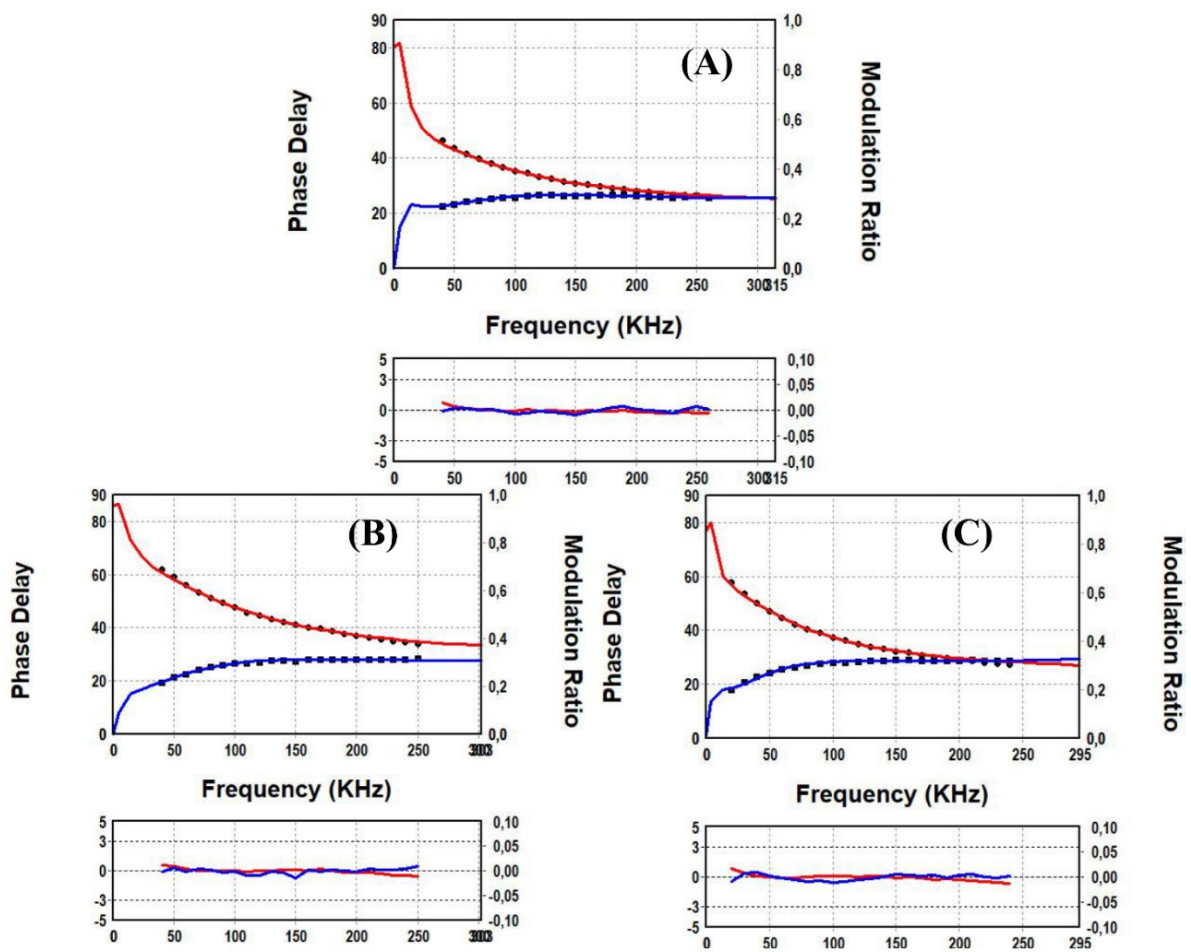


Figura 4.8: Análisis del retardo de la fase (ajuste azul) y de la razón de modulación (ajuste rojo) para $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (A) Espinela sin NPs; (B) Espinela-ensamble $\text{Ag}@\text{SiO}_2$; (C) Espinela-ensamble $\text{Au}@\text{SiO}_2$. Los gráficos pequeños de la parte inferior representan los residuos del ajuste.

Tabla 4.4: Componentes exponenciales de los tiempos de vida e intensidades de las fracciones para los materiales dopados con Eu^{3+}

Material dopado	τ_1 (μs)	τ_2 (μs)	τ_3 (μs)	$\langle\tau\rangle^*$ (μs)	f_1	f_2	f_3	χ^2
ZnAl₂O₄:Eu³⁺								
Sin NP	0,13(1)	1,99(5)	16,2(5)	7,37	0,262(3)	0,325(4)	0,413	1,6
Ag@SiO ₂	0,084(20)	0,74(20)	2,43(7)	1,52	0,58(3)	0,29(2)	0,13	1,2
Au@SiO ₂	0,012(4)	0,83(5)	4,18(10)	2,43	0,245(4)	0,220	0,536(10)	0,9
MgAl₂O₄:Eu³⁺								
Sin NP	0,097(6)	1,77(5)	20,2(7)	10,9	0,245(3)	0,239	0,516(5)	1,4
Ag@SiO ₂	0,112(6)	1,82(5)	15,1(9)	5,55	0,312(3)	0,368	0,321(7)	1,9
Au@SiO ₂	0,156(4)	2,42(4)	29,2(9)	12,7	0,268(2)	0,327	0,406(4)	2,6
ZnWO₄:Eu³⁺								
Sin NP	0,091(10)	1,47(8)	60(5)	24,4	0,407	0,194(7)	0,399(3)	1,2
Ag@SiO ₂	0,013(1)	0,671(60)	48(2)	28,8	0,296(20)	0,105	0,599(9)	2,0
Au@SiO ₂	0,153(50)	1,32(10)	57(8)	21,8	0,322(30)	0,304	0,374(4)	2,1
MgWO₄:Eu³⁺								
Sin NP	0,148(80)	1,22(10)	118(10)	68,0	0,202(30)	0,224(30)	0,574	1,0
Ag@SiO ₂	0,0364(30)	1,17(9)	331(30)	206	0,248	0,131(10)	0,621(2)	2,0
Au@SiO ₂	0,346(20)	2,15(20)	367(30)	236	0,259(8)	0,099	0,642(3)	1,6

*Calculado con la expresión 4.7

Al analizar la tabla 4.4, la primera característica que se observa es que tienen tiempos de vida del orden de los μs . No obstante, la literatura ha reportado[126–133] que los tiempos de vida de compuestos que tienen Eu^{3+} poseen tiempos de vida más largos que los encontrados acá, del orden de los ms.

Una posible explicación de la aparición de tres componentes que contribuyen al tiempo de vida ponderado, por la fracción de intensidad, se debe a la metodología utilizada para realizar estas mediciones. Los tiempos de vida que se han reportado en la literatura fueron medidos en una sola banda, por lo general en la banda hipersensible ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), lo que se traduce en que el mejor ajuste que obtuvieron la mayor parte fue monoexponencial. En este trabajo, el tiempo de vida es medido utilizando la emisión total de la muestra, de 535 a 800 nm, por lo que en este rango ocurre simultáneamente la emisión desde 5D_0 hacia los diferentes estados 7F_J , por lo que cada una tiene un tiempo de relajación característico, por lo que la aparición de tiempos de vida multiexponenciales no es sorprendente. Con este argumento es posible observar los tres tiempos de vida observados para los materiales dopados con Eu^{3+} , donde las transiciones más rápidas podrían corresponder a transiciones permitidas mientras que la más lenta podría corresponder a la única transición prohibida observada ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$) en esta experiencia.

El aumento de la señal luminiscente está ligado con los tiempos de vida: cuando existe un aumento de la señal se espera una disminución en los tiempos de vida. Sin embargo, de acuerdo a lo observado en la tabla 4.4, no existe una correlación relativa con la disminución de tiempos de vida porque en algunos casos estos disminuyen mientras que en otros casos aumenta, por lo tanto no es posible establecer una tendencia clara. La disminución de los tiempos de vida ocurre cuando un luminóforo se encuentra en las cercanías de una superficie metálica nanoestructurada[22,79] debido a que el luminóforo puede transferir energía en forma no radiativa hacia la superficie metálica. La expresión 4.8 define al tiempo de vida de un luminóforo en ausencia de NPs metálicas[20,79]

$$\tau_0 = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad (4.8)$$

donde Γ y k_{nr} corresponden a las constantes de desactivación radiativa y no radiativa, respectivamente. Sin embargo, cuando el luminóforo se encuentra en presencia de NPs, la expresión anterior se define de acuerdo a la expresión 4.9

$$\tau_m = \frac{1}{\Gamma + \Gamma_m + k_{nr} + k_m} \quad (4.9)$$

donde Γ_m y k_m corresponden a las constantes de desactivación radiativa y no radiativa en presencia de NPs, respectivamente. Como se observa en esta última expresión, si Γ_m aumenta, el valor de τ_m disminuye, lo que podría explicar las disminuciones en los tiempos de vida encontradas. No obstante, se ha reportado[27], para un complejo de Eu^{3+} , que los tiempos de vida también pueden aumentar, por lo que los aumentos observados en $\text{MgWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ no serían valores extraños.

CAPÍTULO 5: Propiedades Luminiscentes de Materiales Dopados con Cromo

5. PROPIEDADES LUMINISCENTES DE ESPINELAS DOPADAS CON CROMO

En este capítulo se estudian las propiedades luminiscentes del ion Cr^{3+} , elemento dopante de las espinelas ZnAl_2O_4 y MgAl_2O_4 . La diferencia de los espectros de emisión y de excitación son analizados en función de las características del sitio en que se sitúa el catión Cr^{3+} . Es importante analizar los cambios que experimentan los espectros de emisión cuando estas especies dopadas son depositadas sobre superficies diferentes que contienen NPs de Ag y Au recubiertas con SiO_2 . Junto al estudio de fotoluminiscencia de estado estacionario se realiza además un análisis de los tiempos de vida de la emisión total de estas especies depositadas en superficies de NPs@SiO_2 .

5.1. Introducción

El catión cromo trivalente, al igual que el Eu^{3+} , ha sido empleado como dopante para ser utilizado en diversas aplicaciones, entre las que se encuentra la fabricación de nuevos dispositivos emisores para tomografía computarizada[10] y también como elemento constituyente en materiales utilizados para reducir la temperatura en superficies expuestas a la luz solar[11]. Lo anterior es posible debido a que la emisión de este catión se ubica en el visible-IR cercano, cercano a la ventana espectral donde los tejidos vivos presentan transparencia[10], y además es la región donde se minimiza la absorción de la energía solar[11].

5.2. Estados electrónicos del Cr³⁺, reglas de selección y espectros

Tal como se analizaron las propiedades luminiscentes en el capítulo anterior del catión dopante Eu³⁺ en materiales tipo espinelas y tipo wolframitas, se pretendía realizar un estudio semejante cambiando el dopante por Cr³⁺ en estos mismos materiales. Sin embargo, realizado los experimentos, se encontró que las ZnWO₄:Cr³⁺ y MgWO₄:Cr³⁺ no presentaron espectros de emisión y de excitación y por lo tanto, se trabajó sólo con los materiales tipo espinelas de Zn y Mg. En el Anexo N°9 se muestran los espectros de emisión de todos los materiales sintetizado, donde es posible ver que la emisión del Cr³⁺ solo aparece en los materiales tipo espinelas y no en los tipo wolframita.

Las características, tanto de los espectros de emisión y excitación de Cr³⁺ inserto en materiales sólidos, dependen de varios factores tales como la metodología de síntesis, la concentración del catión dopante, la temperatura y del entorno en que se sitúa el Cr³⁺ al interior de la red cristalina. En términos generales los estados electrónicos se derivan de su configuración electrónica [Ar]3d³[46]. En la figura 5.1 se muestra un diagrama de niveles de energía de estados electrónicos y de las posibles transiciones de excitación y de emisión que presentaría el catión Cr³⁺ ubicado en una matriz sólida. Es posible notar que cuando se utiliza una longitud de onda de excitación en la región UV, los electrones son promovidos desde la banda de valencia hacia la banda de conducción del material hospedero, y luego por diferentes procesos no radiativos, el sistema se desactiva hasta alcanzar los diferentes niveles de energía, desde donde puede ocurrir una transición radiativa hacia el estado fundamental. Por otro lado, cuando se utilizan longitudes de onda de menores energías como fuente de excitación, se está

promoviendo directamente los electrones de los orbitales $3d$ del Cr^{3+} desde el nivel ${}^4\text{A}_2$ hacia los niveles ${}^4\text{T}_1$ y/o ${}^4\text{T}_2$. [134,135].

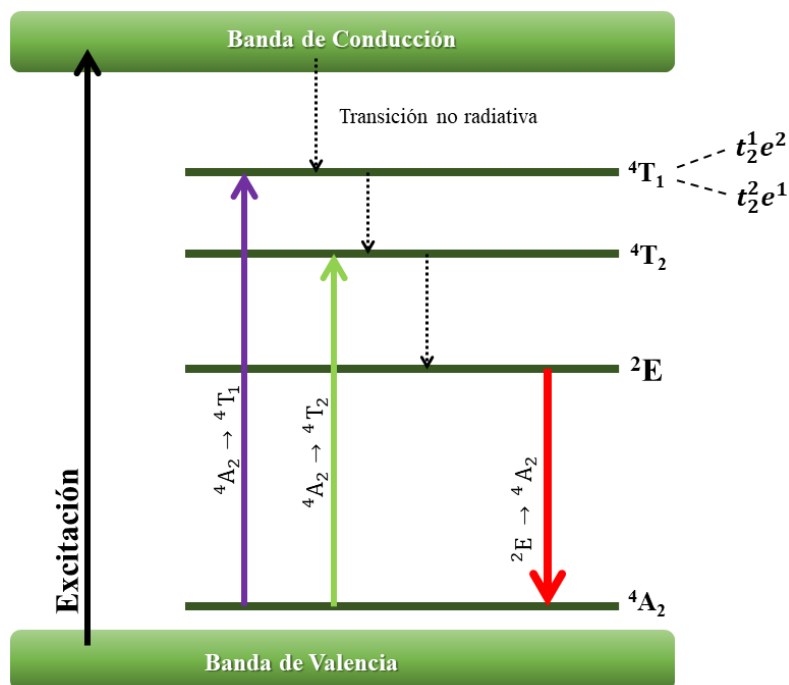


Figura 5.1: Diagrama de niveles de energía del Cr^{3+} de las transiciones observadas. Diagrama basado en el trabajo de Pratapkumar et al [134] y Li et al [135].

Las posibles transiciones y sus intensidades, entre los estados electrónicos de Cr^{3+} en presencia de un campo cristalino, están gobernadas por las reglas de selección de Laporte, que se presentan a continuación.

- i) Regla de selección de espín: cuando $\Delta s = 0$, son transiciones permitidas, y con $\Delta s \neq 0$ son prohibidas.

ii) Regla de Laporte referidas a las transiciones de dipolo eléctrico. En una molécula o ion que posee centro de simetría, las transiciones permitidas son las que involucran estados de distinta paridad, es decir solo se permiten transiciones $g \rightarrow u$ o $u \rightarrow g$ mientras que $g \rightarrow g$ o $u \rightarrow u$ son transiciones prohibidas. Se debe tener en cuenta que las reglas de selección descritas son válidas bajo el modelo de la “aproximación dipolo eléctrico”, en el cual no considera la componente magnética de la radiación que perturba a la especie en estudio, y también hay que considerar que las funciones de onda de los estados electrónicos fundamental y excitados tiene importantes contribuciones vibracionales y de espín[46,57,136–138].

Para un complejo que posee centro de simetría, si las transiciones no sufren cambios en el número cuántico angular ℓ , entonces estas transiciones no cambia la paridad, por tanto las transiciones $s - s$, $p - p$, $d - d$ y $f - f$ están prohibidas. Los orbitales s y d poseen simetría g mientras que los orbitales p y f poseen simetría u . Un ion de la serie de transición en entorno octaédrico posee centro de simetría, y consecuentemente las transiciones $d - d$ están prohibidas por la regla de Laporte[57,137]

No obstante, en ciertas condiciones existe relajación de la regla de Laporte, y por tanto una transición electrónica prohibida puede llegar a ser parcialmente permitida. Los mecanismos en los cuales esta regla puede relajarse son varios. Una de ellas es la pérdida temporal del centro de simetría debido al efecto de vibraciones asimétricas producidas por un acoplamiento de funciones de onda electrónicas y vibratorias, promoviendo la aparición transiciones vibrónicas. Otro mecanismo de relajación de esta regla se presenta cuando existe acoplamiento espín-órbita, siendo este efecto más

común en metales del período 5. Por otro lado, la ausencia total del centro de simetría puede surgir debido a que el empaquetamiento cristalino experimenta una distorsión, lo que podría hacer que exista una mezcla parcial de diferentes orbitales tales como, para un metal de la serie de transición, $3d$ (simetría g) y $4p$ (simetría u). Estos mecanismos producen que en un espectro de emisión aparezca una o más bandas de baja intensidad[46,57,136–138]

5.3. Emisión y excitación de materiales dopados con Cr^{3+}

Los materiales sólidos dopados con Cr^{3+} , y sin dopar, empleados en esta parte fueron sintetizados empleando los métodos del citrato sol-gel, para los materiales tipo espinela (sección 2.1.1), y del estado sólido, para los materiales tipo wolframita (sección 2.1.2). La síntesis de NPs de Ag y Au, su recubrimiento y caracterización se encuentran descritos en las secciones 2.2 y 2.5, respectivamente. La preparación de las muestras sólidas y su depósito en las superficies de vidrio modificadas se encuentran descritas en la sección 2.3. Para el registro de los espectros de emisión y de excitación en estado estacionario se utilizó un espectrofotómetro construido en el laboratorio (CIMAP) en el que se realizó la estadía de investigación.

5.3.1. Emisión de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$.

En la figura 5.2 se muestra el espectro de emisión corregido de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ empleando un láser de 514 nm como fuente de excitación. En el Anexo N°10 se muestran además los espectros de

emisión empleando otros láseres de diferentes longitudes de onda. En la figura 5.2 se observan varias bandas estrechas características de la emisión del Cr^{3+} cuando se encuentra en un campo cristalino fuerte con coordinación octaédrica[139–141]. Por otro parte, en la fig.5.2 se observa que la banda que presenta mayor intensidad aparece a 708 nm. Sin embargo la banda importante aparece a 688 nm y corresponde a la línea R llamada línea fonónica cero (ZPL, del inglés *Zero-Phonon Line*), y en la fig. 5.2 se muestra con una flecha verde. Además la línea R se relaciona a la transición prohibida ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ de los iones Cr^{3+} del material[7,139,148–152,140–147]. La banda a mayor longitud de onda de la ZPL, situada en 700 nm, corresponde a la línea N_2 [140,141,149–152], marcada en azul.. Asimismo, existen varios artículos[139–141,150,151] que indican que las bandas que aparecen a 708 y 719 nm corresponden a bandas fonónicas laterales (PBS, del inglés *Phonon Side Bands*) Stokes (marcadas con naranja) pero también existen otras publicaciones[142,144,148,149,153] que las asignan como diferentes líneas N. Las bandas que aparecen a 660, 667 y 678 nm son PBS de anti-Stokes[139–141,150,151], y tanto las bandas PBS de Stokes y de anti-Stokes están relacionadas con las transiciones vibracionales[139–141,150,151].

El origen de las líneas R y N se relacionan con el ordenamiento de los átomos en la estructura cristalina. De acuerdo a los resultados de DRX descritos en el capítulo III, se obtuvo que este material es una espinela normal. Estas se caracterizan porque los cationes que la componen pueden adoptar una geometría octaédrica o tetraédrica[88]. El catión Al, que tiene estado de oxidación 3+, ocupa todas las posiciones octaédricas (posiciones 16d), mientras que el Zn, que tiene un estado de oxidación 2+, ocupa todas las posiciones tetraédricas (posiciones 8a). Como el estado de oxidación del Cr es 3+, éste debería estar ocupando una posición octaédrica [88,148,149]. Sin embargo, en la síntesis de una espinela normal, pueden ocurrir defectos en la estructura. El defecto más común en

una espinela normal es que una pequeña cantidad de cationes que la conforman cambien de posición cristalográfica, formando una espinela inversa, en donde el Al puede intercambiarse con el Zn, y forman una espinela inversa, por lo que ahora algunos iones Al ocupan posiciones 8a y algunos Zn ocupan posiciones 16d[148,149]. La línea R y las PBS que se observan en la figura 5.2 están asociadas a las posiciones 16d de la espinela normal, mientras que las líneas N se han asociado a la emisión de iones Cr^{3+} que están siendo perturbados por la inversión entre el Zn^{2+} y Al^{3+} dentro de las dos primeras esferas de coordinación[148,149].

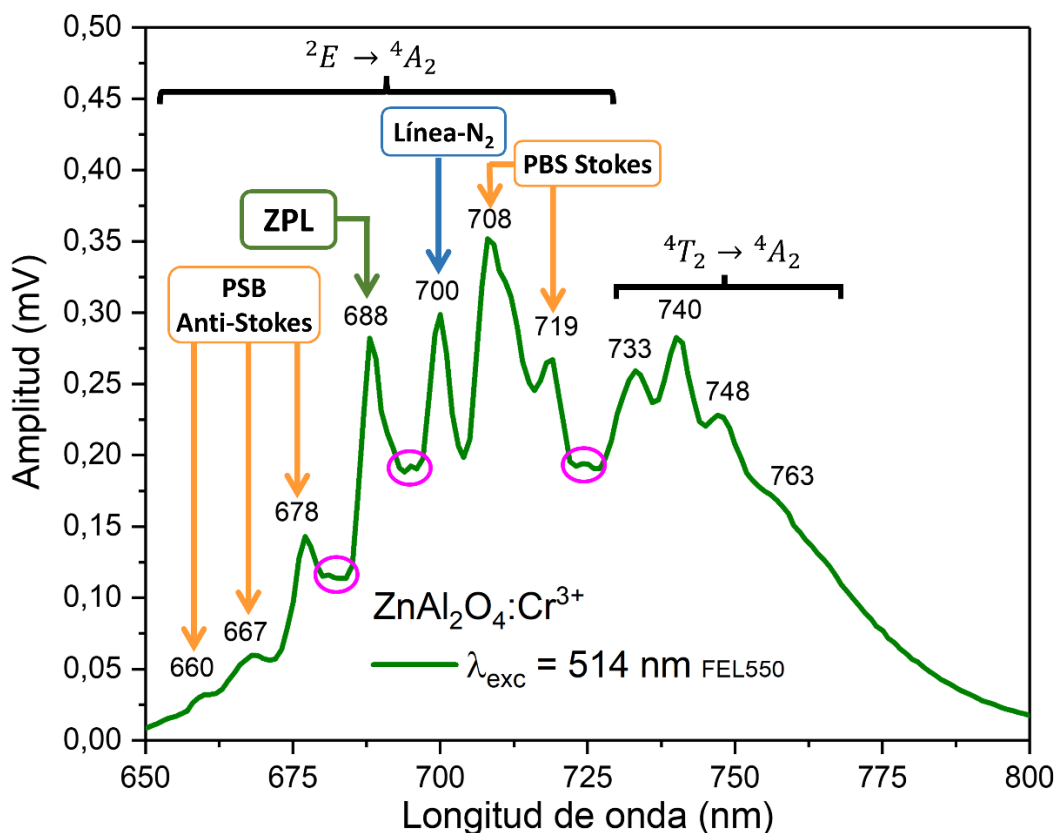


Figura 5.2: Espectro de emisión de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. Los círculos rosas indican diferentes líneas N.

Por otro lado, la intensidad de las líneas R y N son dependientes de la concentración de Cr que tenga el material[154] ya que, con una concentración alrededor de 0,1% en mol de Cr, la banda en 688 nm es la de mayor intensidad y además aparecería centrada con respecto a las demás. De acuerdo a Loan y Long[7], cuando la concentración de Cr^{3+} supera el 16% mol, provoca un leve aumento en las constantes de red de los cristales de la espinela, lo que implica una disminución en el campo cristalino de los ligandos que rodean al Cr^{3+} y las líneas R laterales y las líneas N desaparecen. Sin embargo en este trabajo la inserción de Cr^{3+} fue realizada en una concentración al 5% mol, y las constantes de red de la celda unitaria no aumentaron cuando se compara con la espinela sin dopar (Tabla 3.2). Además, el máximo de intensidad de emisión de esta espinela dopada (figura 5.2) aparece a 708 nm, y estaría de acuerdo a Loan y Long ya que el espectro de emisión de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ con un 8% en mol de Cr^{3+} presenta una forma similar.

Es importante notar que en el espectro de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (figura 5.2) se encuentran, a mayores longitudes de onda, una serie de bandas fonónicas situadas en 733, 740, 748 y 763 nm. Esta estructura vibracional se manifiesta a concentraciones mayores que 4% mol de Cr^{3+} [143,154] y no corresponde a la transición prohibida ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$. La diferencia entre cada línea representa la frecuencia de vibraciones de los enlaces $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}$, y el valor promedio entre dos líneas consecutivas es $150 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. Al realizar el mismo análisis con las bandas laterales Stokes y anti-Stokes en la zona de 650 nm hasta 720 nm (asociada a la transición ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$), el valor promedio de entre dos líneas consecutivas es de $222 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. El menor valor promedio de frecuencia vibratoria del enlace $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}$ de las bandas que aparecen a mayores longitudes de onda, indica que el Cr^{3+} , por efecto de concentración, se encuentra ocupando un sitio de campo cristalino octaédrico debilitado. En el diagrama de Tanabe-Sugano (figura 5.3) se observa que en la condición de campo cristalino

debilitado, el estado excitado electrónico 4T_2 (rojo) se encuentra a menor energía que el estado 2E (azul), por lo tanto, la bandas que aparecen a mayores longitudes de onda, cuyo máximo se encuentra a 740 nm es asignada a la transición permitida ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, tal como se señala en la figura 5.2.

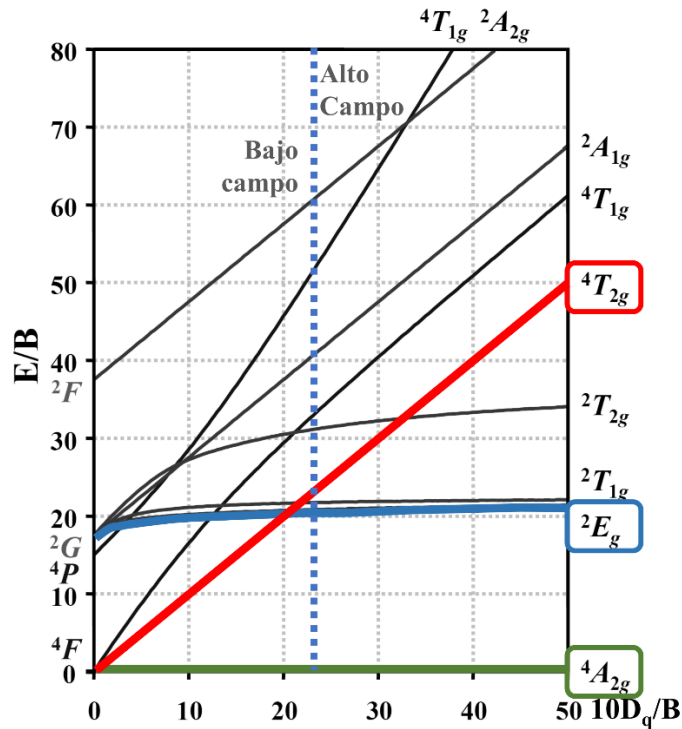


Figura 5.3: Diagrama de Tanabe-Sugano para un catión de configuración d^3 inserto en un entorno octaédrico. La línea punteada muestra donde se separa un entorno de alto y bajo campo. Las líneas coloreadas muestran los niveles energéticos desde donde ocurre la emisión de las espinelas dopadas con Cr^{3+} .

Bajo la condición de alta concentración de dopante, es posible evaluar el grado de debilitamiento del campo cristalino del Cr^{3+} a partir de la frecuencia de vibración fonónica de la rama óptica para dos átomos de la red cristalina (en una red cristalina, las frecuencias permitidas de la onda de propagación de fonones se dividen en una rama superior conocida como rama óptica y una rama inferior llamada rama acústica). Estas frecuencias de vibración ν_{Cr-O} está dada por la ecuación 5.1[155]

$$\nu_{Cr-O} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{Cr-O}}{\mu_{Cr-O}}} \quad (5.1)$$

donde k_{Cr-O} y μ_{Cr-O} corresponde a la constante de fuerza y la masa reducida del enlace $Cr^{3+}-O^{2-}$, respectivamente. Dado que se conocen las frecuencias de vibración de los enlaces $Cr^{3+}-O^{2-}$ en los estados 4T_2 y 2E es posible escribir la siguiente relación entre la constante de fuerza y el promedio de las frecuencias vibracionales para cada estado electrónico

$$\frac{k_{4T}}{k_{2E}} = \left(\frac{\nu_{4T}}{\nu_{2E}} \right)^2 \quad (5.2)$$

Reemplazando en la ecuación 5.2 con los valores promedio de las frecuencias vibracionales obtenidas del espectro de emisión para cada estado, se encontró que $k_{4T} = 0,46 k_{2E}$. Como este cálculo es diferente de 1, permite confirmar que, por efecto de una alta concentración de dopante, una fracción de los iones Cr^{3+} estarían ocupando un sitio octaédrico de campo cristalino debilitado.

Finalmente, en este espectro de fotoluminiscencia también se observan unas bandas pequeñas localizadas a 681, 695 y 724 nm, indicadas con círculos rosas, correspondientes a diferentes líneas N, y estas bandas aparecen cuando la concentración del Cr^{3+} es supera el 0,2 % mol[143,154]

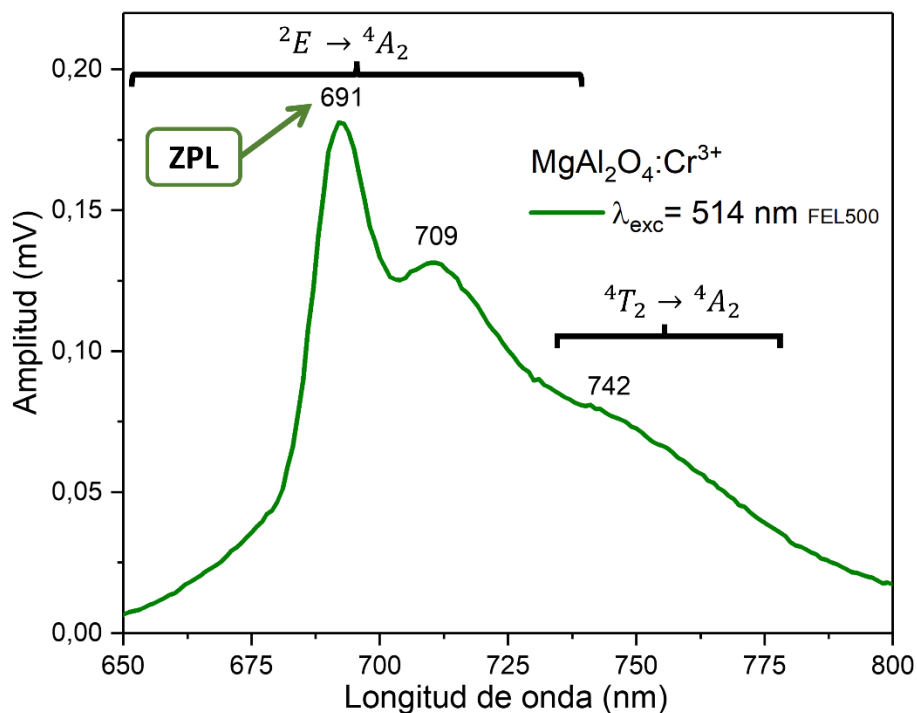


Figura 5.4: Espectro de emisión de $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$.

En la figura 5.4 se muestra el espectro de emisión de $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ utilizando un láser de 514 nm como fuente de excitación. Se utilizaron también longitudes de onda de excitación de 266, 458 y 488 nm (Anexo N°11). A diferencia de la espinela de Zn, el perfil de la espinela de Mg no presenta una estructura fonónica fina resuelta. El máximo de intensidad de emisión, que aparece a 691 nm, e indicado con una flecha verde, es asignado a la ZPL, y que junto a la línea R lateral ubicada en 709 nm corresponden a la transición prohibida ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ [156,157]. Además, en este espectro aparece un hombro en 742 nm, que es la misma que aparece en la espinela de Zn, y que también se manifiesta por efecto de la alta concentración del dopante Cr^{3+} en el material. Al superponer los espectros de emisión de ambas espinelas (Figura 5.5) es posible notar que dicho hombro (742 nm) en $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, se manifiesta entre 730 y 765 nm, misma región espectral asignada a la transición ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ en $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, y considerando además que ambas espinelas presentan la misma

concentración de dopante, se podría pensar entonces que una fracción de Cr^{3+} en la espinela de Mg también se encontraría en un campo cristalino octaédrico debilitado, y por tanto la transición asociada a este hombro que aparece en 742 nm debería corresponder a la transición permitida ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. La asignación propuesta, de dos transiciones cercanas en energía, es reforzada con las medidas de tiempo de vida de la emisión del Cr^{3+} (se tratan más adelante en la sección 5.5) porque se encontraron dos tiempos de vida, uno largo de alrededor de 1 ms, y uno corto de alrededor de 0,02 ms, que concuerdan con la presencia de dos estados electrónicos diferentes.

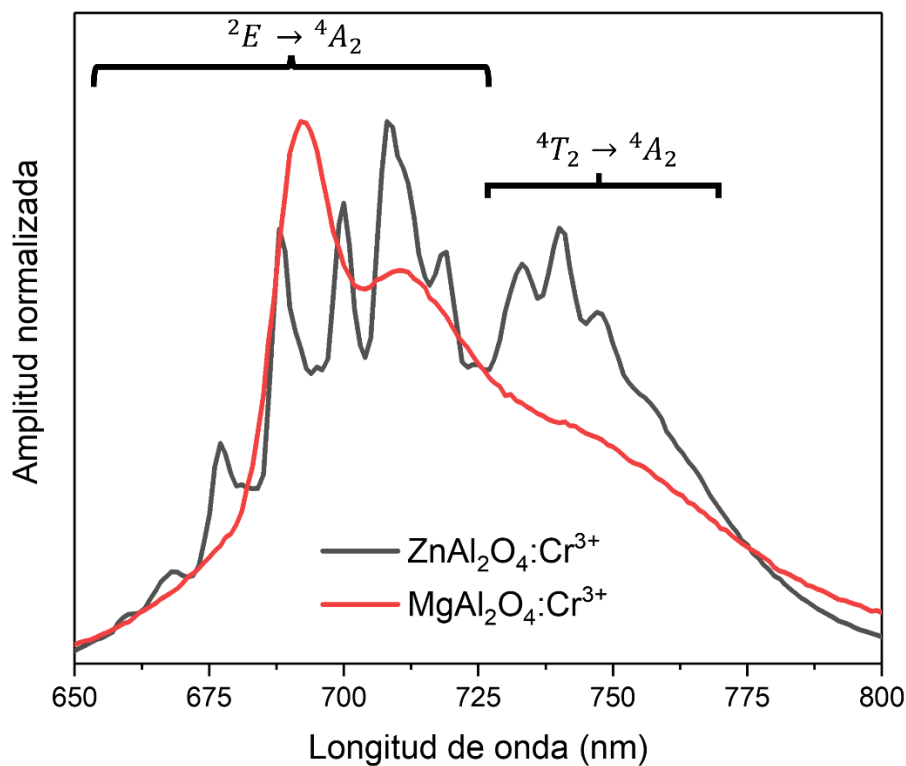


Figura 5.5: Superposición de los espectro de emisión de $\text{Zn Al}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 514$ nm)

5.3.2. Excitación de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$

Los espectros de excitación corregidos y la deconvolución mediante lorentzianas de las señales obtenidas de las espinelas dopadas con Cr^{3+} se muestran en la Figura 5.6. Para ambas espinelas, las bandas que aparecen centradas alrededor de 400 y 535 nm corresponden a las transiciones ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ y ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ respectivamente, y además confirman que en ambos casos el Cr^{3+} está inserto en un entorno octaédrico[134,144,147,148,156,158,159]. Además, en la banda centrada en 400 nm se observa, en ambas espinelas dopadas, la aparición de un hombro alrededor de 415 nm, asociada al desdoblamiento por acoplamiento espín-órbita del estado ${}^4\text{T}_1$ en los estados ${}^4\text{T}_1(t_2^2e^1)$ y ${}^4\text{T}_1(t_2^1e^2)$ [150,152,159,160]. Del mismo modo, si el espectro de excitación se hubiera monitoreado a la longitud de onda de la línea R (688 nm), este hombro sería el de mayor intensidad mientras que ahora las bandas indicadas a mayores energías en la fig. 5.6 (395 y 402 nm) se observarían como un hombro[148]. Esta diferencia se deba a que la longitud de onda de monitoreo del espectro de excitación coincida con la energía de transición desde el estado ${}^4\text{A}_2$ hacia uno de los estados desdoblados ${}^4\text{T}_1$. Asimismo, esta banda es sensible a la temperatura de síntesis del material, por lo que se esperaría un aumento en intensidad a medida que también aumenta la temperatura, y viceversa, y también se observaría una disminución en la banda centrada en 535 nm[159,161]. Lo anterior se podría explicar debido a que un aumento en la temperatura trae como consecuencia un aumento en el tamaño de grano del material formado, de acuerdo a lo informado por Gluchowski y Streck[161].

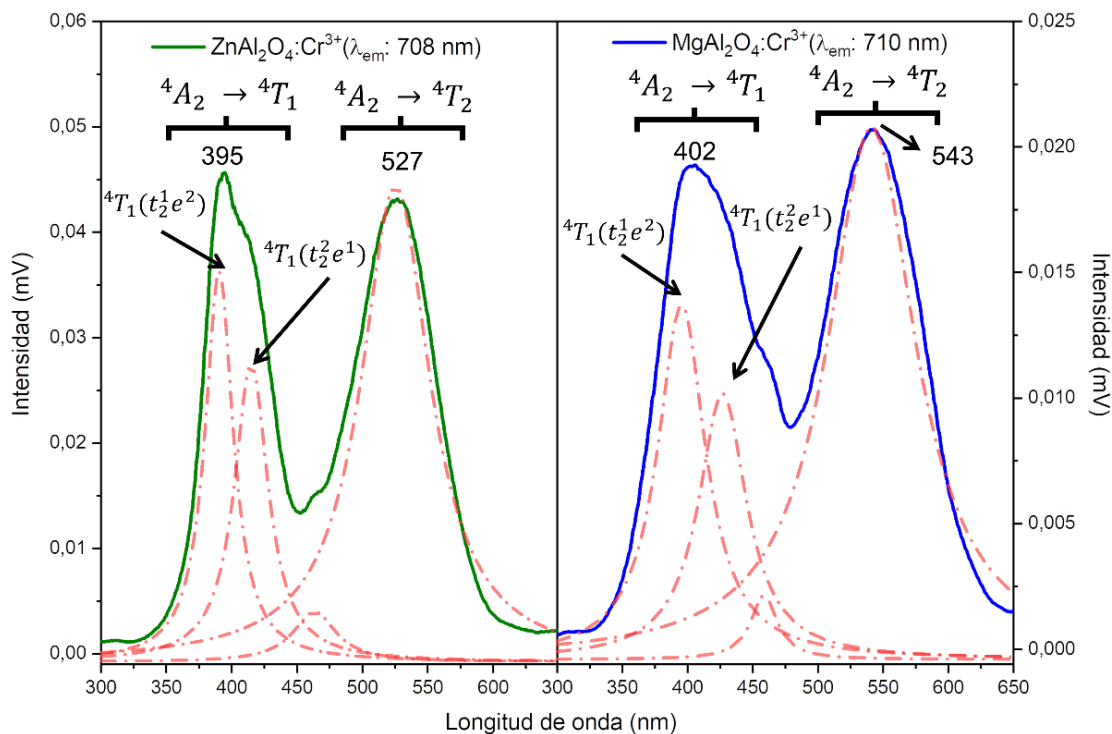


Figura 5.6: Espectros de excitación para las espinelas dopadas con Cr³⁺. La espinela ZnAl₂O₄:Cr³⁺ (verde) fue monitoreada a 708 nm. La espinela de MgAl₂O₄:Cr³⁺ (azul) fue monitoreada a 710 nm. La línea segmentada (rojo) muestra la deconvolución mediante lorentzianas de los espectros de excitación.

Además, en los mismos espectros de excitación (fig. 5.6), en aproximadamente 463 nm, es posible observar un hombro en ambas especies espinelas. Para realizar la asignación de esta señal se debe recurrir al diagrama de Tanabe-Sugano mostrado en la figura 5.7. En este diagrama, en la zona entre 20 y 30 de la razón $10D_q/B$, se observa que entre los estados 4T_1 (verde) y 4T_2 (celeste) se encuentra el estado 2T_2 , (rosa) cuyo valor de energía permanece constante en la mencionada de la razón ($10D_q/B$), independiente de la naturaleza del campo cristalino. Por tanto, la señal de excitación puede ser asignada a la transición prohibida ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$ que se manifiesta en el espectro de excitación como una señal de menor intensidad ubicada entre las bandas ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ y ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, y el máximo de esa banda, una vez resuelta, aparece a 465 nm para ZnAl₂O₄:Cr³⁺ y 460 nm para MgAl₂O₄:Cr³⁺.

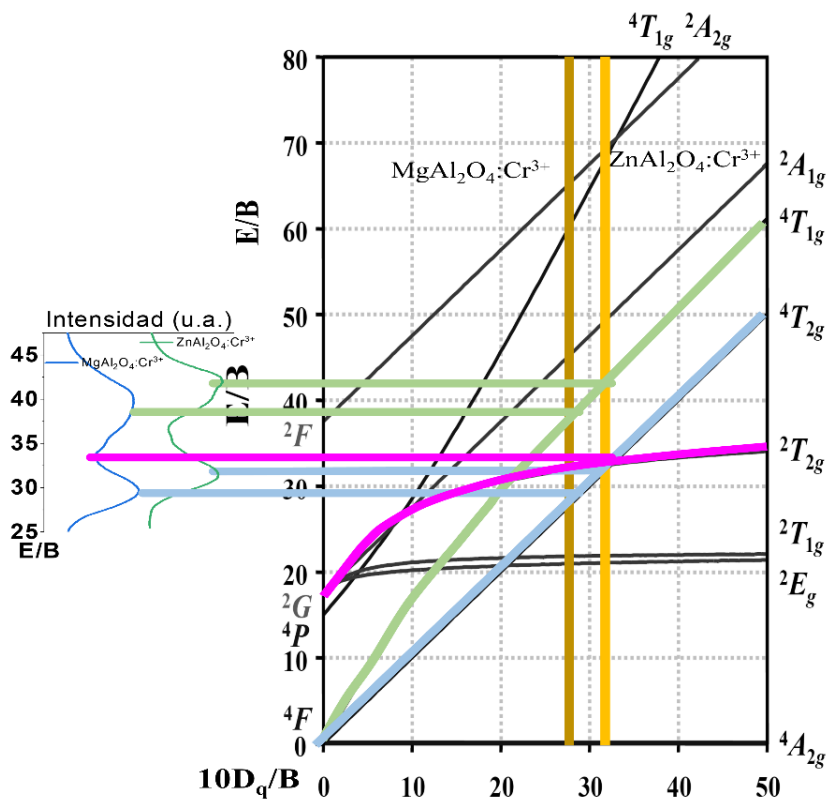


Figura 5.7: Correlación entre las energías del espectro de excitación del Cr^{3+} con el diagrama de Tanabe-Sugano para un catión de configuración d^3 inserto en un entorno octaédrico. Las líneas verticales pardo ($\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$) y amarilla ($\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$) muestra la razón $10D_q/B$ de cada espinela, y la extrapolación los valores de energía de cada transición observadas en los espectros de excitación.

5.3.3. Parámetros de Campo Cristalino

Con los datos obtenidos en los espectros de excitación de estas espinelas dopadas es posible calcular diferentes parámetros de campo cristalino experimental. Estos parámetros son desdoblamiento del campo cristalino (D_q), y los parámetros de Racah B y C [156,158]. El parámetro B representa la repulsión interelectrónica y también una aproximación de la fuerza del enlace entre el metal y el ligando, mientras que el parámetro C representa la energía de intercambio electrónico.

Ambos parámetros son el resultado del apareamiento electrónico entre los electrones del metal y del ligando[57]. Estos parámetros se calculan de acuerdo a las siguientes expresiones[156,158]

$$10D_q = \nu_1 \quad (5.3)$$

$$B = \frac{(2\nu_1 - \nu_2)(\nu_2 - \nu_1)}{27\nu_1 - 15\nu_2} \quad (5.4)$$

$$9B + 3C = \nu_3 \quad (5.5)$$

Las frecuencias ν_1 , ν_2 y ν_3 representan las transiciones ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ y ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, respectivamente, en unidades de cm^{-1} . Para ambos materiales, la frecuencia ν_3 utilizada fue la línea R. En la Tabla 5.1 se muestran los valores obtenidos para estas espinelas dopadas y además se comparan con algunos valores encontrados en la literatura. En general, se observa que los valores obtenidos para la razón D_q/B son mayores que 3,0, corroborando que el Cr está inserto en un campo cristalino fuerte. Si el valor de la razón $D_q/B < 2,3$ se trata de un campo cristalino débil, mientras que un valor de la razón $D_q/B > 2,3$ indica un campo cristalino fuerte[158].

Con los valores obtenidos para D_q y B es posible establecer una correlación entre las transiciones obtenidas en el espectro de excitación con el diagrama de Tanabe-Sugano para un catión con configuración electrónica d^3 inserto en un alto campo (fig. 5.7). De acuerdo a los parámetros de

Racah calculados es posible ver que las energías de las transiciones están en concordancia con las bandas del espectro de excitación reportado para ambas espinelas. Además, el valor de la razón $10D_q/B$ para ambos compuestos es superior a 25, lo que estaría dando cuenta de un catión octaédrico d^3 inserto en un alto campo[148,156] que en este caso sería el Cr^{3+} .

Tabla 5.1: Parámetros de campo cristalino experimentales

Espinela dopada	D_q (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	C (cm ⁻¹)	D_q/B
ZnAl ₂ O ₄ *	1898	604	3032	3,14
MgAl ₂ O ₄ *	1842	622	2957	2,96
ZnAl ₂ O ₄ [148]	1869	534	3236**	3.5**
MgAl ₂ O ₄ [156]	1815	545	3225	3.33

*Valores calculados en esta tesis

**Valores calculados para este trabajo no informados en Singh et.al.[148]

5.4. Amplificación de señales luminiscentes

A continuación se mostrarán los resultados de los espectros de emisión correspondientes a la interacción entre la superficie modificada con nanopartículas recubiertas y los materiales inorgánicos tipo espinela. Al material inorgánico, dopado con Cr^{3+} , depositado en una superficie modificada con NPs@SiO₂ también se le llamará ensamble. En esta parte experimental se utilizó un espectrofluorímetro de conteo de fotones ISS-PC1 con un diodo láser de 405 nm con una potencia de 20 mW como fuente de excitación y un filtro de corte de 530 nm que elimina la dispersión Rayleigh de la fuente de excitación.

Además, se debe recordar que la condición para que exista amplificación de señales luminiscentes es que la longitud de onda de excitación de la muestra exista el plasmón de resonancia y éste se sobreponga con el espectro de excitación de la especie emisora. En la figura 5.8 se muestran los espectros de resonancia de las NPs@SiO₂ depositados en vidrio, los espectros de excitación de las espinelas dopadas con Cr³⁺, y con una línea negra la longitud de onda de excitación empleada. El Factor de Amplificación (FA) se calculó utilizando la expresión 4.1.

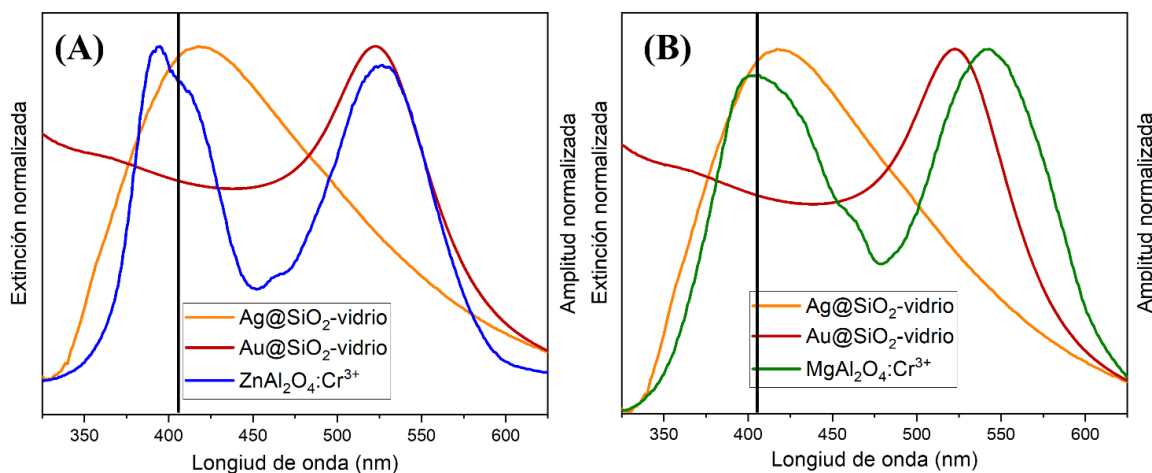


Figura 5.8: Superposición de los espectros de extinción de Ag@SiO₂ (naranja) y Au@SiO₂ (burdeo) con el espectro de excitación de (A) ZnAl₂O₄:Cr³⁺ ($\lambda_{em}=708$ nm); y (B) MgAl₂O₄:Cr³⁺ ($\lambda_{em}=710$ nm). La línea negra representa la longitud de onda de excitación utilizada para los estudios de amplificación (405 nm)

5.4.1. Ensamble NP-Cr

Cuando la emisión proviene desde un único estado excitado del luminóforo, la integral en todo el espectro representa la intensidad total asociada a la transición desde el estado excitado. En este caso, para ambas espinelas dopadas con Cr³⁺ fueron encontradas dos transiciones por lo que, al igual

que para los materiales dopados con Eu^{3+} , los FA debería ser calculado para cada banda. Sin embargo, en este caso las transiciones ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ y ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ están cercanas en energía y sus bandas presentan alto grado de recubrimiento, por lo que no es posible hacer un cálculo de la amplificación para cada banda tal como se realizó para los materiales dopados con Eu^{3+} en el capítulo anterior, y por tanto se informa un solo valor de amplificación por compuesto. Los resultados de amplificación de señales luminiscentes para este dopante se muestran en la figura 5.9 mientras que los valores de FA calculados para cada espina se muestran en la tabla 5.2.

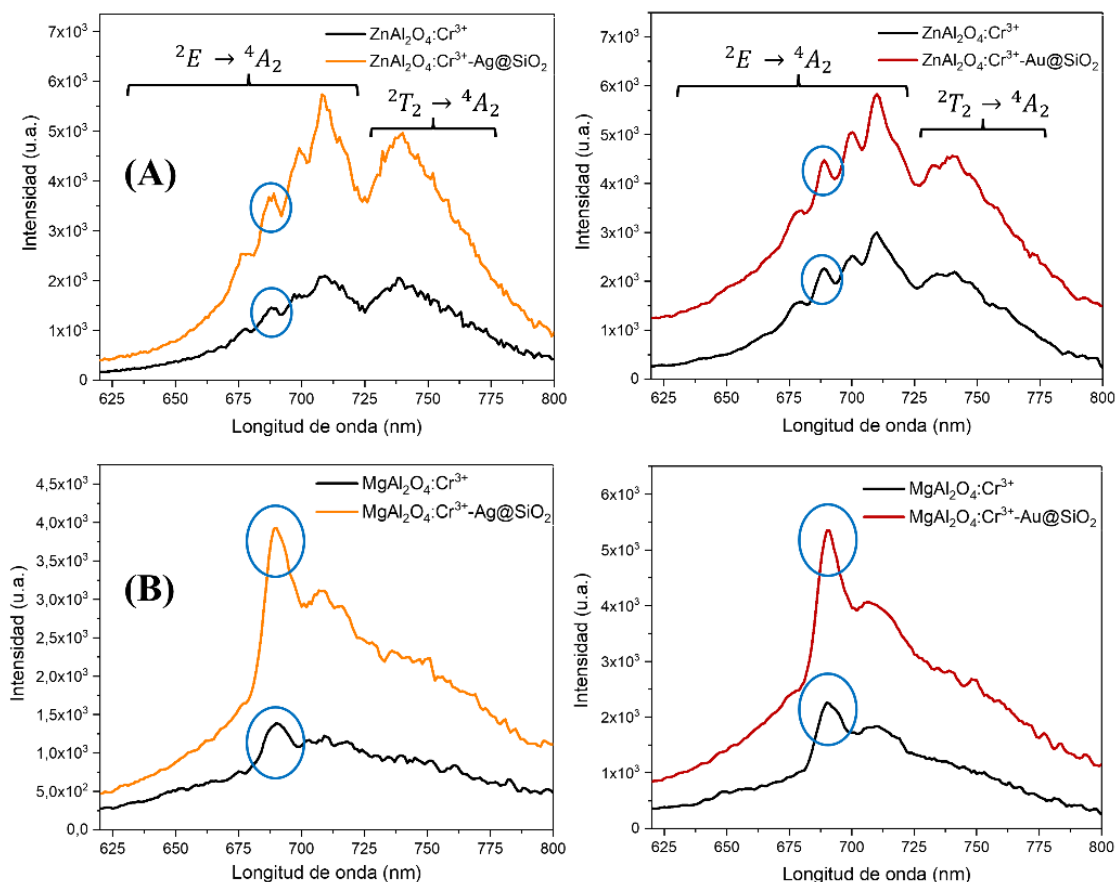


Figura 5.9: Espectros de emisión amplificados de las espinelas dopadas con Cr^{3+} depositados en una superficie funcionalizada con Ag@SiO_2 (naranja) y Au@SiO_2 (burdeo). (A) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$; (B) $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. El círculo azul marca la ZPL.

Tabla 5.2: Factores de amplificación los materiales dopados con Cr^{3+}

Espinela dopada	Ag@SiO ₂	Au@SiO ₂
ZnAl ₂ O ₄ :Cr ³⁺	2,5	2,3
MgAl ₂ O ₄ :Cr ³⁺	2,4	2,4

En la figura 5.9 es posible detectar la ZPL en ambas espinelas, previamente asignada en las figuras 5.2 y 5.4, y están marcadas con un círculo azul. En la espinela ZnAl₂O₄:Cr³⁺ se observa que también aparece la transición permitida ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ mientras que para MgAl₂O₄:Cr³⁺ no se observa con claridad el hombro observado en 742 nm (fig. 5.4). Además es posible observar que las superficies modificadas con NPs@SiO₂ no producen ni desplazamiento hacia el rojo ni hacia el azul en el espectro de emisión de los ensambles.

5.5. Tiempos de Vida

Los tiempos de vida de la luminiscencia son medidos también utilizando la metodología de corrimiento de fase y modulación. El detalle de las ecuaciones utilizadas se muestran en el Capítulo IV. En la figura 5.10 se muestran los datos de corrimientos en la fase y la razón de modulación en función de la frecuencia de modulación, obtenidos para la espinela MgAl₂O₄:Cr³⁺ en tres situaciones diferentes: en ausencia de NPs metálicas (figura 5.10.A), formando un ensamble con Ag@SiO₂ (figura 5.10.B), y formando un ensamble con Au@SiO₂ (figura 5.10.C). El mejor ajuste para el análisis de los materiales dopados con Cr³⁺ se obtuvo cuando se consideraron dos componentes debido a que se obtienen valores de χ^2 entre 1,2 y 2,5, valores considerados adecuados para un ajuste

satisfactorio. Los resultados de los ajustes con dos exponenciales para los materiales dopados con Cr^{3+} se muestran en la tabla 5.3. La longitud de onda de excitación utilizada para los materiales dopados con Cr^{3+} fue de 405 nm, y se utilizó un filtro de corte de 530 nm en la excitación. En el Anexo n°12 se muestran los factores preexponenciales para los ajustes de ambas espinelas y los corrimientos de fases y la modulación en función de la frecuencia para la espinela $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$.

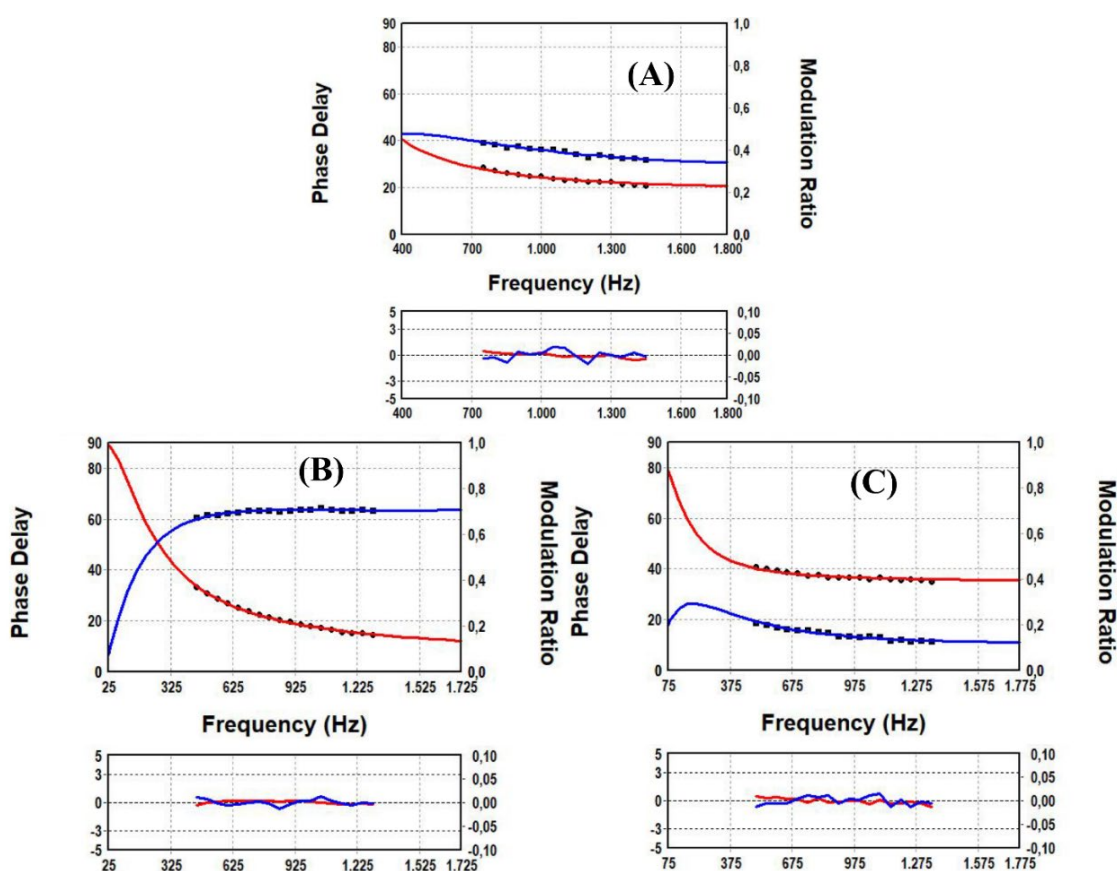


Figura 5.10: Análisis del retardo de la fase (en azul) y de la razón de modulación (en rojo) para $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (A) Espinela sin NPs; (B) Espinela-ensamble $\text{Ag}@\text{SiO}_2$; (C) Espinela-ensamble $\text{Au}@\text{SiO}_2$ La parte inferior representa el análisis de residuos.

Tabla 5.3: Componentes exponenciales de los tiempos de vida e intensidades de las fracciones para los materiales tipo espinela dopados con Cr³⁺

Espinela dopada	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)	$\langle\tau\rangle$ (ms)	f_1	f_2	χ^2
ZnAl₂O₄:Cr³⁺						
Sin NP	1,29(2)	0,020(5)	1,09	0,840(2)	0,160	2,1
Ag@SiO₂	2,31(2)	0,019(1)	1,55	0,670(1)	0,330	2,5
Au@SiO₂	1,38(2)	0,013(1)	0,532	0,380(1)	0,620	1,2
MgAl₂O₄:Cr³⁺						
Sin NP	0,90(1)	0,018(1)	0,725	0,802(1)	0,198	1,9
Ag@SiO₂	0,910(6)	0,051(2)	0,852	0,933(1)	0,067	1,7
Au@SiO₂	1,33(2)	0,008(1)	0,816	0,611(1)	0,389	2,0

*Calculado con la expresión 4.7; **Paréntesis indica el error en la última cifra.

Al analizar la tabla 5.3, la primera característica que se observa es que los tiempos de vida son del orden de los ms, y en la literatura se ha reportado[140,150,152,162–164] que la emisión de compuestos que contienen este catión se encuentran en el rango de 10 a 40 ns. Existen múltiples razones que pueden explicar los menores tiempos de vida obtenidos acá. Una de ellos corresponde a la diferencia que existe en la metodología de síntesis de los compuestos dopados: aquí las espinelas fueron dejadas por 3 h a alta temperatura, mientras que en algunos reportados la temperatura fue mantenida por 16 h[164] o utilizaban una temperatura de síntesis mayor a 1000 °C[150]; además una menor temperatura de síntesis trae como consecuencia una mayor tamaño en los cristales de las espinelas dopadas[150]. Otra diferencia importante corresponde a la concentración del dopante utilizado en la síntesis, ya que como se mencionó previamente corresponde a un 5% mol de Cr³⁺, mientras que en los artículos consultados[140,150,152,162–164] la concentración de Cr³⁺ es menor que el 1%. Cuando existe una alta concentración del dopante, ésta trae consigo que los cationes Cr³⁺

se encuentren cercanos entre ellos, favoreciendo procesos de transferencia de energía que poseen altas constantes de velocidad reduciendo los tiempos de vida de las especies emisoras.

Otro aspecto importante que debe ser considerado es la diferencia en la metodología que se utilizó en la medición de los tiempos de vida. Tal como se mencionó en el capítulo anterior, las medidas realizadas de los tiempos de vida consideraron la emisión completa de las espinelas dopadas, de 530 a 800 nm, mientras que los reportados en la literatura fueron medidos a una sola longitud de onda de emisión, alrededor de 688 nm (banda ZPL). La consecuencia de esto es que los análisis de los decaimientos son claramente multiexponenciales debido a que se mide simultáneamente el decaimiento de dos estados electrónicos de diferente multiplicidad de espín, tal como fue observado en los espectros de emisión de ambas espinelas (fig. 5.2 y 5.4). En el caso en que la medida sea realizada a una única longitud de onda de emisión, la mayoría de las veces se obtienen bajos valores de χ_{red}^2 cuando se realiza un ajuste mono exponencial.

5.5.1. Modelo de desactivación del Cr^{3+} en espinelas de Zn y Mg

La medida de tiempos de vida obtenidos a partir de la emisión total de un luminóforo permite establecer un modelo de decaimiento de dos estados electrónicos emisores de distintas características. Para ambas espinelas en ausencia de $\text{NPs}@SiO_2$, y tal como se muestra en la sección 5.1.1, los dos tiempos de vida mostrados en la tabla 5.3 señalan que la emisión, en ausencia de NPs, proviene de las transiciones ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, prohibida por espín, y de la transición ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, permitida por espín, observadas en ambas espinelas. Si se considera como asunción que las transiciones prohibidas tienen

tiempo de vida largos, mientras que las transiciones permitidas presentan tiempos de vida más cortos, lo anterior podría permitir asociar la transición de mayor tiempo de vida ($\tau_1 \sim 1$ ms) y mayor fracción de intensidad (f_1) a la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, y asociar la transición de menor tiempo vida ($\tau_2 \sim 0,020$ ms) y menor fracción de intensidad (f_2) con la transición ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$.

El efecto de las superficies modificadas con NPs@SiO₂ de Ag y Au se debe analizar considerando ambas transiciones por separado. De esta forma, para la transición prohibida ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ con mayor tiempo y fracción (τ_1 y f_1), el efecto de la superficie modificada es producir un aumento en el tiempo de vida τ_1 y una disminución en la fracción de intensidad f_1 excepto en la espinela de Mg que aumenta en presencia de Ag@SiO₂. Por otro lado, para la transición permitida ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, con tiempo de vida corto (τ_2 y f_2), el tiempo τ_2 disminuye mientras que la fracción de intensidad f_2 aumenta, con la excepción en la espinela Mg en Ag@SiO₂, donde τ_2 aumenta y f_2 disminuye. Con este análisis se podría concluir que el efecto de la superficie modificada produce un aumento moderado en el tiempo de vida para las transiciones prohibidas como la transición ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, mientras que para las transiciones permitidas como la ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, el tiempo de vida disminuye junto con aumentar la intensidad de la emisión. Sin embargo, una conclusión como esta no puede ser formulada con un solo experimento como el mostrado acá. Para poder dar validez al modelo de decaimiento de dos estados se requiere realizar un conjunto de experiencias que consideren variables independientes, como por ejemplo cambiar la concentración de dopante, variar de la distancia entre la especie emisora y la superficie nanoestructurada, u otro experimento que permita realizar un análisis completo de la cinética de desactivación del dopante en ausencia y presencia de NPs@SiO₂.

CAPÍTULO 6: Conclusiones

6. CONCLUSIONES

Se sintetizaron los compuestos tipo espinela AAl_2O_4 , por el método del citrato sol-gel, y tipo wolframita AWO_4 , por el método del estado sólido, con $A = Zn^{2+}, Mg^{2+}$. Al añadir un 5 %mol de Eu^{3+} o Cr^{3+} como dopante, se obtienen materiales luminiscentes, excepto para $AWO_4:Cr^{3+}$. La caracterización de los productos de reacción de materiales tipo espinela, por medio de la microscopía electrónica de barrido, análisis elemental y difracción de rayos X, indican que las fases sintetizadas en esta tesis son puras, homogéneas y estables dentro de los límites de detección de estas técnicas. En el caso de materiales tipo wolframita se obtuvieron fases con distribución heterogénea de los dopantes. Además, la caracterización de estos compuestos mediante PXRD también señalaron que los dopantes no cambian la estructura cristalina ya que se obtienen las mismas señales que las que aparecen en los patrones.

En términos generales, los estudios de luminiscencia muestran que los materiales dopados con Eu^{3+} presentan espectros de emisión semejantes entre ellos. La banda de mayor intensidad se encuentra centrada alrededor de 615 nm, y corresponde a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Esta transición, al ser la que presenta la mayor intensidad, es un indicativo que tanto en espinelas y wolframitas, el Eu^{3+} está inserto en un sitio octaédrico distorsionado sin centro de inversión. Además, para estos materiales, los tiempos de vida de relajación desde el estado excitado de menor energía 5D_0 , son del orden de los μs , siendo el mejor ajuste de los datos el que considera tres componentes exponenciales, donde uno de ellos, el de mayor tiempo de relajación, correspondería a la transición prohibida ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ mientras que las transiciones más rápidas estarían asociadas a transiciones permitidas.

Por otro lado, y con relación a los espectros de emisión de las espinelas dopadas con Cr^{3+} , la asignación de las señales obtenidas se realizó considerando el diagrama de Tanabe-Sugano para un ion d^3 en un entorno octaédrico. Este diagrama fue fundamental para realizar el análisis de la estructura vibracional del espectro de emisión de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, e igualmente sirvió para analizar los tiempos de vida obtenidos para ambas espinelas dopadas en ausencia de NPs metálicas recubiertas. Esta información permitió asignar la banda de mayor energía, entre 650 a 720 nm, a la transición prohibida por espín ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (mayor tiempo de vida) y la de menor energía, entre 720 a 800 nm, a la transición permitida ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (menor tiempo de vida). Esta última banda aparece cuando la concentración de Cr^{3+} es 5 %mol. Esta condición de concentración señala que parte de estos iones, además de insertarse mayoritariamente, en un entorno octaédrico de alto campo, también lo hacen en un entorno octaédrico de campo debilitado, desplazando el estado ${}^4\text{T}_2$ a menor energía que la del estado ${}^2\text{E}$, generando una emisión desde ambos estados (${}^2\text{E}$ y ${}^4\text{T}_2$).

Adicionalmente, en los espectros de excitación de ambas espinelas dopadas con Cr^{3+} se observan dos bandas anchas centradas alrededor de 400 y 535 nm, asignadas a las transiciones ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ y ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, respectivamente. Por un efecto de concentración, que en este caso es de 5 %mol de este catión, se observa un hombro en 460nm, que de acuerdo con el diagrama de Tanabe-Sugano y a un ajuste de lorentziano es asignada a la transición prohibida ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_2$.

Para lograr amplificar señales luminiscentes, el luminóforo debe ser separado de las NPs metálicas. Luego de sintetizar NPs metálicas de Au y Ag fueron recubiertas con SiO_2 , obteniéndose un espesor de SiO_2 de 15 nm aproximadamente. Este recubrimiento además de servir de protector

de las NPs, cumple la función de separar el material luminiscente de las NPs. Una vez que las superficies son modificadas con NPs@SiO₂, el diámetro de las NPs se modifican, obteniéndose diámetros alrededor de 200 nm para Ag@SiO₂ y 80 nm para Au@SiO₂. Los materiales dopados con Eu³⁺ son depositados sobre superficies con NPs@SiO₂, mostrando amplificación de la luminiscencia solo cuando están en presencia de superficies con NPs de Ag@SiO₂, encontrándose Factores de Amplificación (FA) de hasta 5,5 veces para la transición permitida ⁵D₀ → ⁷F₁, mientras que los menores valores de FA se encontraron para la transición prohibida ⁷F₃. Por otra parte, las espinelas dopadas con Cr³⁺ mostraron amplificación de sus señales luminiscentes cuando estaban en presencia de ensambles de NPs de Ag y Au, encontrándose que la amplificación de las señales luminiscentes es alrededor de 2,5 veces.

Finalmente, se establece que una superficie modificada con NPs de Ag o Au recubiertas con SiO₂ permite mejorar las propiedades luminiscentes en estado sólido, y a temperatura ambiente, de materiales inorgánicos dopados con Eu³⁺ o Cr³⁺.

6.1. Proyecciones

Del trabajo realizado, se desprenden las siguientes proyecciones:

- i) En términos generales, para ambos materiales dopados con Eu³⁺ y Cr³⁺, se podría estudiar el efecto de la distancia entre las NPs@SiO₂-luminóforo para encontrar la distancia óptima, así como también estudiar la amplificación con NPs de diferente

geometría.

- ii) Para el Eu^{3+} se podría estudiar el efecto en la luminiscencia cuando se va sustituyendo Al^{3+} por W^{6+} . También es posible estudiar las propiedades luminiscentes cuando se realiza un codopaje con un catión alcalino como el Li^+ .

- iii) Para el Cr^{3+} se podría estudiar el efecto en la emisión cuando se va sustituyendo el Mg^{2+} por Zn^{2+} y ver a qué concentración de Zn^{2+} aparecen las transiciones vibrónicas observadas.

CAPÍTULO 7: Bibliografía

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Zerarga, A. Bouhemadou, R. Khenata, S. Bin-Omran, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1638–1648.
- [2] G. Fan, J. Wang, F. Li, *Catal. Commun.* 15 (2011) 113–117.
- [3] C. Wang, A.H. Shen, Y. Liu, *J. Lumin.* 227 (2020) 117552.
- [4] R.C. Pullar, S. Farrah, N.M. Alford, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 1059–1063.
- [5] J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, S. López-Moreno, J. González, O. Gomis, R. Vilaplana, F.J. Manjón, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, A. Friedrich, I.A. Tupitsyna, L.L. Nagornaya, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 214112.
- [6] D.W. Kim, I.-S. Cho, S.S. Shin, S. Lee, T.H. Noh, D.H. Kim, H.S. Jung, K.S. Hong, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 2103–2107.
- [7] T.T. Loan, N.N. Long, *VNU J. Sci. Math. - Phys.* 34 (2018) 1–7.
- [8] M.M. Golsheikh, A.M. Arabi, M.S. Afarani, *Mater. Res. Express* 6 (2019) 125052.
- [9] D. Zhang, J. Chen, C. Du, B. Zhu, Q. Wang, Q. Shi, S. Cui, W. Wang, *Front. Mater. Sci.* 14 (2020) 73–80.
- [10] S.K. Sharma, D. Gourier, B. Viana, T. Maldiney, E. Teston, D. Scherman, C. Richard, *Opt. Mater. (Amst)*. 36 (2014) 1901–1906.
- [11] P. Berdahl, S.S. Chen, H. Destailats, T.W. Kirchstetter, R.M. Levinson, M.A. Zalich, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 157 (2016) 312–317.
- [12] P.F. Smet, A.B. Parmentier, D. Poelman, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) R37.

- [13] Q. Luo, Y. Gu, J. Li, N. Wang, H. Lin, *J. Power Sources* 312 (2016) 93–100.
- [14] C.M. Niemeyer, *Angew. Chemie Int. Ed.* 40 (2001) 4128–4158.
- [15] A. Bessière, S.K. Sharma, N. Basavaraju, K.R. Priolkar, L. Binet, B. Viana, A.J.J. Bos, T. Maldiney, C. Richard, D. Scherman, D. Gourier, *Chem. Mater.* 26 (2014) 1365–1373.
- [16] J.R. Lakowicz, K. Ray, M. Chowdhury, H. Szmanski, Y. Fu, J. Zhang, K. Nowaczyk, *Analyst* 133 (2008) 1308.
- [17] J.R. Lakowicz, Y. Shen, S. D’Auria, J. Malicka, J. Fang, Z. Gryczynski, I. Gryczynski, *Anal. Biochem.* 301 (2002) 261–277.
- [18] J.R. Lakowicz, *Anal. Biochem.* 298 (2001) 1–24.
- [19] C.D. Geddes, J.R. Lakowicz, *J. Fluoresc.* 12 (2002) 121–129.
- [20] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, Boston, MA, 2006, 3rd Ed., p.8-11,14,98-103,158-163.
- [21] R. Aroca, G.J. Kovacs, C.A. Jennings, R.O. Loutfy, P.S. Vincett, *Langmuir* 4 (1988) 518–521.
- [22] Y. Zhang, K. Aslan, S.N. Malyn, C.D. Geddes, *Chem. Phys. Lett.* 427 (2006) 432–437.
- [23] Y. Zhang, K. Aslan, M.J.R. Previte, S.N. Malyn, C.D. Geddes, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 25108–25114.
- [24] M. Ramírez-Maureira, V.V. C., A. Riveros, P.J.G. Goulet, I.O. Osorio-Román, *Mater. Chem. Phys.* 151 (2015) 351–356.
- [25] E. Konstantinova, A. Zyubin, V. Slezhkin, V. Bryukhanov, K. Matveeva, E. Moiseeva, I. Samusev, (2017) 24.

- [26] K. Jia, L. Yuan, X. Zhou, L. Pan, P. Wang, W. Chen, X. Liu, *RSC Adv.* 5 (2015) 58163–58170.
- [27] Q. Wang, F. Song, S. Lin, J. Liu, H. Zhao, C. Zhang, C. Ming, E.Y.B. Pun, *Opt. Express* 19 (2011) 6999.
- [28] H. Zhao, F. Song, F. Wang, J. Liu, Y. Liu, J. Zhang, G. Chen, S. Liu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 4357–4362.
- [29] Y.S. Chen, Y. Zhao, S.J. Yoon, S.S. Gambhir, S. Emelianov, *Nat. Nanotechnol.* 14 (2019) 465–472.
- [30] S.K. Sharma, T. Behm, T. Köhler, J. Beyer, R. Gloaguen, J. Heitmann, *Crystals* 10 (2020) 593.
- [31] Z. Pan, V. Castaing, L. Yan, L. Zhang, C. Zhang, K. Shao, Y. Zheng, C. Duan, J. Liu, C. Richard, B. Viana, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 8347–8358.
- [32] W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2007, 2nd Ed., p.167,171,178-182,192-200,204-206,219-220.
- [33] H.W. Leverenz, *An Introduction to Luminescence of Solids*, John Wiley & Sons, Ltd, New York, 1950, 1st Ed., p.139–141.
- [34] B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstr, Weinheim, Germany, 2012, 2° Edition, p.1–3, 8–12, 19.
- [35] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, Cengage Learning, Boston, MA, 2018, 7th Ed., p.361–366.
- [36] A. Requena Rodríguez, J. Zúñiga Román, *Espectroscopía*, Pearson Education, S.A., Madrid, 2004, 1° Edición.

- [37] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company/Oxford University Press, New York, **2006**, 8th Ed., p.494,503.
- [38] Y.-C. Lin, M. Karlsson, M. Bettinelli, *Top. Curr. Chem.* 374 (**2016**) 21.
- [39] G. Blasse, *Prog. Solid State Chem.* 18 (**1988**) 79–171.
- [40] R.C. Ropp, in: *Stud. Inorg. Chem.* 21, **2004**, pp. 397,454,457,462,453,564,615-702.
- [41] B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, *J. Chem. Educ.* 88 (**2011**) 731–738.
- [42] J.A. DeLuca, *J. Chem. Educ.* 57 (**1980**) 541.
- [43] S.W.S. McKeever, *Thermoluminescence of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, UK., **1988**, 1st Ed., p.2–8.
- [44] R. Salh, in: *Cryst. Silicon - Prop. Uses*, InTech, **2011**, p. 13.
- [45] L. Nasdala, J. Götze, J.M. Hanchar, M. Gaft, M.R. Krbetschek, in: A. Beran, E. Libowitzky (Eds.), *Spectrosc. Methods Mineral. (European Mineral. Union Notes Mineral., Eötvös University Press*, **2004**, pp. 43–91.
- [46] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, **2005**, p.37.
- [47] L.L. Noto, H.C. Swart, B.M. Mothudi, P.S. Mbule, M.S. Dhlamini, in: *Lumin. - An Outlook Phenom. Their Appl.*, InTech, **2016**, p. 13.
- [48] D.W.G. Sears, K. Ninagawa, A.K. Singhvi, *Geochemistry* 73 (**2013**) 1–37.
- [49] M.I.B. Utama, J. Zhang, R. Chen, X. Xu, D. Li, H. Sun, Q. Xiong, *Nanoscale* 4 (**2012**) 1422.
- [50] B. Henderson, G.F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford University

- Press, London, UK, **1989**, 1st ed, p.216-217,387-389,408-409.
- [51] J.E. House, K.A. House, *Descriptive Inorganic Chemistry*, **2015**, p.297.
- [52] J. García Solé, L.E. Bausá, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley & Sons, Ltd, **2005**, 1st Ed., p.158,200,222,210-211,215.
- [53] T.T. Loan, N.N. Long, L.H. Ha, *E-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.* 9 (**2011**) 531–535.
- [54] T. Toyoda, T. Obikawa, T. Shigenari, *Mater. Sci. Eng. B* 54 (**1998**) 33–37.
- [55] A.G. Rinzler, J.F. Dolan, L.A. Kappers, D.S. Hamilton, R.H. Bartram, *J. Phys. Chem. Solids* 54 (**1993**) 89–100.
- [56] L.J. Andrews, A. Lempicki, B.C. McCollum, C.J. Giunta, R.H. Bartram, J.F. Dolan, *Phys. Rev. B* 34 (**1986**) 2735–2740.
- [57] J.E. House, *Inorganic Chemistry*, Academic Press Inc., London, UK, **2010**, 1st Ed., p.617-620,625-629,645-662.
- [58] N.G. Connelly, T. Damhus, R.M. Hartshorn, A.T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 2005*, Springer US, Boston, MA, **2007**, p.51.
- [59] B. Di Bartolo, *Luminescence of Inorganic Solids*, Springer US, Boston, MA, **1978**, p.175.
- [60] K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.* 295 (**2015**) 1–45.
- [61] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1994**, 1st Ed., p.27–29.
- [62] D. Vollath, *Nanoparticles - Nanocomposites Nanomaterials: An Introduction for Beginners*, ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Stutensee, Germany, **2013**.

- [63] A.R. Guerrero Hernandez, *Plasmon-Enhanced Raman and Fluorescence Spectroscopy with Gold and Silver Nanoparticles*, University of Windsor, **2014**.
- [64] J.P. Ruparelia, A.K. Chatterjee, S.P. Duttagupta, S. Mukherji, *Acta Biomater.* 4 (**2008**) 707–716.
- [65] G. Ren, D. Hu, E.W.C. Cheng, M.A. Vargas-Reus, P. Reip, R.P. Allaker, *Int. J. Antimicrob. Agents* 33 (**2009**) 587–590.
- [66] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* 104 (**2004**) 293–346.
- [67] A.J. Haes, R.P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (**2002**) 10596–10604.
- [68] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* 107 (**2003**) 668–677.
- [69] T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirkel, J. Feldmann, *Phys. Rev. Lett.* 80 (**1998**) 4249–4252.
- [70] S. Zeng, D. Baillargeat, H.-P. Ho, K.-T. Yong, *Chem. Soc. Rev.* 43 (**2014**) 3426.
- [71] R.F. Aroca, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (**2013**) 5355.
- [72] R. Aroca, *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2006**, 1st ed., p.38–39.
- [73] S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer US, New York, NY, **2007**, 1st ed., p.9–10.
- [74] R.F. Aroca, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (**2013**) 5355.
- [75] M.J.R. Previte, K. Aslan, Y. Zhang, C.D. Geddes, *Chem. Phys. Lett.* 432 (**2006**) 610–615.
- [76] J.F. Li, Y.F. Huang, Y. Ding, Z.L. Yang, S.B. Li, X.S. Zhou, F.R. Fan, W. Zhang, Z.Y. Zhou,

- D.Y. Wu, B. Ren, Z.L. Wang, Z.Q. Tian, *Nature* 464 (2010) 392–395.
- [77] F. Tam, G.P. Goodrich, B.R. Johnson, N.J. Halas, *Nano Lett.* 7 (2007) 496–501.
- [78] A. Wokaun, H.P. Lutz, A.P. King, U.P. Wild, R.R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 509–514.
- [79] J.R. Lakowicz, *Anal. Biochem.* 337 (2005) 171–194.
- [80] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, *Mater. Horizons* 3 (2016) 91–112.
- [81] K. Van den Eeckhout, P.F. Smet, D. Poelman, *Materials (Basel)*. 3 (2010) 2536–2566.
- [82] A. Abdukayum, J.-T. Chen, Q. Zhao, X.-P. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 14125–14133.
- [83] P.C. Lee, D. Meisel, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3391–3395.
- [84] S. Liu, Z. Zhang, M. Han, *Anal. Chem.* 77 (2005) 2595–2600.
- [85] B. V. Enustun, J. Turkevich, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3317–3328.
- [86] S.A. Camacho, P.H.B. Aoki, P. Albella, O.N. Oliveira, C.J.L. Constantino, R.F. Aroca, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 20530–20535.
- [87] R.A. Alvarez-Puebla, E. Arceo, P.J.G. Goulet, J.J. Garrido, R.F. Aroca, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3787–3792.
- [88] A.R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications, Students Edition*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, West Sussex, United Kingdom, 2014, 2nd Ed., p.66–70.
- [89] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1975) 751–767.
- [90] M. Vashista, S. Paul, *Philos. Mag.* 92 (2012) 4194–4204.
- [91] R. Elilarassi, G. Chandrasekaran, *Mater. Chem. Phys.* 121 (2010) 378–384.

- [92] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, *J. Appl. Crystallogr.* 11 (1978) 102–113.
- [93] W.R. Leo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994, 2nd Ed., p.86–88.
- [94] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Springer US, Boston, MA, 2009, p.298–303.
- [95] I.S. Uzun, A. Amira, A. Bouridane, *IEE Proc. - Vision, Image, Signal Process.* 152 (2005) 283.
- [96] N. Tanaka, *Electron Nano-Imaging*, Springer Japan, Tokyo, 2017, p.38.
- [97] K.-C. Lee, S.-J. Lin, C.-H. Lin, C.-S. Tsai, Y.-J. Lu, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 5339–5342.
- [98] H. Baida, P. Billaud, S. Marhaba, D. Christofilos, E. Cottancin, A. Crut, J. Lermé, P. Maioli, M. Pellarin, M. Broyer, N. Del Fatti, F. Vallée, A. Sánchez-Iglesias, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, *Nano Lett.* 9 (2009) 3463–3469.
- [99] C. Segura, V. Vargas, R.A. Valenzuela-Fernández, C.S. Danna, I.O. Osorio-Román, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 7680–7688.
- [100] C. Segura, *Modificación de La Eficiencia Óptica de Un Concentrador Solar Luminescente a Partir Del Depósito de Nanopartículas Metálicas*, Universidad de Chile, 2020.
- [101] R.K. Chava, in: *Noble Met. Oxide Hybrid Nanoparticles*, Elsevier, 2019, pp. 499–516.
- [102] R.F. Aroca, G.Y. Teo, H. Mohan, A.R. Guerrero, P. Albella, F. Moreno, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 20419–20424.

- [103] S. Xing, S. Song, J. Xiang, *Optik (Stuttg)*. 208 (2020) 164526.
- [104] S. Sawai, T. Uchino, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 103523.
- [105] F.-S. Wen, X. Zhao, H. Huo, J.-S. Chen, E. Shu-Lin, J.-H. Zhang, *Mater. Lett.* 55 (2002) 152–157.
- [106] H. Wang, F.D. Medina, D.D. Liu, Y.-D. Zhous, *J. Phys. Condens. Matter* 6 (1994) 5373–5386.
- [107] S.K. Sampath, D.G. Kanhere, R. Pandey, *J. Phys. Condens. Matter* 11 (1999) 3635–3644.
- [108] D. Errandonea, J. Ruiz-Fuertes, *Crystals* 8 (2018) 71.
- [109] R. Chatterjee, G. Chandra Das, K.K. Chattopadhyay, *Mater. Res. Express* 7 (2020) 074002.
- [110] D.A. McQuarrie, J.D. Simon, *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, University Science Books, 1997, 1st Ed., p.292–308.
- [111] M. Dimitrievska, T.B. Ivetić, A.P. Litvinchuk, A. Fairbrother, B.B. Miljević, G.R. Štrbac, A. Pérez Rodríguez, S.R. Lukić-Petrović, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 18887–18894.
- [112] B.M. Walsh, in: *Adv. Spectrosc. Lasers Sens.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2006, pp. 403–433.
- [113] P.A. Tanner, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 5090.
- [114] L.C. Thompson, S.C. Kuo, *Inorganica Chim. Acta* 149 (1988) 305–306.
- [115] C. He, H. Ji, Z. Huang, X. Zhang, H. Liu, S. Liu, Y. Liu, M. Fang, X. Wu, X. Min, *Mater. Res. Express* 5 (2018) 025501.
- [116] B.S. Barros, P.S. Melo, R.H.G.A. Kiminami, A.C.F.M. Costa, G.F. de Sá, S. Alves, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 4744–4748.

- [117] X.Y. Chen, C. Ma, *Opt. Mater. (Amst)*. 32 (2010) 415–421.
- [118] X.Y. Chen, C. Ma, S.P. Bao, Z. Li, *J. Colloid Interface Sci.* 346 (2010) 8–11.
- [119] R. Chatterjee, G. Chandra Das, K.K. Chattopadhyay, *Mater. Res. Express* 7 (2020) 074002.
- [120] F. Shi, J. Meng, Y. Ren, Q. Su, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 773–776.
- [121] B. Cheng, S. Qu, H. Zhou, Z. Wang, *Nanotechnology* 17 (2006) 2982–2987.
- [122] A.R. Guerrero, R.F. Aroca, *Angew. Chemie Int. Ed.* 50 (2011) 665–668.
- [123] C. Segura, V. Vargas, R.A. Valenzuela-Fernández, C.S. Danna, I.O. Osorio-Román, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 7680–7688.
- [124] M.F. Triola, *Estadística*, Pearson Educación de México, S.A. de C.V., Ciudad de México, 2018, 12° Ed., p.89.
- [125] V. Vargas, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 281–288.
- [126] Y. Yang, H. Lai, H. Xu, C. Tao, H. Yang, *J. Nanoparticle Res.* 12 (2010) 217–225.
- [127] Y. Liu, W. Luo, R. Li, G. Liu, M.R. Antonio, X. Chen, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 686–694.
- [128] A. Nehlig, M. Elhabiri, I. Billard, A.-M. Albrecht-Gary, K. Lützenkirchen, *Radiochim. Acta* 91 (2003).
- [129] S.K. Gupta, P.S. Ghosh, N. Pathak, R.M. Kadam, *RSC Adv.* 6 (2016) 42923–42932.
- [130] W. Streck, P. Dereń, A. Bednarkiewicz, M. Zawadzki, J. Wrzyszczyk, *J. Alloys Compd.* 300 (2000) 456–458.
- [131] G. Liu, X. Chen, in: *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, 2007, pp. 99–169.

- [132] R.S. Meltzer, S.P. Feofilov, B. Tissue, H.B. Yuan, *Phys. Rev. B* 60 (1999) R14012–R14015.
- [133] Y.-S. Chang, *J. Electron. Mater.* 37 (2008) 1024–1028.
- [134] C. Pratapkumar, S.C. Prashantha, H. Nagabhushana, D.M. Jnaneshwara, *J. Sci. Adv. Mater. Devices* 3 (2018) 464–470.
- [135] Y. Li, Y. Li, R. Chen, K. Sharafudeen, S. Zhou, M. Gecevicius, H. Wang, G. Dong, Y. Wu, X. Qin, J. Qiu, *NPG Asia Mater.* 7 (2015) e180–e180.
- [136] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education Limited, Essex, 2012, 4th Ed., p.617-633,645-662.
- [137] P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, F.A. Armstrong, *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*, W. H. Freeman and Company/Oxford University Press, New York, 2010, 5th Ed., p.1411–1412.
- [138] V.P. Gupta, *Principles and Applications of Quantum Chemistry*, Elsevier, 2016, p.311–312.
- [139] A. Bessi re, S. Jacquart, K. Priolkar, A. Lecointre, B. Viana, D. Gourier, *Opt. Express* 19 (2011) 10131–10137.
- [140] D.N. Hebbar, S.G. Menon, K.S. Choudhari, S.A. Shivashankar, C. Santhosh, S.D. Kulkarni, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 800–811.
- [141] D. Zhang, Q. Guo, Y. Ren, C. Wang, Q. Shi, Q. Wang, X. Xiao, W. Wang, Q. Fan, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 85 (2018) 121–131.
- [142] K. Tanaka, K. Hirao, T. Ishihara, N. Soga, *J. Ceram. Soc. Japan* 101 (1993) 102–104.
- [143] H.M. Kahan, R.M. Macfarlane, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 5197–5205.

- [144] G. Rani, *Powder Technol.* 312 (2017) 354–359.
- [145] W. Mikenda, A. Preisinger, *J. Lumin.* 26 (1981) 67–83.
- [146] H.H. Luc, T.K. Nguyen, V.M. Nguyen, A. Suchocki, A. Kamińska, V.K. Le, V.H. Nguyen, T.T. Luong, *Acta Phys. Pol. A* 104 (2003) 581–587.
- [147] W. Nie, F.M. Michel-Calendini, C. Linares, G. Boulon, C. Daul, *J. Lumin.* 46 (1990) 177–190.
- [148] V. Singh, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao, H.-Y. Kwak, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 2331–2337.
- [149] D. Zhang, Y.H. Qiu, Y.R. Xie, X.C. Zhou, Q.R. Wang, Q. Shi, S.H. Li, W.J. Wang, *Mater. Des.* 115 (2017) 37–45.
- [150] S. Karthik H.G., S.G. Menon, D. Hebbar N., K.S. Choudhari, S. C., S.D. Kulkarni, *Mater. Res. Bull.* 111 (2019) 294–300.
- [151] S.G. Menon, D.N. Hebbar, S.D. Kulkarni, K.S. Choudhari, C. Santhosh, *Mater. Res. Bull.* 86 (2017) 63–71.
- [152] S.G. Menon, K.S. Choudhari, S.A. Shivashankar, C. Santhosh, S.D. Kulkarni, *J. Alloys Compd.* 728 (2017) 484–489.
- [153] T.T. Loan, L.H. Ha, N.N. Long, *VNU J. Sci. Math. - Phys.* 26 (2010) 37–42.
- [154] D.L. Wood, G.F. Imbusch, R.M. Macfarlane, P. Kisliuk, D.M. Larkin, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 5255–5263.
- [155] J.J. Meléndez Martínez, *Física Del Estado Sólido*, Servicio de publicaciones de la Universidad de Extremadura, Cáceres, Extremadura, España, 2012, 1era ed., p.236–237.
- [156] Y. Hao, S. Wang, K. Zhang, *Mater. Chem. Phys.* 253 (2020) 123323.

- [157] T.L. Phan, S.C. Yu, M.H. Phan, T.P.J. Han, *J. Korean Phys. Soc.* 45 (2004) 63–66.
- [158] A.R. Molla, C.R. Kesavulu, R.P.S. Chakradhar, A. Tarafder, S.K. Mohanty, J.L. Rao, B. Karmakar, S.K. Biswas, *J. Alloys Compd.* 583 (2014) 498–509.
- [159] N.T.K. Chi, N. V. Quang, N.T. Tuan, N.D.T. Kien, D.Q. Trung, P.T. Huy, P.D. Tam, D.H. Nguyen, *J. Electron. Mater.* 48 (2019) 5891–5899.
- [160] S.K. H.G., S.G. Menon, D. Hebbar N., K.S. Choudhari, S. C., S.D. Kulkarni, *Mater. Res. Bull.* 94 (2017) 513–519.
- [161] P. Gluchowski, W. Strek, *Mater. Chem. Phys.* 140 (2013) 222–227.
- [162] H. Aizawa, N. Ohishi, S. Ogawa, E. Watanabe, T. Katsumata, S. Komuro, T. Morikawa, E. Toba, *Rev. Sci. Instrum.* 73 (2002) 3089–3092.
- [163] H. Uchiyama, H. Aizawa, T. Katsumata, S. Komuro, T. Morikawa, E. Toba, *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003) 3883–3885.
- [164] P. Głuchowski, R. Pązik, D. Hreniak, W. Stręk, *Chem. Phys.* 358 (2009) 52–56.

CAPÍTULO 8: Anexo

8. **ANEXO**

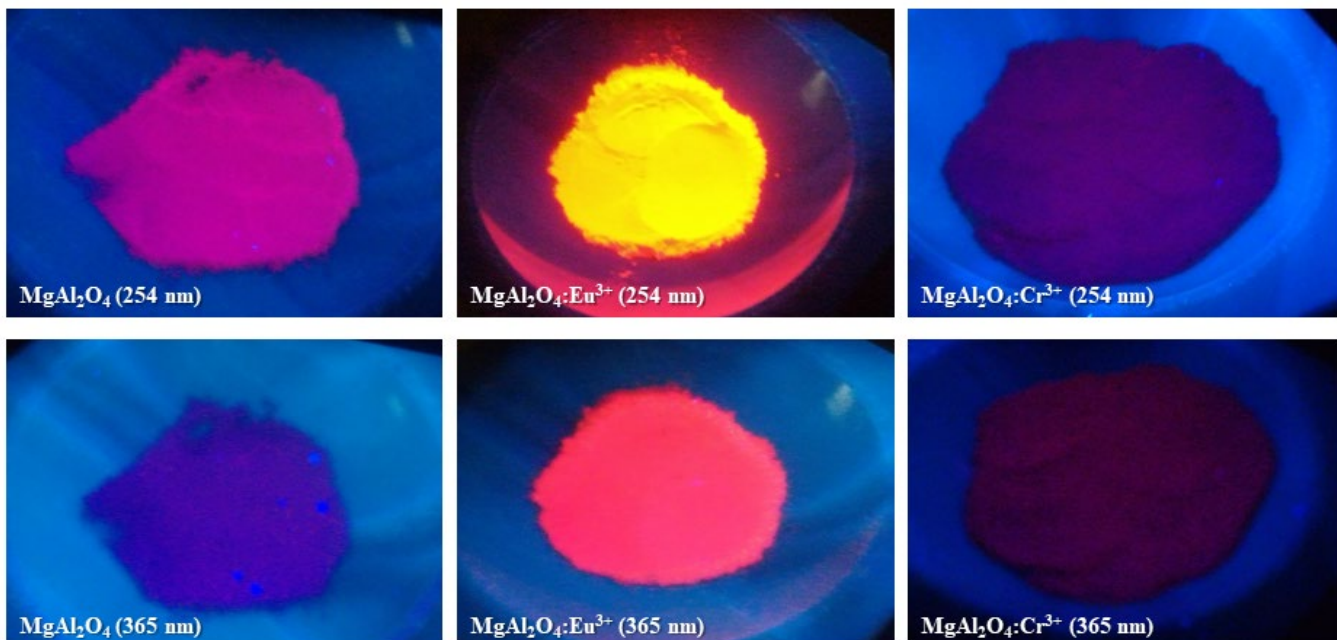
ANEXO N°1: Pureza de Reactivos y Solventes

Tabla I: Reactivos, Solventes y Pureza utilizados

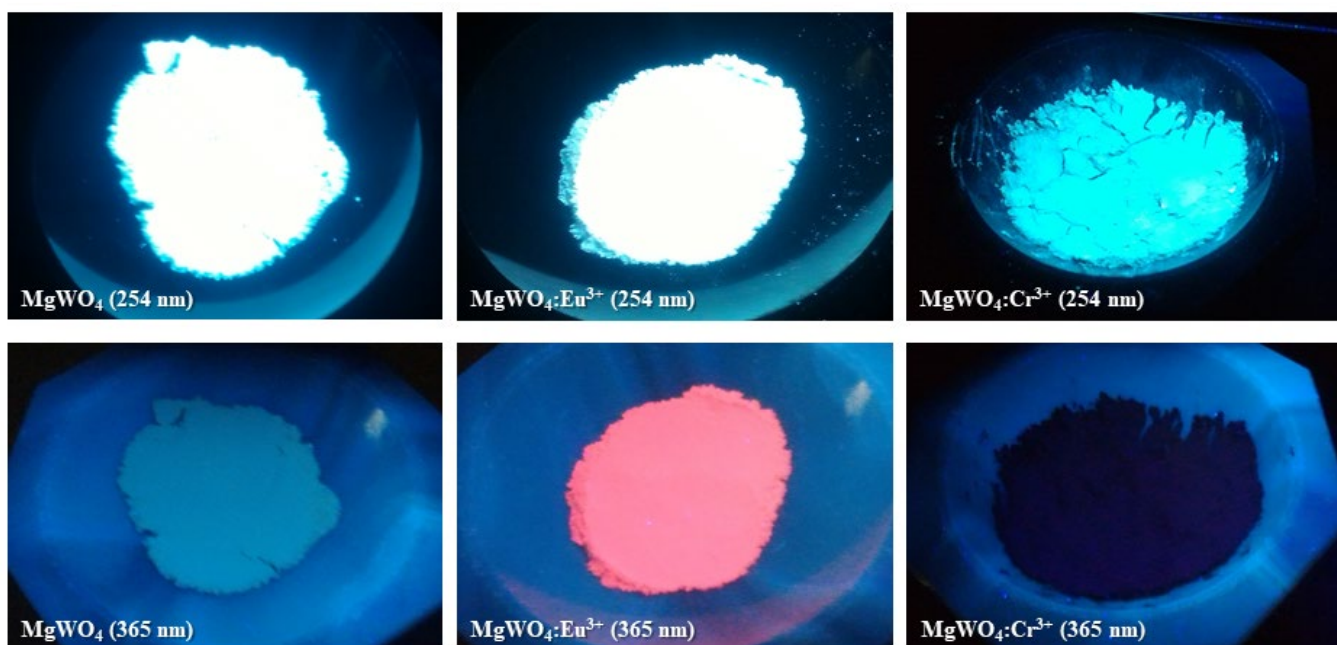
Proveedor	Reactivo o Solvente	Pureza
Sigma-Aldrich	Zn(NO ₃) ₂ x 6H ₂ O	> 99,5%
	Cr(NO ₃) ₃ x 9H ₂ O	99%
	Ácido cítrico anhidro	99,5%
	Eu ₂ O ₃	99,9%
	MgO	> 99%
	WO ₃	99,9%
	Sol. hidróxido de amonio	28,0-30,0%
	KAuCl ₄	98%
	Tetraetilortosilicato (TEOS)	98%
	Sol. Poli(2-(dimetilamino)etil metacrilato) (PDMAEMA) 20%p/V	
	(3-aminopropil)trimetoxisilano (APTMS)	97%
	Sol. silicato de sodio	
Merck	Al(NO ₃) ₃ x 9H ₂ O	98,5%
	Mg(NO ₃) ₂ x 6H ₂ O	> 99%
	ZnO	> 99%
	AgNO ₃	> 99,8%
	Citrato de Sodio	> 99%
	2-propanol p.a.	
	Etanol absoluto	
	NaOH p.a.	
	HCl concentrado	
	HNO ₃ concentrado	

ANEXO N°2: Emisión de los materiales expuestos a lámpara UV de 254 y 365 nm

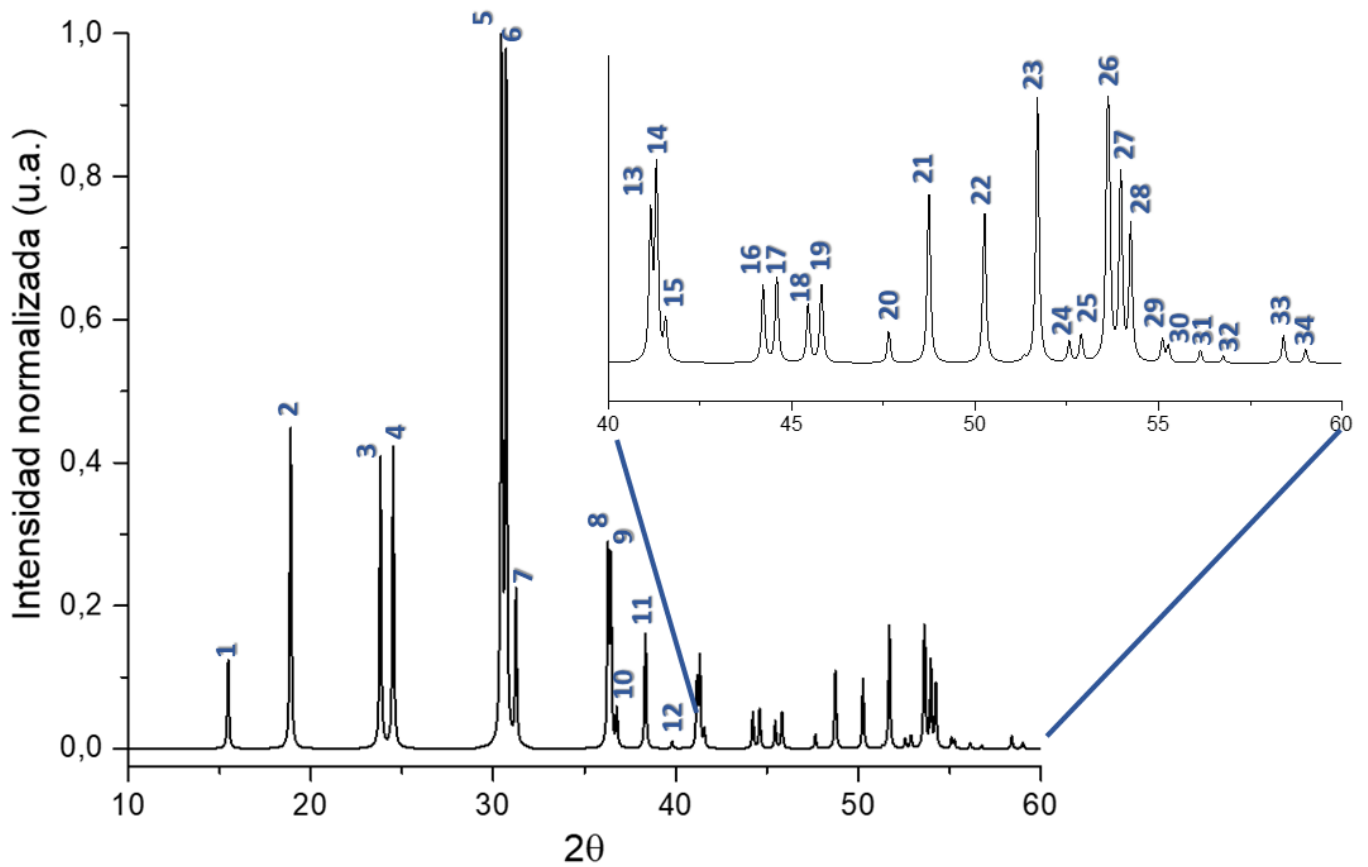
Emisión de MgAl_2O_4 , $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, expuestas a una luz UV de 254 nm y 365 nm.



Emisión de MgWO_4 , $\text{MgWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{MgWO}_4:\text{Cr}^{3+}$, expuestas a una luz UV de 254 nm y 365 nm.

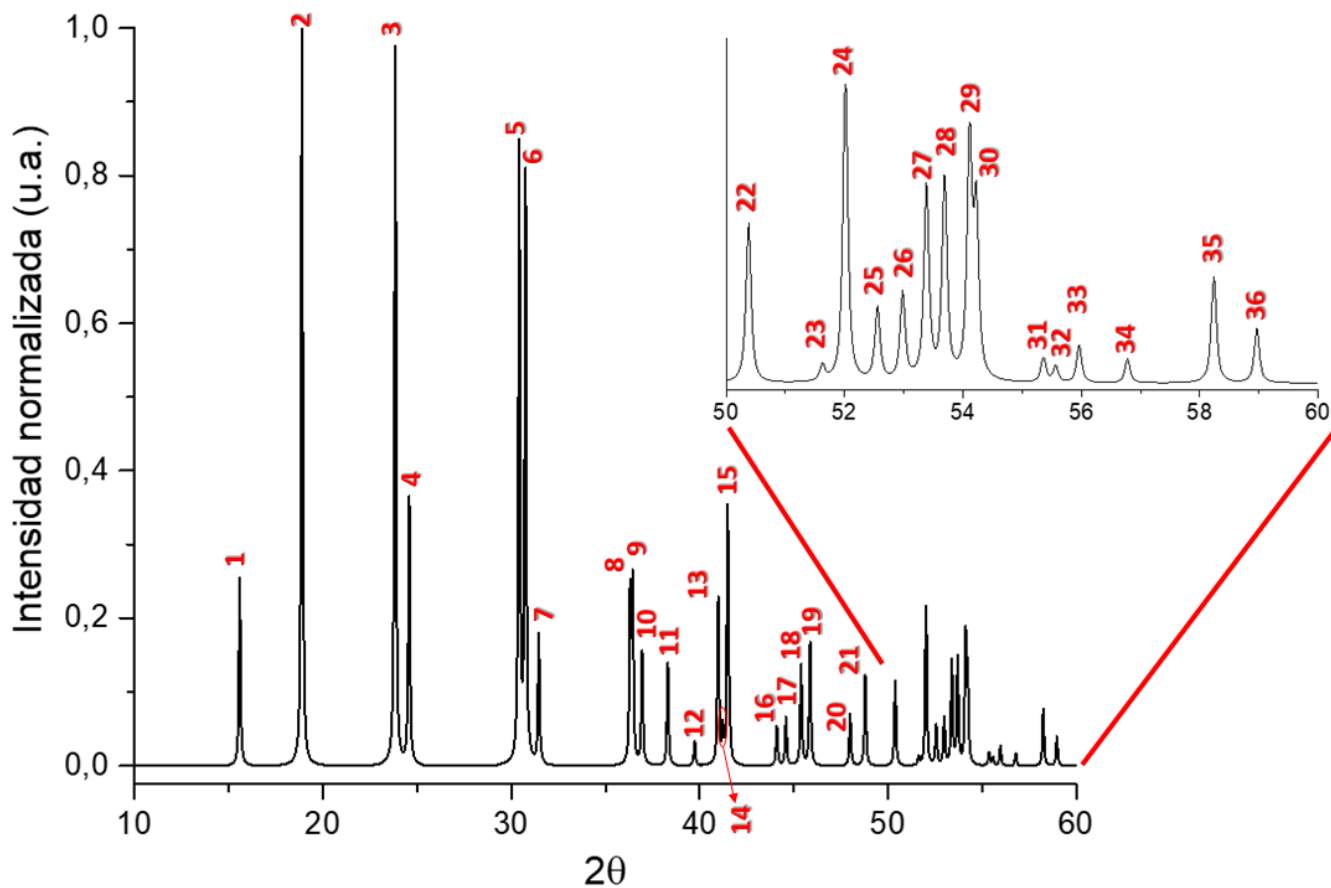


ANEXO N°3: Indexación completa de los patrones $ZnWO_4$ y $MgWO_4$.



Patrón COD 2101674 correspondiente a $ZnWO_4$.

Número	(h k l)	Número	(h k l)	Número	(h k l)
1	(0 1 0)	13	(1 0 $\bar{2}$)	25	(1 2 2)
2	(1 0 0)	14	(1 2 1)	26	(2 0 $\bar{2}$)
3	(0 1 1)	15	(1 0 2)	27	(2 2 1)
4	($\bar{1}$ 1 0)	16	(1 1 $\bar{2}$)	28	(2 0 2)
5	(1 1 $\bar{1}$)	17	(1 1 2)	29	(1 3 $\bar{1}$)
6	(1 1 1)	18	(2 1 $\bar{1}$)	30	(1 3 1)
7	(0 2 0)	19	(2 1 1)	31	(2 1 $\bar{2}$)
8	(0 2 1)	20	(0 3 0)	32	(2 1 2)
9	(0 0 2)	21	(0 2 2)	33	(0 1 3)
10	(1 2 0)	22	(2 2 0)	34	(3 0 0)
11	(2 0 0)	23	(1 3 0)		
12	(0 1 2)	24	(1 2 $\bar{2}$)		



Patrón AMCDs 0011047 correspondiente a $MgWO_4$.

Número	(h k l)	Número	(h k l)	Número	(h k l)
1	(1 0 1)	13	(1 0 $\bar{2}$)	25	(1 2 $\bar{2}$)
2	(1 0 0)	14	(1 2 $\bar{1}$)	26	(1 2 2)
3	(0 1 1)	15	(1 2 1)	27	(2 0 $\bar{2}$)
4	(1 1 0)	16	(1 1 $\bar{2}$)	28	(2 2 $\bar{1}$)
5	(1 1 $\bar{1}$)	17	(1 1 2)	29	(22 1)
6	(1 1 1)	18	(2 1 $\bar{1}$)	30	(2 0 2)
7	(0 2 0)	19	(2 1 1)	31	(1 3 $\bar{1}$)
8	(0 0 2)	20	(0 3 0)	32	(1 3 1)
9	(0 2 1)	21	(0 2 2)	33	(2 1 $\bar{2}$)
10	(1 2 0)	22	(2 2 0)	34	(2 1 2)
11	(2 0 0)	23	(0 3 1)	35	(0 1 3)
12	(0 1 2)	24	(1 3 0)	36	(3 0 0)

ANEXO N°4: Refinamiento de XRD. Tablas de Indexaciones

1) **ZnAl₂O₄**

h	k	l	2θ observado (°)	d observada (Å)	2θ calculada (°)	d calculada (Å)	Δd (Å)
1	1	1	19,00	2,97	30,04	2,98	5,2 x 10 ⁻³
0	2	2	31,26	2,34	38,27	2,35	7,9 x 10 ⁻³
1	1	3	36,90	2,20	40,69	2,22	1,5 x 10 ⁻²
0	2	2	38,60	2,08	42,99	2,10	2,7 x 10 ⁻²
0	0	4	44,82	1,92	47,34	1,92	2,0 x 10 ⁻⁴
1	3	3	49,08	1,84	49,39	1,85	5,4 x 10 ⁻³
2	2	4	55,63	1,65	55,23	1,66	1,0 x 10 ⁻²
1	1	5	59,29				

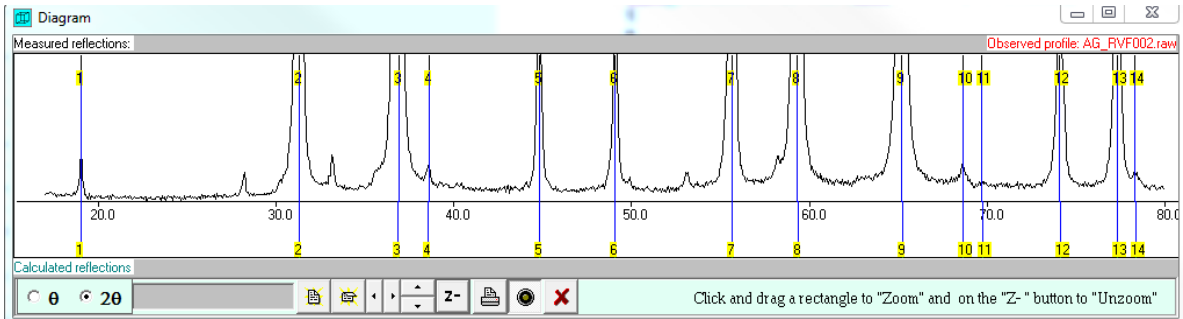
Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54180	8.0926	8.0926	8.0926	90.00	90.00	90.00	
529.994								
0.0000	0.00000	0.0043	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	
0.000								

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	1	19.0000	19.0000	18.9938	0.0062
0	2	2	31.2600	31.2600	31.2612	-0.0012
1	1	3	36.9000	36.9000	36.8351	0.0649
2	2	2	38.6000	38.6000	38.5361	0.0639
0	0	4	44.8200	44.8200	44.7959	0.0241
1	3	3	49.0800	49.0800	49.0671	0.0129
2	2	4	55.6300	55.6300	55.6372	-0.0072
1	1	5	59.2900	59.2900	59.3371	-0.0471
0	4	4	65.1900	65.1900	65.2133	-0.0233
3	1	5	68.6600	68.6600	68.6050	0.0550
4	2	4	69.6800	69.6800	69.7176	-0.0376
2	0	6	74.1000	74.1000	74.0944	0.0056
5	3	3	77.3100	77.3100	77.3141	-0.0041
2	2	6	78.3300	78.3300	78.3778	-0.0478

Sqrt (Sum (2Th O-C) **2) / (Nref-Npar)) : 0.0379

Sqrt (Sum (2Th O-C) **2) / Nref) : 0.0365



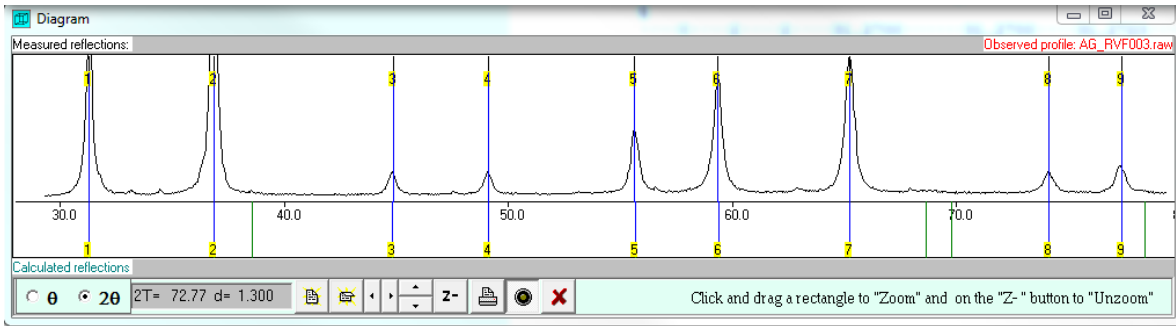
2) **ZnAl₂O₄:Eu³⁺**

```
Initial values      : (Refinement keys on 2nd line)
-----          :
Zero      Lambda   a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
0.000  1.54180  8.0900  8.0900  8.0900  90.00  90.00  90.00
529.475
0      0      1      0      0      0      0      0
H      K      L      2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.
0      2      2      31.2700  31.2700  31.2717  -0.0017
3      1      1      36.8500  36.8500  36.8476  0.0024
0      0      4      44.8600  44.8600  44.8113  0.0487
3      1      3      49.1000  49.1000  49.0842  0.0158
2      2      4      55.6100  55.6100  55.6569  -0.0469
1      1      5      59.3400  59.3400  59.3585  -0.0185
0      4      4      65.2400  65.2400  65.2372  0.0028
2      0      6      74.1100  74.1100  74.1227  -0.0127
5      3      3      77.3700  77.3700  77.3440  0.0260
```

```
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0274
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref       ) : 0.0258
```

```
Final values      : (Standard errors on 2nd line)
-----          :
Zero      Lambda   a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
0.000  1.54180  8.0898  8.0898  8.0898  90.00  90.00  90.00
529.445
0.0000 0.00000  0.0033  0.0000  0.0000  0.000  0.000  0.000
0.000
H      K      L      2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.
0      2      2      31.2700  31.2700  31.2723  -0.0023
3      1      1      36.8500  36.8500  36.8483  0.0017
0      0      4      44.8600  44.8600  44.8123  0.0477
3      1      3      49.1000  49.1000  49.0852  0.0148
2      2      4      55.6100  55.6100  55.6581  -0.0481
1      1      5      59.3400  59.3400  59.3597  -0.0197
0      4      4      65.2400  65.2400  65.2386  0.0014
2      0      6      74.1100  74.1100  74.1244  -0.0144
5      3      3      77.3700  77.3700  77.3458  0.0242
```

```
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0274
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref       ) : 0.0258
```



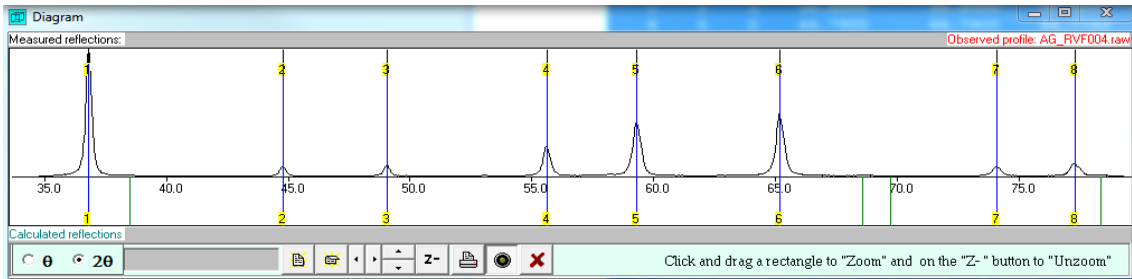
3) **ZnAl₂O₄:Cr³⁺**

```
Initial values      : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
0.000  1.54180  8.0955  8.0955  8.0955  90.00  90.00  90.00
530.556
0      0      1      0      0      0      0      0
H      K      L      2Th(obs)  2Th_obs-shift  2Th(Calc)  diff.
1      1      3      36.8000  36.8000  36.8216  -0.0216
4      0      0      44.7900  44.7900  44.7793  0.0107
3      1      3      49.0600  49.0600  49.0486  0.0114
2      2      4      55.6200  55.6200  55.6158  0.0042
1      1      5      59.2900  59.2900  59.3141  -0.0241
0      4      4      65.1700  65.1700  65.1874  -0.0174
6      0      2      74.0700  74.0700  74.0639  0.0061
5      3      3      77.2900  77.2900  77.2817  0.0083
```

```
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0157
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref      ) : 0.0147
```

```
Final values      : (Standard errors on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
0.000  1.54180  8.0948  8.0948  8.0948  90.00  90.00  90.00
530.416
0.0000  0.00000  0.0013  0.0000  0.0000  0.000  0.000  0.000
0.000
H      K      L      2Th(obs)  2Th_obs-shift  2Th(Calc)  diff.
1      1      3      36.8000  36.8000  36.8250  -0.0250
4      0      0      44.7900  44.7900  44.7834  0.0066
3      1      3      49.0600  49.0600  49.0532  0.0068
2      2      4      55.6200  55.6200  55.6212  -0.0012
1      1      5      59.2900  59.2900  59.3198  -0.0298
0      4      4      65.1700  65.1700  65.1938  -0.0238
6      0      2      74.0700  74.0700  74.0715  -0.0015
5      3      3      77.2900  77.2900  77.2898  0.0002
```

```
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0176
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref      ) : 0.0165
```



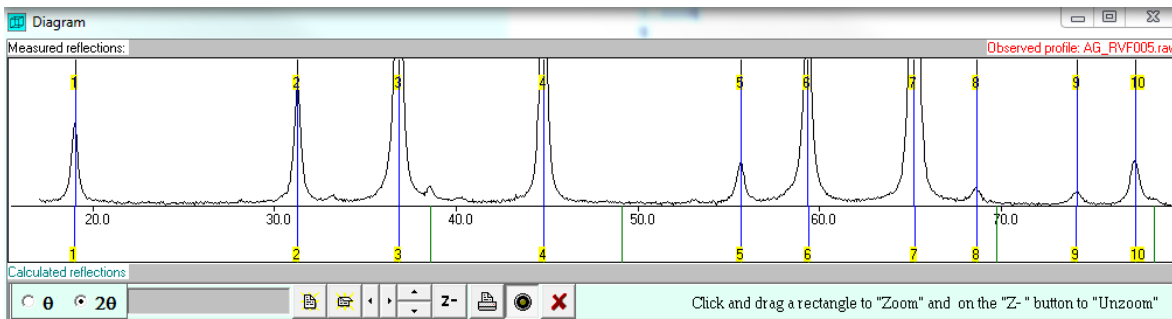
4) MgAl₂O₄

```
Initial values      : (Refinement keys on 2nd line)
-----          :
Zero      Lambda   a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
0.000  1.54180  8.0880  8.0880  8.0880  90.00  90.00  90.00
529.083
0      0      1      0      0      0      0      0
H      K      L      2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.
1      1      1      19.0800  19.0800  19.0048  0.0752
0      2      2      31.2900  31.2900  31.2796  0.0104
1      1      3      36.8500  36.8500  36.8570 -0.0070
0      0      4      44.8200  44.8200  44.8230 -0.0030
2      2      4      55.7000  55.7000  55.6719  0.0281
1      1      5      59.3500  59.3500  59.3746 -0.0246
0      4      4      65.2000  65.2000  65.2554 -0.0554
3      1      5      68.6600  68.6600  68.6499  0.0101
2      0      6      74.1800  74.1800  74.1441  0.0359
5      3      3      77.3700  77.3700  77.3667  0.0033
```

```
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0360
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref      ) : 0.0342
```

```
Final values      : (Standard errors on 2nd line)
-----          :
Zero      Lambda   a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
0.000  1.54180  8.0867  8.0867  8.0867  90.00  90.00  90.00
528.831
0.0000  0.00000  0.0050  0.0000  0.0000  0.000  0.000  0.000
0.000
H      K      L      2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.
1      1      1      19.0800  19.0800  19.0078  0.0722
0      2      2      31.2900  31.2900  31.2847  0.0053
1      1      3      36.8500  36.8500  36.8630 -0.0130
0      0      4      44.8200  44.8200  44.8305 -0.0105
2      2      4      55.7000  55.7000  55.6815  0.0185
1      1      5      59.3500  59.3500  59.3850 -0.0350
0      4      4      65.2000  65.2000  65.2670 -0.0670
3      1      5      68.6600  68.6600  68.6623 -0.0023
2      0      6      74.1800  74.1800  74.1578  0.0222
5      3      3      77.3700  77.3700  77.3813 -0.0113
```

```
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0368
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref      ) : 0.0349
```



5) **MgAl₂O₄:Eu³⁺**

```

Initial values      : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
 0.000  1.54180  8.0900  8.0900  8.0900  90.00  90.00  90.00
529.475
 0      0      1      0      0      0      0      0
H      K      L      2Th(obs)  2Th_obs-shift  2Th(Calc)  diff.
1      1      1      19.0300      19.0300      19.0000      0.0300
0      2      2      31.2900      31.2900      31.2717      0.0183
3      1      1      36.8200      36.8200      36.8476      -0.0276
0      0      4      44.7900      44.7900      44.8113      -0.0213
2      2      4      55.6600      55.6600      55.6569      0.0031
3      3      3      59.3900      59.3900      59.3585      0.0315
0      4      4      65.1800      65.1800      65.2372      -0.0572
5      3      3      77.3700      77.3700      77.3440      0.0260

```

```

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0325
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref      ) : 0.0304

```

```

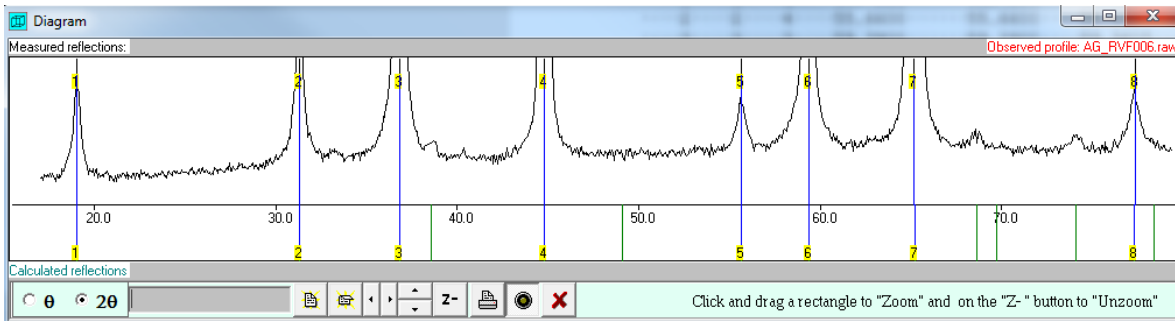
Final values      : (Standard errors on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
 0.000  1.54180  8.0896  8.0896  8.0896  90.00  90.00  90.00
529.402
 0.0000  0.00000  0.0040  0.0000  0.0000  0.000  0.000  0.000
0.000
H      K      L      2Th(obs)  2Th_obs-shift  2Th(Calc)  diff.
1      1      1      19.0300      19.0300      19.0009      0.0291
0      2      2      31.2900      31.2900      31.2732      0.0168
3      1      1      36.8200      36.8200      36.8493      -0.0293
0      0      4      44.7900      44.7900      44.8135      -0.0235
2      2      4      55.6600      55.6600      55.6597      0.0003
3      3      3      59.3900      59.3900      59.3615      0.0285
0      4      4      65.1800      65.1800      65.2406      -0.0606
5      3      3      77.3700      77.3700      77.3483      0.0217

```

```

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0327
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref      ) : 0.0306

```



6) $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$

Initial values : (Refinement keys on 2nd line)

```

-----
Zero      Lambda      a          b          c          alpha    beta    gamma    volume
 0.000  1.54180    8.0922    8.0922    8.0922    90.00   90.00   90.00
529.907
 0         0          1          0          0          0        0        0

```

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	1	18.9800	18.9800	18.9948	-0.0148
0	2	2	31.2500	31.2500	31.2630	-0.0130
1	1	3	36.8500	36.8500	36.8372	0.0128
0	0	4	44.7800	44.7800	44.7985	-0.0185
2	2	4	55.6400	55.6400	55.6405	-0.0005
1	1	5	59.3100	59.3100	59.3407	-0.0307
0	4	4	65.1600	65.1600	65.2173	-0.0573
3	1	5	68.5300	68.5300	68.6093	-0.0793
2	0	6	74.1100	74.1100	74.0992	0.0108
5	3	3	77.3700	77.3700	77.3191	0.0509

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0396

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref : 0.0376

Final values : (Standard errors on 2nd line)

```

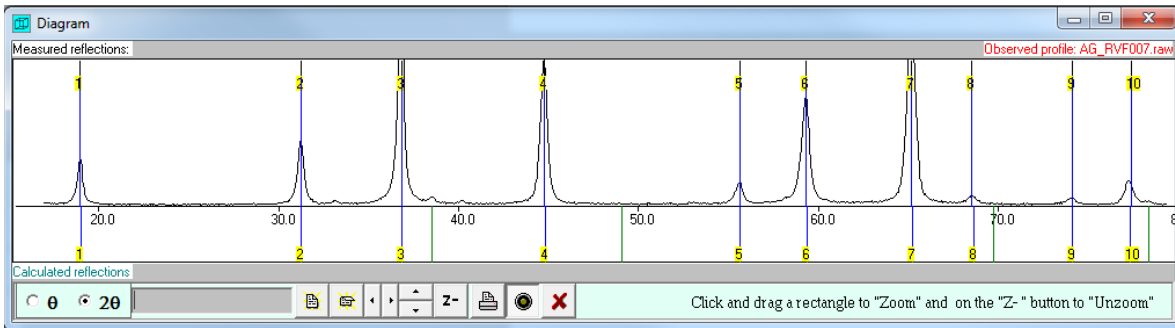
-----
Zero      Lambda      a          b          c          alpha    beta    gamma    volume
 0.000  1.54180    8.0931    8.0931    8.0931    90.00   90.00   90.00
530.087
 0.0000  0.00000    0.0052    0.0000    0.0000    0.000   0.000   0.000
0.000

```

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	1	18.9800	18.9800	18.9927	-0.0127
0	2	2	31.2500	31.2500	31.2593	-0.0093
1	1	3	36.8500	36.8500	36.8329	0.0171
0	0	4	44.7800	44.7800	44.7932	-0.0132
2	2	4	55.6400	55.6400	55.6336	0.0064
1	1	5	59.3100	59.3100	59.3333	-0.0233
0	4	4	65.1600	65.1600	65.2090	-0.0490
3	1	5	68.5300	68.5300	68.6004	-0.0704
2	0	6	74.1100	74.1100	74.0894	0.0206
5	3	3	77.3700	77.3700	77.3087	0.0613

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0378

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref : 0.0358



7) **ZnWO₄**

```

Initial values      : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
  0.000  1.54190    4.6600  5.6900  4.8800  90.00  90.30  90.00
129.393
  0      0      1      1      1      0      1      0

  H      K      L      2Th(obs)  2Th_obs-shift  2Th(Calc)      diff.

  0      1      0      15.7000      15.7000      15.5742      0.1258
  1      0      0      19.1100      19.1100      19.0458      0.0642
  0      1      1      24.0400      24.0400      24.0253      0.0147
 -1      1      0      24.7400      24.7400      24.6954      0.0446
 -1      1      1      30.6600      30.6600      30.7763      -0.1163
  1      1      1      30.9200      30.9200      30.8987      0.0213
  0      2      0      31.4600      31.4600      31.4457      0.0143
  0      2      1      36.4800      36.4800      36.5615      -0.0815
  0      2      1      36.6200      36.6200      36.5615      0.0585
 -1      2      0      37.0500      37.0500      37.0231      0.0269
  2      0      0      38.5500      38.5500      38.6449      -0.0949
  0      1      2      40.0800      40.0800      40.2163      -0.1363
 -1      2      1      41.3500      41.3500      41.4942      -0.1442
 -1      2      1      41.4900      41.4900      41.4942      -0.0042
  1      2      1      41.6100      41.6100      41.5888      0.0212
 -1      0      2      41.7600      41.7600      41.6962      0.0638
 -1      1      2      44.7600      44.7600      44.7679      -0.0079
  1      1      2      44.9300      44.9300      44.9458      -0.0158
 -2      1      1      45.8800      45.8800      45.9336      -0.0536
  2      1      1      46.1100      46.1100      46.1079      0.0021
  0      3      0      47.8300      47.8300      47.9673      -0.1373
 -2      2      0      50.5600      50.5600      50.6418      -0.0818
 -1      3      0      52.0000      52.0000      52.0618      -0.0618
 -1      2      2      53.2100      53.2100      53.1432      0.0668
 -2      2      1      54.1500      54.1500      54.1728      -0.0228
  2      2      1      54.4200      54.4200      54.3273      0.0927
  2      0      2      54.5700      54.5700      54.6078      -0.0378
 -1      3      1      55.4600      55.4600      55.5670      -0.1070
  1      3      1      55.6900      55.6900      55.6431      0.0469
 -2      1      2      56.9500      56.9500      56.8499      0.1001

Sqrt (Sum(2Th O-C)**2) / (Nref-Npar) ) : 0.0812
Sqrt (Sum(2Th O-C)**2) / Nref          ) : 0.0756

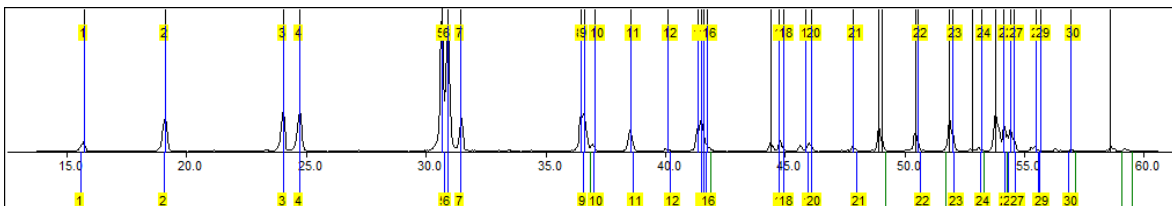
Final values      : (Standard errors on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
  0.000  1.54190    4.6604  5.6945  4.8793  90.00  90.30  90.00
129.488
  0.0000  0.00000    0.0043  0.0038  0.0051  0.000  0.121  0.000
0.273

```

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	0	15.7000	15.7000	15.5618	0.1382
1	0	0	19.1100	19.1100	19.0440	0.0660
0	1	1	24.0400	24.0400	24.0192	0.0208
-1	1	0	24.7400	24.7400	24.6861	0.0539
-1	1	1	30.6600	30.6600	30.7698	-0.1098
1	1	1	30.9200	30.9200	30.8934	0.0266
0	2	0	31.4600	31.4600	31.4203	0.0397
0	2	1	36.4800	36.4800	36.5407	-0.0607
0	2	1	36.6200	36.6200	36.5407	0.0793
-1	2	0	37.0500	37.0500	37.0001	0.0499
2	0	0	38.5500	38.5500	38.6411	-0.0911
0	1	2	40.0800	40.0800	40.2165	-0.1365
-1	2	1	41.3500	41.3500	41.4742	-0.1242
-1	2	1	41.4900	41.4900	41.4742	0.0158
1	2	1	41.6100	41.6100	41.5697	0.0403
-1	0	2	41.7600	41.7600	41.6996	0.0604
-1	1	2	44.7600	44.7600	44.7664	-0.0064
1	1	2	44.9300	44.9300	44.9460	-0.0160
-2	1	1	45.8800	45.8800	45.9260	-0.0460
2	1	1	46.1100	46.1100	46.1021	0.0079
0	3	0	47.8300	47.8300	47.9272	-0.0972
-2	2	0	50.5600	50.5600	50.6216	-0.0616
-1	3	0	52.0000	52.0000	52.0232	-0.0232
-1	2	2	53.2100	53.2100	53.1295	0.0805
-2	2	1	54.1500	54.1500	54.1538	-0.0038
2	2	1	54.4200	54.4200	54.3099	0.1101
2	0	2	54.5700	54.5700	54.6106	-0.0406
-1	3	1	55.4600	55.4600	55.5308	-0.0708
1	3	1	55.6900	55.6900	55.6076	0.0824
-2	1	2	56.9500	56.9500	56.8458	0.1042

Sqrt (Sum(2Th O-C)**2) / (Nref-Npar)) : 0.0786

Sqrt (Sum(2Th O-C)**2) / Nref) : 0.0732



8) $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$

Initial values			: (Refinement keys on 2nd line)						
-----			:						
Zero	Lambda		a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54190		4.6952	5.7033	4.9095	90.00	90.58	90.00	
131.461									
0	0		1	1	1	0	1	0	
H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.			
0	1	0	15.5100	15.5100	15.5376	-0.0276			
1	0	0	18.9500	18.9500	18.9025	0.0475			
0	1	1	23.8600	23.8600	23.9173	-0.0573			
-1	1	0	24.5800	24.5800	24.5600	0.0200			
-1	1	1	30.5200	30.5200	30.5433	-0.0233			
1	1	1	30.7600	30.7600	30.7775	-0.0175			
0	2	0	31.3500	31.3500	31.3705	-0.0205			
0	2	1	36.3500	36.3500	36.4384	-0.0884			
0	2	1	36.5000	36.5000	36.4384	0.0616			
-1	2	0	36.9000	36.9000	36.8803	0.0197			
2	0	0	38.4000	38.4000	38.3453	0.0547			
-1	2	1	41.2000	41.2000	41.2700	-0.0700			
1	2	1	41.4000	41.4000	41.4507	-0.0507			
-1	1	2	44.3000	44.3000	44.4127	-0.1127			
1	1	2	44.7000	44.7000	44.7530	-0.0530			
-2	1	1	45.5500	45.5500	45.5327	0.0173			
2	1	1	45.8600	45.8600	45.8665	-0.0065			
0	3	0	47.7100	47.7100	47.8485	-0.1385			
0	2	2	48.8600	48.8600	48.9645	-0.1045			
-2	2	0	50.3100	50.3100	50.3493	-0.0393			
-1	3	0	51.8600	51.8600	51.8906	-0.0306			
-2	0	2	53.7100	53.7100	53.7605	-0.0505			
2	2	1	54.0600	54.0600	54.0770	-0.0170			
2	0	2	54.3600	54.3600	54.3506	0.0094			
-1	3	1	55.3600	55.3600	55.3276	0.0324			
2	1	2	56.8200	56.8200	56.8880	-0.0680			
-3	1	0	61.5200	61.5200	61.4387	0.0813			
0	3	2	61.8200	61.8200	61.7187	0.1013			
-1	1	3	62.0200	62.0200	62.0472	-0.0272			
1	1	3	62.3700	62.3700	62.4521	-0.0821			
-2	3	0	62.9200	62.9200	62.9107	0.0093			
2	2	2	64.1200	64.1200	64.1101	0.0099			
-3	1	1	64.4200	64.4200	64.4117	0.0083			
3	1	1	64.8700	64.8700	64.8083	0.0617			
-1	3	2	65.1300	65.1300	65.0418	0.0882			
0	4	0	65.5300	65.5300	65.4632	0.0668			
0	2	3	65.7700	65.7700	65.8008	-0.0308			
-3	2	0	68.3300	68.3300	68.3792	-0.0492			
-3	2	1	71.2300	71.2300	71.2000	0.0300			
-1	4	1	71.7800	71.7800	71.7558	0.0242			
-3	3	0	79.2400	79.2400	79.2959	-0.0559			

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0606
 Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0576

Final values : (Standard errors on 2nd line)

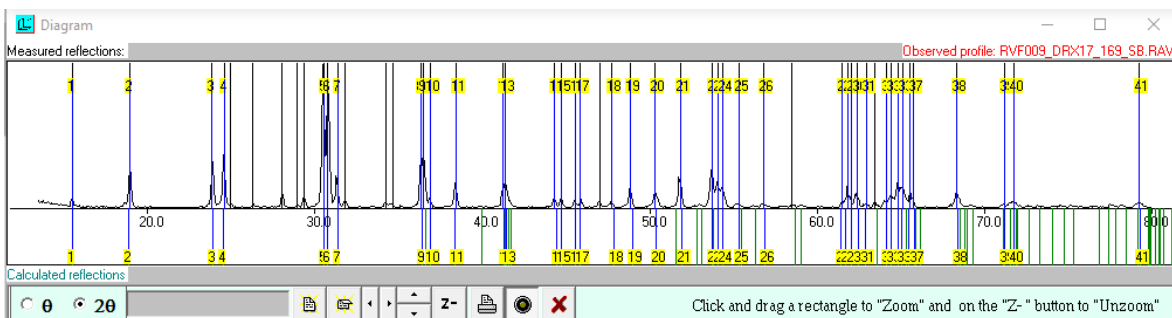
```
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
 0.0000  1.54190    4.6940  5.7033  4.9143  90.00  90.57  90.00
131.556
 0.00000 0.00000    0.0016  0.0020  0.0023  0.000  0.053  0.000
0.123
```

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	0	15.5100	15.5100	15.5377	-0.0277
1	0	0	18.9500	18.9500	18.9073	0.0427
0	1	1	23.8600	23.8600	23.9036	-0.0436
-1	1	0	24.5800	24.5800	24.5638	0.0162
-1	1	1	30.5200	30.5200	30.5365	-0.0165
1	1	1	30.7600	30.7600	30.7687	-0.0087
0	2	0	31.3500	31.3500	31.3706	-0.0206
0	2	1	36.3500	36.3500	36.4291	-0.0791
0	2	1	36.5000	36.5000	36.4291	0.0709
-1	2	0	36.9000	36.9000	36.8830	0.0170
2	0	0	38.4000	38.4000	38.3554	0.0446
-1	2	1	41.2000	41.2000	41.2648	-0.0648
1	2	1	41.4000	41.4000	41.4440	-0.0440
-1	1	2	44.3000	44.3000	44.3847	-0.0847
1	1	2	44.7000	44.7000	44.7221	-0.0221
-2	1	1	45.5500	45.5500	45.5352	0.0148
2	1	1	45.8600	45.8600	45.8659	-0.0059
0	3	0	47.7100	47.7100	47.8487	-0.1387
0	2	2	48.8600	48.8600	48.9351	-0.0751
-2	2	0	50.3100	50.3100	50.3575	-0.0475
-1	3	0	51.8600	51.8600	51.8928	-0.0328
-2	0	2	53.7100	53.7100	53.7433	-0.0333
2	2	1	54.0600	54.0600	54.0766	-0.0166
2	0	2	54.3600	54.3600	54.3283	0.0317
-1	3	1	55.3600	55.3600	55.3236	0.0364
2	1	2	56.8200	56.8200	56.8663	-0.0463
-3	1	0	61.5200	61.5200	61.4548	0.0652
0	3	2	61.8200	61.8200	61.6936	0.1264
-1	1	3	62.0200	62.0200	61.9941	0.0259
1	1	3	62.3700	62.3700	62.3956	-0.0256
-2	3	0	62.9200	62.9200	62.9179	0.0021
2	2	2	64.1200	64.1200	64.0900	0.0300
-3	1	1	64.4200	64.4200	64.4229	-0.0029
3	1	1	64.8700	64.8700	64.8159	0.0541
-1	3	2	65.1300	65.1300	65.0204	0.1096
0	4	0	65.5300	65.5300	65.4635	0.0665
0	2	3	65.7700	65.7700	65.7460	0.0240

-3	2	0	68.3300	68.3300	68.3944	-0.0644
-3	2	1	71.2300	71.2300	71.2107	0.0193
-1	4	1	71.7800	71.7800	71.7525	0.0275
-3	3	0	79.2400	79.2400	79.3104	-0.0704

Sqrt (Sum (2Th O-C) **2) / (Nref-Npar)) : 0.0569

Sqrt (Sum (2Th O-C) **2) / Nref) : 0.0541



9) $\text{ZnWO}_4:\text{Cr}^{3+}$

```
Initial values      : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
 0.000  1.54190  4.5900  5.6600  4.8300  90.00  90.70  90.00
125.471
 0      0      1      1      1      0      1      0

  H      K      L      2Th(obs)  2Th_obs-shift  2Th(Calc)      diff.

  1      0      0      19.4000      19.4000      19.3403      0.0597
  0      1      1      24.3200      24.3200      24.2265      0.0935
 -1      1      0      25.0200      25.0200      24.9791      0.0409
 -1      1      1      30.9400      30.9400      31.0398      -0.0998
  1      1      1      31.2100      31.2100      31.3298      -0.1198
  0      2      0      31.7500      31.7500      31.6167      0.1333
  0      2      1      36.7800      36.7800      36.8115      -0.0315
  0      2      1      36.9200      36.9200      36.8115      0.1085
 -1      2      1      41.8100      41.8100      41.7988      0.0112
  1      2      1      41.9300      41.9300      42.0236      -0.0936
 -1      1      2      45.1000      45.1000      45.1517      -0.0517
 -2      1      1      46.3200      46.3200      46.4628      -0.1428
  0      3      0      48.1500      48.1500      48.2377      -0.0877
  0      3      1      52.1800      52.1800      52.0423      0.1377
 -1      3      0      52.3300      52.3300      52.4387      -0.1087
 -2      2      1      54.7300      54.7300      54.7247      0.0053
  2      0      2      55.7100      55.7100      55.5851      0.1249
```

```
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.1091
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref      ) : 0.0954
```

```
Final values      : (Standard errors on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
 0.000  1.54190  4.5962  5.6592  4.8249  90.00  90.84  90.00
125.487
 0.0000  0.00000  0.0092  0.0056  0.0122  0.000  0.319  0.000
0.699

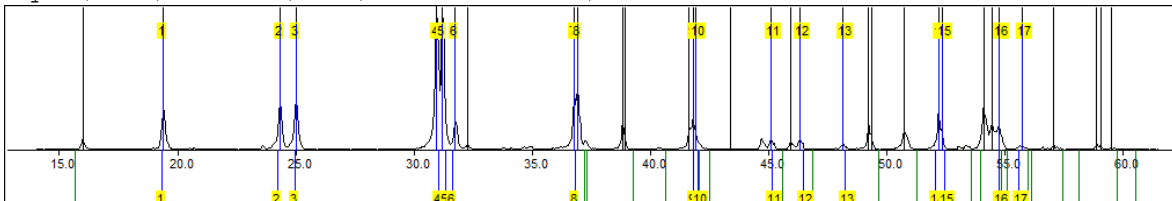
  H      K      L      2Th(obs)  2Th_obs-shift  2Th(Calc)      diff.

  1      0      0      19.4000      19.4000      19.3144      0.0856
  0      1      1      24.3200      24.3200      24.2435      0.0765
 -1      1      0      25.0200      25.0200      24.9603      0.0597
 -1      1      1      30.9400      30.9400      31.0067      -0.0667
  1      1      1      31.2100      31.2100      31.3564      -0.1464
  0      2      0      31.7500      31.7500      31.6216      0.1284
  0      2      1      36.7800      36.7800      36.8263      -0.0463
  0      2      1      36.9200      36.9200      36.8263      0.0937
 -1      2      1      41.8100      41.8100      41.7761      0.0339
```

1	2	1	41.9300	41.9300	42.0471	-0.1171
-1	1	2	45.1000	45.1000	45.1328	-0.0328
-2	1	1	46.3200	46.3200	46.3825	-0.0625
0	3	0	48.1500	48.1500	48.2454	-0.0954
0	3	1	52.1800	52.1800	52.0577	0.1223
-1	3	0	52.3300	52.3300	52.4351	-0.1051
-2	2	1	54.7300	54.7300	54.6557	0.0743
2	0	2	55.7100	55.7100	55.6492	0.0608

Sqrt (Sum(2Th O-C)**2) / (Nref-Npar) : 0.1016

Sqrt (Sum(2Th O-C)**2) / Nref) : 0.0889



10) MgWO₄

```

Initial values      : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
 0.000  1.54190  4.6000  5.6000  4.9000  90.00 90.80 90.00
126.212
 0      0      1      1      1      0      1      0

  H      K      L      2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.

  1      0      0      19.4000   19.4000   19.2983   0.1017
 -1      1      0      25.1000   25.1000   25.0545   0.0455
 -1      1      1      30.9700   30.9700   30.9230   0.0470
  1      1      1      31.2900   31.2900   31.2499   0.0401
  0      2      0      32.0000   32.0000   31.9645   0.0355
  0      2      1      36.9700   36.9700   36.9789  -0.0089
 -1      2      0      37.4800   37.4800   37.6096  -0.1296
 -1      0      2      41.5900   41.5900   41.5239   0.0661
  1      0      2      42.0400   42.0400   42.0306   0.0094
 -1      1      2      44.7100   44.7100   44.7021   0.0079
  1      1      2      45.1600   45.1600   45.1800  -0.0200
 -2      1      1      46.3700   46.3700   46.3093   0.0607
  0      2      2      49.3700   49.3700   49.4358  -0.0658
  0      3      1      52.5600   52.5600   52.4591   0.1009
 -2      0      2      54.2000   54.2000   54.3341  -0.1341
 -2      2      1      54.7500   54.7500   54.7569  -0.0069
  1      3      1      56.5100   56.5100   56.5186  -0.0086
  0      1      3      58.8900   58.8900   58.9076  -0.0176

```

```

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0736
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref       ) : 0.0649

```

```

Final values      : (Standard errors on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
 0.000  1.54190  4.5971  5.5991  4.9020  90.00 90.84 90.00
126.163
 0.0000 0.00000  0.0067  0.0047  0.0042  0.000 0.226 0.000
0.499

  H      K      L      2Th(obs) 2Th_obs-shift 2Th(Calc)  diff.

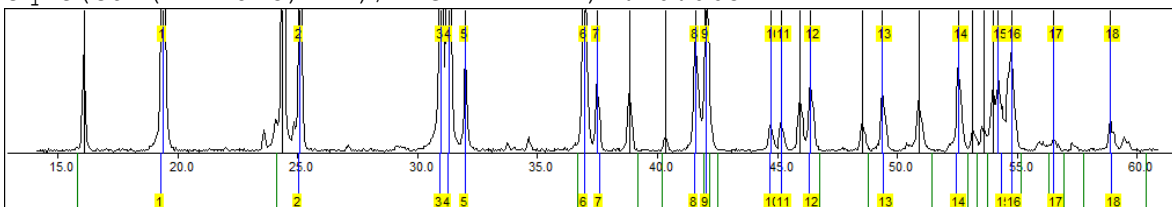
  1      0      0      19.4000   19.4000   19.3107   0.0893
 -1      1      0      25.1000   25.1000   25.0659   0.0341
 -1      1      1      30.9700   30.9700   30.9189   0.0511
  1      1      1      31.2900   31.2900   31.2636   0.0264
  0      2      0      32.0000   32.0000   31.9698   0.0302
  0      2      1      36.9700   36.9700   36.9797  -0.0097
 -1      2      0      37.4800   37.4800   37.6209  -0.1409
 -1      0      2      41.5900   41.5900   41.5022   0.0878

```

1	0	2	42.0400	42.0400	42.0367	0.0033
-1	1	2	44.7100	44.7100	44.6827	0.0273
1	1	2	45.1600	45.1600	45.1868	-0.0268
-2	1	1	46.3700	46.3700	46.3171	0.0529
0	2	2	49.3700	49.3700	49.4274	-0.0574
0	3	1	52.5600	52.5600	52.4641	0.0959
-2	0	2	54.2000	54.2000	54.3202	-0.1202
-2	2	1	54.7500	54.7500	54.7663	-0.0163
1	3	1	56.5100	56.5100	56.5339	-0.0239
0	1	3	58.8900	58.8900	58.8842	0.0058

Sqrt (Sum(2Th O-C)**2) / (Nref-Npar)) : 0.0723

Sqrt (Sum(2Th O-C)**2) / Nref) : 0.0637



11) MgWO₄:Eu³⁺

```

Initial values      : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
 0.000  1.54190  4.5900  5.5900  4.9000  90.00  90.83  90.00
125.711
 0      0      1      1      1      0      1      0

  H      K      L      2Th(obs)  2Th_obs-shift  2Th(Calc)      diff.

  1      0      0      19.4400      19.4400      19.3409      0.0991
 -1      1      0      25.1500      25.1500      25.1061      0.0439
 -1      1      1      31.0100      31.0100      30.9591      0.0509
  1      1      1      31.3300      31.3300      31.2986      0.0314
  0      2      0      32.0400      32.0400      32.0232      0.0168
  0      2      1      37.0100      37.0100      37.0306      -0.0206
 -1      0      2      41.6300      41.6300      41.5353      0.0947
  1      0      2      42.0900      42.0900      42.0619      0.0281
 -1      1      2      44.7400      44.7400      44.7239      0.0161
  1      1      2      45.2100      45.2100      45.2205      -0.0105
 -2      1      1      46.4300      46.4300      46.3888      0.0412
  0      2      2      49.4200      49.4200      49.4770      -0.0570
  0      3      1      52.5800      52.5800      52.5474      0.0326
 -2      0      2      54.2600      54.2600      54.3871      -0.1271
 -2      2      1      54.8000      54.8000      54.8558      -0.0558
  1      3      1      56.6000      56.6000      56.6235      -0.0235
  0      1      3      58.9400      58.9400      58.9171      0.0229

```

```

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0636
Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref       ) : 0.0556

```

```

Final values      : (Standard errors on 2nd line)
-----
Zero      Lambda      a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
 0.000  1.54190  4.5878  5.5911  4.8994  90.00  90.89  90.00
125.661
 0.0000  0.00000  0.0058  0.0042  0.0037  0.000  0.195  0.000
0.427

  H      K      L      2Th(obs)  2Th_obs-shift  2Th(Calc)      diff.

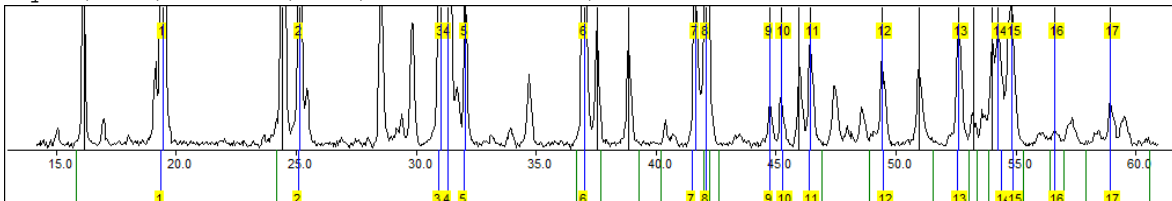
  1      0      0      19.4400      19.4400      19.3504      0.0896
 -1      1      0      25.1500      25.1500      25.1115      0.0385
 -1      1      1      31.0100      31.0100      30.9533      0.0567
  1      1      1      31.3300      31.3300      31.3159      0.0141
  0      2      0      32.0400      32.0400      32.0165      0.0235
  0      2      1      37.0100      37.0100      37.0260      -0.0160
 -1      0      2      41.6300      41.6300      41.5265      0.1035
  1      0      2      42.0900      42.0900      42.0890      0.0010
 -1      1      2      44.7400      44.7400      44.7144      0.0256

```


1	1	2	45.2100	45.2100	45.2448	-0.0348
-2	1	1	46.4300	46.4300	46.3896	0.0404
0	2	2	49.4200	49.4200	49.4763	-0.0563
0	3	1	52.5800	52.5800	52.5383	0.0417
-2	0	2	54.2600	54.2600	54.3769	-0.1169
-2	2	1	54.8000	54.8000	54.8532	-0.0532
1	3	1	56.6000	56.6000	56.6258	-0.0258
0	1	3	58.9400	58.9400	58.9240	0.0160

Sqrt (Sum (2Th O-C)**2) / (Nref-Npar) : 0.0622

Sqrt (Sum (2Th O-C)**2) / Nref) : 0.0544



12) MgWO₄:Cr³⁺

```

Initial values      : (Refinement keys on 2nd line)
-----
Zero      Lambda   a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
0.000  1.54190  4.6894  5.6749  4.9290  90.00  90.82  90.00
131.157
0      0      1      1      1      0      1      0

H      K      L      2Th(obs)  2Th_obs-shift  2Th( Calc)      diff.

0      1      0      15.6200      15.6200      15.6159      0.0041
1      0      0      18.9300      18.9300      18.9270      0.0030
0      1      1      23.9200      23.9200      23.9148      0.0052
-1     1      0      24.6200      24.6200      24.6296      -0.0096
-1     1      1      30.5200      30.5200      30.5085      0.0115
1      1      1      30.8300      30.8300      30.8392      -0.0092
0      2      0      31.5300      31.5300      31.5315      -0.0015
0      2      1      36.5300      36.5300      36.5427      -0.0127
-1     2      0      37.0300      37.0300      37.0334      -0.0034
2      0      0      38.4000      38.4000      38.3967      0.0033
0      1      2      39.8800      39.8800      39.8850      -0.0050
-1     0      2      41.1500      41.1500      41.1385      0.0115
1      2      1      41.6200      41.6200      41.5935      0.0265
-1     1      2      44.2700      44.2700      44.2576      0.0124
1      1      2      44.7300      44.7300      44.7390      -0.0090
-2     1      1      45.5200      45.5200      45.5069      0.0131
2      1      1      45.9700      45.9700      45.9780      -0.0080
0      3      0      48.1200      48.1200      48.1030      0.0170
0      2      2      48.9200      48.9200      48.9591      -0.0391
-2     2      0      50.4900      50.4900      50.4997      -0.0097
-1     3      0      52.1400      52.1400      52.1406      -0.0006
-1     2      2      52.7500      52.7500      52.7370      0.0130
1      2      2      53.1400      53.1400      53.1598      -0.0198
-2     0      2      53.6000      53.6000      53.5683      0.0317
-2     2      1      53.8300      53.8300      53.8367      -0.0067
2      0      2      54.3600      54.3600      54.4027      -0.0427
0      1      3      58.4800      58.4800      58.4906      -0.0106
3      0      0      59.1000      59.1000      59.1100      -0.0100

```

```

Sqrt (Sum (2Th O-C)**2) / (Nref-Npar) ) : 0.0176
Sqrt (Sum (2Th O-C)**2) / Nref          ) : 0.0163

```

```

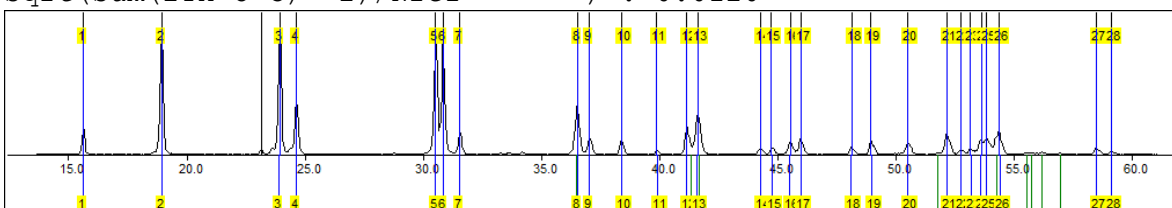
Final values      : (Standard errors on 2nd line)
-----
Zero      Lambda   a      b      c      alpha  beta  gamma  volume
0.000  1.54190  4.6896  5.6747  4.9298  90.00  90.77  90.00
131.181
0.0000  0.00000  0.0006  0.0007  0.0006  0.000  0.021  0.000
0.048

```

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	0	15.6200	15.6200	15.6165	0.0035
1	0	0	18.9300	18.9300	18.9258	0.0042
0	1	1	23.9200	23.9200	23.9128	0.0072
-1	1	0	24.6200	24.6200	24.6291	-0.0091
-1	1	1	30.5200	30.5200	30.5163	0.0037
1	1	1	30.8300	30.8300	30.8267	0.0033
0	2	0	31.5300	31.5300	31.5328	-0.0028
0	2	1	36.5300	36.5300	36.5421	-0.0121
-1	2	0	37.0300	37.0300	37.0338	-0.0038
2	0	0	38.4000	38.4000	38.3941	0.0059
0	1	2	39.8800	39.8800	39.8791	0.0009
-1	0	2	41.1500	41.1500	41.1476	0.0024
1	2	1	41.6200	41.6200	41.5846	0.0354
-1	1	2	44.2700	44.2700	44.2664	0.0036
1	1	2	44.7300	44.7300	44.7184	0.0116
-2	1	1	45.5200	45.5200	45.5181	0.0019
2	1	1	45.9700	45.9700	45.9603	0.0097
0	3	0	48.1200	48.1200	48.1051	0.0149
0	2	2	48.9200	48.9200	48.9548	-0.0348
-2	2	0	50.4900	50.4900	50.4986	-0.0086
-1	3	0	52.1400	52.1400	52.1421	-0.0021
-1	2	2	52.7500	52.7500	52.7454	0.0046
1	2	2	53.1400	53.1400	53.1423	-0.0023
-2	0	2	53.6000	53.6000	53.5872	0.0128
-2	2	1	53.8300	53.8300	53.8472	-0.0172
2	0	2	54.3600	54.3600	54.3704	-0.0104
0	1	3	58.4800	58.4800	58.4804	-0.0004
3	0	0	59.1000	59.1000	59.1059	-0.0059

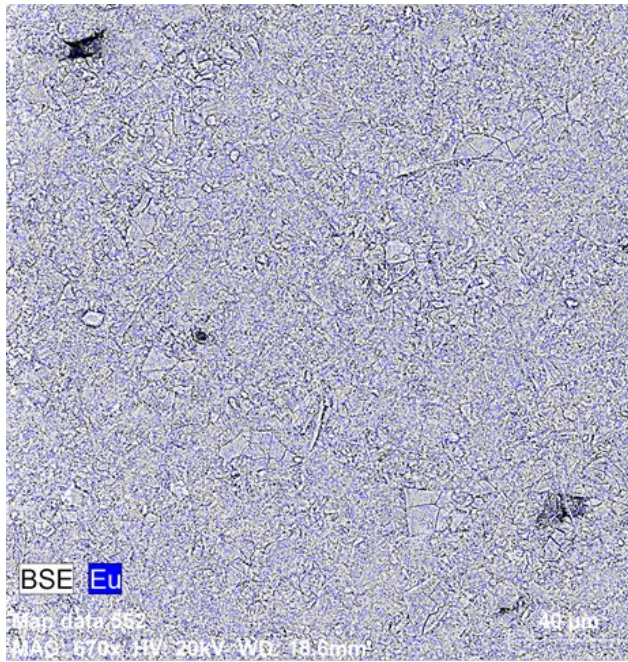
Sqrt (Sum (2Th O-C) **2) / (Nref-Npar)) : 0.0130

Sqrt (Sum (2Th O-C) **2) / Nref) : 0.0120

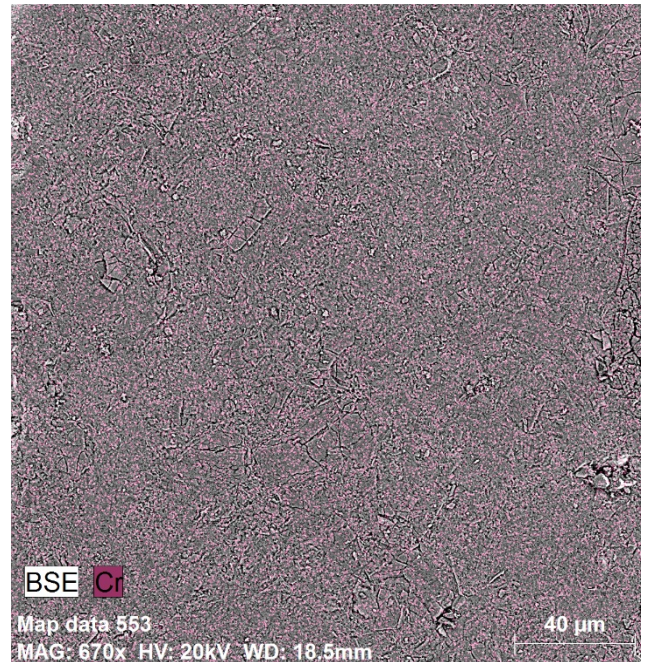


ANEXO N°5: Análisis SEM-EDX

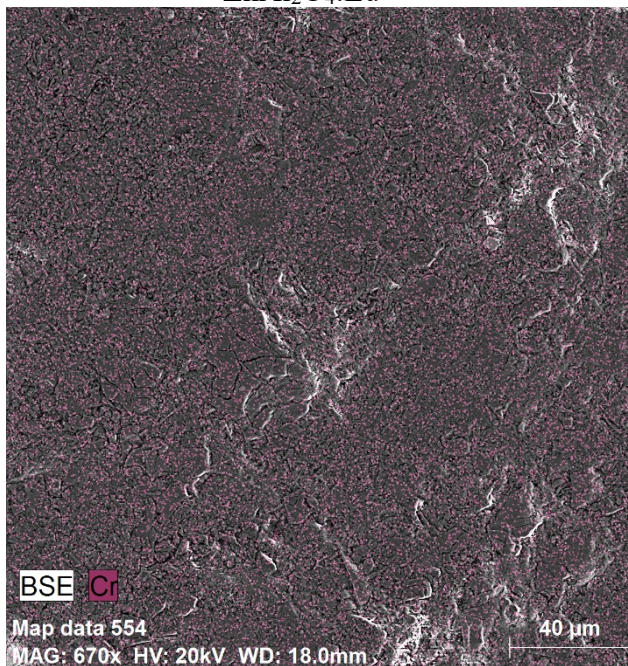
5.1 Imágenes de electrones secundarios



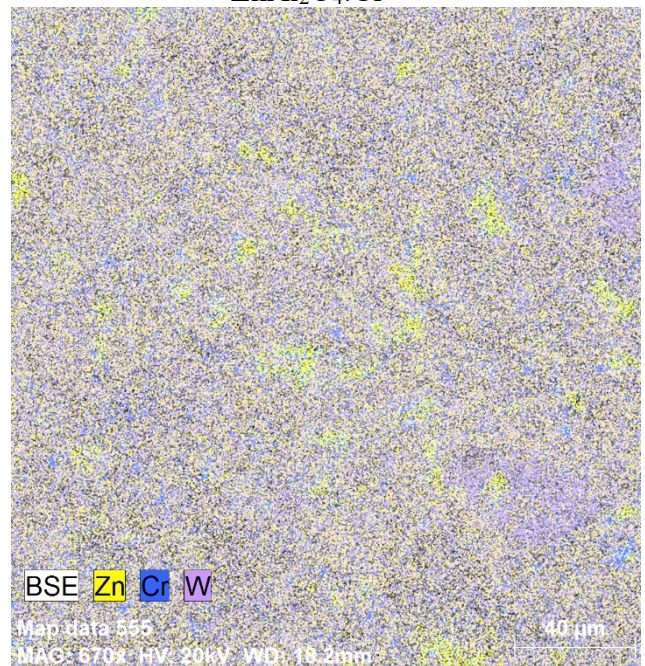
$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$



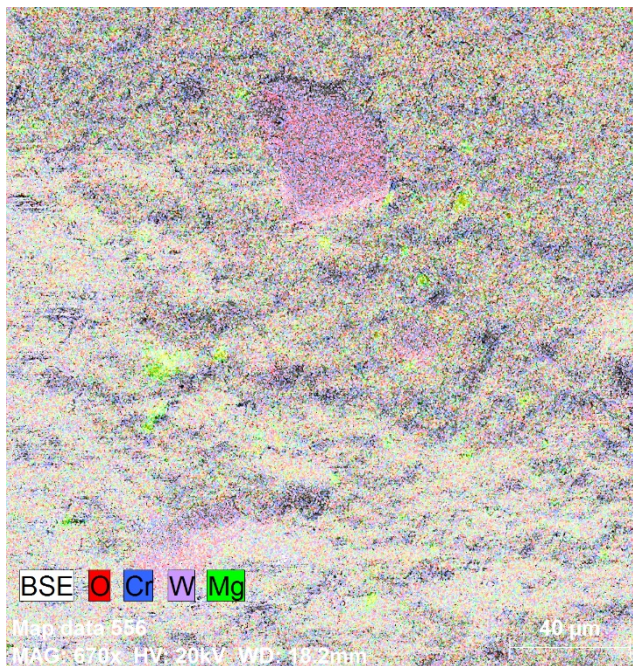
$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$



$\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$

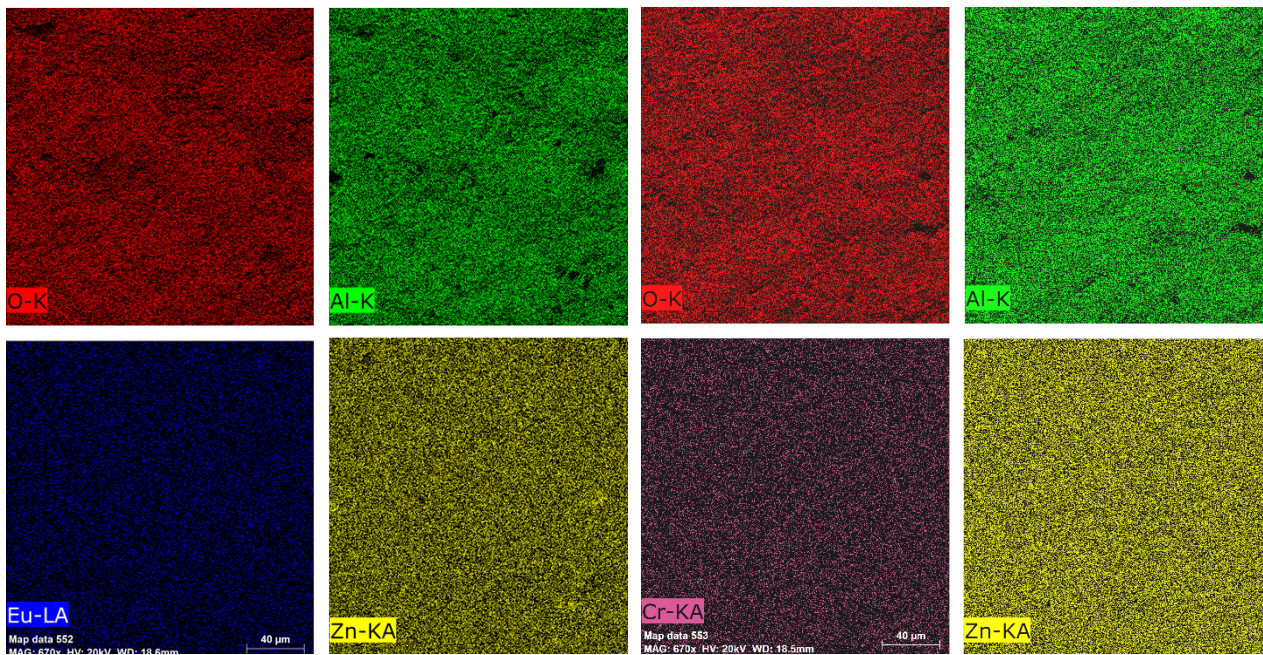


$\text{ZnWO}_4:\text{Cr}^{3+}$



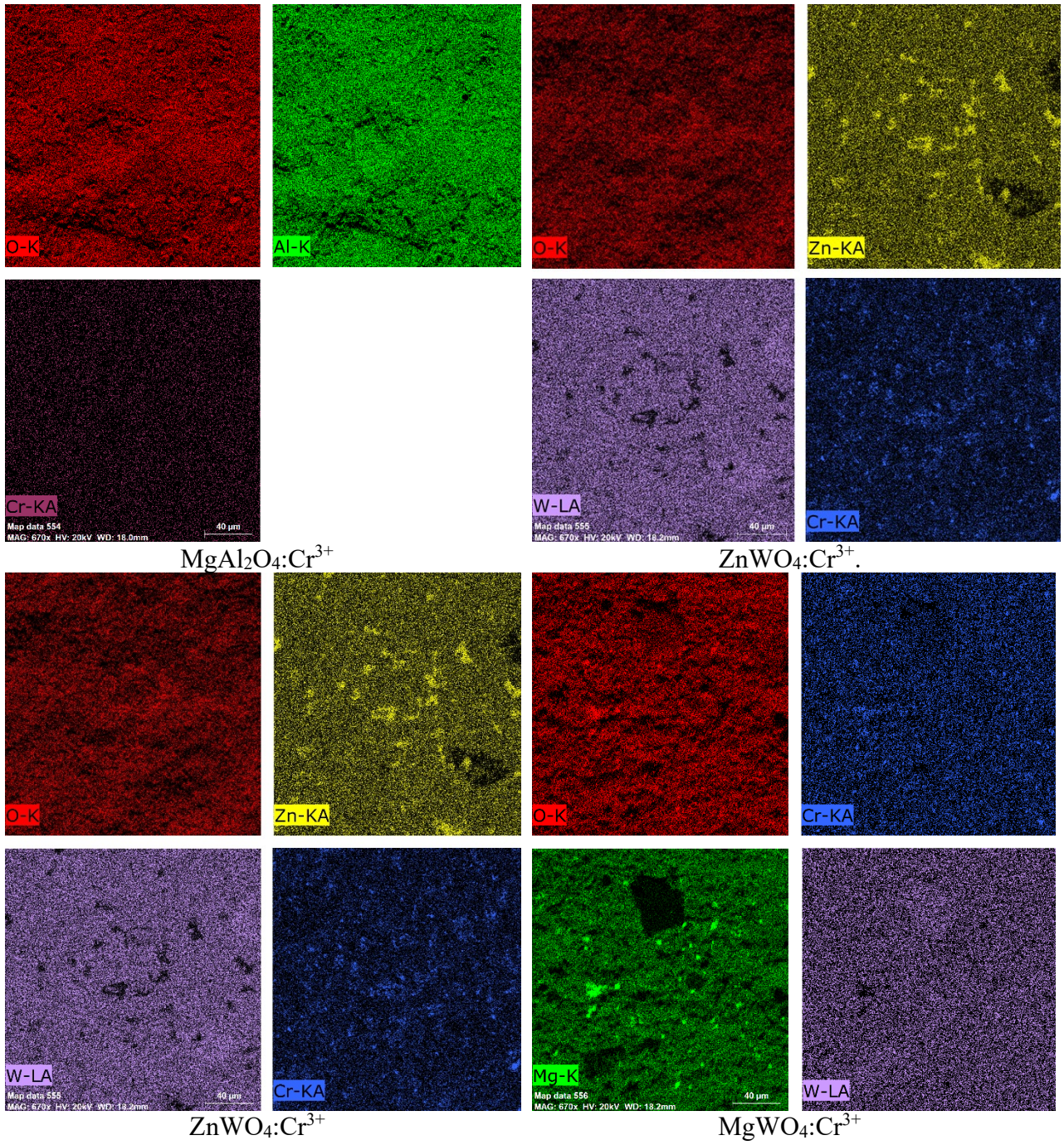
$\text{MgWO}_4:\text{Cr}^{3+}$

5.2 Análisis Puntual



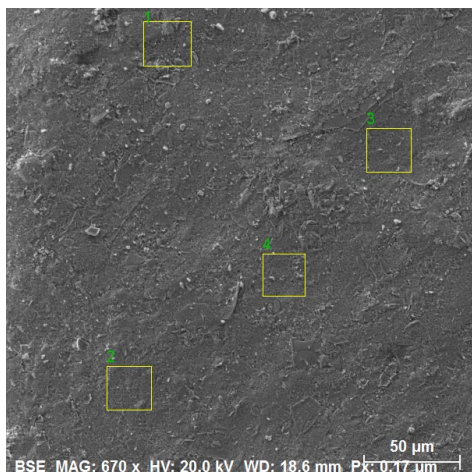
$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$

$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$



5.3. EDX

- $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$

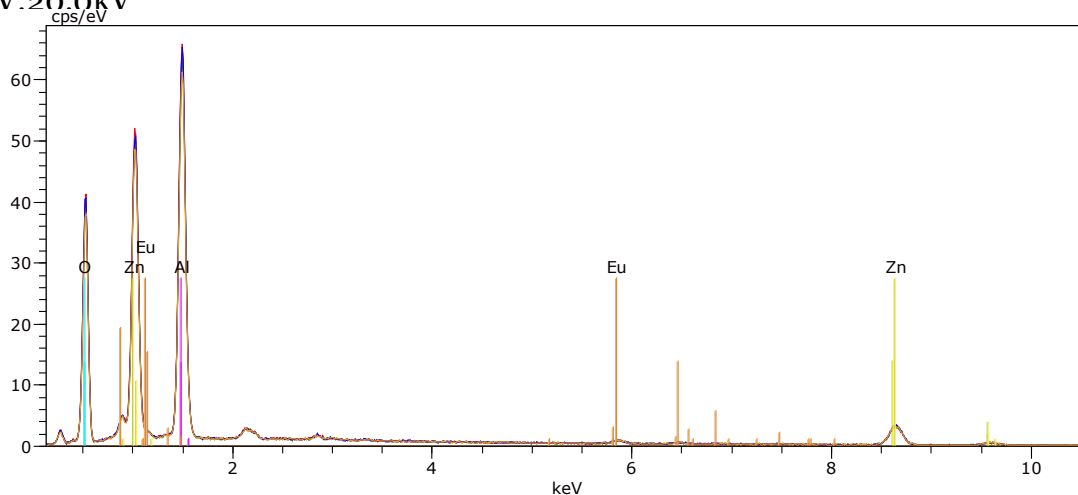


Name:Date:8/8/2017 3:20:36 PM

Image size:1400 x 1400

Mag:669.556840077071x

HV:20.0kV



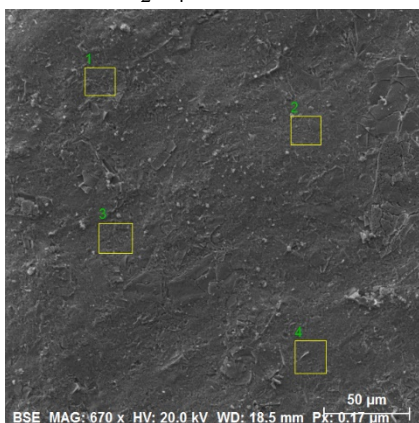
1	Date:8/8/2017 3:21:25 PM	HV:20.0kV	Puls th.:23.52kcps
2	Date:8/8/2017 3:21:39 PM	HV:20.0kV	Puls th.:23.77kcps
3	Date:8/8/2017 3:21:52 PM	HV:20.0kV	Puls th.:23.24kcps
4	Date:8/8/2017 3:22:06 PM	HV:20.0kV	Puls th.:22.74kcps

Norm. mass percent (%)

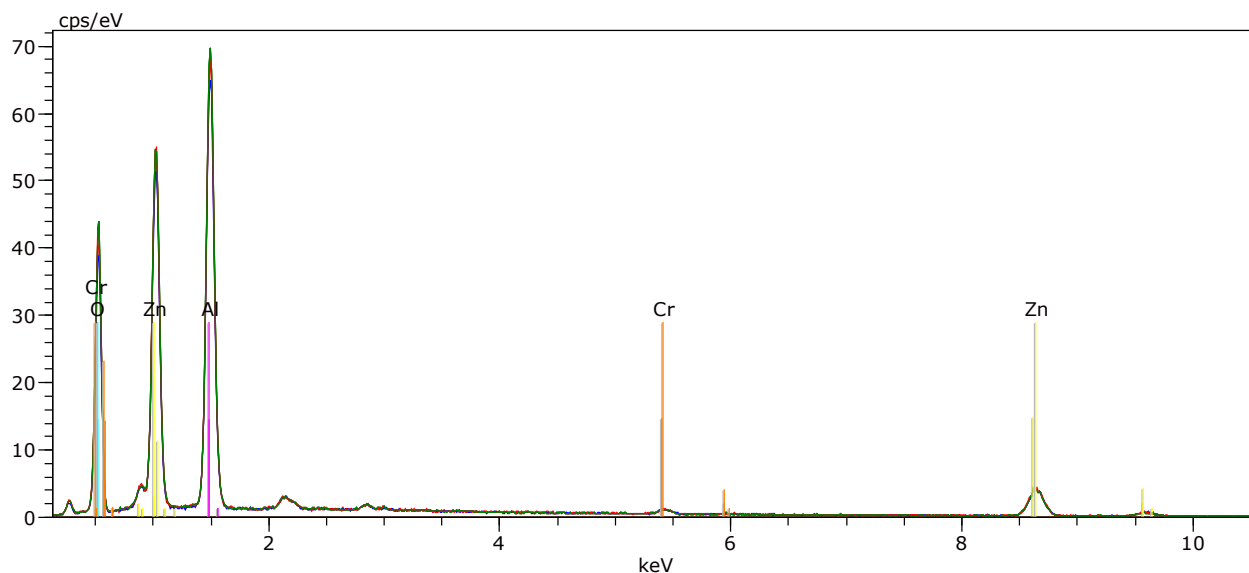
Spectrum	O	Al	Zn	Eu
1	46.84	32.86	18.27	2.02
2	47.17	33.20	17.52	2.12
3	47.02	32.99	17.80	2.18
4	46.30	32.95	18.53	2.22

Mean value:	46.83	33.00	18.03	2.14
Sigma:	0.38	0.14	0.46	0.09
Sigma mean:	0.19	0.07	0.23	0.04

- $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$



Name:Date:8/8/2017 3:37:55 PM
 Image size:1400 x 1400
 Mag:669.556840077071x
 HV:20.0kV

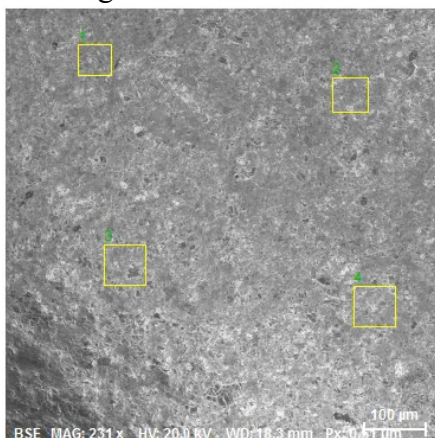


1	Date:8/8/2017 3:38:46 PM	HV:20.0kV	Puls th.:24.75kcps
2	Date:8/8/2017 3:39:00 PM	HV:20.0kV	Puls th.:23.73kcps
3	Date:8/8/2017 3:39:13 PM	HV:20.0kV	Puls th.:24.35kcps
4	Date:8/8/2017 3:39:26 PM	HV:20.0kV	Puls th.:24.77kcps

Norm. mass percent (%)

Spectrum	O	Al	Cr	Zn	
1	45.02	32.95	0.87	21.17	Mean value: 44.61 33.41 0.90 21.08
2	44.08	33.75	0.93	21.24	Sigma: 0.67 0.36 0.03 0.43
3	44.02	33.63	0.91	21.44	Sigma mean: 0.33 0.18 0.01 0.22
4	45.34	33.31	0.90	20.45	

• $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$

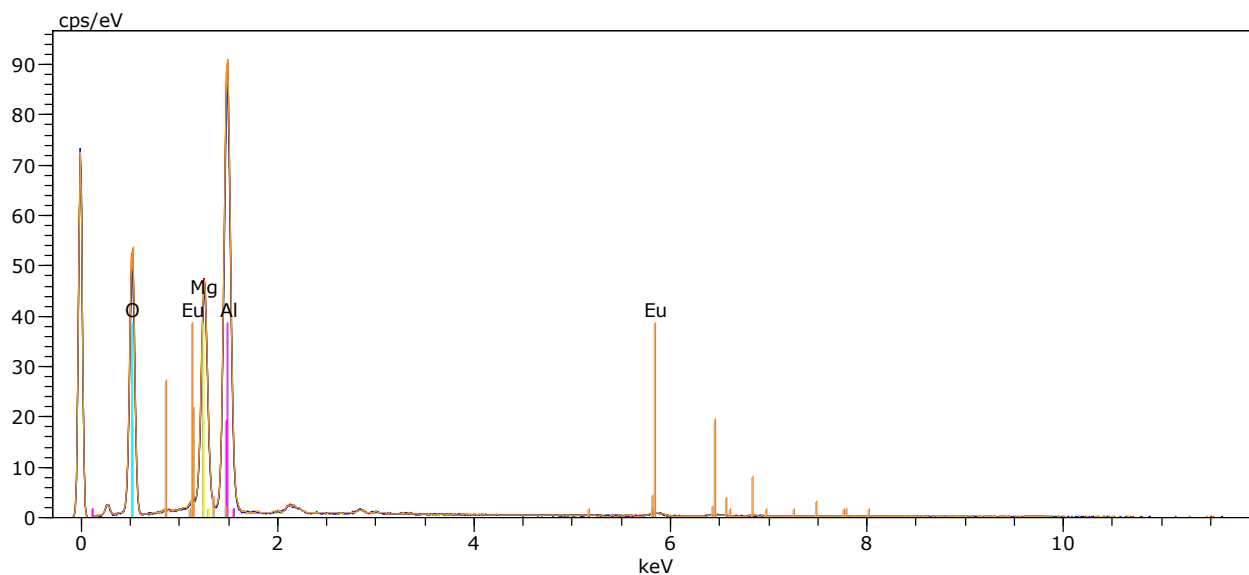


Name:Date:8/8/2017 3:59:57 PM

Image size:1400 x 1400

Mag:231.351037530844x

HV:20.0kV

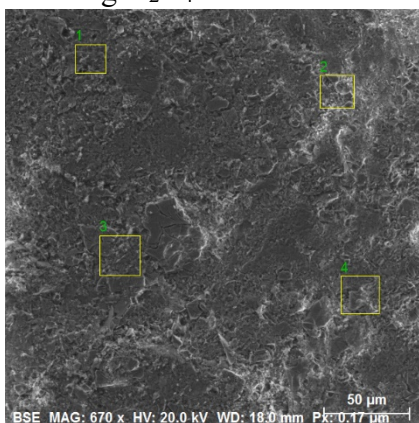


1	Date:8/8/2017 4:00:59 PM	HV:20.0kV	Puls th.:23.02kcps
2	Date:8/8/2017 4:01:12 PM	HV:20.0kV	Puls th.:24.21kcps
3	Date:8/8/2017 4:01:25 PM	HV:20.0kV	Puls th.:23.46kcps
4	Date:8/8/2017 4:01:39 PM	HV:20.0kV	Puls th.:24.22kcps

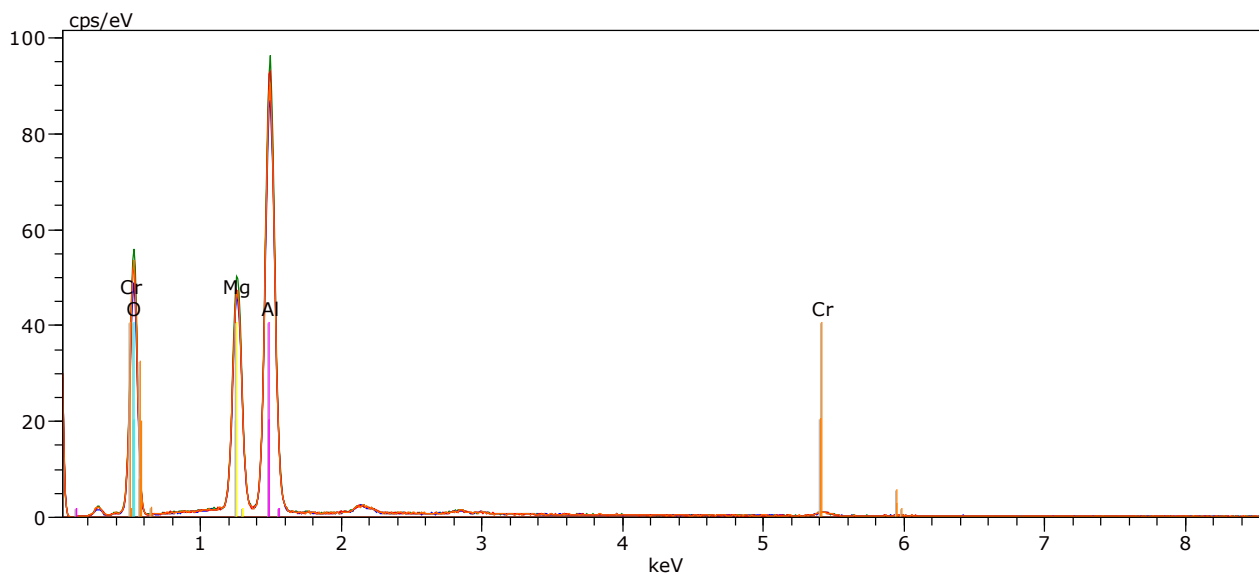
Norm. mass percent (%)

Spectrum	O	Mg	Al	Eu	
1	46.39	16.12	34.87	2.63	Mean value: 46.76 15.98 34.80 2.46
2	47.20	15.90	34.55	2.35	Sigma: 0.42 0.11 0.22 0.12
3	46.41	16.02	35.07	2.50	Sigma mean: 0.21 0.06 0.11 0.06
4	47.03	15.87	34.71	2.38	

- $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$



Name:Date:8/8/2017 4:11:16 PM
 Image size:1400 x 1400
 Mag:669.556840077071x
 HV:20.0kV

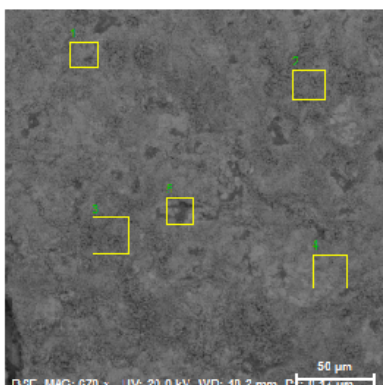


1	Date:8/8/2017 4:11:51 PM	HV:20.0kV	Puls th.:22.87kcps
2	Date:8/8/2017 4:12:05 PM	HV:20.0kV	Puls th.:21.81kcps
3	Date:8/8/2017 4:12:19 PM	HV:20.0kV	Puls th.:23.71kcps
4	Date:8/8/2017 4:12:32 PM	HV:20.0kV	Puls th.:22.61kcps

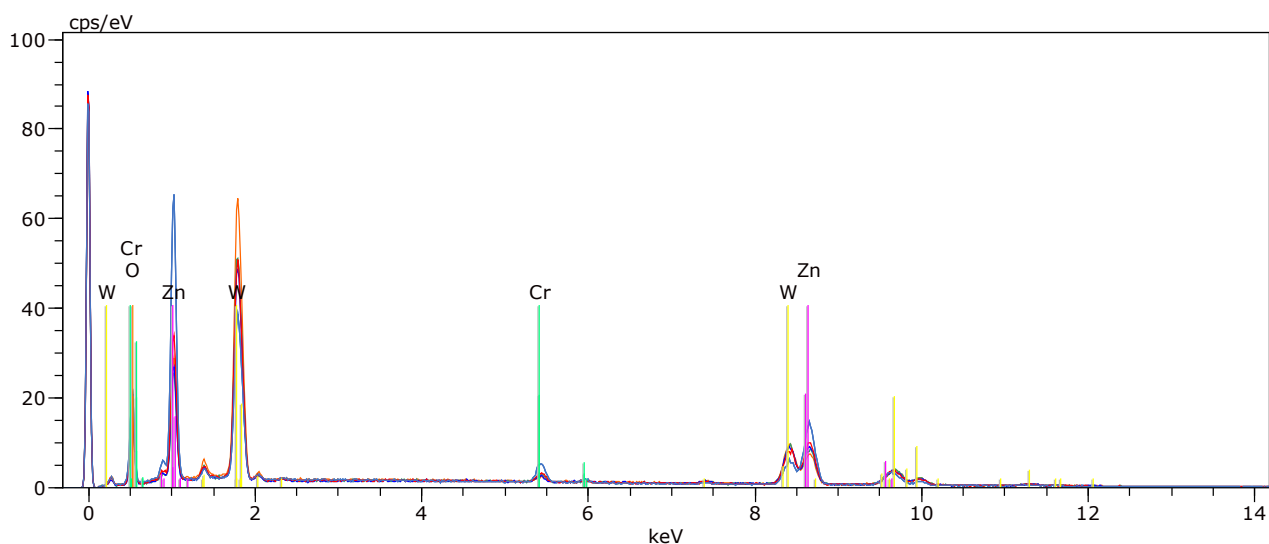
Norm. mass percent (%)

Spectrum	O	Mg	Al	Cr	
1	46.75	16.46	35.95	0.84	Mean value:
2	45.81	16.75	36.45	0.99	Sigma:
3	46.88	16.66	35.69	0.78	Sigma mean:
4	46.92	16.55	35.70	0.83	

- ZnWO₄:Cr³⁺



Name:
 Date:8/8/2017 4:40:57 PM
 Image size:1400 x 1400
 Mag:669.556840077071x
 HV:20.0kV



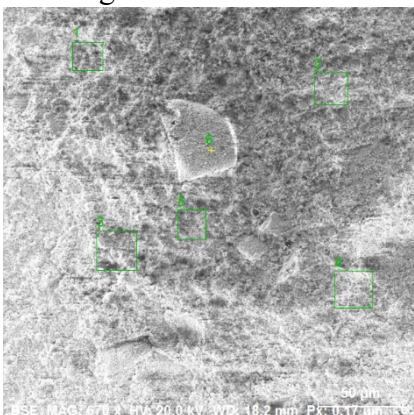
1	Date:8/8/2017 4:41:38 PM	HV:20.0kV	Puls th.:33.04kcps
2	Date:8/8/2017 4:41:47 PM	HV:20.0kV	Puls th.:31.79kcps
3	Date:8/8/2017 4:41:58 PM	HV:20.0kV	Puls th.:32.30kcps
4	Date:8/8/2017 4:42:08 PM	HV:20.0kV	Puls th.:35.24kcps
5	Date:8/8/2017 4:42:17 PM	HV:20.0kV	Puls th.:34.52kcps

Norm. mass percent (%)

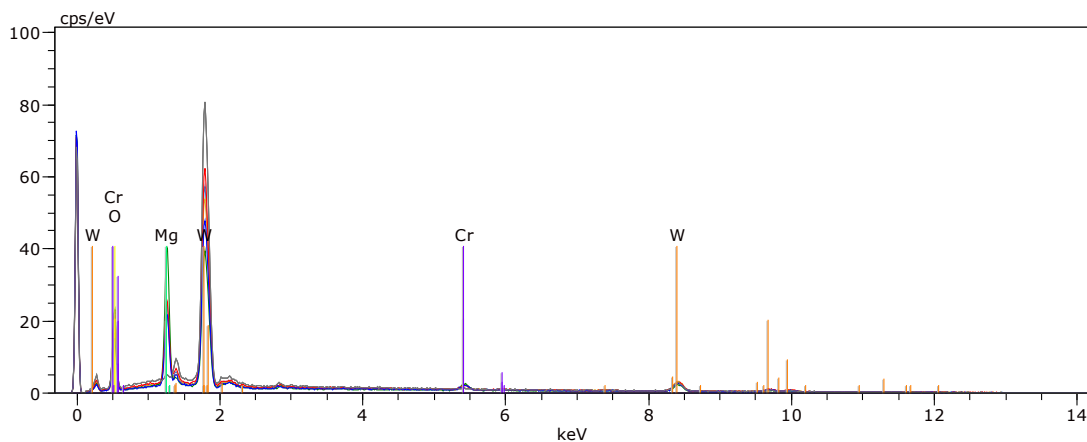
Spectrum	O	Cr	Zn	W
1	17.36	1.58	27.21	53.84
2	15.85	1.13	24.92	58.11
3	15.72	1.49	22.58	60.22
4	18.32	0.92	19.25	61.51
5	20.02	3.33	39.46	37.19

Mean value: 17.45 1.69 26.68 54.17
 Sigma: 1.80 0.96 7.73 9.93
 Sigma mean: 0.80 0.43 3.45 4.44

• $MgWO_4:Cr^{3+}$



Name:Date:8/8/2017 4:57:51 PM
 Image size:1400 x 1400
 Mag:669.556840077071x
 HV:20.0kV



1	Date:8/8/2017 5:00:31 PM	HV:20.0kV	Puls th.:23.12kcps
2	Date:8/8/2017 5:00:45 PM	HV:20.0kV	Puls th.:27.61kcps
3	Date:8/8/2017 5:00:56 PM	HV:20.0kV	Puls th.:23.19kcps
4	Date:8/8/2017 5:01:10 PM	HV:20.0kV	Puls th.:25.10kcps
5	Date:8/8/2017 5:01:23 PM	HV:20.0kV	Puls th.:26.24kcps
6	Date:8/8/2017 5:04:30 PM	HV:20.0kV	Puls th.:30.24kcps

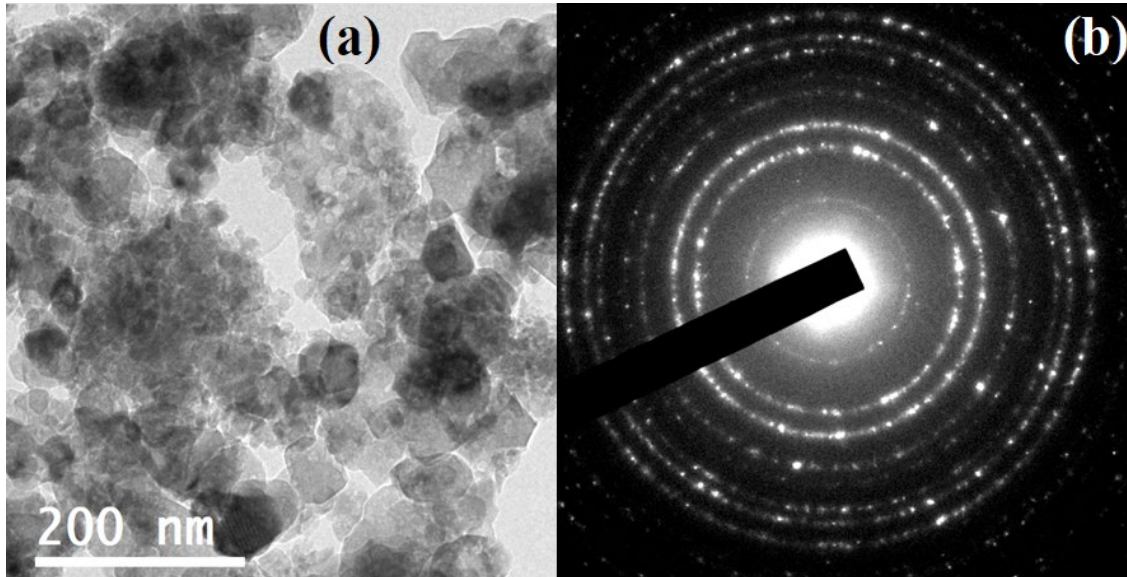
Norm. mass percent (%)

Spectrum	O	Mg	Cr	W	
1	35.91	14.19	2.85	47.05	
2	40.06	13.78	2.14	44.02	
3	40.45	22.91	3.87	32.77	
4	36.29	12.59	2.71	48.42	
5	39.07	14.10	2.79	44.03	
6	51.70	2.12	0.26	45.93	
	Mean value:	40.58	13.28	2.44	43.70
	Sigma:	5.77	6.63	1.20	5.62
	Sigma mean:	2.35	2.71	0.49	2.30

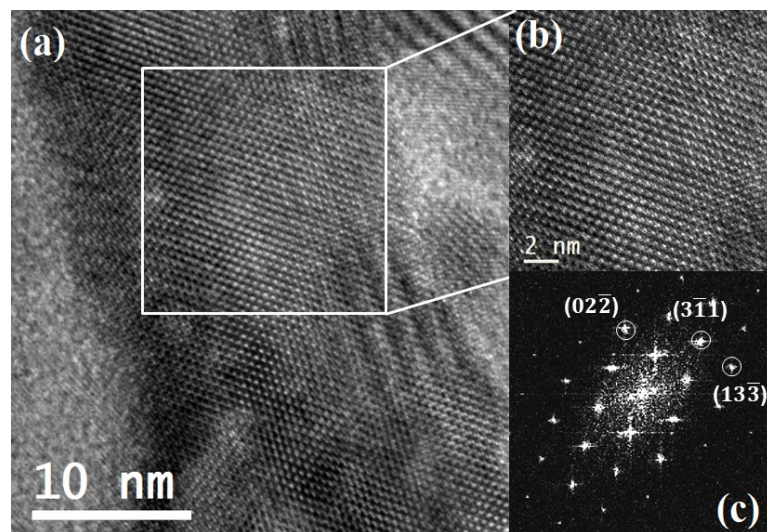
ANEXO N°6: Análisis HR-TEM

- $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$

Imágenes correspondientes a $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$. **(a)** Micrografía HR-TEM. **(b)** Imagen de difracción de electrones de ángulo selectivo.

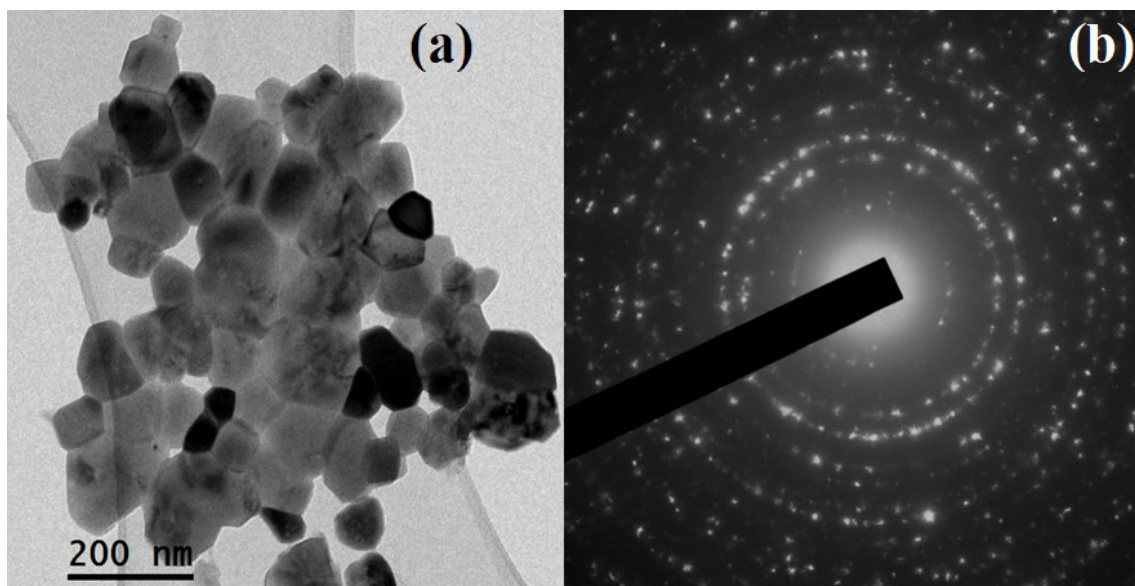


Imágenes correspondientes a $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$. **(a)** Micrografía TEM de alta resolución de un solo grano. **(b)** Región agrandada del grano. **(c)** Transformada de Fourier rápida (FFT) que muestra la proyección del plano (001).

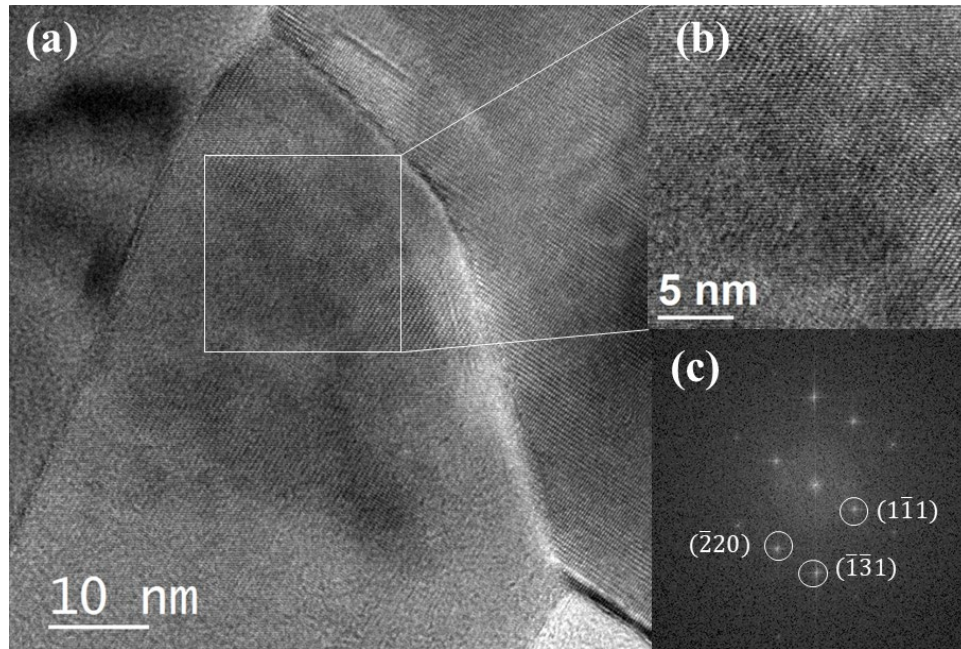


- $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$

Imágenes correspondientes a $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. **(a)** Micrografía HR-TEM. **(b)** Imagen de difracción de electrones de ángulo selectivo.

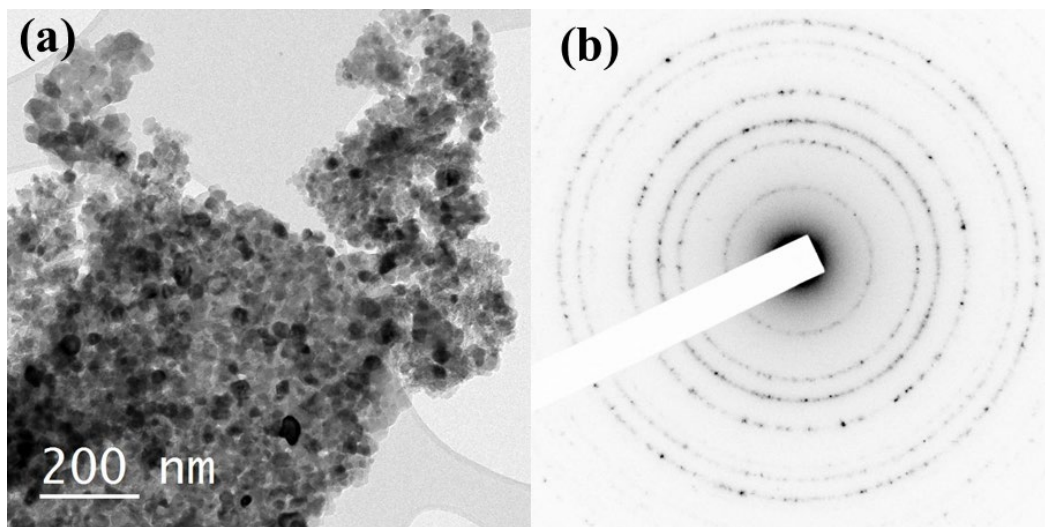


Imágenes correspondientes a $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. **(a)** Micrografía TEM de alta resolución de un solo grano. **(b)** Región agrandada del grano. **(c)** Transformada de Fourier rápida (FFT) que muestra la proyección del plano $(0\bar{1}1)$.

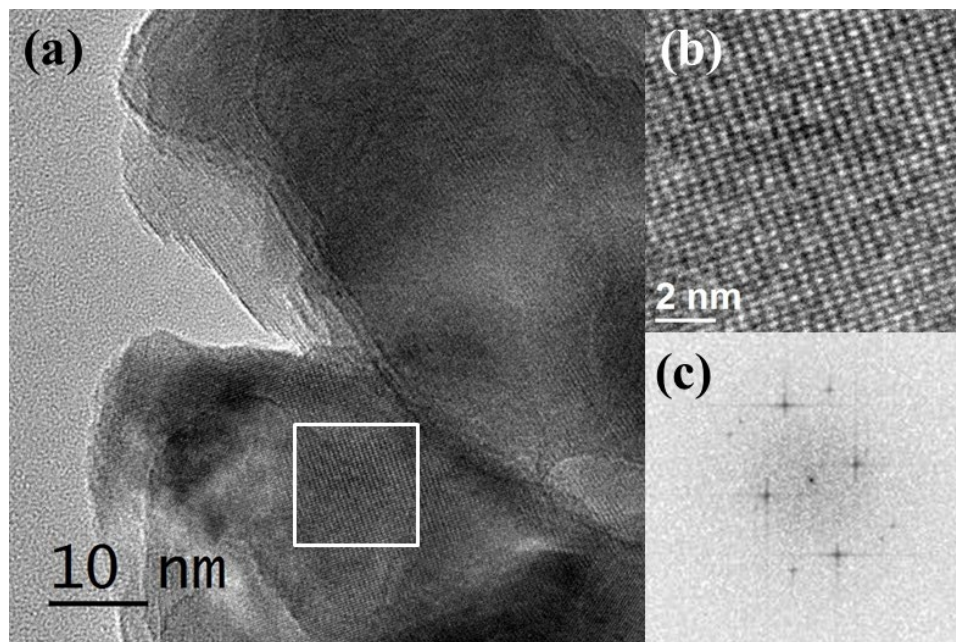


- MgAl_2O_4

Imágenes correspondientes a MgAl_2O_4 . **(a)** Micrografía HR-TEM. **(b)** Imagen de difracción de electrones de ángulo selectivo.

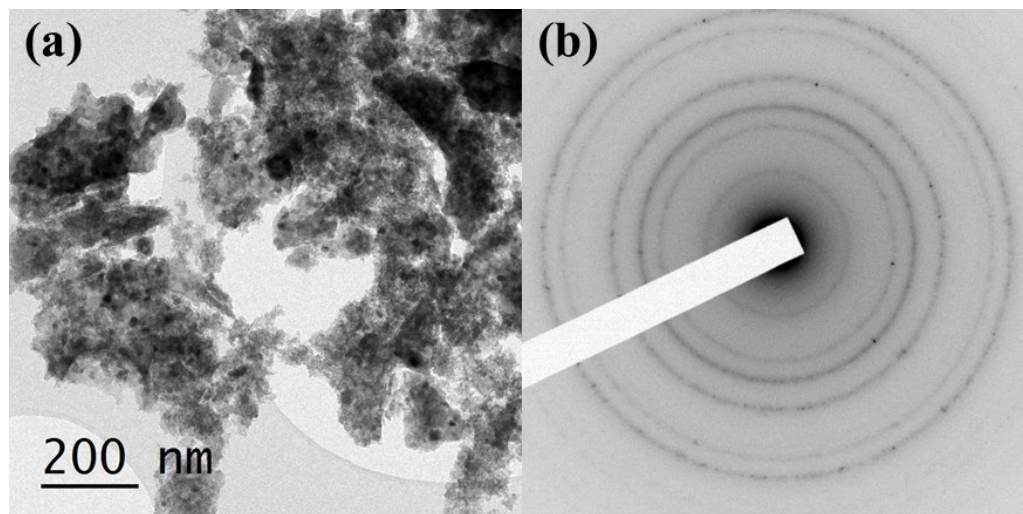


Imágenes correspondientes a MgAl_2O_4 . **(a)** Micrografía TEM de alta resolución de un solo grano. **(b)** Región agrandada del grano. **(c)** Transformada de Fourier rápida (FFT) que muestra la proyección del plano (211).

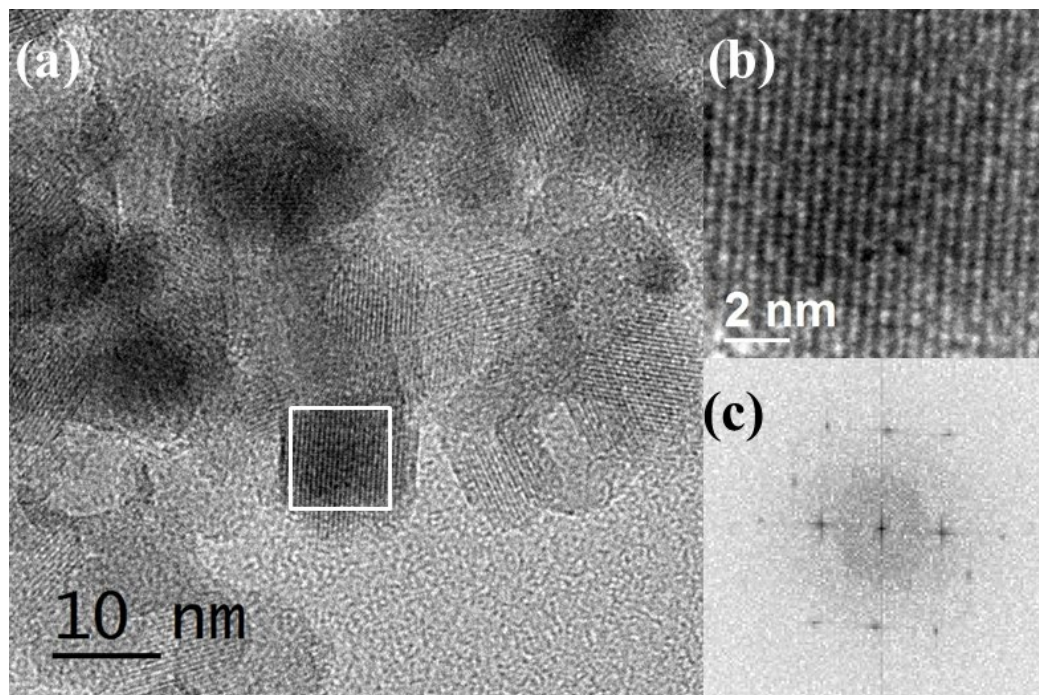


- $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$

Imágenes correspondientes a $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$. (a) Micrografía HR-TEM. (b) Imagen de difracción de electrones de ángulo selectivo.

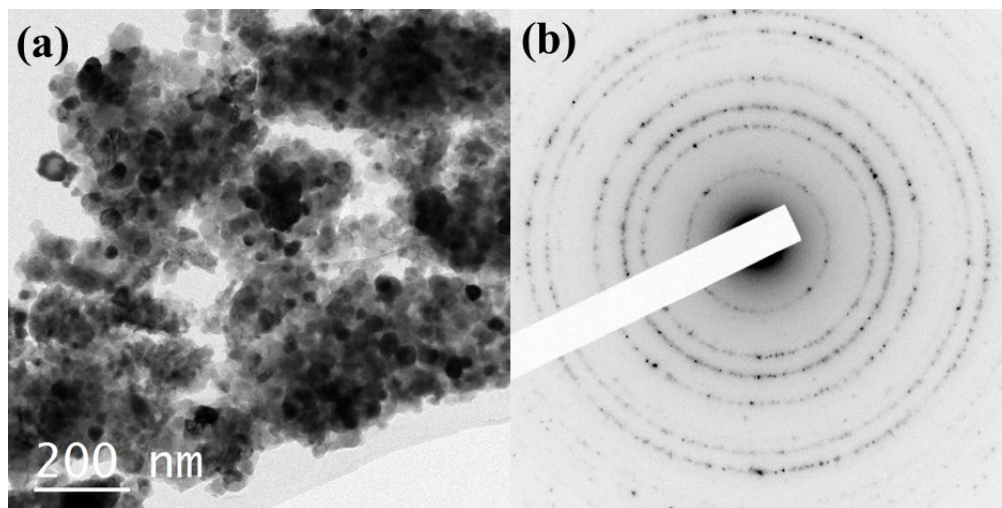


Imágenes correspondientes a $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$. (a) Micrografía TEM de alta resolución de un solo grano. (b) Región agrandada del grano. (c) Transformada de Fourier rápida (FFT) que muestra la proyección del plano (211).

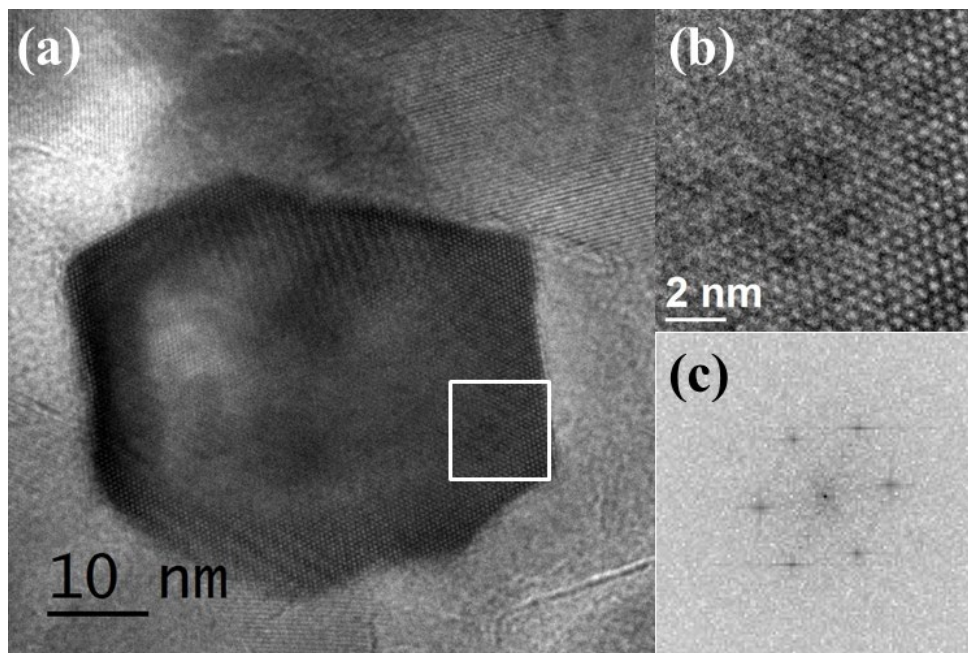


- $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$

Imágenes correspondientes a $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. (a) Micrografía HR-TEM. (b) Imagen de difracción de electrones de ángulo selectivo.

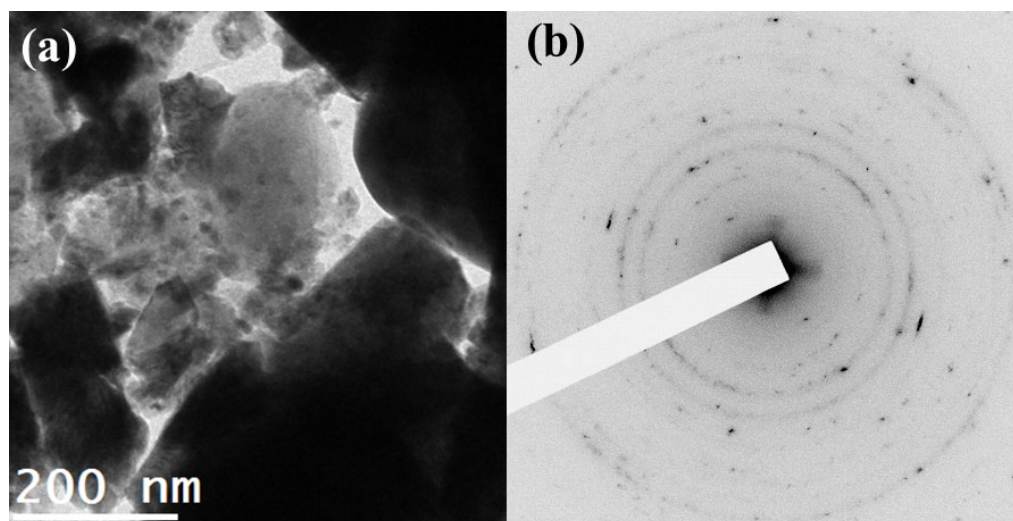


Imágenes correspondientes a $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. (a) Micrografía TEM de alta resolución de un solo grano. (b) Región agrandada del grano. (c) Transformada de Fourier rápida (FFT) que muestra la proyección del plano (110).

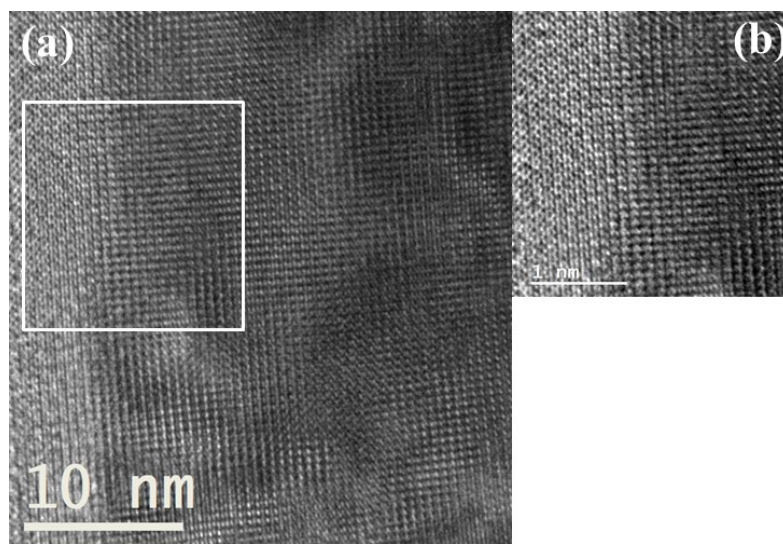


- ZnWO₄:Eu³⁺

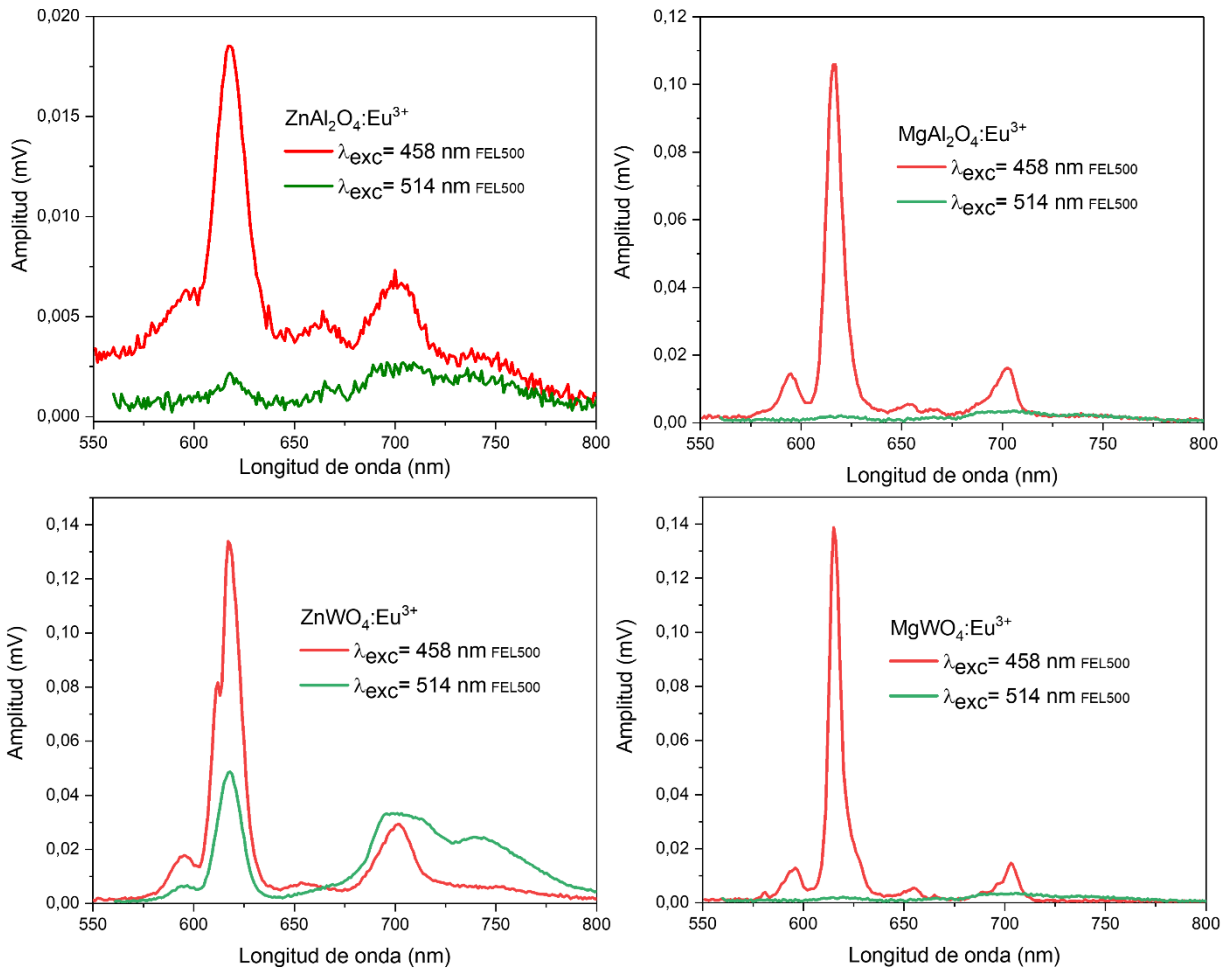
Imágenes correspondientes a ZnWO₄:Eu³⁺. (a) Micrografía HR-TEM. (b) Imagen de difracción de electrones de ángulo selectivo.



Imágenes correspondientes a ZnWO₄:Eu³⁺. (a) Micrografía TEM de alta resolución de un solo grano. (b) Región agrandada del grano.



ANEXO N°7: Emisión de los materiales dopados con Eu(III) utilizando láseres



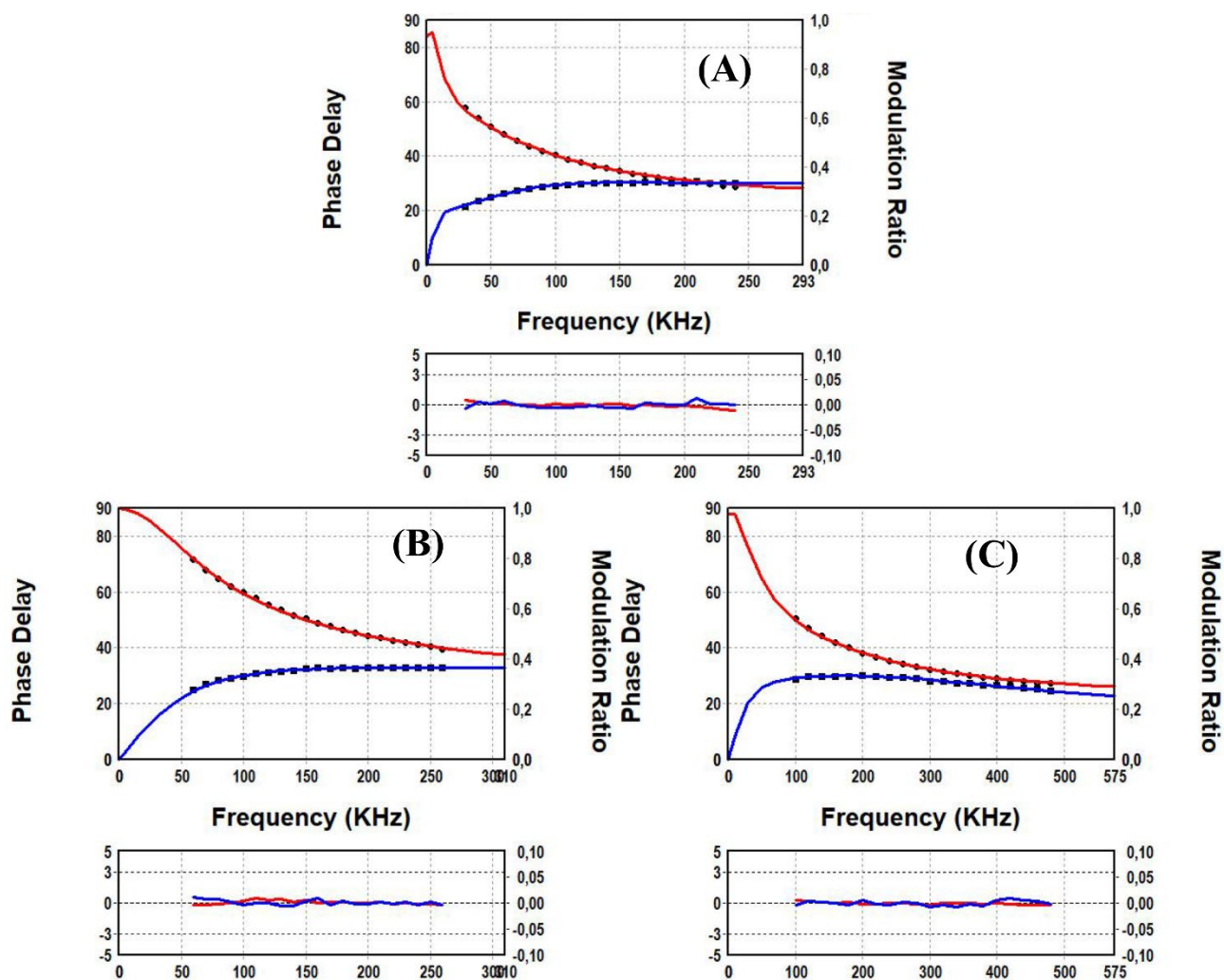
La fuente de excitación fueron láseres de 458 nm (rojo) y 514 nm (verde). Se utilizaron diferentes filtros de corte: 500 nm para láser de 458 nm y 550 nm para láser de 514 nm.

ANEXO N°8: Tiempos de vida en fase y modulación de materiales dopados con Eu^{3+}

Los factores preexponenciales obtenidos del ajuste multiexponencial se muestran a continuación.

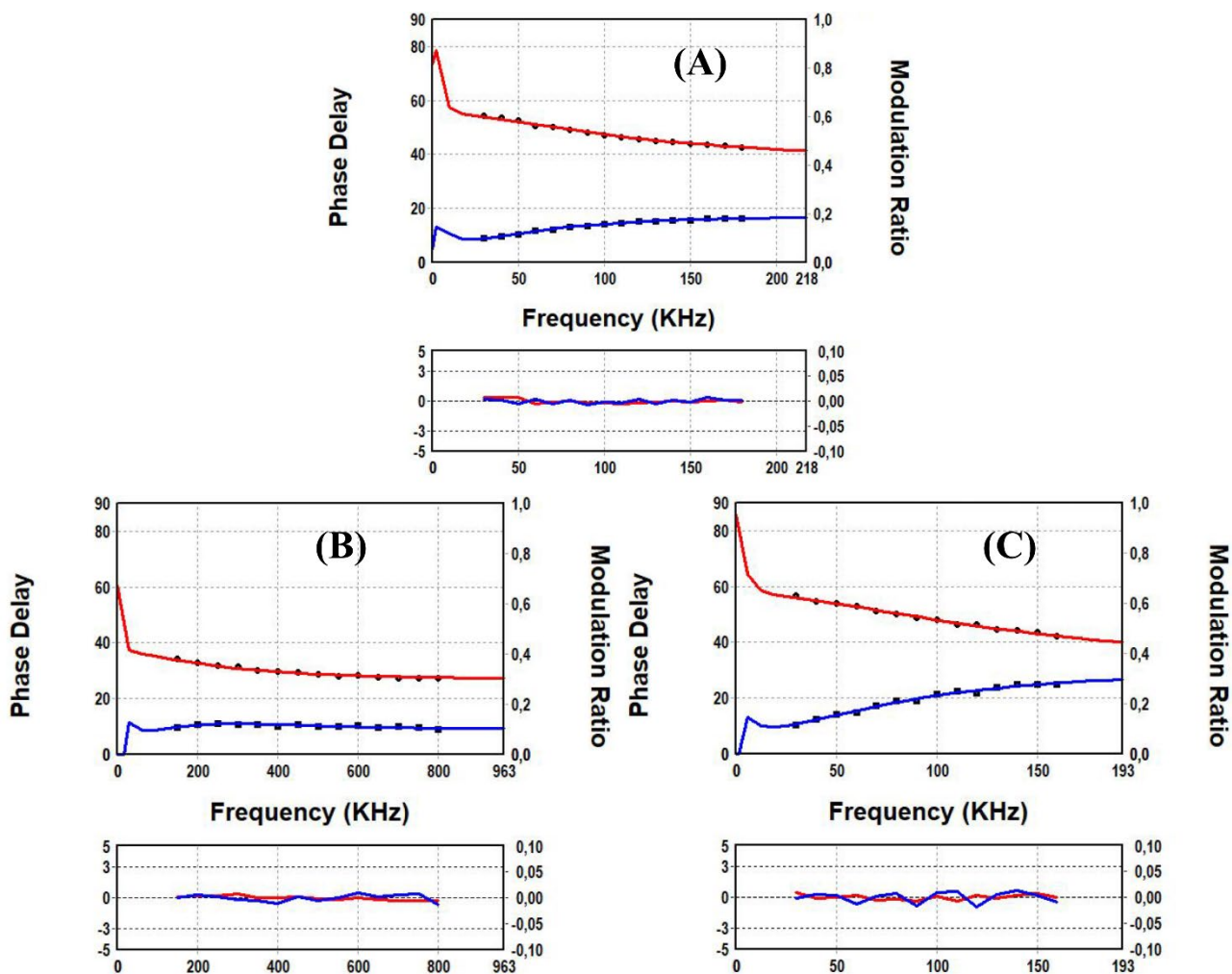
Material dopado	α_1	α_2	α_3
ZnAl₂O₄:Eu³⁺			
Sin NP	196	16,3	2,56
Ag@SiO ₂	343	23,7	18
Au@SiO ₂	1970	12,8	26,4
MgAl₂O₄:Eu³⁺			
Sin NP	252	2,55	13,5
Ag@SiO ₂	278	2,12	20,2
Au@SiO ₂	172	1,39	13,5
ZnWO₄:Eu³⁺			
Sin NP	0,66	13,2	450
Ag@SiO ₂	2275	1,25	15,7
Au@SiO ₂	210	0,656	23
MgWO₄:Eu³⁺			
Sin NP	18,3	136	0,487
Ag@SiO ₂	11,1	0,188	681
Au@SiO ₂	75	0,175	4,6

- $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$



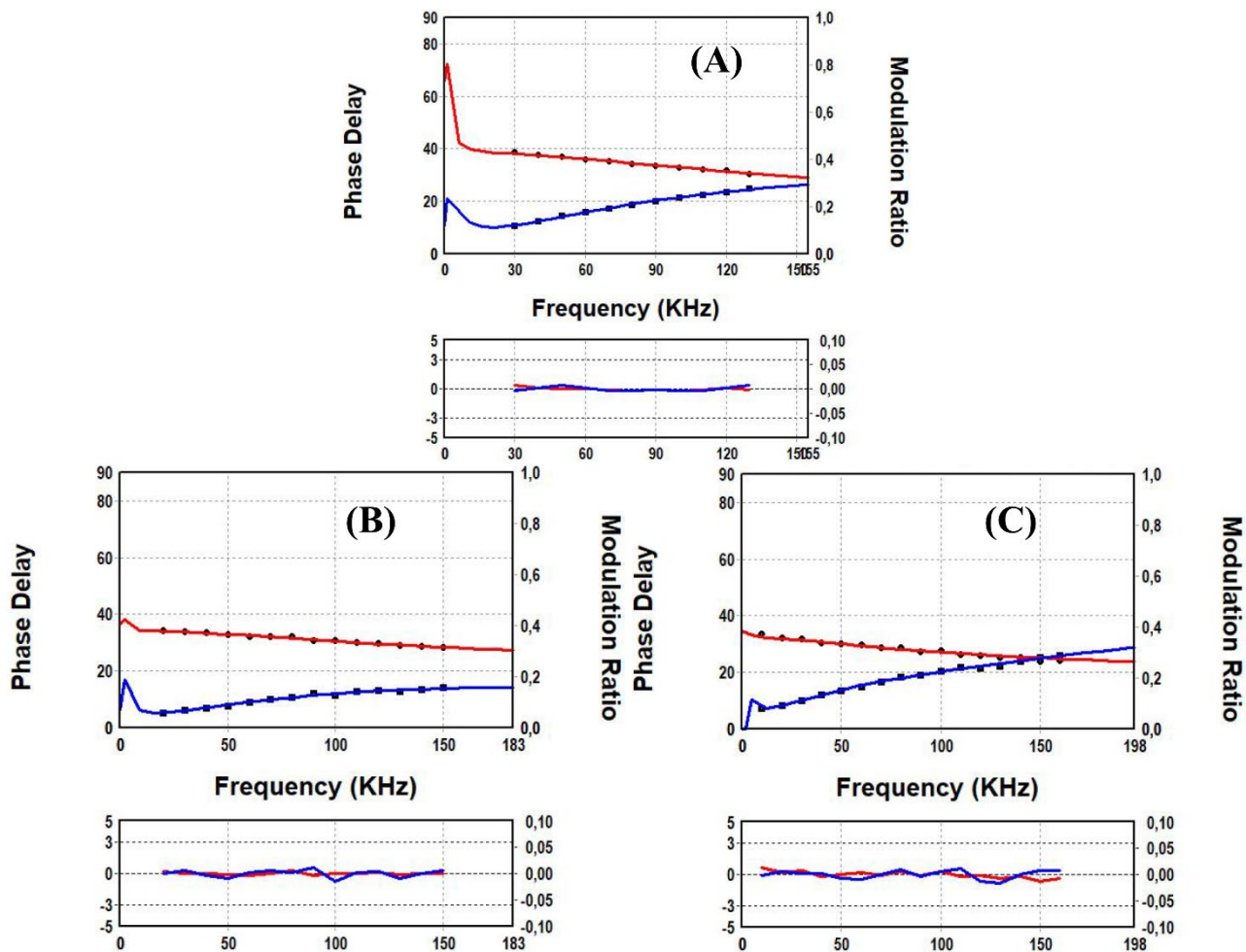
(A) Espinela sin NPs; (B) Espinela-ensamble Ag@SiO₂; (C) Espinela-ensamble Au@SiO₂

- $\text{ZnWO}_4:\text{Eu}^{3+}$



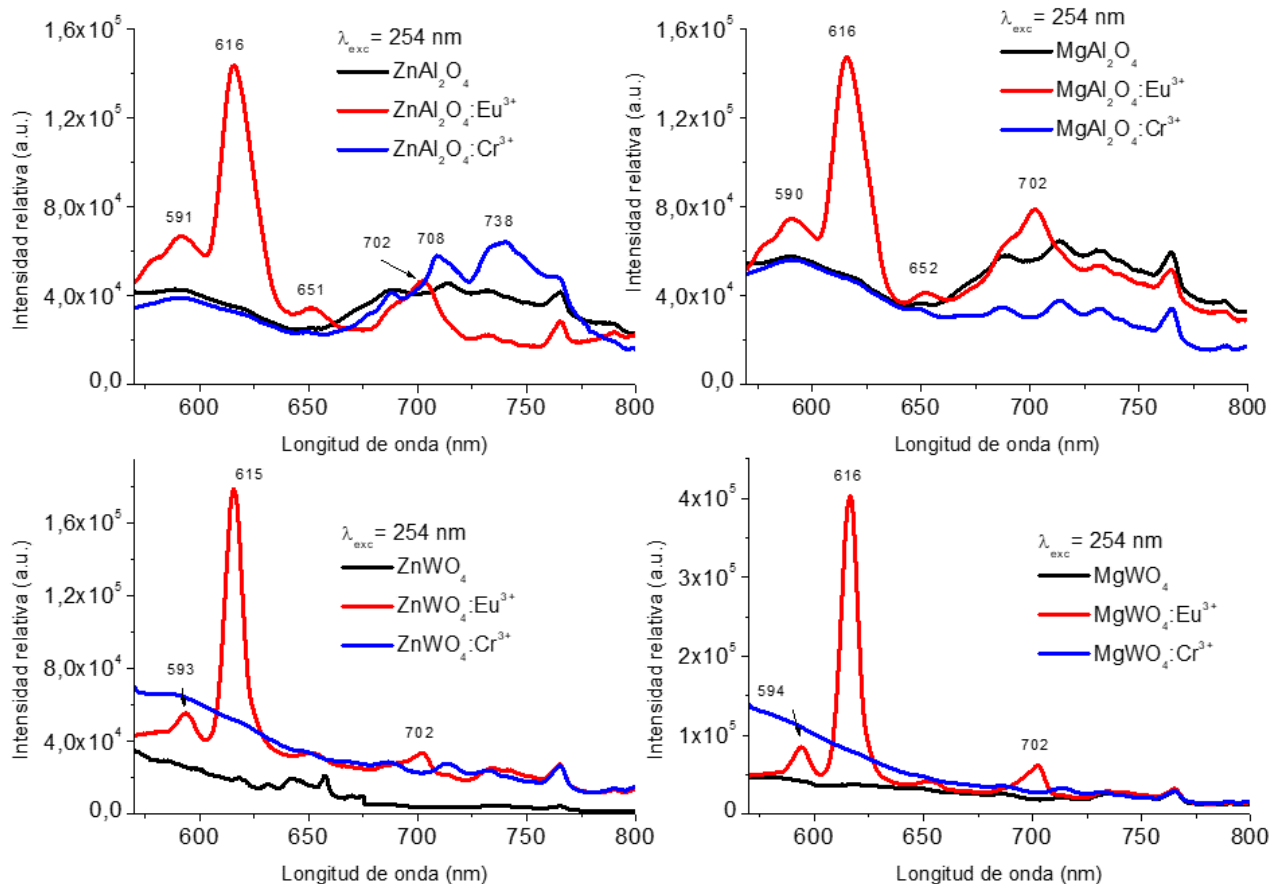
(A) Wolframita sin NPs; (B) Wolframita-ensamble $\text{Ag}@\text{SiO}_2$; (C) Wolframita-ensamble $\text{Au}@\text{SiO}_2$

- $\text{MgWO}_4:\text{Eu}^{3+}$

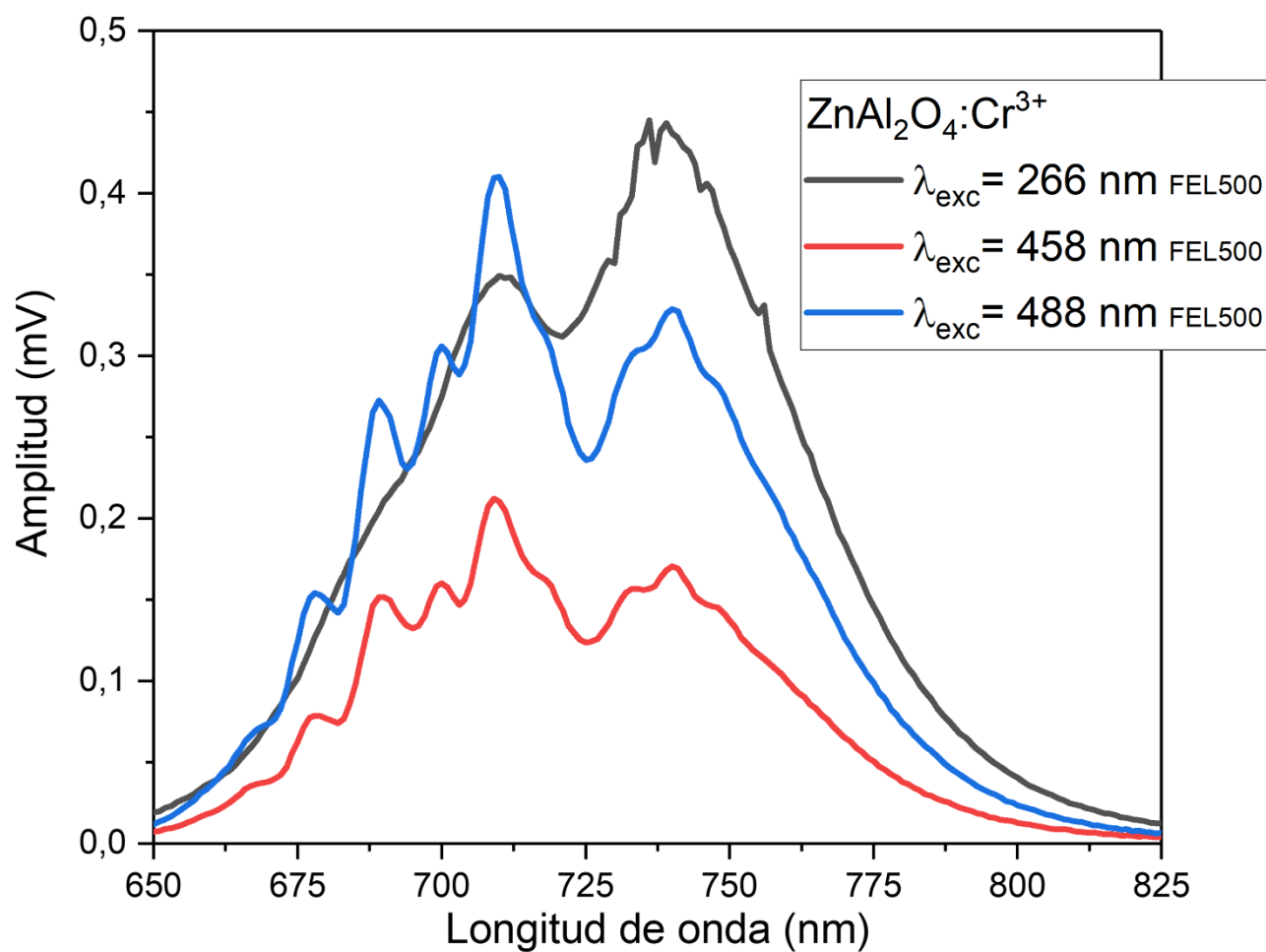


(A) Wolframita sin NPs; (B) Wolframita-ensamble $\text{Ag}@\text{SiO}_2$; (C) Wolframita-ensamble $\text{Au}@\text{SiO}_2$

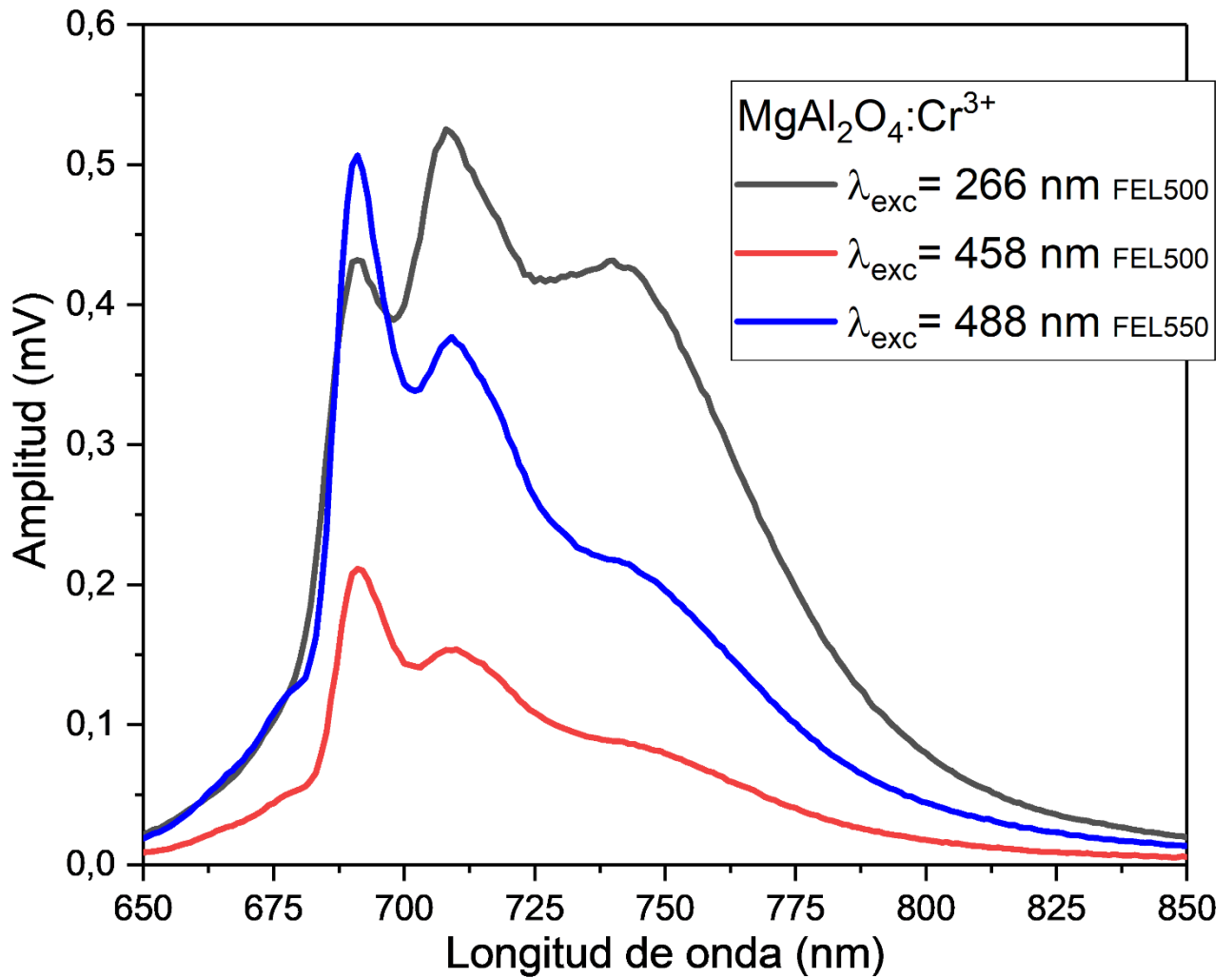
ANEXO N°9: Emisión de los materiales utilizando una lámpara de Xe a 254 nm.



La fuente de excitación proviene de una lámpara de Xenón de 400 W de potencia. Se utilizó un filtro de corte de 550 nm.

ANEXO N°10: Emisión de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 

Las fuentes de excitación fueron láseres de 266 nm (negro), 458 nm (rojo) y 488 nm (azul). Se utilizó el mismo filtro de corte de 500 nm para todos los láseres.

ANEXO N°11: Emisión de $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 

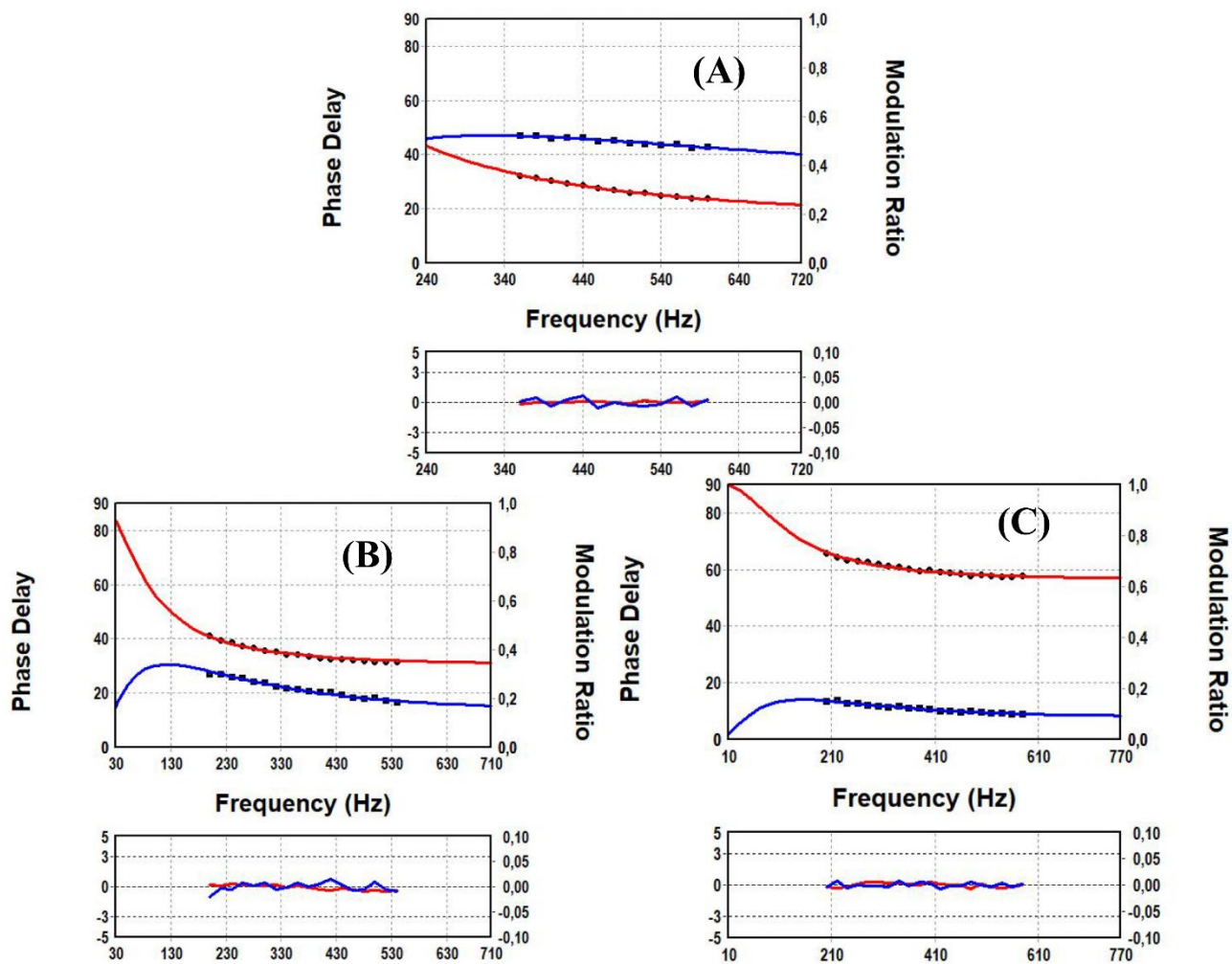
Las fuentes de excitación fueron láseres de 266 nm (negro), 458 nm (rojo) y 514 nm (verde). Los filtros de corte utilizados fueron de 500 nm para los láseres de 266 nm y 458 nm, y de 550 nm para el láser de 514 nm.

ANEXO N°12: Tiempos de vida en fase y modulación de espinelas dopadas con Cr³⁺

Los factores preexponenciales obtenidos del ajuste multiexponencial se muestran a continuación.

Material dopado	α_1	α_2
ZnAl₂O₄:Cr³⁺		
Sin NP	65	792
Ag@SiO₂	29	1778
Au@SiO₂	27,5	4937
MgAl₂O₄:Cr³⁺		
Sin NP	89,2	1089
Ag@SiO₂	103	130
Au@SiO₂	45,9	4693

- $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$



(A) Espinela sin NPs; (B) Espinela-ensamble Ag@SiO₂; (C) Espinela-ensamble Au@SiO₂