



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

“Efecto del co-dopado con iones de Sm^{3+} y Li^+ sobre las propiedades estructurales y luminiscentes de TiO_2 nanocristalino sintetizado por irradiación de microondas”

Tesis que para obtener el grado de
Doctor en Tecnología Avanzada

Presenta:

Ranferi Dominguez Dominguez

Directores de Tesis:

Dr. Gilberto Alarcán Flores
Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales

México, D. F., Septiembre de 2016





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 5 del mes de octubre del año 2016, el que suscribe Domínguez Domínguez Ranferi alumno del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada, con número de registro A080494, adscrito al **Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN**, manifiesto que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los **doctores Gilberto Alarcón Flores y Héctor Javier Dorantes Rosales** y cede los derechos del trabajo titulado **Efecto del co-dopado con iones de Sm^{3+} y Li^+ sobre las propiedades estructurales y luminiscentes de TiO_2 nanocristalino sintetizado por irradiación de microondas**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones ranferi_tea@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Ranferi Domínguez Domínguez

Agradecimientos

A la SIP-IPN por su valioso apoyo mediante los proyectos de investigación números 20151093, 20151155, 20160921 y 10161124 y al CONACyT por el proyecto de infraestructura 2015#253196

Índice

1

Agradecimientos 3

Índice 4

Índice de figuras 7

Resumen 12

Abstract 12

1. Introducción 14

1.1. *Capítulo 1. Antecedentes 16*

1.1.1. Red cristalina huésped de óxido de titanio (TiO₂) 16

1.1.1.1. La estructura del TiO₂ Fase Rutilo 18

1.1.1.1.1. Estructura geométrica 18

1.1.1.1.2. Estructura electrónica 20

1.1.1.2. La estructura del TiO₂ Fase Anatasa 21

1.1.1.2.1. Estructura geométrica 22

1.1.1.2.2 Estructura electrónica 24

1.1.1.3. Formación de las fases del TiO₂ 25

1.1.1.3.1 Transformación de fases anatasa-rutilo 27

1.1.1.3.2 Identificación de fases y cuantificación de la relación anatasa/rutilo 28

1.1.1.3.3 Defectos del TiO₂ 29

1.1.1.4. Cinética de la transformación de fase anatasa – rutilo 30

1.1.1.4.1. Estabilidad de fases del TiO₂ 30

1.1.1.4.2. Mecanismos de transformación de fase anatasa – rutilo 33

1.1.1.4.3. Efecto de los dopantes en la transformación de fase anatasa – rutilo 35

1.1.1.4.4. Efecto de los elementos dopantes 38

Cloro 38

Carbono 38

Litio 38

El rol de los lantánidos 39

2. Fundamentos Teóricos 40

2.1 *Radiación ultravioleta 40*

2.2 *Fotoluminiscencia en los materiales 41*

2.2.1 Introducción 41

2.2.2 lantánidos 43

2.2.2.1 Comportamiento del ion lantánido Ln³⁺ en un estado excitado. Mecanismos de desexcitación 46

2.2.2.2 Interacciones ion-ion 47

2.2.2.3 Principales transiciones de los iones Ln³⁺ 48

2.2.2.4 Materiales Semiconductores Fotoluminiscentes 49

2.2.2.4.1 Excitación directa 50

2.2.2.4.2	Excitación indirecta	50
	Excitones	52
	Recombinación de excitón ligando	55
	Recombinación donador-aceptador	56
	Recombinación banda a impureza	56
	Recombinación banda-banda en gap directo	57
2.2.2.5	Diagrama de coordenada configuracional	58
2.2.3	La Titania y los Lantánidos (Eu ³⁺ , Sm ³⁺)	61
2.2.3.1	TiO ₂	61
2.2.3.1.1	Aplicaciones fotoinducidas	63
2.2.3.2	Lantánidos: Europio y Samario	63
2.2.3.3	Matriz huésped vs Lantánidos	65
2.2.3.4	Materiales de TiO ₂ /Eu ³⁺ y TiO ₂ /Sm ³⁺	66
2.2.3.5	Codopaje Eu ³⁺ -Sm ³⁺	68
2.2.3.6	Efecto del ion Li ⁺ en la luminiscencia de los iones lantánidos	69
2.2.3.7	Métodos de síntesis	70
2.3	<i>Síntesis orgánica asistida por Irradiación por microondas</i>	71
2.2.1	Historia de la tecnología de microondas	72
2.3.1	El espectro electromagnético	74
2.3.2	El calentamiento por microondas	77
2.3.3	Calentamiento convencional vs calentamiento por microondas	83
2.3.4	El efecto de las microondas	83
2.3.5	Reacciones químicas que se ven afectadas por la irradiación con microondas	85
2.4	<i>Síntesis con alcohol bencílico</i>	86
2.3.1	Óxidos metálicos sintetizados a través de alcohol bencílico	88
2.5	<i>objetivos</i>	89
3.	Desarrollo experimental	91
3.1	<i>Síntesis de los polvos</i>	91
3.1.1	Sistema TiO ₂	91
3.1.2	Sistema TiO ₂ :Sm ³⁺	91
3.1.3	Sistema Li _x TiO ₂ :Sm ³⁺	92
3.2	<i>Técnicas de caracterización</i>	93
3.2.1	Difracción de rayos X (XRD)	93
3.2.2	Microscopia electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM)	94
3.2.3	Microscopia electrónica de transmisión (TEM y HRTEM)	95
3.2.4	Espectroscopia fotoluminiscente (PL)	95
3.2.4.1	Espectros de excitación y emisión	97
4.	Resultados y discusión	99
4.1	<i>Fabricación de la matriz de TiO₂</i>	99
4.1.1	Determinación de la mejor temperatura y tiempo de síntesis	99
4.2	<i>Quenching de concentración</i>	103
4.2.1	Polvos de TiO ₂ dopados con Samario (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 4.0% mol)	104
4.2.1.1	Fotoluminiscencia-Espectro de Excitación y Emisión	104
4.2.2	Polvos de TiO ₂ :Sm ³⁺ impurificados con Litio (0.5, 1.0, 1.5, 3.0 y 6.0%)	107

4.2.2.1 Fotoluminiscencia-Espectro de Excitación y Emisión 107

4.3 *Estudios de los sistemas TiO_2 , $TiO_2:Sm^{3+}$ y $Li_xTiO_2Sm^{3+}$ (Estructural y Fotoluminiscente)* 110

4.3.1 Difracción de rayos x y estructura cristalina 111

4.3.2 TEM observaciones 122

4.3.3 HRTEM 129

4.3.4 Estudios morfológicos y de composición (HRSEM y EDS) 133
EDS 136

4.3.5 Estudios de Fotoluminiscencia 142

4.3.6 *Transferencia de energía* 151

5. Conclusiones 155

Referencias 157

Índice de figuras

Tabla 1. Propiedades del TiO₂ 17

Figura 1. Celda unitaria del TiO₂ en fase rutilo. Plano (110) pintado de gris. 19

Figura 2. Modelo de barras y esferas de la estructura cristalina del rutilo: (a) Se compone de octaedros ligeramente distorsionados, a lo largo de las direcciones [1 1 0] los octaedros se apilan con sus ejes largos alternándose en 90 °, a lo largo de la dirección [0 0 1] se observa espacio sin ocupar dentro de la celda. (b) Las líneas discontinuas A y B encierran una repetición de carga-neutral sin un momento dipolar perpendicular a la dirección [1 1 0]. 19

Figura 3. Forma de equilibrio de un cristal macroscópico de TiO₂ (rutilo) utilizando la construcción de Wulff. 20

Figura 4. La densidad de estados (DOS) del TiO₂. La DOS se descomponen las densidades de estado parciales de Ti y O, y sus respectivas sub-bandas de simetría. Los estados de Ti en la región de la banda de valencia y los estados de O en la región de la banda de conducción surgen de la no despreciable covalencia en el TiO₂. 21

Figura 5. Celda unitaria del TiO₂ en fase anatasa. 22

Tabla 2. Comparación del cálculo de energías de formación de superficies. 23

Figura 6. Forma de equilibrio de un cristal de TiO₂ en la fase anatasa, acorde a la construcción de Wulff y al cálculo de energías de superficie. 23

Figura 7. Densidades de estados de un bloque de tres capas de una superficie (101) estequiométrica de TiO₂. 24

Figura 8. Espectros de absorción de rayos-x. Efecto del campo cristalino de los ligandos de oxígeno en los electrones 3d. 25

Figura 9. Diagrama de fase del sistema Ti-O [65]. La región Ti₂O₃-TiO₂ contiene Ti₂O₃, Ti₃O₅, siete fases discretas de la serie homóloga Ti_nO_{2n-1} (fases Magneli) y TiO₂. 26

Tabla 3 Métodos de síntesis comunes de TiO₂ y sus fases resultantes 26

Figura 10. Energía libre de formación para las fases de anatasa y rutilo, en función de la temperatura. 31

Tabla 4 Modelos cinéticos de la transformación anatasa – rutilo 35

Figura 11. Grafico valencia vs radio de la transformación anatasa-rutilo. 36

Tabla 5. Lista de dopantes en TiO₂. 37

Figura 12. Espectro electromagnético y acercamiento en la región de la luz visible. 40

Figura 13. Niveles de energía calculados de lantánidos trivalentes. 45

Figura 14. Representación de un mecanismo de desexcitación radiativa (izda.) y no radiativa por emisión de fonones (dcha.) desde el nivel energético de mayor energía (E2) al de menor (E1). 46

Figura 15. Interacciones ion-ion para iones Er^{3+} . De izquierda a derecha: proceso de “upconversion”, transferencia de energía y relajación cruzada. 47

Tabla 6. Principales emisiones de los diferentes complejos acuosos de iones lantánidos. IRC: Infrarrojo Cercano. UV: Ultravioleta. λ : longitud de onda de la banda o rango de emisión más intenso. 48

Figura 16. Trampa isoelectrónica representada por una elipse. Se ilustran las bandas de aceptación (trampas huecos) y donación (trampa electrones) debidas a la presencia de núcleos isoelectrónicos 49

Figura 17. Mecanismo de excitación directa de los iones lantánidos 50

Figura 18. Mecanismo de excitación indirecta. 51

Figura 19. Diagrama de un excitón Wannier-Mott y de un Excitón Frenkel. 53

Figura 20. Ocupación de los estados en las bandas de valencia y de conducción. Electrones y huecos tienen cuasiniveles de Fermi E_{Fe}, E_{Fh} , respectivamente. [152] 54

Figura 21. Procesos de recombinación. (a) Banda-Banda, (b) Banda de conducción-aceptador, (c) Donador-banda de valencia, (d) Donador aceptador. 57

Figura 22. Sistema vibracional simétrico. 58

Figura 23. Diagrama de Coordenada Configuracional. 59

Figura 24. Proceso de luminiscencia analizado con el modelo de Coordenada Configuracional. 60

Tabla 7. Resumen de las propiedades de los iones Eu^{3+} y Sm^{3+} . 64

Figura 25. Diagrama de niveles energéticos de los iones Eu^{3+} y Sm^{3+} . Las flechas representan la transición principal. 65

Figura 26. Efecto del tamaño en la energía del band-gap, y en el mecanismo de transferencia de energía del nanocrystal a él ion Ln^{3+} . 68

Tabla 8. Mejora en la luminiscencia en varios activadores en presencia de iones de Li^+ 69

Figura 27. Primer horno microondas fabricado en 1954. 72

Figura 28. Espectro Electromagnético 74

Figura 29. Onda electromagnética 75

Figura 30. Rotación Molecular. 76

Tabla 9. Movimiento browniano y energías de enlace 76

Figura 31. Calentamiento convencional vs calentamiento por irradiación de microondas 77

Figura 32. Perfil de temperaturas en un proceso de calentamiento por irradiación de microondas vs calentamiento convencional 78

Figura 33. Mecanismos de calentamiento con microondas por interacción de dipolos. 79

Figura 34. Mecanismo de calentamiento por irradiación con microondas por conducción iónica. 80

Tabla 10. Factor de disipación de algunas sustancias (25°C y 3 GHz) 81

Figura 35. Estabilización relativa de un estado de transición más polar (ET) comparado con el estado fundamental (EF), cuando la reacción se lleva a cabo con microondas (MW, línea roja discontinua) como contraposición al calentamiento convencional (Δ , línea azul continua). 85

Figura 36. Nanopartículas de óxidos metálicos sintetizadas por la ruta del alcohol bencílico. 89

Figura 37. Componentes básicos de un fluorímetro. 96

Figura 38. Espectros de excitación y de emisión. 98

Figura 39. Patrón de difracción de los Polvos de TiO_2 sintetizados a 10 min a temperaturas de 250, 270 y 290°C. Anatasa Δ . 100

Tabla 11. Tamaño de cristal de TiO_2 sintetizado a 10 min. a diferentes temperaturas. 101

Figura 40. Patrón de difracción de los Polvos de TiO_2 sintetizados a 270°C a tiempos de 10, 15 y 20 min. Anatasa Δ 102

Tabla 12. Tamaño de cristal de TiO_2 sintetizado a 270°C a diferentes tiempos de proceso 102

Figura 41. Fotomicrografía del polvo de TiO_2 sintetizado a 270°C durante 15 min. 103

Figura 42. Espectro de excitación de la muestra de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocida a 200°C. 105

Figura 43. Espectro de emisión de los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocidos a 200° dopados con diferentes concentraciones de Sm^{3+} 106

Figura 44. Espectro de excitación de los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocidos a 200°C 108

Figura 45. Espectro de emisión de los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ tratados recocidos a 200°C 109

Figura 46. Patrón de difracción de rayos de polvos de TiO_2 recocidos desde 200 a 1000 °C. Anatasa Δ , rutilo \diamond . 112

Figura 47. Patrón de difracción de rayos de polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocidos desde 200 a 1000 °C. Anatasa Δ . 114

Figura 48 . Patrón de difracción de rayos de polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocidos desde 200 a 1000°C. Anatasa Δ . 116

Tabla 13. Tamaño de cristal obtenido por la ecuación de Scherrer. 118

Figura 49. Evolución del tamaño de cristal a diferentes temperaturas de tratamiento, calculadas por Scherrer. 119

Figura 50. Micrográficas obtenidas por TEM de polvos de TiO_2 recocido a 200°C (a) y 800°C (b). 122

Figura 51. Micrográficas de TEM obtenidas de polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ tratados térmicamente a 200 (a), 400 (b), 600 (c) y 800°C 123

Tabla 14. Tamaño de cristal observado por TEM. 125

Figura 52. Micrográficas de TEM obtenidas de polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ tratados térmicamente a 200 (a), 400 (b), 600 (c) y 800°C 126

Figura 53. Evolución del tamaño de cristal a diferentes temperaturas de tratamiento, medido por TEM. 127

Figura 54. Nanocristales de (a) $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y (b) $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ obtenidos por HRTEM 130

Figura 55. Nanocristales de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ obtenidos por HRTEM 131

Figura 56. Micrográficas obtenidas por HRSEM de TiO_2 (a) 600°C y (b) 800°C , $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ (c) 600°C y (d) 800°C , y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ (e) 600°C y (f) 800°C , 135

Tabla 15. Composición elemental de O, Ti, Sm, Ca y Cl, para los polvos de TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ 136

Figura 57. At. % de incorporación de los iones de Sm^{3+} en los sistemas $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ 137

Figura 58. At. % de incorporación de los iones de Ca^{2+} en los sistemas TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ 139

Figura 59. Relación estequiométrica O/Ti para los sistemas TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ 141

Figura 60. Espectro de emisión de los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocidos desde 200 hasta 800°C 143

Figura 61. Efecto de la temperatura de calcinación en la eficiencia a la luminiscencia de los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, transición $4G5/2 \rightarrow 6H7/2$. 144

Figura 62. Espectro de emisión de los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocidos desde 200 hasta 800°C 147

Figura 63. Efecto de la temperatura de calcinación en la eficiencia a la luminiscencia de los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, transición $4G5/2 \rightarrow 6H7/2$ 148

Figura 63. Efecto de la temperatura de calcinación en la eficiencia a la luminiscencia de los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, transición $4G5/2 \rightarrow 6H7/2$ 149

Figura 64. Esquema de los niveles de energía para todas las bandas de excitación y emisión observadas de TiO_2 dopado con Sm^{3+} 152

Figura 65. Esquema de los niveles de energía para todas las bandas de excitación y emisión observadas en los iones de Sm^{3+} 153

Resumen

Las propiedades estructurales y luminiscentes de polvos de TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ sintetizados por irradiación de microondas utilizando alcohol bencílico como solvente fueron estudiados en un intervalo de recocido de 200 -1000°C. La caracterización estructural y luminiscente se llevó a cabo por XRD, TEM, HRTEM, HRSEM y PL. El TiO_2 puro sintetizado presenta características estructurales similares a otros métodos y su transformación de fase anatasa a rutilo ocurre entre 600-800°C. Se determinó que la fase anatasa del TiO_2 es estabilizada por el dopado con Sm hasta temperaturas de 1000°C. El crecimiento del cristal del polvo de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ es muy lento, teniendo un tamaño de 5nm a 200°C y 29 nm a 800°C. Se observó que las partículas consisten en cristales de tamaño nanométrico para todas las condiciones. La técnica de irradiación de microondas permitió la incorporación exitosa de los iones de Sm^{3+} dentro de la red cristalina anfitriona de TiO_2 , de manera que es razonable concluir que los iones de Sm^{3+} distorsionan el octaedro de TiO_6 al sustituir iones de Ti^{4+} . Los nanocristales de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ muestran la emisión del ion de Sm^{3+} en la región de longitud de onda visible. La visible fotoluminiscencia corresponde a las transiciones desde el nivel excitado $^4\text{G}_{5/2}$ a los niveles $^6\text{H}_{5/2}$, $^6\text{H}_{7/2}$, $^6\text{H}_{9/2}$ y $^6\text{H}_{11/2}$. Los resultados de las mediciones espectroscópicas de la excitación de la luminiscencia, implican que las emisiones de Sm^{3+} , son debidas a la excitación indirecta de los iones Sm^{3+} a través de un proceso de transferencia de energía a partir de pares electrón-hueco generados en el huésped de TiO_2 . El aumento en la intensidad de la emisión esta relacionada directamente con alta cristalinidad obtenida por tratamiento recocido.

Abstract

The structural and luminescent properties of TiO_2 and $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ powder, synthesized by microwave irradiation using benzyl alcohol as solvent, were studied over an annealing range of 200 to 1000°C. Structural and luminescent characterization was carried out by XRD, TEM, HRTEM, HRSEM and PL. Pure synthesized TiO_2 presents similar structural characteristics to other methods and its transformation from the anatase to the rutile phase occurs between 600 and 800 °C. It was determined that the anatase phase of TiO_2 is stabilized when doped with Sm^{3+} , even at temperatures up to 1,000 °C. Crystal growth of $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ powder is very slow, measuring 5nm at 200°C and 29 nm at 800°C. It was observed that the particles consist of nano-sized crystals for all working conditions. Microwave irradiation technic allowed the

successful incorporation of Sm^{3+} ions into the TiO_2 host lattice, so it is reasonable to conclude that Sm^{3+} ions distorted octahedron of TiO_6 to replace Ti^{4+} ions. $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ nanocrystals show emission of Sm^{3+} ion in the visible wavelength region. The visible photoluminescence correspond to transitions from the excited $4\text{G}_{5/2}$ level to the $6\text{H}_{11/2, 9/2, 7/2, 5/2}$ levels, respectively. The results of spectroscopic measurements of luminescence excitation, imply that Sm^{3+} emissions, are due to indirect excitation of the Sm^{3+} ions through an energy transference process from electron-hole pairs generated in the TiO_2 host. The increased emission intensity is directly related with high crystallinity obtained by annealing treatment.

1. Introducción

El estudio de las propiedades ópticas de los materiales es uno de los campos de investigación de intensa actividad dentro del área de la Ciencia de los Materiales. Las propiedades ópticas de los materiales se relacionan con la interrelación entre un material y las radiaciones electromagnéticas en forma de ondas o partículas de energía, conocidas como fotones. Estas radiaciones pueden tener características que entren en nuestro espectro de luz visible, o ser invisibles para el ojo humano. Esta interacción produce una diversidad de efectos, como absorción, transmisión, reflexión, refracción y un comportamiento electrónico. Entre las propiedades ópticas más importantes se encuentra la luminiscencia. El interés por el estudio de los materiales luminiscentes es por la capacidad de aplicación tanto tecnológica como comercial. La luminiscencia es la emisión de radiación electromagnética procedente de una sustancia en la cual ha ocurrido un proceso de absorción de energía provocando estados excitados de la sustancia, seguido de esto el material se relaja a su estado base emitiendo luz de menor energía que la energía de excitación. En los últimos años, el uso de los iones pertenecientes al grupo de las tierras raras (TR) ha desempeñado un papel fundamental en ciertas aplicaciones tecnológicas y ha sido una poderosa herramienta en la investigación de la estructura microscópica de la materia condensada. Entre sus aplicaciones tecnológicas se encuentran: Su uso como fósforos químicos indispensables en las televisiones a color, dispositivos optoelectrónicos de estado sólido, fabricación de láseres entonables de estado sólido, fabricación de dosímetros y detectores de radiación, dispositivos semiconductores magnéticos de estado sólido, como convertidores ópticos de luz (conversión de luz ultravioleta e infrarroja a visible)

En la actualidad, una gran variedad de materiales ha sido investigados como red cristalina huésped para iones tierras raras, incluyendo óxidos, sulfuros, seleniuros y complejos metal orgánicos. Algunos semiconductores como AlN, GaN, ZnO, ZrO₂, y TiO₂ podrían ser portadores atractivos para iones de tierras raras debido a su amplio band gap y su alto índice de refracción.

Derivado de lo anterior, en el presente trabajo se reporta la síntesis, así como un estudio sistemático de la luminiscencia y el comportamiento estructural de polvos nanocristalinos de TiO₂, impurificados con Samario y Litio en función de la concentración de los iones activadores y las temperaturas de recocido, sintetizados por irradiación de microondas usando alcohol bencílico como solvente.

Los materiales obtenidos fueron: TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$. La visible fotoluminiscencia corresponde a las transiciones desde el nivel excitado $^4\text{G}_{5/2}$ a los niveles $6\text{H}_{5/2, 7/2, 9/2}$ y $11/2$ en todos los casos.

En el capítulo 1, se describe ampliamente el material utilizado como huésped para las tierras raras y los metales alcalinos.

En capítulo 2, se hace una descripción de los principios teóricos de la luminiscencia, se habla acerca del método de síntesis irradiación por microondas.

En el capítulo 3, se describen el método de síntesis y las técnicas de caracterización utilizadas para conocer las propiedades tanto estructurales como ópticas de los polvos de TiO_2 impurificados.

En el capítulo 4, mostramos los resultados obtenidos referentes a las medidas de excitación y emisión, además de los resultados estructurales. Todos estos, son presentados en figuras, tablas y gráficas, así como la discusión correspondiente de cada uno de los resultados.

En el capítulo 5, comentamos las conclusiones más relevantes con base a las discusiones del trabajo desarrollado.

1.1. Capítulo 1. Antecedentes

1.1.1. Red cristalina huésped de óxido de titanio (TiO₂)

El óxido de titanio cristaliza en mayor medida en tres diferentes estructuras: rutilo (tetragonal, $D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$, $a = b = 4.584 \text{ \AA}$, $c = 2.953 \text{ \AA}$ [49]), anatasa (tetragonal, $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$, $a = b = 3.782 \text{ \AA}$, $c = 9.502 \text{ \AA}$) y broquita (romboédrica, $D_{2h}^{15} - Pbca$, $a = 5.436 \text{ \AA}$, $b = 9.166 \text{ \AA}$, $c = 5.135 \text{ \AA}$) [1]. Existen otras estructuras, por ejemplo la cotunnite de TiO₂ que ha sido sintetizada a altas presiones y es uno de los materiales policristalinos más duros conocidos [2].

Sin embargo, sólo el rutilo y la anatasa juegan ningún papel en las aplicaciones de TiO₂ y son de intereses para este trabajo. Las celdas unitarias se muestran en la Figura 1 y 5. En ambas estructuras, el bloque de construcción básico consiste en un átomo de titanio rodeado por seis átomos de oxígeno TiO₆, dando lugar a una más o menos *distorsionada* configuración octaédrica. Teniendo un número de coordinación del Ti⁴⁺ de seis y del O₂ de tres.

La Tabla 1 muestra algunas de las características más importantes de las fases anatasa y rutilo

Tabla 1. Propiedades del TiO₂

Radio Atómico (nm)				
O	0.066 (covalente)			
Ti	0.146 (metálico)			
Radio Iónico (nm)				
O (-2)	0.14			
Ti (+4)	0.064			
Constantes de red (nm)				
	<i>A</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
Rutilo	0.4584	-	0.2953	0.644
Anatasa	0.3733	-	0.937	2.51
Densidad (kg/m³)				
Rutilo	4240			
Anatasa	3830			
Capacidad calorífica (C_p, 298.15 J/(mol °C))				
Rutilo	55.06			
Anatasa	55.52			
Brecha entre bandas (eV)				
Rutilo	3.0 (indirecta)			
Anatasa	3.2 (indirecta)			
Índice de refracción				
	<i>n_g</i>	<i>n_m</i>	<i>n_p</i>	
TiO ₂ (rutilo)	2.9467	-	2.6506	
TiO ₂ (anatasa)	2.5688	-	2.6584	

Es importante destacar que el TiO₂ es el óxido metálico más estudiado debido a dos razones:

1. A la gran cantidad de aplicaciones: para catálisis heterogénea [3–11], como fotocatalizador [12–16], en celdas solares, para la producción de hidrógeno y energía eléctrica [17], como sensor de gas [18], como pigmento blanco (por ejemplo en pinturas y productos cosméticos) [19–21], como cubierta anticorrosiva [22], como cubierta óptica [23], y en dispositivos electrónicos como varistores [24–26]. El TiO₂ juega un papel en la biocompatibilidad en los implantes óseos, también está siendo estudiado como un aislante de compuerta para la nueva generación de MOSFETS [24], y como un material separador en sistemas magnéticos de válvula-spin [25, 26], asimismo se encuentra en forma

nanoestructurada en aplicaciones como baterías de litio y dispositivos electrocrómicos [27], adicionalmente está siendo utilizado como red cristalina huésped para iones de tierras raras [28] y para aplicaciones termoluminiscentes [29].

2. Por su aplicación en las herramientas estándar de la ciencia de superficie basadas en el impacto de electrones y iones [30].

1.1.1.1. La estructura del TiO₂ Fase Rutilo

El dióxido de titanio se utiliza en la catálisis heterogénea [31–34], como un fotocatalizador [35] para el tratamiento de aguas residuales [36], en los implantes biocompatibles [37], en las celdas solares para la producción de hidrógeno y energía eléctrica [35, 38], como un sensor de gas [39, 40], y como un recubrimiento óptico [41]. Cuando se bombardea con rayos ultravioleta, se convierte en una superficie estéril, de manera que durante un largo periodo de tiempo después, este mata a los gérmenes que entren en contacto con él [14, 36]. El dióxido de titanio dopado con Al³⁺ es ampliamente utilizado para revestimientos, como pigmento blanco en pinturas, lacas, tintas, blanqueadores de calzado, cerámica y hasta goma de mascar [42]. Asimismo se utiliza como un bloqueador solar en cremas para protección solar, ya que dispersa la luz y no irrita la piel, debido a que no es soluble en agua [42]. Además el dióxido de titanio se utiliza para limpiar el aire en el espacio [43]. El TiO₂ en fase rutilo es un cristal no conductor de color amarillo transparente que se vuelve negro al ser reducido del bulto [44].

1.1.1.1.1. Estructura geométrica

El TiO₂ en fase Rutilo tiene una celda unitaria tetragonal con dos átomos de Titanio y cuatro átomos de Oxígeno (Figura 1). Los átomos de Titanio están rodeados por seis átomos de Oxígeno, y como en muchos cristales iónicos la estructura geométrica se determina por el tamaño relativo de los iones y la coordinación [45]. La configuración octaédrica de los átomos de oxígeno alrededor del átomo de titanio es ligeramente distorsionada para dar cabida a todos los iones. De manera que se presentan dos distancias Ti-O diferentes: dos largas, que involucran a los dos oxígenos situados sobre el eje c (apicales, d_{Ti-O}^{ap}) enlaces simétricos dobles (1.983 Å); y cuatro más cortas (ecuatoriales, d_{Ti-O}^{ec}) entre el átomo de titanio y los átomos de oxígeno enlaces

simétricos cuádruples (1.946 Å), que no forman un plano sino que describen un tetraedro alargado a lo largo del uno de sus ejes [46].

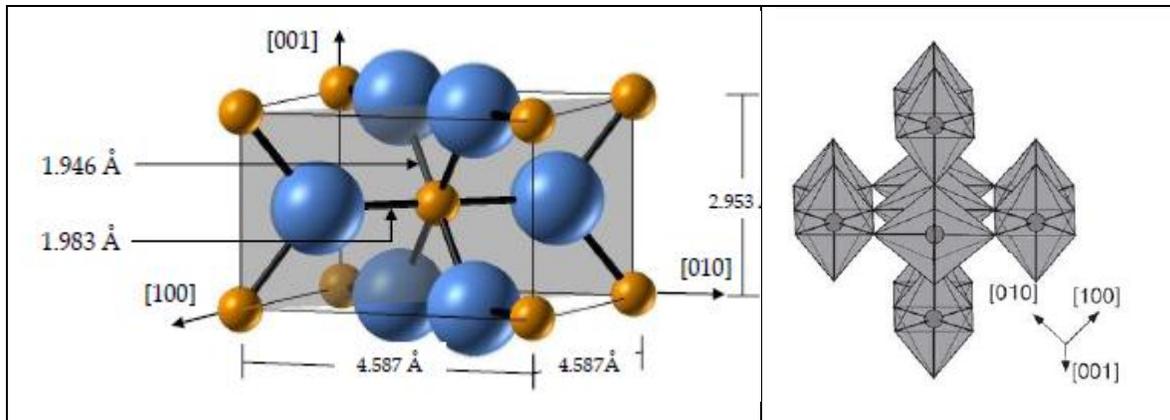


Figura 1. Celda unitaria del TiO_2 en fase rutilo. Plano (110) pintado de gris.

En el rutilo, el octaedro vecino comparte una esquina de la celda unitaria en las direcciones de tipo [110], dichos octaedros son apilados a lo largo de su eje largo alternándose su dirección en 90° lo que resulta en una triple coordinación de átomos de oxígeno [44], lo anterior se puede ver en la Figura 2.

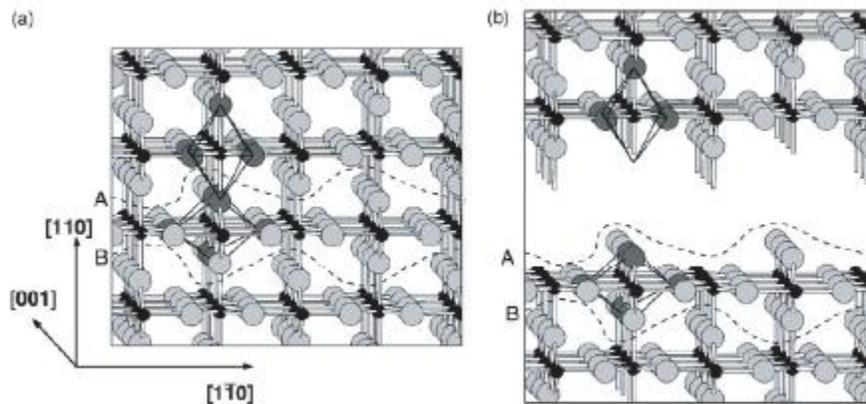


Figura 2. Modelo de barras y esferas de la estructura cristalina del rutilo: (a) Se compone de octaedros ligeramente distorsionados, a lo largo de las direcciones [1 1 0] los octaedros se apilan con sus ejes largos alternándose en 90° , a lo largo de la dirección [0 0 1] se observa espacio sin ocupar dentro de la celda. (b) Las líneas discontinuas A y B encierran una repetición de carga-neutral sin un momento dipolar perpendicular a la dirección [1 1 0].

Ramamoorthy y Vanderbilt [47] calcularon la energía total de bloques periódicos de TiO_2 utilizando un método que calcula la energía de las superficie de TiO_2 . La superficie (1 1 0) tiene la energía

superficial más baja y la superficie (0 0 1) la más alta. También se consideró la estabilidad termodinámica de la superficie (1 0 0), y se encontró que es estable con respecto a la formación de la cara (1 1 0). Para el cálculo de las energías se construyó un gráfico tridimensional de Wulff, ver Figura 3. La construcción de Wulff [48] da la forma de un cristal macroscópico en equilibrio.

Derivado del análisis de la construcción de Wulff se determinó que, la superficie más estable de óxido de titanio en su fase rutilo es (110).

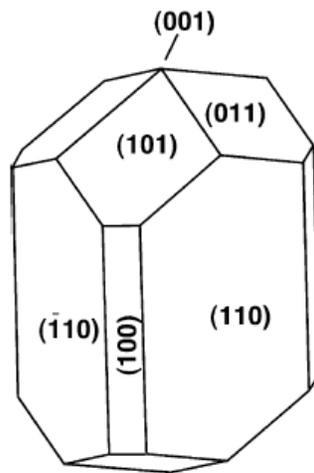


Figura 3. Forma de equilibrio de un cristal macroscópico de TiO_2 (rutilo) utilizando la construcción de Wulff.

1.1.1.1.2. Estructura electrónica

El TiO_2 en su fase rutilo es un aislante con una amplia banda prohibida de 3.0 eV. La banda de valencia está basada predominantemente en orbitales 2p de oxígeno, mientras que la banda de conducción está basada en orbitales 3d de titanio [49]. La ionicidad (el grado de unión iónica) del TiO_2 en fase rutilo es del orden de 70%, lo que significa que tiene un carácter covalente no despreciable. La Figura 4 muestra la densidad de estados (DOS) calculada teóricamente de los orbitales 2p de oxígeno y 3d de Titanio [49].

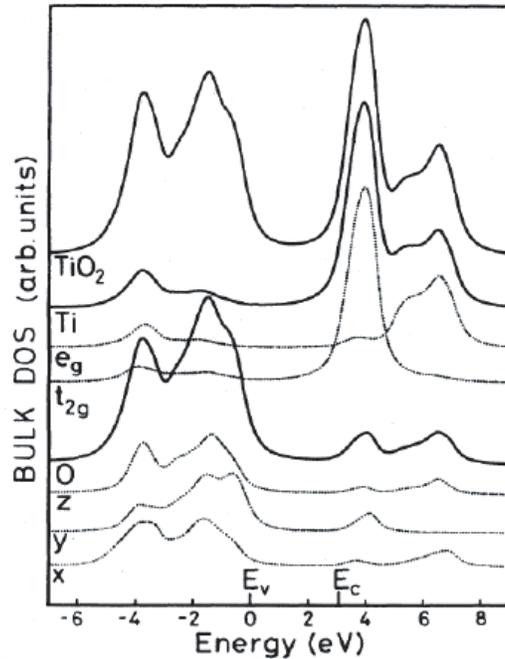


Figura 4. La densidad de estados (DOS) del TiO_2 . La DOS se descomponen las densidades de estado parciales de Ti y O, y sus respectivas sub-bandas de simetría. Los estados de Ti en la región de la banda de valencia y los estados de O en la región de la banda de conducción surgen de la no despreciable covalencia en el TiO_2 .

1.1.1.2. La estructura del TiO_2 Fase Anatasa

De los tres polimorfos naturales de TiO_2 , rutilo, anatasa y brooquita, el rutilo es la fase en bulto más estable termodinámicamente, mientras que la anatasa es muy común y estable en los nanomateriales [50, 51].

Además de ser estable en las nanopartículas, la fase anatasa también muestra la mayor fotoactividad [52, 53], haciéndola, la fase más interesante para ser usada en dispositivos fotocatalíticos y fotovoltaicos que requieren de gran área superficial [35, 38, 53]. Un papel clave en todas estas aplicaciones es jugado por las propiedades electrónicas. Por ejemplo, las posiciones de los bordes de la banda de conducción y de valencia, con respecto a los potenciales de pares redox determinan si una reacción fotocatalítica puede ocurrir o no; la banda prohibida determina la absorción óptica, que tiene un papel esencial en el desempeño de los dispositivos fotocatalíticos; los estados cerca de los bordes de la banda de valencia y conducción tienen una gran influencia sobre la conductividad eléctrica y la reactividad química.

Para aplicaciones de alta temperatura tales como catálisis, membranas y sensores es preferible la fase anatasa, cabe mencionar que para estas aplicaciones el tamaño de nanométrico es mejor debido al incremento del área a exponerse.

En lo que respecta a la catálisis, diversos semiconductores policristalinos se han expuesto a la presencia de O_2 . De estos el TiO_2 en su fase anatasa (banda prohibida de 3.2 eV) es el más adecuado debido a su (foto) estabilidad, bajo coste y ausencia de toxicidad [54].

1.1.1.2.1. Estructura geométrica

El TiO_2 en fase Anatasa tiene una celda unitaria tetragonal, su bloque construcción básico consiste en un átomo de Titanio rodeado de seis átomos de Oxígeno (Figura 5). La configuración octaédrica de los átomos de oxígeno alrededor del átomo de titanio es ligeramente distorsionada para dar cabida a todos los iones. De manera que se presentan dos distancias Ti-O diferentes: dos largas, que involucran a los dos oxígenos situados sobre el eje c (apicales, d_{Ti-O}^{ap}) enlaces simétricos dobles (1.966 Å); y cuatro más cortas (ecuatoriales, d_{Ti-O}^{ec}) entre el átomo de titanio y los átomos de oxígeno enlaces simétricos cuádruples (1.937 Å). Se observa en la Figura 5 que la fase anatasa presenta una desviación considerable en el ángulo de enlace mayor a 90° , asimismo la esquina compartida del octaedro forma planos (0 0 1) y están conectados en con sus cantos con el plano del octaedro de abajo [55].

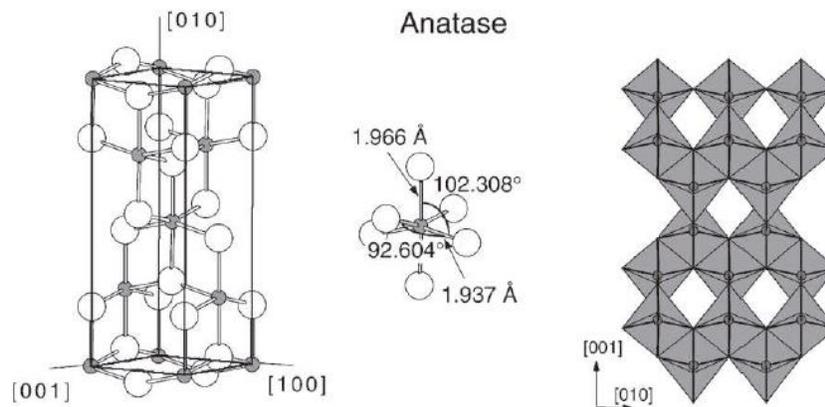


Figura 5. Celda unitaria del TiO_2 en fase anatasa.

Diversos estudios se han realizado para determinar la energía de las superficies del TiO_2 en su fase anatasa [56] (ver Tabla 2), resultando, que termodinámicamente la cara (101) es la superficie más estable.

Tabla 2. Comparación del cálculo de energías de formación de superficies.

Rutile (1 1 0)	Anatase					
	(1 0 1)	(1 0 0)	(0 0 1)	(1 0 3)f	(1 0 3)s	(1 1 0)
0.31	0.44	0.53	0.90	0.84	0.93	1.09

La estructura de Wulff calculada del cristal de anatasa basado en los valores de la tabla se muestra en la Figura 6.

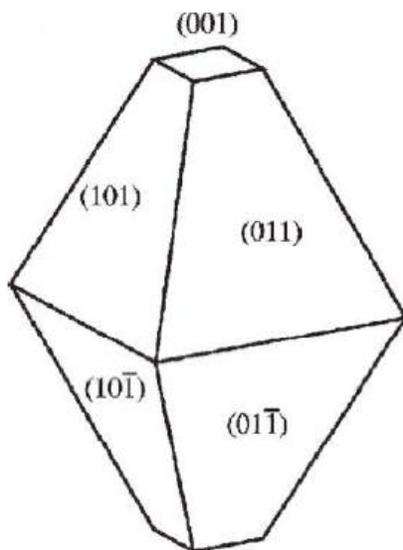


Figura 6. Forma de equilibrio de un cristal de TiO_2 en la fase anatasa, acorde a la construcción de Wulff y al cálculo de energías de superficie.

Curiosamente, la energía promedio de la superficie de un cristal de anatasa en equilibrio es más pequeña que la de rutilo [56, 57], con lo que se puede explicar el hecho de que las nanopartículas de TiO_2 son menos estables en la fase rutilo.

Derivado del análisis de la construcción de Wulff se determinó que, la superficie más estable de óxido de titanio en su fase rutilo es (110), y para el TiO_2 en polvo en fase anatasa los planos (101) y (001) son los más encontrados. Cabe mencionar que el plano (101) de anatasa tiene energía superficial más baja que el plano (110) de rutilo [58].

Actualmente, se han empezado a realizar diversas investigaciones experimentales sobre cristales de anatasa. En lo que respecta a la obtención, los cristales de rutilo están fácilmente disponibles, mientras que cristales lo suficientemente grandes y puros de anatasa son muy complicados de obtener. Debido a que la anatasa es una fase metaestable, y se transforma en rutilo a temperaturas relativamente bajas [210], la temperatura de transición depende de las impurezas, tamaño del cristal, la historia de la muestra, etc.

1.1.1.2.2 Estructura electrónica

Los estados ocupados son en su mayoría derivados de O2p, los cuales exhiben un grado significativo de covalencia (Figura 7). La hibridación de los niveles de Ti con oxígeno ha sido determinada experimentalmente con fotoemisión resonante [59, 60]. Cuando la energía del fotón es barrido a través del borde de absorción de Ti3p, la sección transversal de la fotoemisión para estados derivados de Ti3d aumenta [61]. Estas resonancias se pueden utilizar para una estimación cualitativa de la hibridación Ti-O.

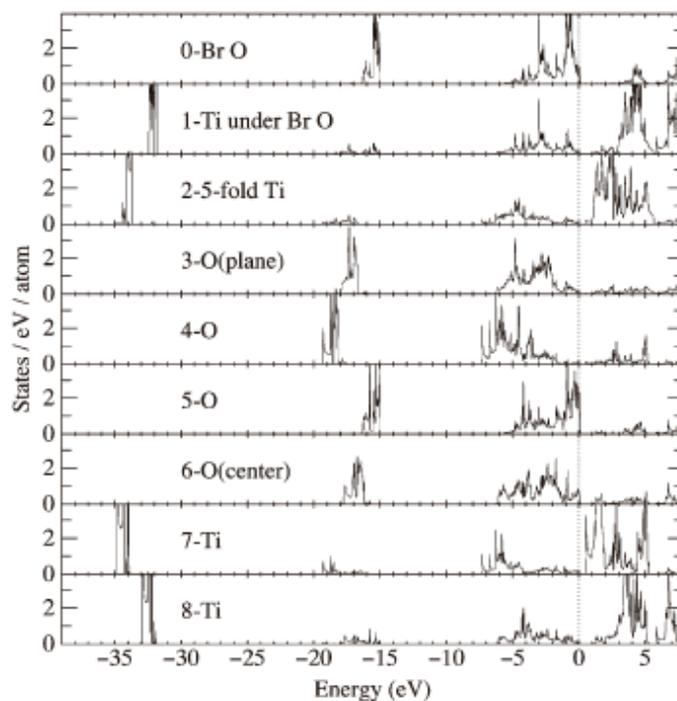


Figura 7. Densidades de estados de un bloque de tres capas de una superficie (101) estequiométrica de TiO_2 .

La banda de conducción es en su mayoría derivados de Ti3d. La coordinación octaédrica provoca un desdoblamiento del campo cristalino de los orbitales d en dos sub-bandas, Figura 8.

Los orbitales eg (DZ² y dx²-y²) apuntan directamente hacia los ligandos de oxígeno formando orbitales de tipo-s. Los orbitales t_{2g} (DXY, DXZ y DYZ) señalan en medio de los vecinos de oxígeno y forman enlaces de tipo-pi. Los picos en los espectros de fotoemisión inversa [62, 63] se han interpretado a lo largo de estas líneas. El desdoblamiento del campo cristalino es claramente visto en absorción de rayos-x, Figura 8.

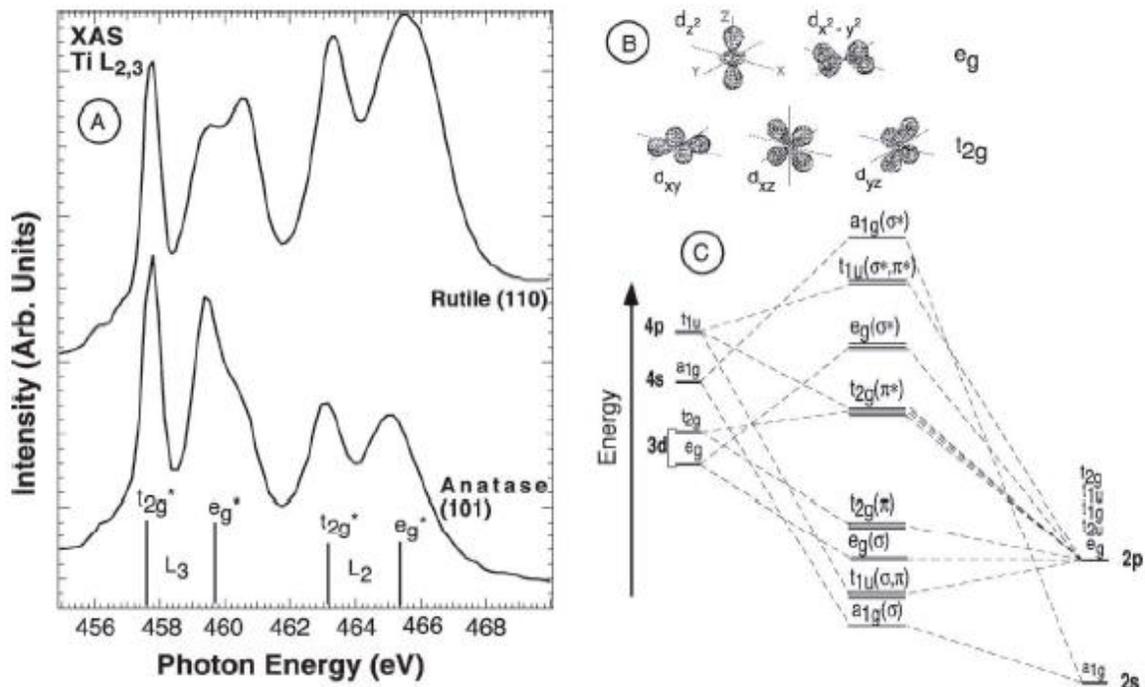


Figura 8. Espectros de absorción de rayos-x. Efecto del campo cristalino de los ligandos de oxígeno en los electrones 3d.

1.1.1.3. Formación de las fases del TiO₂

El diagrama de fases de titanio - oxígeno es muy rico, cuenta muchas fases estables además de una gran variedad de estructuras cristalinas (Figura 9) [1]. Durante la síntesis de TiO₂ por diferentes métodos, generalmente, la primera fase en aparecer es la anatasa. Desde una perspectiva estructural, esto podría atribuirse a que los octaedros de TiO₆ con orden de corto alcance se arreglan con mayor facilidad en una estructura tipo anatasa con orden de largo alcance, debido a la constitución molecular menos limitada de la anatasa con relación al rutilo. Por otra parte, desde un punto de vista termodinámico, la recristalización más rápida de la anatasa podría deberse a la baja

energía libre superficial de este polimorfismo, a pesar de la baja energía libre de Gibbs del rutilo. Es decir que la mayor energía libre superficial del rutilo favorece la cristalización en la fase anatasa[50, 64].

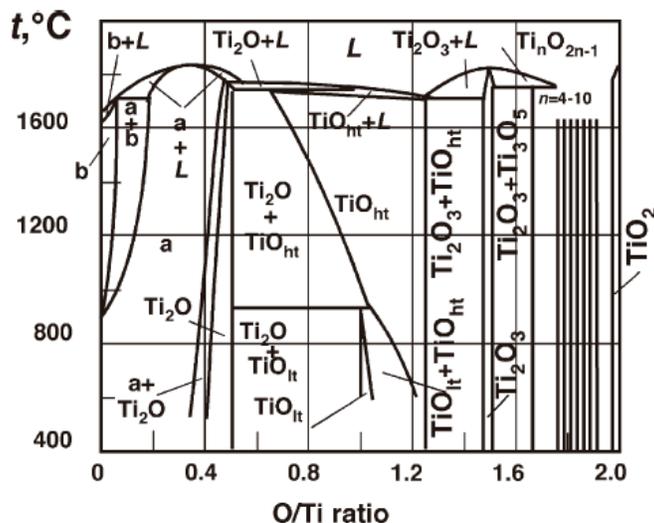


Figura 9. Diagrama de fase del sistema Ti-O [65]. La región Ti_2O_3 - TiO_2 contiene Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , siete fases discretas de la serie homóloga Ti_nO_{2n-1} (fases Magneli) y TiO_2 .

Diversos trabajos se han realizado utilizando diferentes técnicas de síntesis para tratar de estabilizar las fases más importantes del TiO_2 (anatasa y rutilo). En la Tabla 3 se presenta las fases resultantes de dichos trabajos.

Tabla 3 Métodos de síntesis comunes de TiO_2 y sus fases resultantes

Método de síntesis	Mecanismo	Fases formadas			
		Amorfo	Anatasa	Rutilo	Anatasa + Rutilo
Hidrólisis de $TiCl_4$ a temperatura ambiente	Precipitación de soluciones	•			
Sol-Gel a temperatura ambiente	Hidrólisis de $TiCl_4$ o de un compuesto organometálico	•			
Pirolisis por flama de $TiCl_4$	Combustión de $TiCl_4$ con oxígeno		•		•
Solvotérmico hidrotérmico e	Precipitación de TiO_2 a partir de soluciones acuosas a temperaturas elevadas		•	•	•
Depósito químico en fase vapor (CVD)	Pulverización a partir de un compuesto de Ti	•	•	•	•
Depósito físico en fase vapor (PVD)	Depósito de Ti evaporado y su posterior oxidación	•	•	•	•
Irradiación de Microondas	Precipitación de TiO_2 a partir de soluciones acuosas		•		

1.1.1.3.1 Transformación de fases anatasa-rutilo

El control de las condiciones que afectan la cinética de la transformación de la fase anatasa-rutilo tiene un interés considerable, sobre todo en la respuesta de la fotoactividad, existen reportes que indican que la emisión luminiscente es mayor en un orden de magnitud en la fase anatasa en comparación con la fase rutilo [65]. De igual forma en los procesos y aplicaciones que operan en altas temperaturas [66–70], tales como sensores de gas, membranas porosas de separación y catalizadores, ya que al ocurrir la transformación se ven afectadas las propiedades y el rendimiento de los dispositivos. Por lo tanto, la comprensión de la estabilidad de los polimorfismos del TiO_2 , la cinética de su transformación de fase y los procesos implicados en el control de ellos son esenciales para obtener microestructuras monofásicas o multifásicas.

En las aplicaciones de alta temperatura mencionadas, es de vital importancia la retención de la fase anatasa, por lo que se requiere un estudio completo, para poder producir un material monofásico de anatasa. Del mismo modo, la limitación en la temperatura cuando se desea un polimorfismo específico como la anatasa. Puede requerir la manipulación de los materiales, así como, las condiciones de procesamiento.

La generación de las fases de TiO_2 depende en gran medida de los parámetros de síntesis, así como, de la cinética de la temperatura y del tiempo. La transformación anatasa a rutilo se da en el intervalo de 600 a 700°C en atmósfera normal. Sin embargo existen reportes donde este intervalo es más amplio [64, 68], lo anterior debido a los diferentes métodos de síntesis, a las materias primas utilizadas, a los métodos para determinar la temperatura de transición, el contenido de impurezas, el tamaño inicial de la partícula, las fases iniciales, la concentración del dopante, la atmósfera de reacción, etc. [71–74].

La transformación anatasa a rutilo no es instantánea al alcanzarse la temperatura de transición, para que tenga lugar es necesario que ocurra una ruptura de enlaces, de manera que la transformación es dependiente de la temperatura y del tiempo y se considera del tipo reconstructiva.

La cinética de transformación depende de variables tales como las impurezas, la morfología, el método de preparación de la muestra, las condiciones de flujo de calor, etc. En la ausencia de impurezas, dopantes, fases secundarias, u otro tipo de contaminación, el rutilo se forma como listones finos con el plano (100) paralelo al (112) de la anatasa precedente. En la anatasa pura, el

rutilo puede nuclear en las intercaras (112) sobre la anatasa, debido a que estos sitios son estructuralmente semejantes al rutilo [68].

Al ser la transformación de fase anatasa a rutilo del tipo reconstructiva significa que la transformación involucra la ruptura y el reacomodo de enlaces. Esto es contrario a la transformación por desplazamiento, en la que los enlaces originales se conservan de manera distorsionada. La transformación reconstructiva anatasa a rutilo involucra una contracción del eje c y una contracción global del volumen de $\approx 8\%$, dicha contracción explica la densidad ligeramente mayor del rutilo respecto a la anatasa. Durante la transformación a rutilo, el plano (112) de la anatasa se mantiene como el plano (100) del rutilo resultante. El eje c de la anatasa parece significativamente mayor al del rutilo, debido a que la anatasa tiene más átomos en la celda unitaria respecto al rutilo [68].

1.1.1.3.2 Identificación de fases y cuantificación de la relación anatasa/rutilo

El estudio de la cinética de transformación anatasa-rutilo involucra la evaluación de las cantidades relativas de anatasa y rutilo después tratamiento térmico en condiciones específicas de velocidad de calentamiento, la temperatura y el tiempo con el fin de examinar los efectos de los parámetros tales como especies dopantes, tamaño de partícula y el ambiente de la mezcla de fases resultante.

La cuantificación de las proporciones de fase por lo general se lleva a cabo mediante Difracción de Rayos X (RDX). Estos análisis se realizan con frecuencia usando el método Spurr y Myers) [74–78], que utiliza la relación del pico del rutilo (110) a 27.355° y la de la anatasa a 25.176° (101) en 2θ . La relación de las intensidades de estos picos, I_R/I_A , se utiliza en una fórmula determinada empíricamente en la ecuación 1 para obtener las fracciones en peso de anatasa y rutilo.

$$\frac{W_R}{W_A} = 1.22 \frac{I_R}{I_A} - 0.028 \quad (1)$$

A pesar del número de investigaciones, que han utilizado esta fórmula en sus estudios, hay una serie de factores que pueden afectar a la exactitud de los resultados:

- Orientación preferencial
- Encapsulación
- Distorsión de la red
- Grado de cristalinidad
- Tamaño de grano y morfología

De manera que, es importante tener en cuenta que la validez de los datos resultantes de la ecuación (1) depende de la evaluación adecuada de los parámetros anteriores y la aplicación de materiales y procesos diseñados para conseguir muestras representativas de la química, mineralogía y microestructura del material.

Ademas del método propuesto por Spurr y Myers [79], existen otros métodos como Rietveld y programas computacionales que permiten hacer un análisis cuantitativo de los resultados obtenidos por DRX, para determinar la composición de fases de un material. A la par con DRX, la cuantificación de fases puede efectuarse por otras técnicas, tales como:

- Microespectroscopía Raman
- Solubilidad diferencial
- Espectroscopia de Impedancia

En conclusión, el método de análisis de fase propuesto por Spurr y Myers es el más utilizado para los análisis cualitativos y cuantitativos. Los resultados han demostrado que, a pesar de la serie de fallas potenciales en el método cuantitativo de análisis de fases por DRX de TiO_2 , este método con lleva a resultados razonablemente precisos y consistentes.

1.1.1.3.3 Defectos del TiO_2

Los defectos intrínsecos del TiO_2 desempeñan un papel importante, en una gran variedad de fenómenos donde se necesita un recocido a altas temperaturas [80], por ejemplo durante la encapsulación de Platino [8, 10, 81], en la reoxidación asistida [30], en estructuración y

reconstrucción de procesos [9], así como en la adsorción de azufre y otros compuestos inorgánicos [77], también es importante en el estudio de las propiedades eléctricas [82].

La estructura de los cristales de TiO_2 es bastante compleja ya que puede contener varios tipos de defectos como: vacancias oxígeno, iones intersticiales y sustitucionales de Ti^{3+} y Ti^{4+} , vacancias de cationes y defectos planares tales como planos de corte cristalográficos [74]. La estructura del defecto varía respecto a la deficiencia de oxígeno, la cual depende de la temperatura, la presión, así como las impurezas presentes, etc. A pesar de años de investigación, la cuestión de qué tipo de defecto es dominante en qué región de la deficiencia de oxígeno, sigue siendo objeto de debate [82].

El mecanismo de difusión para los diferentes tipos de defectos es bastante diferente; el oxígeno migra a través de un mecanismo de intercambio de sitio (difusión de vacancias), mientras que el exceso de Ti se difunde a través del cristal como átomos intersticiales. La difusión intersticial es especialmente rápida y se da a través de los canales abiertos a lo largo de la dirección $[0\ 0\ 1]$ [83] (Figura 2). Un átomo de Ti intersticial situado en estos canales está en una configuración octaédrica, similar a los sitios regulares Ti [84].

Debido a las imperfecciones mencionadas se pueden introducir cambios en la estructura electrónica (modificando el band gap). A causa de la técnica de sonda de barrido (STM y AFM) se ha aprendido mucho acerca de la estructura de defectos. Algunos de los defectos que se consideran importantes por la naturaleza del trabajo son los siguientes: vacancias producidas por tratamiento térmico y aspecto de impurezas comunes tales como Ca y H.

1.1.1.4. Cinética de la transformación de fase anatasa – rutilo

1.1.1.4.1. Estabilidad de fases del TiO_2

La transformación de fase anatasa-rutilo (A-R) es espontánea, lo que significa que la energía libre del rutilo es menor que la de la fase anatasa para todas las temperaturas [85], pero es desfavorable cinéticamente a bajas temperaturas y a tamaños pequeños (nanómetros) [50, 68, 86, 87]. Por lo que, la entalpía de transformación anatasa-rutilo es negativa [88] debido a que el cambio en

volumen para la reacción A-R es siempre negativo, hecho que confirma que la anatasa es metaestable con respecto al rutilo bajo condiciones de temperatura elevada y presión.

Lo anterior se refuerza mediante el análisis de los datos termodinámicos contenidos en las tablas JANAF [89] (por sus siglas en inglés, Joint Army-Navy-Air-Force) donde se muestra que la energía libre del rutilo es siempre menor que la de la fase anatasa, lo que hace a la fase rutilo más estable termodinámica a las temperaturas examinadas. La Figura 10 muestra la estabilidad del rutilo con respecto a la anatasa [90].

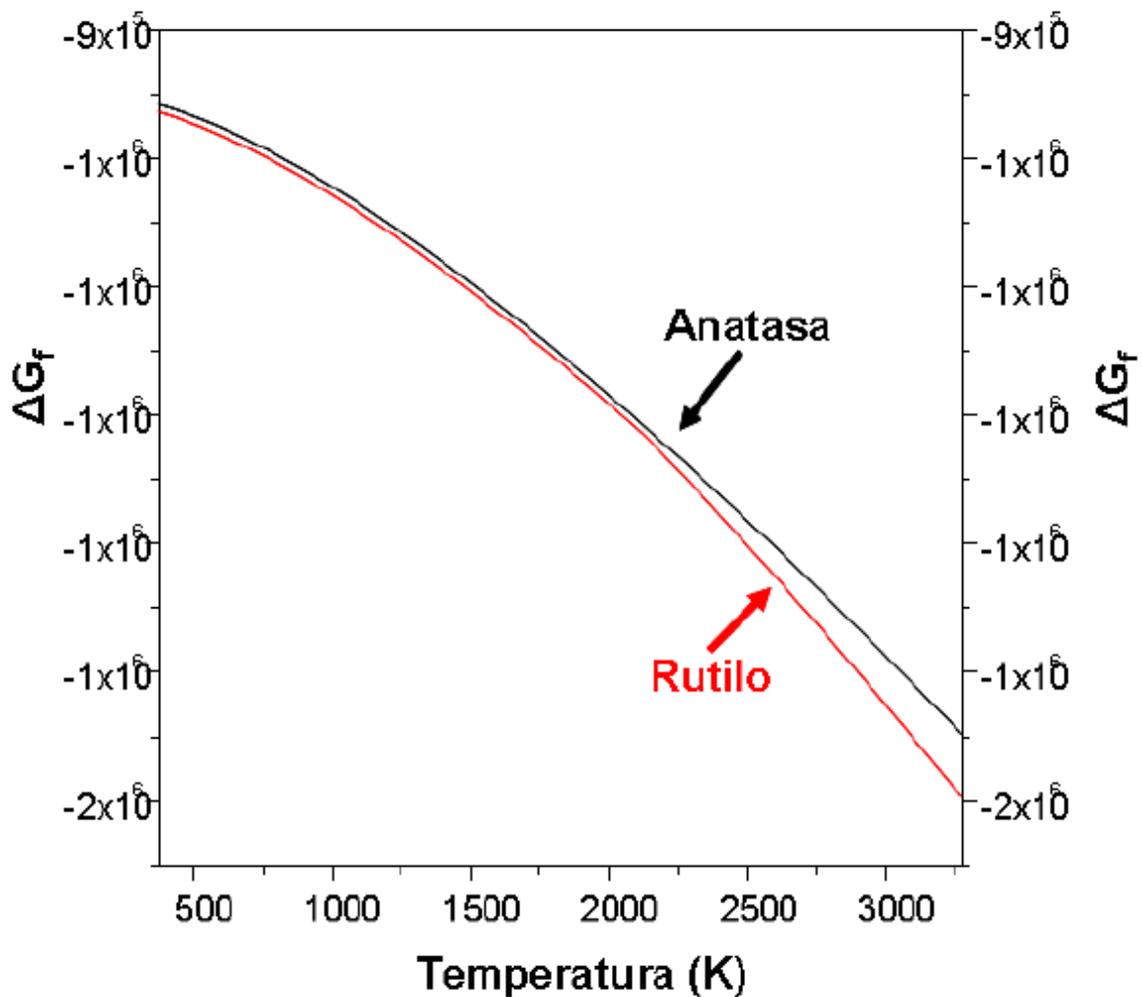


Figura 10. Energía libre de formación para las fases de anatasa y rutilo, en función de la temperatura.

La teoría generalmente aceptada sobre la transformación de fase es que dos enlaces de TiO_2 se rompen en la estructura cristalina de la anatasa, permitiendo un reacomodo del octaedro Ti-O, generando una disminución en el volumen y la aparición de la fase rutilo, lo que produce un incremento de la densidad respecto a la anatasa. El rompimiento de estos enlaces se acelera por la presencia de imperfecciones en la red cristalina, lo cual puede ser propiciado por un gran número de factores que incluyen la incorporación de impurezas [91] (dopado), variaciones en la atmósfera (presión parcial de oxígeno) [92] y el método de síntesis [93], entre las más significativas.

Diversas investigaciones reiteran que en el TiO_2 cristalino, la transformación anatasa-rutilo es un proceso de nucleación y crecimiento [94], lo que es consistente con lo anteriormente descrito, esto es, que debido a la debilidad de algunos enlaces Ti-O y el posterior rompimiento de los mismos, se produce un cambio estructural significativo necesario para la transformación. Por lo que entonces, la velocidad de reacción para la transformación, nucleación y crecimiento, está dada por la velocidad de nucleación y crecimiento.

Lo anterior lleva a involucrar otros factores que afectan la transformación, siendo los factores fundamentales, en este caso, el número de sitios potenciales para la nucleación, la energía libre para formar las interfaces entre los sitios de nucleación, y la energía de deformación asociada con la formación de núcleos [95]. Este último factor es importante ya que la energía de deformación se asocia a la formación de núcleos en materiales nanométricos, produciendo un incremento en la velocidad de transformación [78]. Por lo que la energía de deformación asociada con la formación de núcleos de rutilo tiene que ser significativa debido a que el volumen molar del rutilo es aproximadamente 10% menor que el de la anatasa.

Esta energía de deformación se ve afectada por el tamaño de partícula en materiales policristalinos y a través de la presión en materiales nanométricos debido a la tensión superficial y a la curvatura de la superficie [96]. Este incremento en la presión es equivalente mecánicamente a la aplicación de una presión hidrostática sobre la partícula.

Debido al cambio de volumen negativo durante la transformación anatasa-rutilo, esta presión puede reducir la energía de deformación asociada con la formación de núcleos de rutilo. Por lo que, una reducción en la energía de deformación asociada con la formación de núcleos puede reflejarse como una disminución en la barrera de energía para la transformación, lo que tiende a incrementar la velocidad de reacción. Entonces, la energía de deformación asociada con la formación de núcleos

emerge como una posible causa del efecto producido por el tamaño de partícula sobre la velocidad de transformación [70].

De los factores mencionados anteriormente, dos han sido cualitativamente consistentes con el incremento en la velocidad de transformación en cristalitas de tamaño nanométrico: el número de sitios potenciales de nucleación y la energía de deformación asociada con la formación de núcleos de rutilo [97].

Lo anterior ha sido discutido mediante el análisis de Avrami a partir de los datos obtenidos por calorimetría diferencial de barrido, DCS, para el TiO₂ nanocrystalino, reportando que el número de sitios favorables para la nucleación es directamente proporcional a la velocidad de nucleación, mientras que la energía de deformación asociada con la formación de núcleos está relacionada con la energía para formar núcleos termodinámicamente estables, y esta energía está relacionada exponencialmente con la velocidad de nucleación [72].

Diversas investigaciones determinan que el comportamiento actual de la transformación de fase está determinado por el tamaño de partícula inicial, contenido de impurezas, fase inicial, atmósfera de reacción, temperatura y presión [50, 88]. Sin embargo, es conocido que la fuerza motriz para la transformación de fases está determinada por la diferencia entre el potencial químico de las fases inicial y final [98]. Por lo que, la energía de activación es la energía mínima requerida para sobrepasar la barrera de energía potencial para que inicie la transformación de fase, así que el tamaño de partícula inicial inevitablemente llega a ser determinante en la evolución de la fase. Adicionalmente, se ha propuesto que la transformación de fase anatasa-rutilo está gobernada principalmente por la deformación de la red producida durante la preparación del material, por lo que la fase de anatasa es más estable en cierto rango de deformación de la red [45, 99], estableciéndose que la deformación de la red decrece con el incremento de la temperatura y el crecimiento del cristal, ya que la transformación de fase al rutilo inicia con una deformación de la red de 5×10^{-4} .

1.1.1.4.2. Mecanismos de transformación de fase anatasa – rutilo

Para que la transformación anatasa – rutilo proceda a una velocidad medible, se requiere suficiente energía térmica para facilitar el reacomodo de los átomos. Como se mencionó anteriormente este

requerimiento de energía se alcanza en el intervalo de 600-700°C en aire y en ausencia de agentes dopantes o impurezas, aunque es esto es subjetivo ya que las impurezas están siempre presentes en un nivel finito.

El factor más importante que afecta a la transformación de fase es la presencia y la cantidad de defectos en la subred de oxígeno, TiO_{2-x} . La facilidad de reorganización y transformación se ven consolidadas por la relajación de la gran subred de oxígeno debido a la mayor presencia de vacancias del mismo.

Este efecto ha sido demostrado a través del tratamiento térmico en diferentes atmosferas, donde las condiciones neutra o reductora de la presión parcial de oxígeno generalmente promueven la transformación anatasa – rutilo, mientras que se han reportado condiciones de vacío para reducir la velocidad de la transformación de fase. Lo cual podría ser resultado de la transferencia de calor reducida debido a que las condiciones de vacío dan menor transferencia de calor convectiva en el aire. La promoción de la transformación de fase a través del uso de una atmosfera reductora es debida al aumento de las vacancias de oxígeno durante el calentamiento.

La transformación de fase anatasa – rutilo ha sido estudiada en números investigaciones [72, 73, 78, 100], Zhang y Banfield [72, 73] han resumido en un trabajo la cinética de transformación anatasa – rutilo y propusieron un modelo cinético modificado que considera la dependencia del tamaño y los factores de la interface en la nucleación sobre la velocidad de reacción.

Existen diferentes modelos cinéticos para describir la transformación anatasa – rutilo, mismos que son resumidos en la Tabla 4. De los modelos cinéticos propuestos, el modelo de cinética de primer orden estándar y el modelo de Johnson-Mehl-Avrani-Kolmogorov son los que se han sido utilizados en más casos.

Tabla 4 Modelos cinéticos de la transformación anatasa – rutilo

Modelo cinético	Ecuación
Estándar de primer orden	$\ln (1 - \alpha) = kt$
Estándar de segundo orden	$(1 - \alpha)^{-1} - 1 = kt$
Contracción de la interfaz esférica	$(1 - \alpha)^{1/3} = kt + c$
Nucleación y crecimiento por superposición en el núcleo	$[(-\ln (1 - \alpha))]^{1/3} = kt$
Nucleación y crecimiento constante unidimensional, lineal o enramada	$\ln \alpha = kt + c$
Nucleación aleatoria y crecimiento rápido	$\ln (1 - \alpha) = kt + c$
Modelo de Johnson – Mehl – Avrami – Kolmogorov (JMAK)	$\ln - [\ln (1 - \alpha)] = n \ln k + n \ln t$

1.1.1.4.3. Efecto de los dopantes en la transformación de fase anatasa – rutilo

Diversos agentes dopantes han sido incorporados en una matriz de TiO₂, con la finalidad de mejorar su fotoactividad, de manera general se ha observado que los agentes dopantes modifican:

- El band Gap del TiO₂ reduciéndolo
- Se introducen estados de gap intermedio
- Mejora la separación de los portadores de carga
- Incremento en los niveles de especies superficiales absorbidas

La presencia de impurezas accidentales o intencionales dopantes tiene un fuerte efecto sobre la cinética de la transformación anatasa – rutilo. Ha sido reportado que el tipo de dopante puede tener un efecto en la transición anatasa – rutilo ya sea inhibiéndola o promoviéndola [101].

En el caso de la formación de solución sólida sustitucional, los iones dopantes pueden entrar en la red del TiO₂ en fase anatasa en influir en el nivel de vacancias de oxígeno, promoviendo o inhibiendo la transformación a rutilo. En el caso de la formación de solución sólida intersticial, la deformación de la red puede resultar en una desestabilización o estabilización, dependiendo del tamaño de grano, de la valencia y de los efectos de la composición, promoviendo o inhibiendo la transformación.

Es también conocido que, si se excede el límite de solubilidad de las impurezas o dopantes, estas se pueden precipitar aglomerándose, lo cual puede facilitar la transformación de fase a través de la nucleación heterogénea [102, 103].

Con la intención de investigar la cinética de transformación anatasa-rutilo diversos agentes dopantes catiónicos se han incorporado a la matriz de TiO_2 . Se ha sugerido que los cationes de radios pequeños y de baja valencia (<4) promueven la transición a la fase rutilo, lo anterior provocado por el aumento de vacancias de oxígeno que resultan de la ocupación intersticial de dichos iones dentro del huésped o bien por la substitución de iones de Ti^{+4} con cationes de baja valencia [104–106]. Por lo tanto la neutralidad de carga requiere un aumento en el nivel de vacancias de oxígeno y/o la formación de intersticios de Ti de menor valencia [105, 107]. En el caso de cationes de valencia superior (>4) se ha reportado que estos ocupan sitios substitucionales de Ti^{+4} en la red cristalina en fase anatasa, lo que da lugar a la aniquilación de las vacancias de oxígeno existentes y a la formación de sitios intersticiales de Ti de la misma o menor valencia, lo cual inhibe la transformación a la fase rutilo.

Un compendio importante de los efectos del dopado con cationes se presenta en la Tabla 5 [68]. Los efectos del dopado con cationes en función de la valencia y del radio iónico se presentan en la Figura 11 [68].

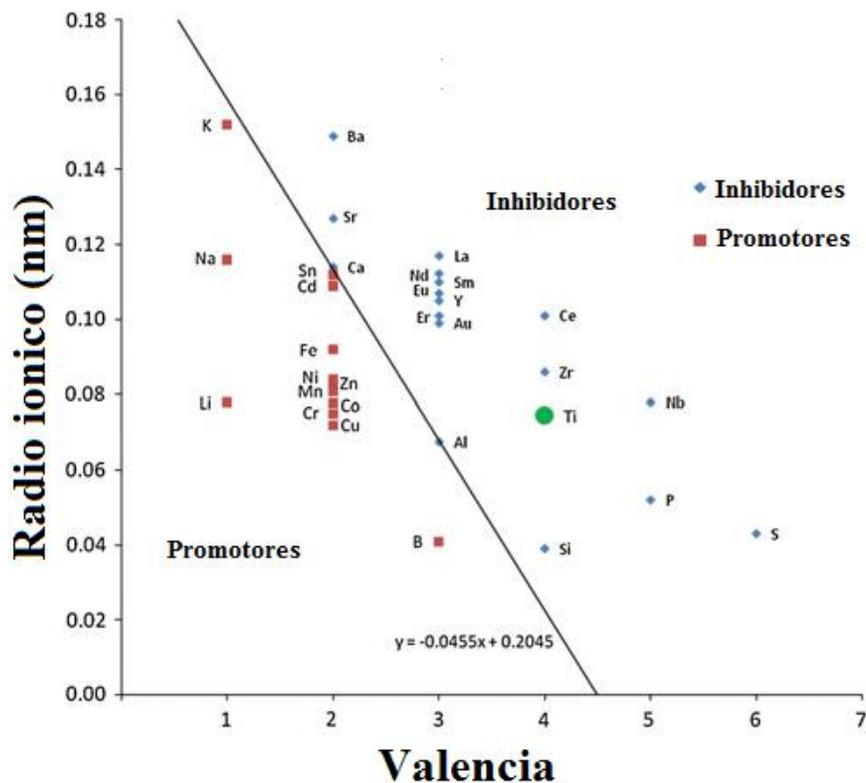


Figura 11. Gráfico valencia vs radio de la transformación anatasa-rutilo.

Tabla 5. Lista de dopantes en TiO₂.

Inhibidores de transformación de Fase	
Catión	Compuesto
Al	AlOOH, Al(OC ₄ H ₉) ₃ , AlCl ₃ Al(NO ₃) ₃
Au	HAuCl ₄
B	BCl ₃
Ba	Ba(NO ₃) ₂
Ca	Ca(NO ₃) ₂
Ce	CeO ₂
Dy	Dy ₂ O ₃
Eu	EuCl ₃ , Eu ₂ O ₃
Er	Er(NO ₃) ₃ , Er ₂ O ₃
Fe	FeCl ₂
Ho	Ho ₂ O ₃
La	La(NO ₃) ₃ , La ₂ O ₃
Mn	Mn(NO ₃) ₂ , <1 mol% Mn(CH ₃ COO) ₂
Nb	NbCl ₅
Nd	Nd ₂ O ₃
P	PO ₄ H ₂ K, POCl ₃
Si	Si(OC ₂ H ₅) ₄ , SiCl ₄ (g)
Sm	SmCl ₃ , Sm ₂ O ₃
Sr	Sr(NO ₃) ₂
Tb	Tb ₄ O ₇
Tm	Tm ₂ O ₃
Y	Y(NO ₃) ₃ , Y ₂ O ₃
Zr	Zr(OC ₃ H ₇) ₄ , Zr(SO ₄) ₂ , ZrOCl ₂
Promotores de transformación de fase	
Catión	Compuesto
Al	AlCl ₃ (g)
Cd	CdO
Co	CoO
Cr	CrCl ₃
Cu	CuO
Fe	Fe, Fe ₂ O ₃
Li	LiF
Mn	MnO ₂ , Mn(NO ₃) ₂ , MnSO ₄
Na	NaF
Ni	Ni(NO ₃) ₂ , Ni(CH ₃ COO) ₂
Sb	Sb ₂ O ₃
Sn	SnO ₂ , SnCl ₂
V	VO ₂ , V ₂ O ₅
Zn	ZnO

1.1.1.4.4. Efecto de los elementos dopantes

Cloro

Efectos del tamaño: el cloro tiene número de coordinación de 6 y 33% más grande que el oxígeno. Por lo que, es muy poco probable que se pueda introducir (estado sólido) o ser retenido (solución) en la red cristalina del TiO_2 .

Efectos de Carga: derivado de lo anterior, la inclusión de dos iones de cloro por un ion de oxígeno es extremadamente improbable. Por la misma razón, la inclusión de un cloro y la reducción de titanio también es poco probable.

Por otra parte, la presencia del cloro en la red de TiO_2 , resultado del proceso de síntesis ha sido reportada como un elemento inhibidor de la transformación de fase [108, 109]. Adicionalmente el cloro presente en la atmosfera ha resultado un promotor de la transformación de fase[86].

Carbono

El carbono ha sido ocupado como dopante en TiO_2 por su habilidad para reducir el band gap, además de mejorar el desempeño en los procesos de fotoactividad de la fase anatasa del TiO_2 [110]. El carbono de valencia 4+ tiene un radio iónico de 0.03 nm, lo que lo sitúa en el borde de la línea de los elementos inhibidores de transformación (figura 11), cabe mencionar que sus efectos reales sobre la transformación anatasa - rutilo versus valencia/tamaño de radio son poco estudiados. Sin embargo, se asume que este es un elemento inhibidor de transformación.

Sin embargo, el carbono es un agente reductor muy fuerte y, cuando se retiene durante el tratamiento térmico en una atmósfera inerte, este puede mejorar la transformación a rutilo a través de la formación de vacancias de oxígeno. En el caso de un tratamiento térmico en condiciones atmosféricas el carbono puede generar enlaces con el oxígeno, dando lugar a la aniquilación de vacancias de oxígeno, y por consiguiente inhibir la transformación.

Litio

El TiO_2 impurificado con Li es de vital importancia tecnológica para la fabricación de celdas solares sensibilizadas [111], para el almacenamiento de energía en nanoestructuras de TiO_2 intercaladas con Litio, así como para sensores de humedad y oxígeno [112]. El dopaje con iones de Li^+ también

afecta a la selectividad de los catalizadores de TiO_2 , principalmente en la conversión de metano en hidrocarburos-C2 [113], de igual forma mejora las propiedades fotoluminiscentes [114], de fotocorriente [115], estructurales, ópticas y electrónicas [116].

Diversos trabajos muestran que al insertar iones de Li^+ en el huésped de TiO_2 estos son distribuidos aleatoriamente en los sitios octaédricos intersticiales. Asimismo, de los tres polimorfos más estudiados del TiO_2 , se sabe que el rutilo y la brooquita pueden acomodar solamente pequeñas cantidades de Litio, mientras que la fase anatasa acepta mayores proporciones de dopaje [117], lo anterior causado por la transición de fase tetragonal del TiO_2 (grupo espacial (I41/AMD) a ortorrómbica $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ (grupo espacial Imma) [118].

La manera en que se acomoda el litio en las partículas de anatasa nanocrystalina es de cierto modo inusual, este acomodo es dependiente de los diferentes tamaños de cristal, sin embargo no es bien comprendido aun, de tal forma que partículas pequeñas muestran mayor capacidad de almacenamiento de litio mientras que partículas más grandes exhiben menor capacidad de almacenamiento [117, 119–122]. Lo cual puede llegar a promover o inhibir la transformación anatasa-rutilo.

El rol de los lantánidos

La presencia de los iones lantánidos en una matriz de titania ha despertado gran interés, debido a que provoca la estabilización de la fase anatasa. En el caso de las propiedades luminiscentes de los lantánidos esto es favorable, ya que existen reportes que indican que la emisión es mayor en un orden de magnitud en la fase anatasa en comparación con la fase rutilo [65]. Esta estabilización también se observa cuando se hacen tratamientos térmicos al material, lo que se ha relacionado con la formación de enlaces Ti-O-Ln en posiciones intersticiales o sustitucionales que impiden el crecimiento de los cristales [123, 124, 124–126], retrasando así la transformación de anatasa a rutilo, ya que depende del tamaño de cristal en primera instancia [127].

2. Fundamentos Teóricos

2.1 Radiación ultravioleta

La radiación UV es una onda electromagnética al igual que la luz visible, ésta última en el rango de 380 hasta 780 nm, como se muestra en la Figura 12. Las ondas electromagnéticas están compuestas por campos eléctricos y magnéticos oscilantes y son capaces de propagarse por el espacio libre y en la materia. El rango de la radiación UV comprende desde los 100 nm hasta 380 nm, justo por debajo de las longitudes de onda de la luz visible. La energía de un fotón es inversamente proporcional a la longitud de onda del fotón, por lo que la radiación UV es más energética que la luz. El rango del UV se subdivide en: UVA en 315-380 nm, UVB en 280-315 nm y UVC en 100-280 nm [128].

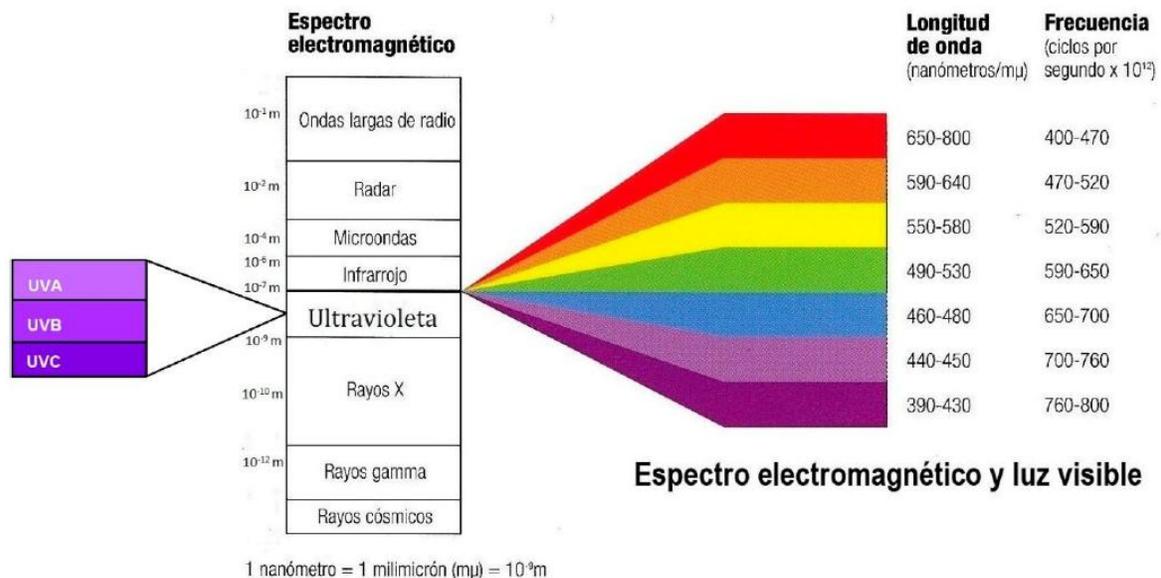


Figura 12. Espectro electromagnético y acercamiento en la región de la luz visible.

La fuente natural más común de luz UV es el sol, el cual dentro de su espectro contiene longitudes de onda correspondientes a la región del ultravioleta. Distintos dispositivos emiten luz UV de forma artificial, por ejemplo, lámparas de descarga de gas y bulbos de halógeno incandescentes. Aplicaciones de esta radiación han sido desarrolladas para impresoras, para desinfectar alimentos, esterilizar el aire en edificios, inspeccionar fallas en materiales, entre otras [12].

Las mediciones ópticas usan la porción que comprende desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano basadas en los parámetros de longitud de onda (λ) y energía (E o $\hbar\omega$). La relación entre la longitud de onda y la energía del fotón resultante está dada por [129]:

$$\lambda = \frac{1.24}{\hbar\omega}$$

De donde $\hbar\omega$ es la energía del fotón en eV y la longitud de onda (λ) está dada en μm .

Si la energía del fotón es menor que la energía E_g del semiconductor, el fotón no es absorbido ya que material es transparente para longitudes de onda más grande que:

$$\lambda = \frac{hc}{E_g}$$

2.2 Fotoluminiscencia en los materiales

2.2.1 Introducción

En los semiconductores, la fotoluminiscencia es explicada por las transiciones energéticas en pares electrón-hueco, específicamente en el tipo que produce recombinación radiativa y puede ser entre las bandas de conducción y de valencia o estados dentro de la banda prohibida, que resultan de defectos en el material o impurezas. La emisión de fotones es una transición electrónica de energía inicial E_i a una final E_f . La energía de estas transiciones se relaciona con la longitud de onda mediante la ecuación:

$$E_f - E_i = \frac{hc}{\lambda}$$

La longitud de onda se relaciona por una constante hc , donde c es la velocidad de la luz y h la constante de Planck. Es importante señalar que los materiales con banda prohibida directa, donde el mínimo de la banda de conducción coincide con el máximo de la banda de valencia, la transición electrónica es vertical y cuando el fotón recibe energía realiza una transición desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. En el caso de los materiales con banda prohibida indirecta, la recombinación necesita la participación de otros agentes para la conservación del momento. En materiales dopados o que tienen defectos en la red, se crean estados en la banda prohibida donde los portadores pueden relajarse y, por lo tanto, resultar en la recombinación que podría dominar el espectro de luz emitida. El número de las transiciones electrónicas depende de la densidad de estados, inicial y final, así como de la probabilidad de ocupación del estado inicial y final.

Existen dos tipos de luminiscencia: fluorescencia y fosforescencia. El primer fenómeno se caracteriza por tener un tiempo de vida más corto (alrededor de 10^{-9} s) que el segundo (desde 10^{-3} s a minutos) debido a que las transiciones están permitidas, es decir, ocurren sin cambio de espín ($S_1 \rightarrow S_0$), mientras que el segundo implica un cambio en el mismo ($T_1 \rightarrow S_0$) y, por tanto, son transiciones prohibidas [130].

La población de los estados excitados, se consigue mediante la aplicación de una energía que permita la transición de los electrones desde el estado fundamental al excitado, la cual suele ser lumínica. Debido a ello, el proceso es conocido como fotoluminiscencia, y se define como el proceso por el cual un elemento o compuesto es capaz de emitir luz de una longitud de onda mayor (en general) que la de la luz aplicada.

A pesar que desde la antigüedad ya se observaban fenómenos luminiscentes en la naturaleza como la luz del mar, animales o piedras luminosas, etc., la primera observación de este fenómeno, y más concretamente de fluorescencia, a partir de un ensayo experimental, fue realizada en 1845 por Herschel, el cual utilizó una solución de quinina bajo la incidencia de luz solar, detectando la emisión de luz azul, un inusual fenómeno que no podía ser explicado con el conocimiento de la época [131]. En 1852, Stokes observó experimentalmente, a través de una solución de quinina y luz solar, utilizando como filtro un vidrio azul de una vidriera de una iglesia (permite el paso de luz de longitud de onda menor de 400 nm), que el fenómeno de fluorescencia emite una luz que suele ser menos energética que la luz absorbida, en este caso, la quinina absorbe en el ultravioleta y emite en el visible (azul) [132]. Aun así, a pesar de estas observaciones experimentales, no fue hasta 1888

cuando el físico alemán Wiedemann introdujo el término de luminiscencia para la caracterización de la emisión de luz no condicionada por un aumento de la temperatura [133].

Una de las características más importantes de la fluorescencia es la alta sensibilidad. El uso de sustancias para el control de la contaminación por hidrocarburos, drogas u otros intereses como puede ser la demostración de la conexión entre los ríos Rin y Danubio mediante corrientes subterráneas (1877) [134], permitió la estimulación necesaria para el desarrollo del primer espectrofluorímetro (1950). Además, gracias a la luminiscencia, se pudieron descubrir muchos elementos lantánidos.

Otras características y propiedades importantes de este fenómeno se detallan a continuación:

- Regla de Kasha [135]: el espectro de emisión de un elemento o compuesto es, generalmente, independiente de la longitud de onda de excitación.
- Rendimiento cuántico: número de fotones emitidos por número de fotones absorbidos.
- Tiempo de vida: tiempo que permanece el elemento o compuesto en su estado excitado antes de emitir un fotón.
- “Quenching”: desexcitación de la sustancia mediante procesos no radiativos.

Existe una gran variedad de elementos y compuestos luminiscentes: desde los elementos lantánidos hasta compuestos inorgánicos como óxidos y sulfuros (CuO, ZnS), pasando por compuestos orgánicos (como la quinina o el antraceno) y organometálicos. Estos últimos, especialmente los que contienen lantánidos, están recibiendo un especial interés y están experimentando un gran desarrollo en el campo de la medicina y de los sensores (pH, aniones, iones metálicos, etc.) [130]. Además, la combinación de materiales no luminiscentes, generalmente semiconductores, con lantánidos está adquiriendo una gran relevancia en los últimos años con el fin de utilizarlos en diferentes aplicaciones como pueden ser guías de onda, láseres, memorias ópticas, LEDs, etc. [136].

2.2.2 lantánidos

Los lantánidos (Ln), también conocidos como tierras raras, son los elementos situados en el sexto período de la tabla periódica, desde el lantano hasta el lutecio. Son ácidos duros de Lewis los cuales tienen la capacidad de concentrar contaminantes orgánicos sobre la superficie del semiconductor, mejorando la eficiencia de la separación por electrón-hueco optimizando la fotoactividad del óxido de titanio, además de inhibir la transformación de anatasa a rutilo [137–139] ; por lo que tienen

gran tendencia a unirse con ligandos que contienen flúor y oxígeno, y se encuentran en minerales que contienen grupos fosfato como la monacita, que contiene mezclas de lantánidos y torio [(Ln,Th)PO₄], y la xenotima (de composición similar).

La química de los lantánidos es muy parecida. Su configuración electrónica es [Xe] 4fⁿ 5d¹ 6s² (adquiriendo n valores desde 0 hasta 14) lo que provoca que en todos los casos presenten estado de oxidación +3, aunque en ocasiones también son estables otros estados de oxidación debido a que la capa 4f se encuentra vacía (Ce⁴⁺), semillena (Eu²⁺) o llena (Yb²⁺). Esto impide, a excepción de los que presentan varios estados de oxidación estables, que su separación tras extraerlos de los minerales sea relativamente fácil y solo se consiga mediante métodos de extracción líquido-líquido o cromatografía de intercambio iónico. La estabilidad del estado de oxidación +3 viene dada porque una vez que se han eliminado los electrones de valencia de los orbitales 6s y 5d, los electrones f son atraídos fuertemente por el núcleo, dando lugar a que los iones Ln³⁺ no tengan orbitales frontera con una preferencia direccional; por tanto, los enlaces que puedan formarse se consideran consecuencia de la atracción electrostática entre iones. Además, debido a que los orbitales f son más internos que los orbitales 5s y 5p, los cuales están llenos, los niveles electrónicos no se van a ver tan afectados por el entorno que les rodea o por la formación de complejos, dando lugar a un espectro ultravioleta-visible (UV-Vis) e Infrarrojo Cercano (IRC) con unas bandas muy estrechas, a diferencia de lo que ocurre con los metales de transición. Además, según la regla de selección descrita por Laporte y Meggers [140], las transiciones electrónicas entre estados simétricos (con respecto a un centro de inversión) están prohibidas, siendo el caso de las transiciones 4f-4f; sin embargo, por encontrarse el ion en una matriz sólida o formando compuestos, se produce un pequeño desacoplamiento de los niveles energéticos debido a la interacción con el campo cristalino que permite parcialmente dichas transiciones, dando lugar a bandas estrechas y a unos coeficientes de absorción molares muy bajos (<3 M⁻¹ s⁻¹) [130].

El radio iónico de los iones Ln³⁺ disminuye a medida que la capa 4f se va llenando, debido a que la carga efectiva nuclear aumenta poco a poco porque los orbitales 4f son muy poco apantallantes, lo que aumenta la atracción entre los electrones y el núcleo. Cabe mencionar que los potenciales de reducción son muy similares para todos ellos.

Los lantánidos, a excepción del lantano y el lutecio por tener los orbitales 4f vacíos y llenos respectivamente, son capaces de emitir luz debido a que poseen una gran cantidad de estados

excitados. En 1963, Dieke y Crosswhite publicaron sus niveles energéticos en sus estados doble y triplemente ionizados, Figura 13 [141, 142]. Algunos de ellos como el Eu^{3+} o el Tb^{3+} tienen una mayor emisión de luminiscencia. Las propiedades de la emisión dependen directamente de la facilidad con la que sea posible poblar el estado excitado y de que las vías de desexcitación no radiativa sean mínimas. Cuanto menor sea la diferencia energética entre los dos niveles energéticos, entre los que se da la transición electrónica, mayor es la probabilidad de que se dé una desexcitación no radiativa, como puede ser a través de las vibraciones de los enlaces de los ligandos y, particularmente, los de alta energía como los enlaces O-H. En consecuencia, para aumentar la emisión de luz, la modificación del entorno del lantánido es un campo que está adquiriendo un gran interés, destacando los compuestos organometálicos que, a su vez, pueden contener otros metales que absorban con un mayor rendimiento la luz incidente y, posteriormente, transfieran esa energía a través de las cadenas orgánicas al lantánido, provocando así un aumento de luminiscencia [130].

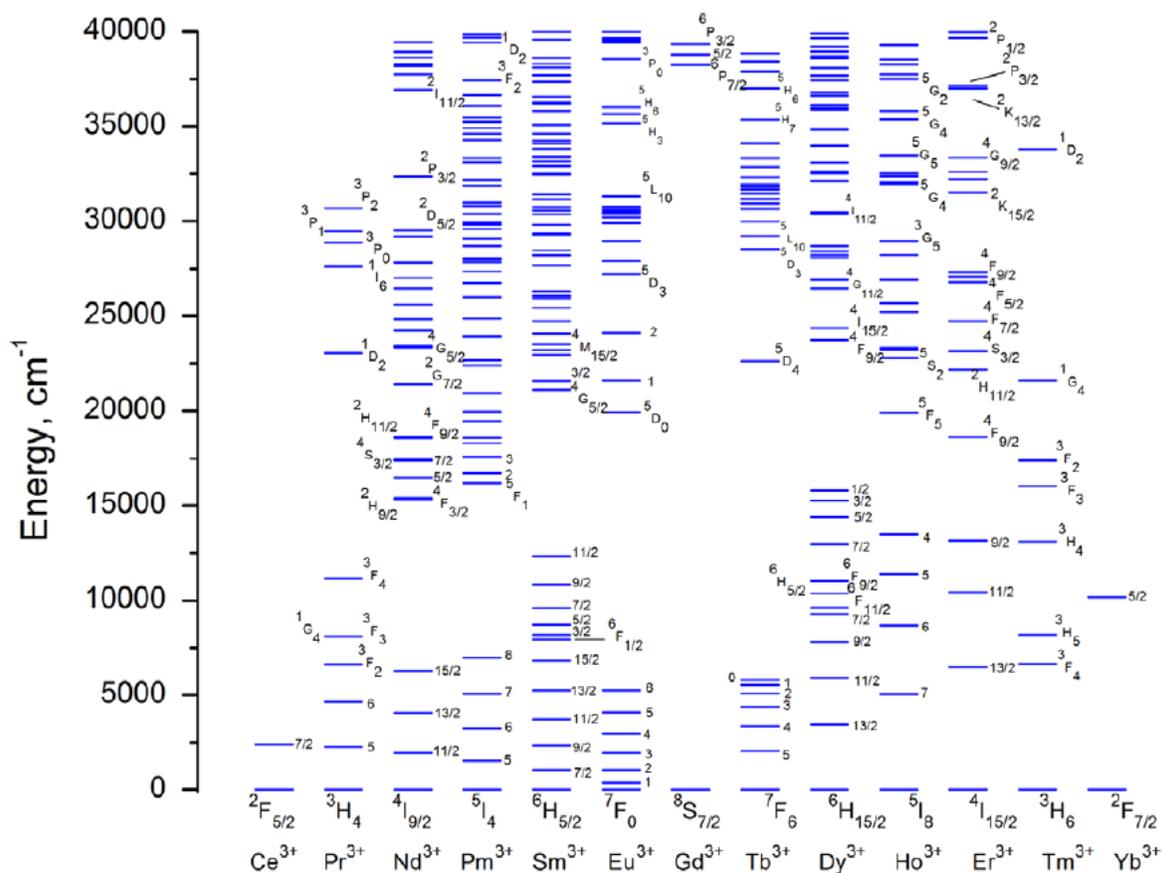


Figura 13. Niveles de energía calculados de lantánidos trivalentes.

2.2.2.1 Comportamiento del ion lantánido Ln^{3+} en un estado excitado. Mecanismos de desexcitación

Tras la aplicación de una energía determinada (ya sea lumínica, eléctrica, etc.), el ion alcanza un estado excitado metaestable. La estabilidad de dicho estado depende del tiempo de vida, el cual queda determinado por los mecanismos de desexcitación. Se pueden diferenciar dos grupos: radiativos y no radiativos (Figura 14). Los primeros consisten en la pérdida de energía del ion para pasar de un estado de mayor energía a otro de menor energía mediante la emisión de un fotón de luz; sin embargo, los segundos consisten en la misma transición energética, pero sin la emisión de luz. La pérdida de energía en este último caso puede darse mediante diferentes procesos que impliquen varios pasos diferentes:

- Emisión de fonones: emisión de cuasipartículas energéticas que generan vibraciones de los enlaces que se encuentran alrededor del ion en un sólido. Normalmente se suelen dar varias emisiones sucesivas.
- Interacciones con otros iones Ln^{3+} : transferencias energéticas entre los iones cercanos (ver siguiente apartado y Figura 15).
-

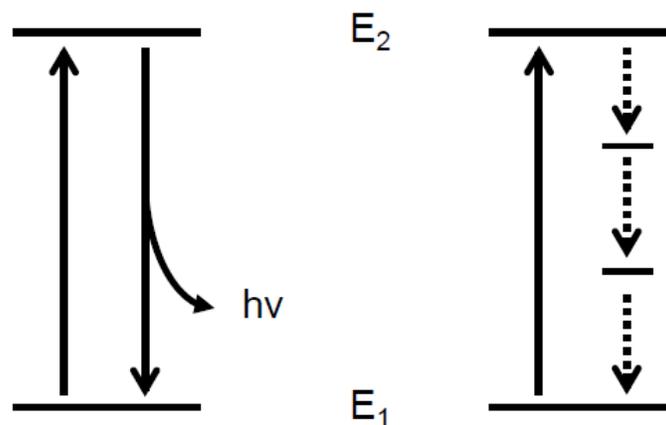


Figura 14. Representación de un mecanismo de desexcitación radiativa (izda.) y no radiativa por emisión de fonones (dcha.) desde el nivel energético de mayor energía (E_2) al de menor (E_1).

2.2.2.2 Interacciones ion-ion

Una de las características de los iones lantánidos es su tendencia a la interacción entre ellos. Esto se puede dar entre dos iones iguales o diferentes. Normalmente provocan mecanismos de pérdida incrementando las vías de desexcitación no radiativas o facilitando nuevas emisiones de luz que no son deseadas. Pero en otros casos, como puede ser el codopado de Er/Yb, se consigue un aumento de la luminiscencia (en este caso del Er^{3+}). Se pueden dar una gran variedad de interacciones ion-ion, siendo las más importantes son las siguientes (Figura 15):

- “Upconversion”: la desexcitación de uno de los iones provoca la excitación de otro cercano ya excitado a un nivel energético mayor.
- Transferencia de energía: la desexcitación de un ion provoca la excitación de otro cercano (no excitado). Posteriormente se puede dar una relajación radiativa o no, pero a medida que se dan transferencias energéticas sucesivas, la probabilidad de una desexcitación no radiativa es mayor.
- Relajación cruzada: la desexcitación de un ion en un nivel energético elevado provoca la excitación de otro ion cercano (no excitado) siempre y cuando la diferencia energética entre los niveles energéticos de las transiciones de un ion y del otro sean parecidas.
-

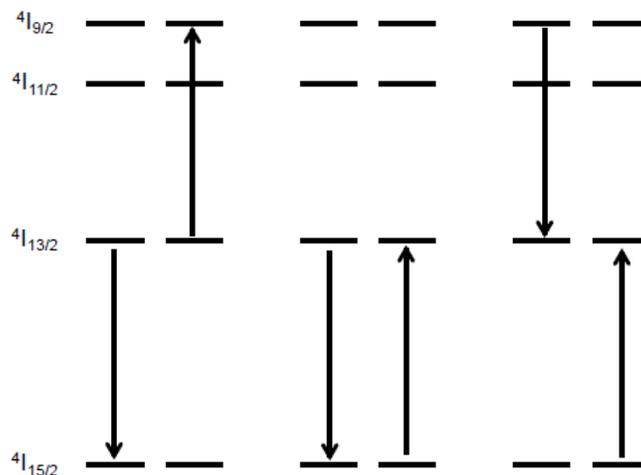


Figura 15. Interacciones ion-ion para iones Er^{3+} . De izquierda a derecha: proceso de “upconversion”, transferencia de energía y relajación cruzada.

2.2.2.3 Principales transiciones de los iones Ln³⁺

En la Tabla 6 se recogen las principales emisiones de los diferentes complejos acuosos de Ln³⁺ [130, 143–146].

Tabla 6. Principales emisiones de los diferentes complejos acuosos de iones lantánidos. IRC: Infrarrojo Cercano. UV: Ultravioleta. λ : longitud de onda de la banda o rango de emisión más intenso.

Ln ³⁺	Estado Excitado	Estado Final	J	Tipo de Luminiscencia	λ / nm	Rango Emisión
Pr ³⁺	¹ G ₄	³ H _J	4-6	Fosforescencia	1300	IRC
	¹ D ₂	³ F _J	2-4	Fosforescencia	890, 1060	IRC
	³ P ₀	³ H _J	4-6	Fluorescencia	525- 680	Naranja
Nd ³⁺	⁴ F _{3/2}	⁴ I _J	9/2- 15/2	Fluorescencia	1060	IRC
Sm ³⁺	⁴ G _{5/2}	⁶ H _J	5/2- 15/2	Fosforescencia	590	Naranja
Eu ³⁺	⁵ D ₀	⁷ F _J	0-6	Fosforescencia	620	Rojo
Gd ³⁺	⁶ P _{7/2}	⁸ S _{7/2}	-	Fosforescencia	312	UV
Tb ³⁺	⁵ D ₄	⁷ F _J	6-0	Fosforescencia	550	Verde
Dy ³⁺	⁴ F _{9/2}	⁶ H _J	15/2- 5/2	Fosforescencia	570	Amarillo- naranja
Ho ³⁺	⁵ F ₅	⁵ I _J	8-4	Fluorescencia	970, 1450	IRC
	⁵ S ₂	⁵ I _J	8-4		540	Verde
Er ³⁺	⁴ S _{3/2}	⁴ I _J	15/2- 9/2	Fluorescencia	- 1530	- IRC
	⁴ I _{13/2}	⁴ I _{15/2}	-			
Tm ³⁺	¹ G ₄	³ H _J	6-4	Fosforescencia	-	-
Yb ³⁺	² F _{5/2}	² F _{7/2}	-	Fluorescencia	980	IRC

2.2.2.4 Materiales Semiconductores Fotoluminiscentes

Muchos elementos de la tabla periódica no presentan propiedades fotoluminiscentes, sin embargo, cuando están formando compuestos como el óxido o el sulfuro se llega a presentar. En ocasiones, esta luminiscencia va asociada a defectos que se generan en la matriz, como por ejemplo, vacancias de oxígeno o iones intersticiales [147]. Uno de los campos que más interés ha generado entre los distintos grupos de investigación es el dopado de este tipo de materiales (óxidos, sulfuros, etc.), y más concretamente los semiconductores, con lantánidos. Cuando el ion Ln^{3+} se encuentra en una matriz sólida, los estados excitados sufren un desdoblamiento debido al efecto del campo cristalino, siendo mucho menos notable que el desdoblamiento debido al efecto espín-órbita [136].

La transición intraconfiguracional 4f-4f de los elementos lantánidos son responsables de la emisión de luz. Estos niveles de energía 4f son afectados por las fuerzas electrostáticas producidas por los átomos de las capas externas y levemente por el cristal huésped [148]. Como los iones Ln^{3+} crean trampas isoelectrónicas (Figura 16) los excitones [149, 150] acoplados crean mecanismos de excitación y recombinación diferentes a los casos cuando se tienen excitones acoplados a donantes neutrales o receptores.

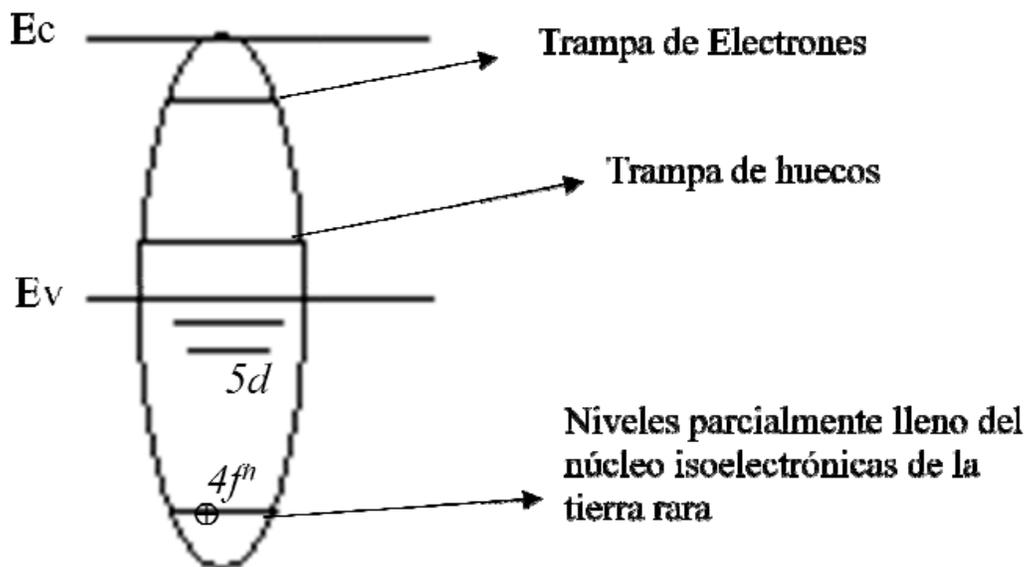


Figura 16. Trampa isoelectrónica representada por una elipse. Se ilustran las bandas de aceptación (trampas huecos) y donación (trampa electrones) debidas a la presencia de núcleos isoelectrónicos

En el caso del excitón acoplado a un donante neutral o receptor, el tiempo característico de luminiscencia es del orden de nanosegundos, mientras que en el caso de un excitón acoplado a una trampa isoelectrónica es del orden de miles de nanosegundos. Otra característica importante es que las trampas isoelectrónicas de los Ln^{3+} dependen de la temperatura. Esto se debe al tipo de mecanismo dominante en la excitación de los Ln^{3+} .

2.2.2.4.1 Excitación directa

Cuando ocurre fotoexcitación directa los electrones de los niveles 4f en los Ln^{3+} absorben fotones con las energías adecuadas para ser excitados Figura 17.

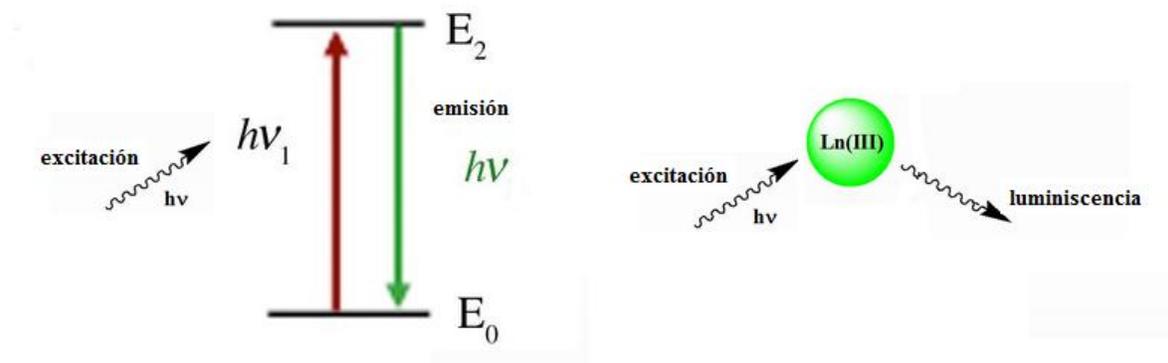


Figura 17. Mecanismo de excitación directa de los iones lantánidos

2.2.2.4.2 Excitación indirecta

En la excitación indirecta (Figura 18) se aplica una radiación cuya energía sea, en el caso de semiconductores, mayor o igual a la diferencia energética entre la banda de valencia (BV) y la de conducción (BC), conocida como banda de prohibida (band gap), permitiendo así que los electrones de la primera den un salto energético a la segunda, generando un par electrón-hueco.

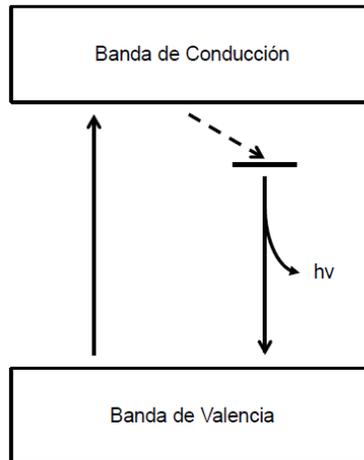


Figura 18. Mecanismo de excitación indirecta.

En este caso, los iones lantánidos actúan como trampas electrónicas y los electrones pueden continuar el proceso de desexcitación a través de ellos mediante los diferentes mecanismos posibles vistos anteriormente (Figura 15).

El dopado de los materiales con lantánidos tiene varias limitaciones. Una de ellas y de las más importantes es su solubilidad en la matriz sólida, ya que por encima de un cierto límite los iones tienden a formar “clusters” entre ellos o compuestos o aleaciones con algún componente de la matriz. Esto provoca que el proceso de “quenching” (inhibición de la emisión de luz) se vea más favorecido, debido al aumento de las interacciones ion-ion, que puede generar especies ópticamente no activas o vías de desexcitación no radiativas. Al estar en una matriz sólida, las interacciones ion-ion (Ln^{3+} -iones de la matriz) son mucho más favorables y por ello, la relajación a través de este mecanismo permite la despoblación rápida de los niveles excitados. Suele ser favorable cuando se requiere un pequeño número de los mismos para alcanzar el estado de menor energía. Además de este proceso, se pueden dar los vistos en el apartado interacciones ion-ion de los lantánidos (cuando se supera el límite de solubilidad), por lo que la selección de una buena matriz es un paso previo muy importante.

Dentro de los semiconductores tienen gran interés los que tienen un BG elevado, es decir, mayor de 2.0 eV. Esto es debido a que el proceso de “quenching” es inversamente proporcional al BG del material que actúa como matriz. En los últimos años, uno de los semiconductores que más interés ha captado por los diferentes grupos de investigación es el óxido de titanio (IV), conocido también

como titanía. Su band gap oscila entre 3.0 y 3.2 eV y posee una gran cantidad de propiedades y aplicaciones que lo hacen un material muy interesante [151].

Excitones

la absorción de fotón por una transición interbanda en un semiconductor crea un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia, estas partículas de cargas opuestas son producidas en el mismo punto del espacio, y pueden atraerse una hacia la otra mediante la interacción de coulomb. Esta interacción aumenta la probabilidad de conformación de un par electrón-hueco y, por lo tanto, aumenta la velocidad de recombinación óptica, más aún, si ciertas condiciones son satisfechas puede formarse un par electrón hueco ligado; este par neutral ligado es llamado un excitón. Un excitón puede ser visualizado como un pequeño sistema semejante al átomo de hidrogeno con electrón y hueco orbitando uno entorno al otro.

Se han definido dos tipos de excitones: de Wannier-Mott o excitones libres y de Frenkel o excitones fuertemente ligados. Los excitones de Wannier-Mott son observados principalmente en semiconductores, mientras que los de Frenkel se observan en cristales aisladores o moleculares.

En la Figura 19 se ilustran los dos tipos de excitones; en ella se muestra un electrón y un hueco orbitando uno alrededor del otro, en el interior de un cristal. Los excitones de Wannier-Mott poseen un radio grande, de tal forma que el volumen determinado por este radio contiene un gran número de átomos de cristal; estos excitones constituyen estados deslocalizados, y pueden moverse libremente por el cristal a esto se debe la denominación alternativa de excitones libres. Los excitones de Frenkel, por el contrario, con radio muy pequeño, el cual es comparable con el tamaño de la celda unitaria; esto hace que posean estados localizados fuertemente ligados a moléculas o átomos, y que su movilidad a través del cristal sea mucho menor que la de los excitones libres. Los excitones de Wannier-Mott tienen energías de enlace de 0.01 eV. Como a temperatura ambiente $kT \approx 0.025$ eV, en muchos materiales estos excitones solo pueden ser observados a temperaturas criogénicas ($<100K$). por otra parte, los excitones de Frenkel tienen energía de enlace entre 0.1 y 1 eV, lo que hace que estos últimos sean estables a temperatura ambiente [152–156].

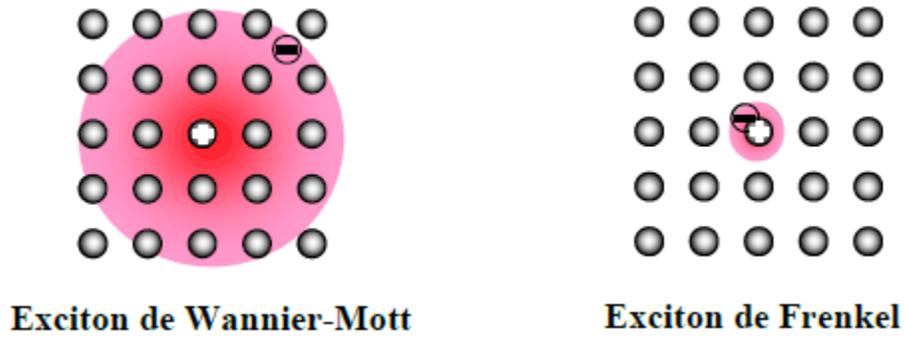


Figura 19. Diagrama de un excitón Wannier-Mott y de un Excitón Frenkel.

En un excitón libre el radio es mucho mayor que la distancia interatómica. Para promediar el efecto de la estructura compleja de la cantidad de átomos que hay entre el electrón y el hueco se estudia el movimiento del excitón, usando el modelo hidrogenoide [157]. En el espectro de fotoluminiscencia, intensidad versus la energía del fotón, el pico excitónico estará situado en la energía:

$$h\nu = E_g - E_X^n$$

En el caso de un semiconductor de gap directo. Y para un semiconductor de gap indirecto estará situado en el valor de energía:

$$h\nu = E_g - E_X^n - mE_p$$

En donde E_p es la energía del fonón involucrado, y m es el número de fonones ópticos emitidos por transición o replicas fonónicas. La forma de línea espectral del excitón se puede modelar con una función empírica adecuada $S(\hbar\omega)$, y expresar la ecuación de la tasa de emisión espontánea como:

$$R(\hbar\omega) \propto \frac{S(\hbar\omega)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega - \Delta E_f}{kT}\right)}$$

Y $\Delta E_f = E_F^e - E_F^h$ es la diferencia entre los cuasiniveles de Fermi, del electrón y el hueco ilustrados en la Figura 20.

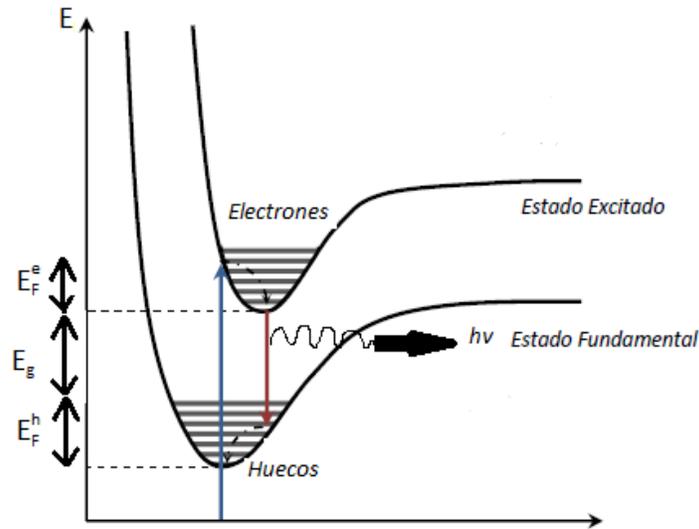


Figura 20. Ocupación de los estados en las bandas de valencia y de conducción. Electrones y huecos tienen cuasiniveles de Fermi E_F^e, E_F^h , respectivamente. [152]

Dado que el excitón libre puede moverse a través del cristal, es posible que el excitón se forme en un lugar del cristal y se recombine en otro lugar, transcurriendo así un intervalo de tiempo igual al tiempo de vida media, antes de la recombinación del par electrón-hueco para producir un fotón. Este fotón se propaga en una pequeña distancia dentro del cristal con la probabilidad de generar otro excitón, con el cual se puede transportar energía de un lugar a otro del cristal, mediante esta interacción resonante. La interacción resonante entre el excitón y el fotón se denomina polaritón. Los polaritones pueden ser disipados en fonones, o colisionar con la superficie del cristal y producir luminiscencia. El modelo de polaritón explica, en algunos experimentos con aleaciones III-V, la discrepancia entre la forma de línea lorentziana que teóricamente se espera para la transición de un electrón libre en el espectro de fotoluminiscencia, y la forma de línea experimental que presenta un pico asimétrico y un hombro a mayor energía [158].

En las aleaciones III-V predomina el acoplamiento excitón-fonón débil, y la expresión para la forma de línea del espectro de fotoluminiscencia, en este caso, de acoplamiento está dada por la curva lorentziana [159–166]. Para acoplamiento excitón-fonón fuerte [159–166] la forma de línea está dada por la curva gaussiana. El ensanchamiento de los picos en las curvas presentadas por el acoplamiento débil y fuerte, reproducen el efecto estadístico de desorden, dislocaciones, imperfecciones, campos locales alrededor de un valor medio. Adicionalmente a través de la

comprensión del efecto Stark se puede también explicar el desplazamiento y desdoblamiento de las líneas espectrales de los átomos y moléculas, que interactúan con la presencia de un campo eléctrico estático. Por lo tanto, el ancho medio del pico refleja la calidad cristalina de la muestra, lo que explica los picos estrechos en espectros a baja temperatura de cristales muy puros.

Recombinación de excitón ligado

Los excitones pueden estar ligados a centros de impurezas o a otras potenciales fluctuaciones de la red cristalina, formando complejos excitónicos; este complejo excitónico se llama excitón ligado, y se denota en la literatura como (BX). Cuando dos excitones se recombinan, su emisión está caracterizada por un espectro angosto con ancho de línea de menor energía que el ancho de línea del excitón libre. Un excitón puede estar ligado a impurezas neutras o impurezas ionizadas. Un excitón (Par electrón-hueco) ligado a un donador ionizado se denota por (D^+, X) , ligado a un donador neutral se denota por (D^0, X) , ligado a un aceptador ionizado (A^-, X) y (A^0, X) para el aceptador neutro.

Cuando la concentración de impurezas es grande, la recombinación por excitones ligados (BX) se hace más pronunciada que la recombinación por excitones libres. La energía del fotón emitido es por consiguiente [130]:

$$\hbar\omega = E_g - E_X^b - E_{BX}$$

De donde E_X^b y E_{BX} son las energías de enlace del excitón libre y de ligadura del excitón a la impureza, respectivamente.

Para finalizar el tratamiento de las transiciones excitónicas, es necesario mencionar nuevamente que la forma de línea espectral se ve afectada en aleaciones semiconductoras, por lo que se denomina ensanchamiento de aleación. Este ensanchamiento en la banda espectral es a causa de la distribución aleatoria de átomos, composición, gradientes de concentración, y fluctuaciones de

potencial cristalino. Un estudio teórico y experimental de este ensanchamiento en aleaciones ternarias y cuaternarias es presentado por Schubert et al. [167].

Recombinación donador-aceptador

Las transiciones pueden ocurrir entre donadores y aceptadores neutros. La recombinación del par donador-aceptador (D, A) se presentan en semiconductores compensados y sigue este esquema general: $D^0 A^0 \rightarrow D^+ A^- + (e, h) \rightarrow D^+ A^- + \gamma$, donde la recombinación del par (e, h) produce el fotón y de energía $\hbar\omega$ con:

$$\hbar\omega = E_g - E_D^b - E_A^b + \frac{e^2}{\epsilon r}$$

Donde r es la distancia entre las impurezas, ϵ la constante dieléctrica relativa del semiconductor, $e^2 \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$, E_D^b y E_A^b las energías de enlace del donador y aceptador, respectivamente.

Recombinación banda a impureza

La recombinación de un portador de carga con un estado de impureza es más probable en semiconductores dopados, y la transición se llama transición libre a ligado (FB). Si el portador es un electrón, éste podría decaer a un nivel aceptador de manera radiativa (e, A) o decaer a un nivel donador de manera no radiativa vía fonónica. Análogamente puede suceder con el hueco, éste puede decaer de modo radiativo (h, D) en un donador, y de modo no radiativo en un aceptador. La teoría de captura y recombinación en donde se involucran estados de impurezas es llamada cinética de Shockley-Read-Hall (SHR) [168, 169]. La energía del pico en el espectro de fotoluminiscencia está dada por [160]:

$$\hbar\omega = E_g(T) - E_t - \frac{1}{2}KT,$$

Donde E_t es la energía de ionización de la impureza donadora o aceptadora. Mientras la forma de la función envolvente de intensidad en función de la energía del fotón emitido ($\hbar\omega$) para un nivel de concentración de impurezas N_t esta expresada como [160].

Recombinación banda-banda en gap directo

Aunque los estados excitónicos representan estados de menor energía para el par electrón-hueco, la existencia de excitones es mucho más probable en cristales puros y a bajas temperaturas, por tanto, en general hay mayor cantidad de estados libres de portadores ocupando estados de bandas cuando $kT > E_x^b$, o en el caso de cristales menos perfectos o con impurezas, en donde los estados locales tienden a romper el enlace excitónico, y a convertir los excitones en portadores de carga libres. Estos portadores libres pueden entonces recombinarse radiativamente en lo que se conoce como una transición banda a banda [170]. En la Figura 21 se presentan las principales formas de recombinación.

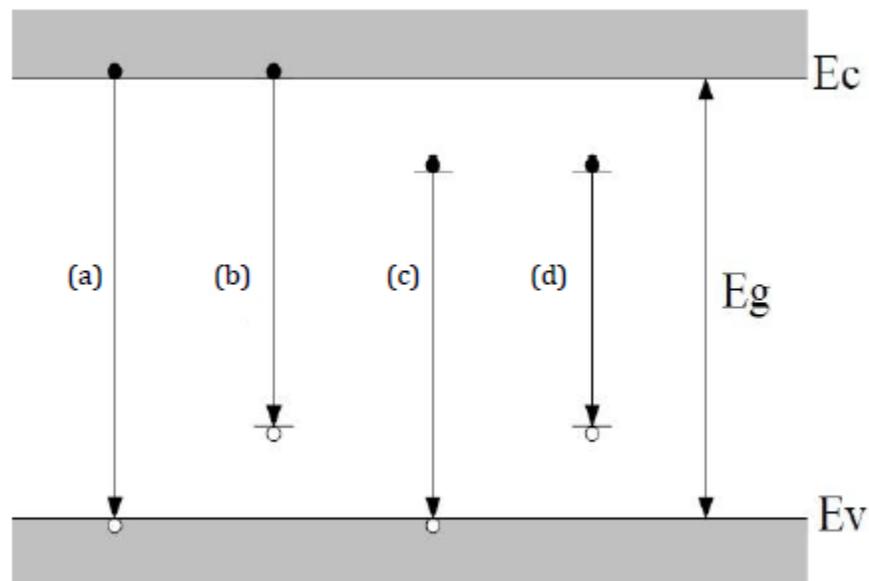


Figura 21. Procesos de recombinación. (a) Banda-Banda, (b) Banda de conducción-aceptador, (c) Donador-banda de valencia, (d) Donador aceptador.

2.2.2.5 Diagrama de coordenada configuracional

En 1936 Von Hippel propuso un modelo que permite describir cualitativamente los espectros de absorción y emisión del proceso luminiscente, mediante un diagrama en el cual se representan las curvas de energía potencial para el estado base y excitado del centro luminiscente en función de la distancia entre los centros luminiscentes, el cual se denomina modelo de Coordenada Configuracional, dicho modelo describe los modos de vibración del centro luminiscente involucrado.

Este modelo se basa en dos aproximaciones, la primera, llamada aproximación adiabática (o aproximación Born-Oppenheimer), considera que el ion se mueve muy lentamente en comparación con los electrones de valencia (10^3 veces más rápidos), con lo que las transiciones electrónicas tienen lugar cuando el núcleo tiene una posición prácticamente fija, de forma tal que el electrón se mueve sin percibir ningún cambio en la posición del núcleo. Esto se asume debido a que el núcleo atómico es mucho más pesado que los electrones, y por lo que este se moverá en una escala de tiempo mucho menor [171, 172].

La segunda aproximación toma en cuenta un solo modo vibracional, con lo cual se simplifica el problema. El modelo de Coordenada Configuracional consiste en considerar que el ion A se encuentra acoplado a la red vibracional, con lo que los iones que lo rodean vibrarán alrededor de este, distorsionando los estados electrónicos del ion A, ahora bien, si consideramos que este se encuentra en reposo, y que los iones circundantes se mueven en fase, es decir que se acercan y alejan al mismo tiempo, esto dará como resultado un sistema simétrico, como se muestra en la Figura 22.

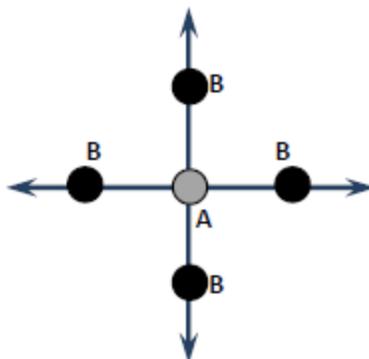


Figura 22. Sistema vibracional simétrico.

La representación gráfica del diagrama de coordenada configuracional (Figura 23) para este modo vibracional, se reduce a una gráfica de la energía E , contra la distancia de entre los iones r , debido a que este es el parámetro que se modifica durante las vibraciones

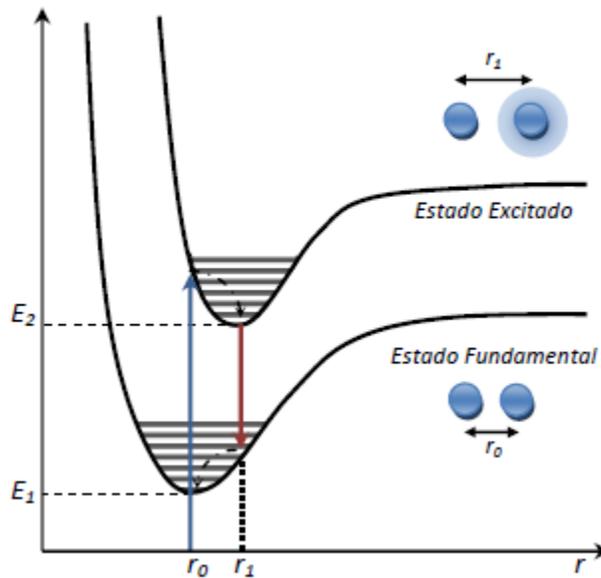


Figura 23. Diagrama de Coordenada Configuracional.

Dado que el diagrama se basa en las curvas de las interacciones entre fuerzas atractivas y repulsivas, así como, a la parte baja de estas, es decir, en torno a la posición de equilibrio, se representa una parábola y el acercamiento se puede hacer mediante la ley de Hooke, con lo que la fuerza y la energía potencial quedarán dadas por:

$$F = -k (r_1 - r_0)$$

$$E = -\frac{1}{2}k (r_1 - r_0)^2$$

Puesto que este sistema representa un problema en la microescala, solo es posible resolverlo desde la mecánica cuántica, de manera que al resolver la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico simple para los niveles de energía permitidos queda:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

Derivado de lo anterior, la resolución de la ecuación nos indica los niveles de energía permitidos dentro de la parábola, descrita por la mecánica clásica.

El proceso de luminiscencia interpretado por el modelo de la coordenada configuracional, es el siguiente. La transición **A**→**B** (absorción de energía) es vertical debido a que esta se lleva a cabo en un tiempo menor que el necesario para que el núcleo del centro luminiscente se mueva apreciablemente en la red (lo que es conocido como principio de Franck-Condon). Posteriormente el sistema presentara una relajación de **B** a **C** hacia la posición de equilibrio del estado excitado cediendo en el proceso el exceso de energía en forma vibracional a la red. Una vez que el centro ha alcanzado la posición de equilibrio en el estado excitado, este regresa a su estado fundamental por medio de una transición **C**→**D** vertical en la cual se emite un fotón. Finalmente, el centro se relaja hacia la posición de equilibrio del estado fundamental cediendo nuevamente el exceso de energía en forma fonónicas, Figura 24.

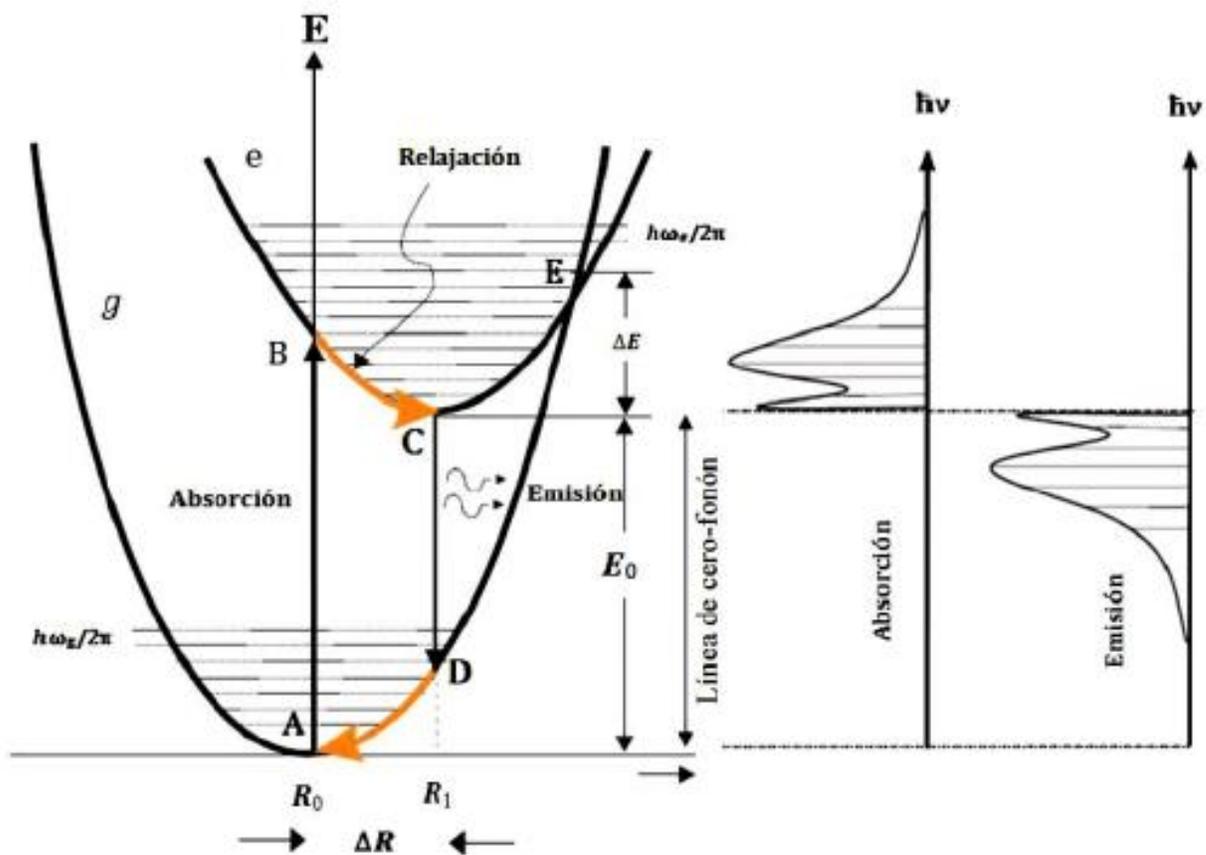


Figura 24. Proceso de luminiscencia analizado con el modelo de Coordenada Configuracional.

El diagrama de coordenada configuracional nos explica porque existe una diferencia de energía, entre la radiación absorbida y la radiación emitida, debido a pérdidas por relajación que se transforman en vibraciones fonónicas (no radiativas). La diferencia de energía se conoce como corrimiento de Stokes y puede proporcionar información sobre la interacción entre el ión activador y los iones vecinos.

Las transiciones del nivel vibracional más bajo del estado fundamental al nivel vibracional más bajo del estado excitado se conoce como línea de cero-fonón, las líneas de absorción y emisión ocurren a la misma frecuencia. En el espectro de absorción habrá una banda correspondiente a las transiciones eléctricas cuyas energías son más altas que la línea de cero-fonón. En los espectros de emisión habrá una banda correspondiente a las transiciones más bajas de energía que dicha línea.

Los picos excitación y emisión aparecen lejos de la línea cero-fonón debido a las diferencias r_0 y r_1 .

En el caso de la curva del estado vibracional fundamental se cruza con la correspondiente al estado vibracional excitado, debido a un desplazamiento pronunciado en r , lo cual dará como resultado que no exista emisión, disipando toda la energía absorbida en vibraciones de red.

2.2.3 La Titania y los Lantánidos (Eu^{3+} , Sm^{3+})

2.2.3.1 TiO_2

La titania es un óxido semiconductor, es decir, posee una banda ocupada (banda de valencia) y una vacía (banda de conducción) y la separación entre ambas es pequeña, lo cual permite el salto de electrones de la primera a la segunda con un pequeño aporte energético. Además, puede presentar semiconductividad tipo n, es decir, se introducen nuevas bandas donadoras de electrones por debajo (de menor energía) de la banda de conducción. Estos electrones pueden saltar a la banda de conducción generando así conductividad. En el caso de la titania y de muchos óxidos de metales de transición en alto estado de oxidación, esta semiconductividad se genera cuando se somete el material a temperaturas elevadas que generan vacancias de oxígeno, quedando los dos electrones correspondientes atrapados en el hueco que ocupaba antes en la red cristalina. Estos dos electrones van a ocupar una banda de conducción antes vacía de menor energía que la banda de conducción del TiO_2 , favoreciendo así la presencia de electrones en la banda de conducción con la necesidad de un menor aporte energético. Este tipo de conductividad se hace evidente cuando el TiO_2 es sometido

a altas presiones de oxígeno ya que se observa un descenso en su conductividad [173]. Por otra parte, la presencia de los electrones libres puede alterar los átomos vecinos de la matriz y así, en el caso de la titania, pueden aparecer iones Ti^{3+} por la reducción de un ion Ti^{4+} [147, 174, 175].

Ópticamente, la titania solo presenta respuesta en el rango UV. Esto es debido a que el Ti^{4+} no tiene electrones en los orbitales d, y, por lo tanto, sólo se ven bandas de transferencia de carga en el espectro UV-Vis que, en este caso, corresponden con el Band Gap, cuyo valor depende de la fase cristalina en la que se encuentre. En el caso de la anatasa, el band gap es de 3.2 eV, lo que implica que, para conseguir transiciones de electrones desde la BV hasta la BC, es decir, generar un par electrón-hueco (e-h), es necesario aplicar una energía mínima de 3.2 eV o, lo que es lo mismo, una longitud de onda de ~ 388 nm. Cuando generamos un par e-h, estamos aumentando la conductividad de la titania gracias a los electrones presentes en la Banda de Conducción y los huecos en la Banda de Valencia. A medida que se aumenta la energía aplicada (se utiliza una longitud de onda menor), aumenta la cantidad de pares e-h generados y aumenta así la conductividad hasta un punto en el cual, la cantidad de pares es lo suficientemente elevada como para que se produzca el proceso de recombinación. Esto provoca que las aplicaciones fotoinducidas tengan una limitación. Por ejemplo, en el caso de las propiedades fotocatalíticas, es necesario que tanto los electrones como los huecos generados se encuentren en la superficie por lo que, si se generan en la matriz, deben migrar hacia ella para que puedan darse reacciones redox. En el momento en que la recombinación de pares e-h se vea favorecida frente a las reacciones de oxidación-reducción, el fotocatalizador no va a aumentar su rendimiento a pesar de estar utilizando energías mayores. El rendimiento cuántico es un parámetro que permite saber si realmente se están recombinando los pares e-h o se están utilizando en la oxidación-reducción de otros compuestos [176–178].

Finalmente, es bien conocido que el band gap depende del tamaño de partícula, ya que cuanto menor es el tamaño, mayor es el band gap debido al efecto cuántico. En el caso de la titania, Satoh et al. [179] estudiaron este efecto utilizando dendrímeros como plantillas para la preparación de nanopartículas bien definidas en tamaño inferior a 2.1 nm, ya que Serpone et al. [178] no observaron efecto cuántico en partículas de mayor tamaño.

2.2.3.1.1 Aplicaciones fotoinducidas

Como ya se ha comentado anteriormente, el TiO_2 se utiliza en una gran cantidad de aplicaciones que permiten su uso en la vida cotidiana, en el laboratorio y en la industria. El problema de estas aplicaciones es que el rango de absorción de la titania se encuentra en el UV. Por este motivo uno de los retos que se plantean en la actualidad es el desplazamiento del borde de absorción hasta el rango visible para así poder aprovechar la luz solar (solo menos del 5% es UV). Para conseguirlo se utilizan diferentes tipos de modificaciones, como pueden ser:

- Sensibilización con grupos cromóforos.
- Dopado con otros elementos.

El primer caso ha permitido mejorar el rendimiento de la titania en sus aplicaciones fotovoltaicas, como es el caso de las celdas solares [180–182]. También, gracias a este desplazamiento del borde de absorción, las transiciones electrónicas que permiten la generación de electrones y/o huecos en la BC y/o BV respectivamente, se dan a menores energías y por lo tanto, aumenta la fotoactividad del material [177].

Recientemente, el uso de la titania como matriz para iones de tierras raras está siendo muy estudiada por sus aplicaciones como material fotoluminiscente [151]. Esto es debido al amplio valor de BG que presenta, al alto índice de refracción ($n=2.52$ para la anatasa y $n=2.76$ para el rutilo), así como su energía de fonón inferior a ($<700 \text{ cm}^{-1}$), lo que disminuye las probabilidades de producirse una relajación no radiativa [151]. Además, Liang et al. [183–185] [55] estudiaron la capacidad de adsorción de titania nanométrica, empaquetada en microcolumnas de separación para poder preconcentrar y posteriormente, separar de una forma sencilla, diferentes iones lantánidos presentes en diferentes muestras; encontrando que este sistema permite una alta eficiencia en la preconcentración y separación de iones Ln^{3+} .

2.2.3.2 Lantánidos: Europio y Samario

El samario y europio (Tabla 7), en su estado de oxidación +3, son dos de los lantánidos que han despertado un gran interés en los últimos años. El primero es uno de los elementos del grupo que presenta una mayor emisión de luminiscencia (fosforescencia) en el rango del visible, siendo su

banda más intensa la que se produce a ~613 nm (rojo); en el caso del europio este emite fosforescencia a una longitud de onda de ~620 nm.

Tabla 7. Resumen de las propiedades de los iones Eu^{3+} y Sm^{3+} .

	Eu^{3+}	Sm^{3+}
Configuración Electrónica	[Xe] 4f ⁶	[Xe] 4f ⁵
Transición más Intensa	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$
Longitud de Onda y Rango de Emisión	620 nm - Rojo	613 nm - Rojo

En la Figura 25 se pueden observar los distintos niveles energéticos para ambos iones. El ion Sm^{3+} tiene una configuración 4f⁵ y por lo tanto se etiqueta como un ion Kramer debido a sus estados electrónicos que son al menos doblemente degenerados por cualquier perturbación del campo cristalino. Puesto que los compuestos de samario tienen un perfil de emisión de línea estrecha y una larga vida útil similar a los compuestos de europio, pueden ser utilizados como sonda en ensayos analíticos múltiples. Además, se han señalado las transiciones más intensas para ambos iones.

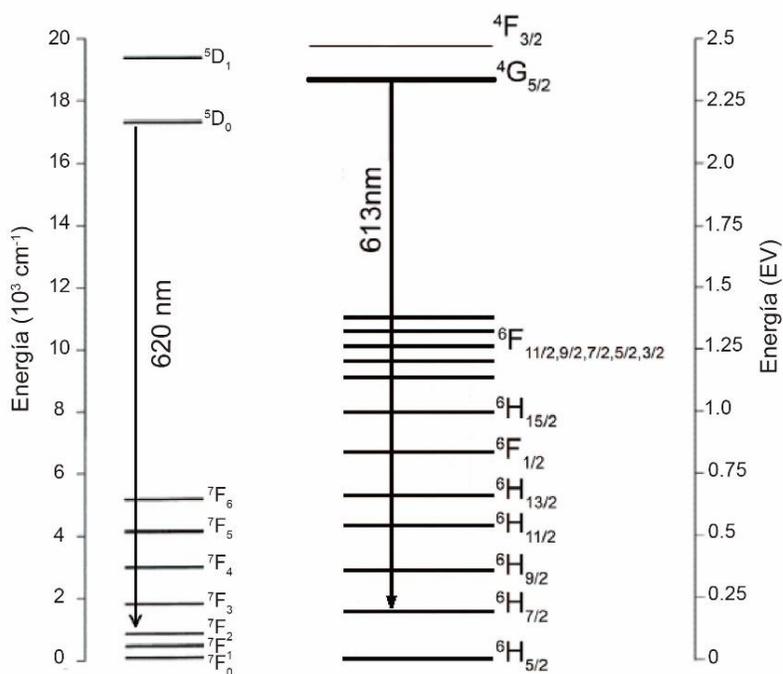


Figura 25. Diagrama de niveles energéticos de los iones Eu^{3+} y Sm^{3+} . Las flechas representan la transición principal.

Uno de los campos en los que se usan los elementos lantánidos es en el de las telecomunicaciones; se suelen encontrar como dopantes en las matrices de semiconductores como Si, SiC, GaAs, GaN y GaP entre otros, además de utilizar en dispositivos LEDs, memorias ópticas, amplificadores, láseres o guías de onda. Asimismo, muchas veces actúan como indicadores de las propiedades electrónicas y estructurales de la matriz que los contiene, ya que la señal de luminiscencia del ion Ln^{3+} es muy sensible al entorno que le rodea: cristalinidad, localización, etc. [186, 187].

2.2.3.3 Matriz huésped vs Lantánidos

La selección de una matriz huésped apropiado para la preparación de un material luminiscente dopado con lantánidos es un requisito esencial. Ya que la luminiscencia generada por los iones lantánidos es muy sensible al entorno del campo cristalino local, de manera que la red de la matriz huésped debe tener una estrecha relación con los iones dopantes [188, 189].

Una mala relación huésped/dopante puede crear una gran distorsión en la matriz, la cual influirá fuertemente en la luminiscencia de los iones de lantánidos. En particular, las transiciones 5D-4f de los iones de lantánidos están influenciadas fuertemente (tanto en la posición como en la intensidad) por el campo cristalino de la matriz [190–192].

Los iones lantánidos presentan similares tamaños iónicos y propiedades químicas de manera que los compuestos inorgánicos son anfitriones ideales para el dopaje con iones lantánidos. Además, el matriz huésped ideal debe tener bajas energías de fonón, para minimizar las pérdidas no radiativas y maximizar la emisión radiativa. Por otra parte, la concentración de dopante, determina la distancia media entre iones dopantes vecinos, lo cual tiene una fuerte influencia en las propiedades ópticas de los materiales luminiscentes basados en lantánidos [189, 193].

Adicionalmente algunos trabajos indican que, derivado del aumento de la cristalinidad en las matrices huésped, la emisión luminiscente de los iones lantánidos es sensiblemente mayor. Debido

al hecho de que a medida que aumenta la cristalinidad, el tamaño de partícula también aumenta, lo que reduce los centros de saturación de la superficie.

Por otra parte, es conocido que el co-dopaje con iones de metales alcalinos en la matriz afecta fuertemente la estructura cristalina, la cristalinidad, el tamaño de grano, la morfología de la superficie, los centros de enfriamiento (OH-, NO₃-, Etc.), las propiedades ópticas y electrónicas, además de crear distorsión en la matriz [194–199, 44, 200, 201, 112]

2.2.3.4 Materiales de TiO₂/Eu³⁺ y TiO₂/Sm³⁺

En este tipo de materiales, el TiO₂ actúa como matriz de los iones Eu³⁺ y Sm³⁺, por lo que a las propiedades que ya posee la titania, se le añade una nueva: la luminiscencia. Además, otras propiedades se pueden ver afectadas como, por ejemplo, las estructurales, ópticas y fotoinducidas.

Para la preparación de estos materiales se han utilizado diversas vías, como por ejemplo la adsorción de los iones Ln³⁺ (disolución acuosa) sobre TiO₂ comercial [202, 203], oxidación térmica por plasma de soluciones precursoras de tetra-n-butóxido de titanio (IV) y nitrato de europio (III) [204], implantación de iones [186], síntesis hidrotermal [205, 206], sol-gel [187, 207, 208, 22] que, a veces, va seguido de un tratamiento hidrotermal [28, 209]. Recientemente, debido a su fácil escalabilidad y reproducibilidad, la síntesis asistida por microondas para la síntesis de TiO₂ [210–217] ha recibido mucha atención.

La mayor parte de las aplicaciones de estos materiales son en el campo de las propiedades fotoinducidas. En el caso de los de TiO₂:Eu³⁺, además de las fotoluminiscentes [28, 209, 218, 219], las fotocatalíticas están resultando de gran interés puesto que el europio (III) aumenta la actividad de la titania [220–222]. En el caso del sistema TiO₂:Sm³⁺, su aplicación en este último campo está ampliamente desarrollada [223, 123, 224–229], asimismo en el campo de la fotoluminiscencia y su uso directo como guías de onda, láseres, amplificadores u otros dispositivos ópticos está ampliamente estudiado y continua siendo objeto de estudio [230–234].

Una nueva aplicación del dopado con tierras raras es para diferenciar zonas con diferente cristalinidad gracias a las propiedades fotoluminiscentes. Así, Luo et al. [187] identificó hasta tres sitios diferentes en los que se situaban los iones Eu³⁺ en una matriz de anatasa obtenida mediante

el método sol-gel polimérico. Dos de ellos provocan que las bandas de emisión sean estrechas y muy intensas debido a que los iones se encuentran en un entorno cristalino con simetrías desde D_{2d} hasta C_{2v} y D_2 como resultado de una distorsión de la matriz; sin embargo, cuando los iones se sitúan cerca de la superficie, las bandas son anchas, lo que indica que el Eu^{3+} se encuentra en un entorno más heterogéneo [187].

Además de que las propiedades luminiscentes del ion Ln^{3+} se ven afectadas por su entorno cristalino, la titania también ve modificadas sus propiedades debido a la presencia de los iones en su estructura o superficie [235]. Así, como ya se ha visto en el caso del dopado con Eu^{3+} , su aplicación en el campo de la fotocatalisis atrae mucha atención, debido a que las propiedades que ya tenía la titania han sido mejoradas consiguiendo una mayor actividad fotocatalítica [222, 236, 237]. Los iones Ln^{3+} introducen nuevos niveles energéticos entre la banda de valencia y la de conducción, lo que favorece las transiciones electrónicas entre ambas y, por lo tanto, permite que se den transiciones entre ellas con un menor aporte energético. Esto se observa directamente mediante medidas de espectroscopía UV-Vis, donde se puede observar que el borde de absorción se desplaza hacia el visible. Este desplazamiento va a ser mayor a medida que aumenta la cantidad de dopante [28, 222]. En lo que concierne al dopado con Sm^{3+} , se ha observado que el elemento lantánido provoca una estabilización de fase, inhibiendo la transición anatasa-rutilo, además retarda el crecimiento del cristal a temperaturas superiores a las reportadas como transformadoras de fase: adicionalmente se han obtenido tamaños de cristal de más de 50 nm en fase anatasa, lo cual supera al tamaño crítico de transformación (15 nm), en el caso de las propiedades luminiscentes estas vieron mejoradas debido a la estabilización de la fase anatasa y a su alta cristalinidad [151].

Otra de las contribuciones de la presencia de los lantánidos en la matriz de titania que ha despertado un gran interés, es la estabilización de la fase anatasa. En el caso de las propiedades luminiscentes de los lantánidos esto es favorable, ya que como se ha visto anteriormente, el proceso de “quenching” es inversamente proporcional al “band gap”, y éste para la fase anatasa es 0.2 eV mayor que el de la fase rutilo. Esta estabilización también se observa cuando se hacen tratamientos térmicos al material, lo que se ha relacionado con la formación de enlaces Ti-O-Ln en posiciones intersticiales o sustitucionales que impiden el crecimiento de los cristales [151, 28, 220, 222, 238, 124, 239], retrasando así la transformación de anatasa a rutilo, ya que depende del tamaño de cristal en primera instancia [73].

2.2.3.5 Codopaje $\text{Eu}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$

El Codopaje puede aumentar alguna propiedad luminiscente, en particular las emisiones combinadas en el visible o infrarrojo, a diferencia de lo que ocurre cuando se encuentra un solo elemento dopante. En este último caso se ha incorporado con éxito iones de Eu^{3+} en una red nanocrystalina de TiO_2 en fase anatasa por la técnica solvotermal de sol-gel [187], lamentablemente a través de esta técnica de síntesis solo se obtuvo una muy débil transferencia de energía desde la matriz de TiO_2 a los iones de Eu^{3+} , lo anterior debido a la incompatibilidad de energía entre el band-gap del TiO_2 y los estados excitados de los iones de Eu^{3+} . Existen dos formas de mejorar la transferencia de energía desde la matriz de TiO_2 a los iones de Eu^{3+} : (1) la adaptación de la energía de la banda prohibida derivado del control del tamaño de los nanocristales durante la síntesis (Figura 26); y (2) introduciendo un estado intermedio, que actué como una conexión en la transferencia de la energía absorbida desde el huésped de TiO_2 a él ion Eu^{3+} . En cuanto a este último, la transferencia de energía desde el TiO_2 al ion Ln^{3+} se ha mejorado en muchos sistemas de TiO_2 dopados con Ln^{3+} [151, 240, 241]. Una forma más viable para disminuir la banda prohibida del TiO_2 y los estados excitados de los iones de Eu^{3+} , es el codopaje con otro ion Ln^{3+} . El ion de Sm^{3+} es un candidato ideal, ya que a partir de él, los estados excitados del Sm^{3+} se pueden solapar con la banda prohibida del TiO_2 , asimismo el estado $^4\text{G}_{5/2}$ del Sm^{3+} está más cerca del estado $^5\text{D}_0$ del Eu^{3+} , lo cual ha resultado en una efectiva transferencia de energía desde el ion de Sm^{3+} a los iones de Eu^{3+} [242].

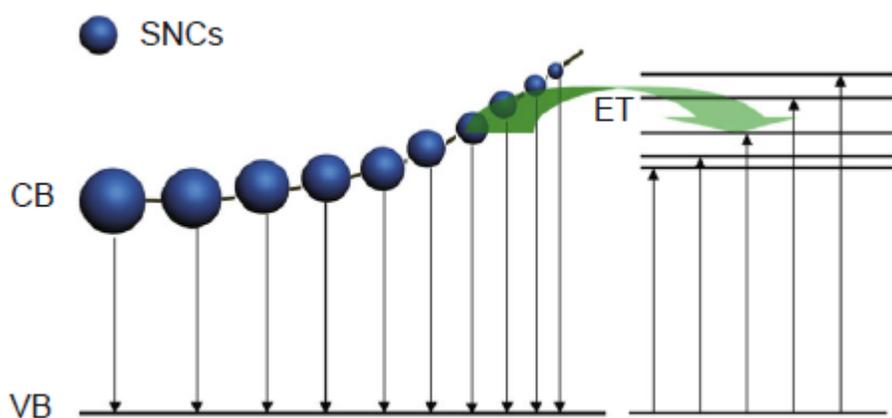


Figura 26. Efecto del tamaño en la energía del band-gap, y en el mecanismo de transferencia de energía del nanocrystal a él ion Ln^{3+} .

2.2.3.6 Efecto del ion Li⁺ en la luminiscencia de los iones lantánidos

Recientemente, diversos grupos de investigación, han utilizado iones de Li⁺ para mejorar aún más la luminiscencia del dopaje con iones lantánidos en una matriz huésped [194–197, 199, 235, 243–249]. En la Tabla 8 se resumen las concentraciones de los diferentes iones activadores (lantánidos) y de los iones Li⁺, donde se presentó una mejora en el desempeño a la luminiscencia.

Tabla 8. Mejora en la luminiscencia en varios activadores en presencia de iones de Li⁺

Sample	DS/UC	Luminescence enhancement	Remarks
Gd _{1.84} Li _{0.08} Eu _{0.08} O ₃ (ref. 56)	DS	2.3 fold (PL)	Improved crystallinity, higher surface roughness and increased optical phonon energy
Y _{1.9} Li _{0.05} Eu _{0.05} O ₃ (ref. 57)	DS	2.5 fold (CL)	Charge compensation
Gd _{1.92} Li _{0.03} Eu _{0.05} O ₃ (ref. 57)	DS	3 fold (PL)	Lowering of local symmetry
Gd _{1.9} Li _{0.06} Eu _{0.04} O ₃ (ref. 58)	DS	4 fold (PL)	Charge compensation and lowering of local symmetry
Gd _{1.84} Li _{0.08} Eu _{0.08} O ₃ (ref. 59)	DS	2.3 fold (PL)	Improved crystallinity and higher surface roughness
Gd _{1.87} Li _{0.06} Yb _{0.06} Tm _{0.01} O ₃ (ref. 60)	UC	10 fold (PL)	Lowering of symmetry around Tm ³⁺ and decrease in OH concentration
Gd _{1.935} Li _{0.04} Yb _{0.02} Ho _{0.005} O ₃ (ref. 61)	UC	10 fold (PL)	Lowering of symmetry around Ho ³⁺
Y _{1.935} Li _{0.05} Nd _{0.015} O ₃ (ref. 62)	UC	2 fold (PL)	Changed morphology, modification of local symmetry and decrease in OH concentration
Y _{1.92} Li _{0.05} Yb _{0.02} Er _{0.01} O ₃ (ref. 63)	UC	30 fold (PL)	Prolong lifetime of their intermediate states
Y _{1.92} Li _{0.05} Yb _{0.02} Er _{0.01} O ₃ (ref. 64)	UC	25 fold (PL)	Change in crystal field, prolong lifetime of intermediate states, increased optical active sites and dissociation of clusters
Y _{1.94} Li _{0.04} Er _{0.02} O ₃ (ref. 65)	UC	10 fold (PL)	Change in crystal field and dissociation of clustering.
Y _{1.94} Li _{0.05} Er _{0.01} O ₃ (ref. 66)	UC	45 fold (PL)	Tailored lifetime of intermediate levels, suppressed cross relaxation and enlarged particle size
Y _{1.94} Li _{0.05} Er _{0.01} O ₃ (ref. 67)	UC	45 fold (PL)	Tailored lifetime of intermediate levels
Y _{1.84} Li _{0.08} Eu _{0.08} O ₃ (ref. 68)	DS	1.2 fold (EL)	Improved crystallinity and higher surface roughness
Y _{1.70} Li _{0.1} Eu _{0.2} O _{3-δ} (ref. 69)	DS	1.2 fold (PL)	Improved morphology
Y _{1.9455} Li _{0.05} Yb _{0.05} Tm _{0.0025} O ₃ (ref. 71)	UC	15 fold (PL)	Change in crystal field, decrease in OH concentration and dissociation of clusters
Y _{1.9} Li _{0.05} Yb _{0.05} O ₃ (ref. 72)	DS	12 fold (PL)	Change in crystal field
Y _{1.93} Li _{0.05} Tm _{0.02} O ₃ (ref. 73)	UC	19 fold (PL)	Increase in lifetime of intermediate levels
Y _{1.917} Li _{0.05} Yb _{0.03} Er _{0.003} O ₃ (ref. 74)	UC	3 fold (PL)	Change in crystal field and decrease in OH concentration

En resumen, el dopaje con iones de Li⁺ en diversas matrices huésped afecta significativamente tanto los parámetros estructurales como los ópticos, tales como compensación de carga, cambio en la simetría del cristal alrededor de los iones del activador, una mayor cristalinidad, el aumento en el tamaño de grano, el cambio en la morfología (mayor rugosidad de la superficie), aumento de tiempo de vida de los niveles intermedios de los iones activadores, disminución en los canales no-radiativos (concentraciones de OH⁻ y de NO₂), etc., lo que mejora totalmente la emisión óptica de iones lantánidos.

2.2.3.7 Métodos de síntesis

Existen varias rutas de síntesis para la obtención de TiO_2 en volumen, forma de recubrimiento o polvo, entre las que destacan la ruta sol-gel, hidrotermal, oxidación directa del titanio, deposición física o química en fase vapor, electrodeposición, ultrasonido, micelas, precipitación y microondas [250]:

- Sol-Gel: un sol o suspensión coloidal se forma a partir de la hidrólisis y policondensación de precursores que normalmente suelen ser alcóxidos. La pérdida del medio de dispersión o del disolvente da lugar a la formación de un gel, xerogel, criogel, etc., dependiendo del método sol-gel utilizado y de la técnica de secado.
- Síntesis hidrotermal: es una de las más utilizadas. Se lleva a cabo en unos reactores (autoclaves) bajo condiciones controladas de presión y temperatura en disoluciones acuosas. Normalmente se realiza un tratamiento hidrotermal sobre un precipitado de titanía obtenido mediante la hidrólisis de un precursor de titanio, permitiendo obtener así formas como nanotubos, nanofibras o nanorodillos [251, 252]. Cuando el disolvente es no acuoso se denomina síntesis solvotermal.
- Oxidación directa [253]: el titanio es sometido a oxidación directa por tratamientos con agua oxigenada, acetona a altas temperaturas u oxidación anódica.
- Deposición física o química en fase vapor: se utiliza para la preparación de recubrimientos. El material es preparado a partir de la condensación de vapor generado por métodos físicos o químicos.
- Electrodeposición: se utiliza para la producción de recubrimientos. Un ejemplo de esta síntesis es la introducción de un substrato de alúmina anódica, que actúa como cátodo, en una disolución de sales tipo TiCl_3 . Los iones migran hacia el cátodo donde se reducen hasta Ti metálico y, posteriormente, al aplicar un tratamiento térmico se obtiene el recubrimiento de anatasa [254].
- Síntesis asistida por microondas: debido a la rápida velocidad de síntesis, a la directa transferencia de energía, al calentamiento homogéneo selectivo, y a su fácil escalabilidad y reproducibilidad, la síntesis asistida por microondas para la síntesis de óxidos se ha explotado para la síntesis de nanoestructuras [210, 255–257], asimismo se ha empleado para síntesis de TiO_2 [258–264].

2.3 Síntesis orgánica asistida por Irradiación por microondas

Durante las dos últimas décadas, el calentamiento asistido por microondas en síntesis orgánica ha sido un tema atractivo para la comunidad científica. Este método de calentamiento no clásico, ha pasado de ser una curiosidad de laboratorio a ser una técnica ya establecida, que se usa muy frecuentemente tanto en la industria como en la investigación.

La síntesis por irradiación de microondas proporciona ventajas tales como:

- Transferencia de energía rápida, directa y con eficiencia energética
- Acceso fácil, rápido y cómodo a mejores temperaturas y presiones
- Reacciones más rápidas, mayores rendimientos, compuestos más puros
- Rápido control de reacciones y optimización de condiciones
- Ideal para la automatización y síntesis en paralelo
- Excelente control de los parámetros de la reacción con instrumentación dedicada
- Las diferentes absorciones permiten un calentamiento selectivo de los compuestos individuales
- Combinación de calentamiento rápido y eficiente, así como una manera conveniente y segura de sobrecalentar disolventes muy por encima de su punto de ebullición
- Increíbles velocidades de calentamiento a un volumen máximo de llenado
- Excelente reproducibilidad de reacciones
- Calidad, pureza y rendimiento constantes

Debido a lo anterior la síntesis por irradiación de microondas es superior al calentamiento convencional el cual muchas veces es ineficaz y consume mucho tiempo y energía.

Por otro lado, la síntesis con microondas crea posibilidades nuevas a la hora de llevar a cabo transformaciones químicas. Debido a que las microondas pueden transferir energía directamente a las especies reactivas, esto es llamado "calefacción molecular", el cual puede promover transformaciones que en la actualidad no son posibles utilizando calentamiento convencional.

Las microondas también proporcionan la opción de llevar a cabo “reacciones frías” es decir la energía se aplica directamente a los reactivos. Sin embargo, el calentamiento global es minimizado por el uso simultáneo de enfriamiento. Esto permite mejorar las reacciones de moléculas más grandes y más sensibles al calentamiento, como las proteínas, ya que las temperaturas son lo suficientemente bajas para eliminar la degradación térmica.

2.2.1 Historia de la tecnología de microondas

Durante la segunda guerra mundial el magnetrón fue diseñado para generar frecuencias de microondas fijas para los dispositivos de RADAR (*Radio Detection And Ranging*). Es así que había una gran necesidad de producir el magnetrón en grandes cantidades en Inglaterra. Los científicos británicos se pusieron en contacto con un ingeniero de Estados Unidos, *Percy LeBaron Spencer*, de la compañía Raytheon. *Spencer* sugirió varios cambios en el diseño del magnetrón. Trabajando en su mejora, descubrió accidentalmente que la energía de la microonda fue la causante de que una barra de chocolate que tenía en su bolsillo se derritiera.

Investigaciones posteriores demostraron que las microondas podían incrementar la temperatura interna de los alimentos mucho más rápido que un horno convencional. Todos estos experimentos llevaron al diseño y fabricación del primer horno microondas para uso doméstico en 1954. Figura 27.



Figura 27. Primer horno microondas fabricado en 1954.

La investigación sobre aplicaciones industriales de la energía microonda empezó hace más de medio siglo, en la década de los 50. La energía de las microondas encontró así muchos usos, incluyendo la eliminación de azufre y otros contaminantes como el carbono, vulcanización de gomas, secado, extracción de disolventes, también se ha aplicado en la digestión de muestras biológicas y geológicas, así como en la obtención de cenizas.

A medida que se hicieron mejoras y simplificaciones en el diseño del magnetrón, los precios de los hornos domésticos bajaron significativamente. Como consecuencia, la investigación realizada a finales del siglo XX fue principalmente en hornos microondas domésticos modificados. Los efectos de la irradiación por microondas en la síntesis orgánica fueron explorados hasta mediados de la década de 1980.

La primera publicación, en este campo, es del año de 1969. En ella, Vanderhoff [265] describe el uso de microondas en la polimerización de monómeros de vinilo en disolución acuosa. Años después, en 1981, una patente de Bhargava Naresh [266] de la compañía BASF Canadá Inc., describe el uso de la energía de la irradiación por microondas para producir ésteres plastificantes.

Sin embargo, las publicaciones más nombradas como punto de partida de la síntesis orgánica asistida por microondas son las de los grupos de Gedye [267] y Giguere [268] ambas de 1986. Estos autores describieron varias reacciones que transcurrieron en pocos minutos cuando se irradiaban en recipientes sellados en hornos microondas domésticos. Aunque la viabilidad del método era evidente, también se documentó la aparición de explosiones causadas por el rápido desarrollo de altas presiones en los sistemas cerrados. Para remediar tales inconvenientes, se diseñaron técnicas más seguras, como las reacciones en recipientes abiertos y las reacciones sin disolvente. La combinación de procedimientos que no emplean disolventes con la irradiación por microondas constituye un enfoque interesante en lo que se conoce como química verde, ya que minimiza los residuos, la contaminación y el gasto energético.

Inicialmente, en la década de los 80 y a principios de los 90 el desarrollo de la química asistida por microondas fue lento, debido principalmente a su falta de control y reproducibilidad, junto con una carencia general en el entendimiento de las bases del calentamiento dieléctrico.

Cabe mencionar, que la mayor parte de los experimentos pioneros en Síntesis Orgánica Asistida por Irradiación de Microondas se llevaron a cabo en hornos domésticos de microondas, a veces

modificados, derivado de los buenos resultados obtenidos la tendencia actual es a usar instrumentos específicos para la síntesis química cuya disponibilidad sólo ha sido posible en los últimos años. Como consecuencia, el número de publicaciones relacionadas con la síntesis a partir de la irradiación por microondas se ha incrementado desde finales de los 90.

El calentamiento por microondas no sólo puede reducir el tiempo de las reacciones químicas de horas a minutos o segundos, sino que también puede reducir reacciones secundarias, aumentar rendimientos y mejorar la reproducibilidad. Por lo tanto, muchos grupos de investigación tanto académicos como de la industria ya están usando la Síntesis Orgánica Asistida por Irradiación de Microondas como una tecnología de vanguardia para la rápida optimización de procesos, para la síntesis eficiente de nuevas sustancias y para el descubrimiento de nuevos aspectos en la reactividad química. No es de extrañar que hayan aparecido numerosos artículos de revisión sobre el tema [269–274], así como varios libros [275, 276].

2.3.1 El espectro electromagnético

En el espectro electromagnético, las microondas aparecen en la región entre la radiación infrarroja y la radiación de radiofrecuencias (Figura 28). Las longitudes de onda de las microondas oscilan entre 1 cm y 1 m y las frecuencias entre 300 GHz y 300 MHz.

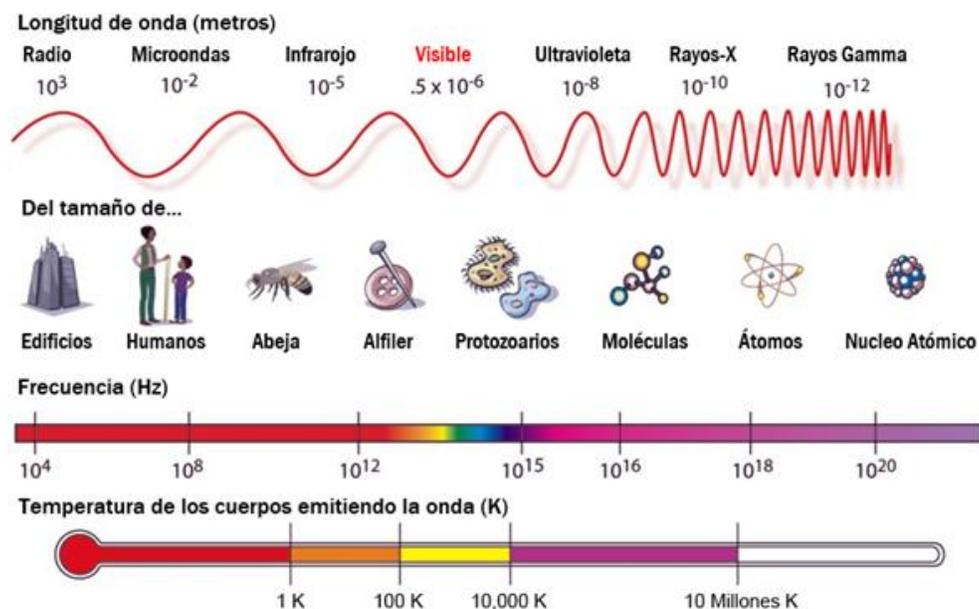


Figura 28. Espectro Electromagnético

La irradiación por microondas, como cualquier radiación electromagnética, está constituida por un campo eléctrico y un campo magnético que se propagan de forma perpendicular (Figura 29), aunque sólo el campo eléctrico transfiere la energía que conduce al calentamiento de las sustancias.

Para evitar interferencias con las frecuencias de telecomunicaciones, las aplicaciones en el calentamiento deben usar las bandas *ISM* (frecuencias médicas, industriales y científicas) que son 27,12 y 915 MHz y 2,45 GHz (longitudes de onda 11,05 m y 37,24 y 12,24 cm respectivamente). Los hornos domésticos y los sistemas de laboratorio normalmente trabajan a 2.45 GHz. A frecuencias inferiores a 100 MHz la técnica se denomina calentamiento por radiofrecuencias.

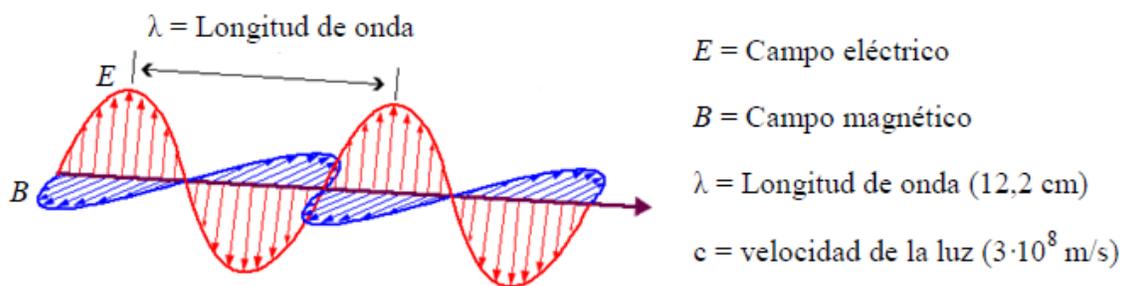


Figura 29. Onda electromagnética

Las microondas también cambian de dirección cuando viajan de un material dieléctrico a otro, de modo similar a los rayos de luz que se refractan cuando pasan del aire al agua. Las microondas son reflejadas por objetos metálicos, absorbidas por algunos materiales dieléctricos y transmitidas sin absorción apreciable a través de otros materiales dieléctricos. Los solventes polares (agua y alcoholes) y los alimentos con alto contenido en agua son buenos absorbentes de microondas, mientras que los materiales cerámicos y la mayoría de los termoplásticos absorben las microondas en menor medida.

Los fotones “ γ ” tienen la energía adecuada para excitar los electrones internos de un átomo. La radiación ultravioleta o visible se puede usar para iniciar reacciones químicas (fotoquímica), la

radiación infrarroja excita las vibraciones de enlace, mientras que las microondas excitan la rotación molecular (Figura 30).

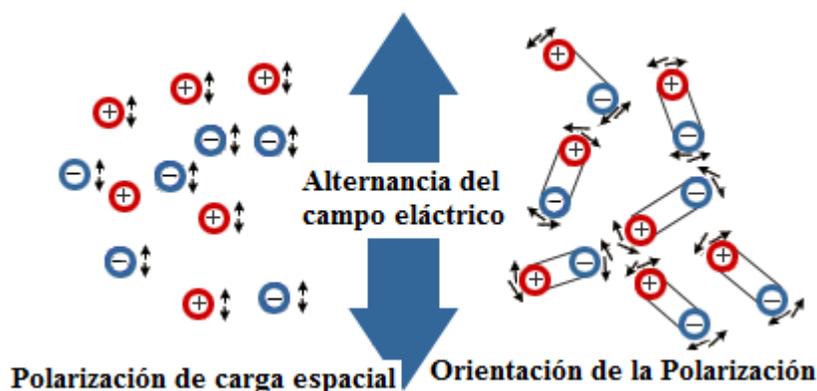


Figura 30. Rotación Molecular.

La energía asociada con enlaces químicos y el movimiento browniano se comparan en la Tabla 9. El fotón de la radiación microonda correspondiente a la frecuencia empleada en sistemas de calentamiento por microondas, por ejemplo, hornos domésticos e industriales, tiene una energía cercana a 0,00001 eV (2,45 GHz, 12,24 cm).

Tabla 9. Movimiento browniano y energías de enlace

	Movimiento Browniano	Enlace de Hidrógeno	Enlaces Covalentes	Enlaces iónicos
Energía (eV)	~0,017 (200 K)	~0,04 a 0,44	~4,51 (C-H); ~3,82 (C-C)	~7,6
Energía $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	1,64	~3,8 a 42	~435 (C-H); 368 (C-C)	~730

De acuerdo con estos valores, el fotón microonda no es lo suficientemente energético para romper enlaces de hidrógeno, es también mucho menor que el movimiento browniano y no puede inducir reacciones químicas.

2.3.2 El calentamiento por microondas

El calentamiento por microondas es completamente diferente del que ocurre en un horno de cocina convencional, donde el calentamiento de los alimentos tiene lugar por conducción, irradiación y convección. Figura 31.

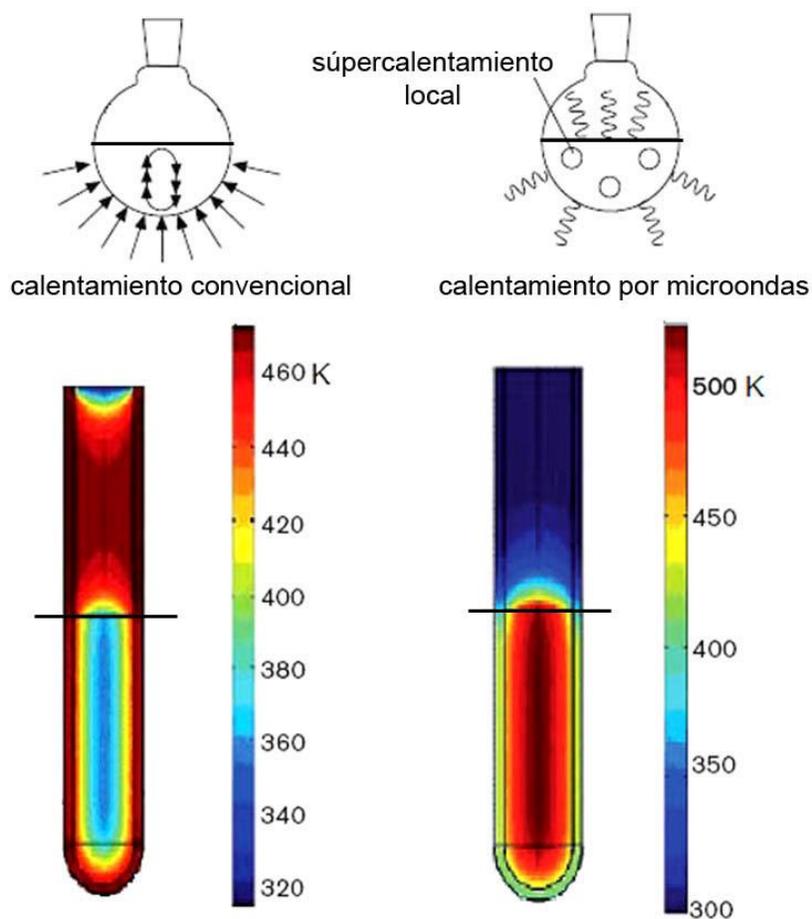


Figura 31. Calentamiento convencional vs calentamiento por irradiación de microondas

Los métodos de calentamiento convencionales suelen ser métodos de transferencia de energía lentos e ineficaces, ya que dependen de las corrientes de convección y de la conductividad térmica de los materiales que deben penetrar, lo que provoca que la temperatura del tubo de reacción sea mayor que la de la mezcla de la reacción (Figura 32). Además, el gradiente de temperaturas puede llevar a una descomposición de reactivos o productos. En contraste, por la técnica de irradiación de microondas, la energía es enviada directamente a los materiales a través de interacciones

moleculares provocadas por el campo electromagnético aplicado, dando como resultado la conversión de energía electromagnética en energía térmica [277]. Los recipientes empleados son transparentes a las microondas, por lo que la radiación pasa a través de las paredes directamente a todo el volumen de la reacción lo que provoca un gradiente de temperaturas inverso con respecto al calentamiento convencional.

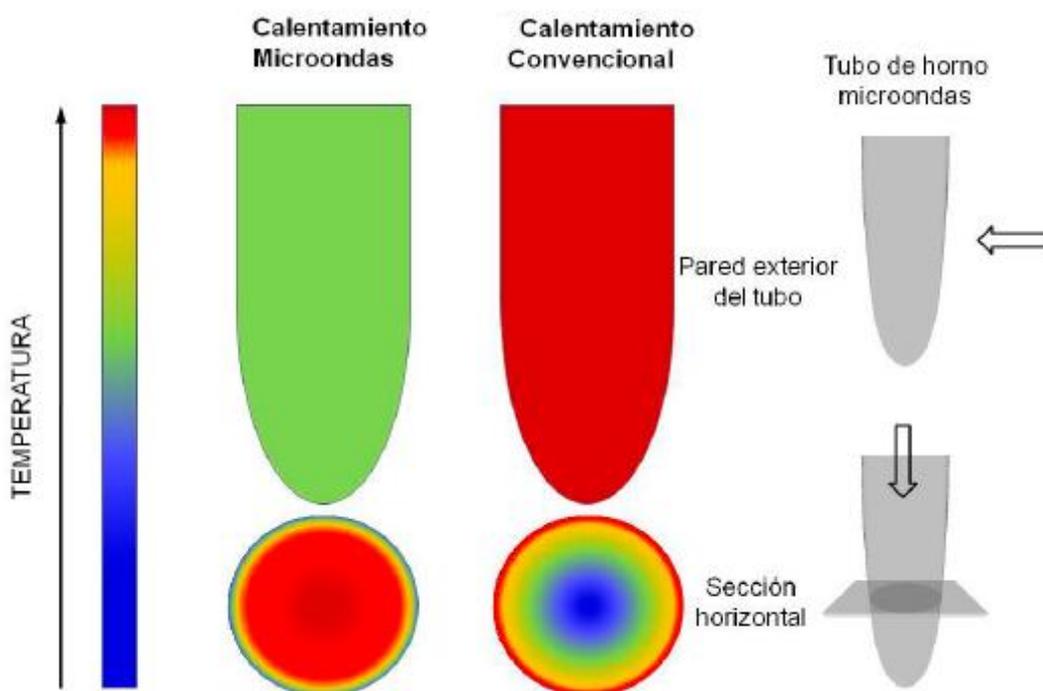


Figura 32. Perfil de temperaturas en un proceso de calentamiento por irradiación de microondas vs calentamiento convencional

El calentamiento por irradiación con microondas también se denomina *calentamiento dieléctrico*. Este fenómeno depende de la capacidad de un material específico (solvente o reactivo) para absorber energía de microondas y convertirla en calor. La componente eléctrica del campo electromagnético provoca el calentamiento por dos mecanismos principales [278–280]:

El primero se denomina **interacción de dipolos** (polarización dipolar o rotación de dipolo). La exposición de la muestra a radiación de microondas resulta en el alineamiento de los dipolos con respecto al campo eléctrico aplicado. Como el campo aplicado oscila, el campo de los dipolos tiende a realinearse con el campo eléctrico oscilante y, en el proceso, a través de la fricción y de la pérdida

dieléctrica, se produce calor. La cantidad de energía generada en este proceso está directamente relacionada con la capacidad de la sustancia de alinearse con la frecuencia del campo aplicado.

Cabe mencionar que, si el dipolo no tiene tiempo suficiente para realinearse, o si se reorienta demasiado rápido con el campo aplicado, no tiene lugar el calentamiento. La frecuencia de 2.45 GHz de los sistemas comerciales cae dentro de estos dos extremos y da tiempo a los dipolos moleculares a alinearse con el campo, pero no de seguir el campo eléctrico oscilante de forma precisa. A esta frecuencia el campo eléctrico oscila $4,9 \times 10^9$ veces por segundo, por lo que tiene lugar un calentamiento rápido de las moléculas. Una representación esquemática se muestra en la Figura 33.

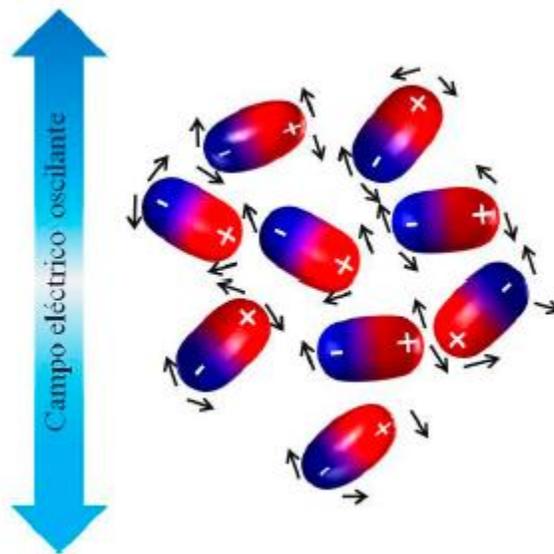


Figura 33. Mecanismos de calentamiento con microondas por interacción de dipolos.

El segundo mecanismo se denomina **conducción iónica**, y es la migración electroforética de iones derivado de la aplicación de un campo electromagnético, la resistencia de la solución a este flujo de iones resulta en fricción la cual calienta la solución. La rotación dipolar significa el reordenamiento de dipolos con respecto al campo aplicado. (Figura 34). Estas pérdidas dependen del tamaño, carga, conductividad de los iones disueltos y de la interacción de estos últimos con el disolvente.

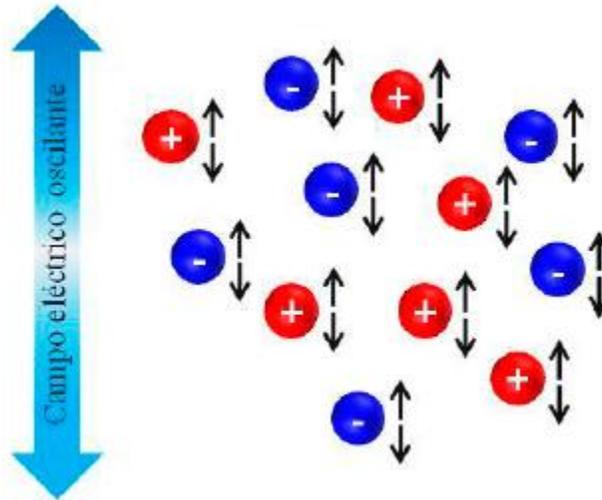


Figura 34. Mecanismo de calentamiento por irradiación con microondas por conducción iónica.

La permitividad compleja del material es relacionada con la habilidad del material para interactuar con la energía electromagnética, siendo ϵ' su parte real o constante dieléctrica y ϵ'' es la parte imaginaria o factor de pérdida dieléctrica. La constante dieléctrica determina cuanto de la energía incidente es reflejada en la interface aire-muestra y cuanto entra en la muestra (en vacío $\epsilon'=1$); el factor de pérdida dieléctrica mide la eficiencia de la energía de microonda absorbida para ser convertida en calor [281]. La tangente de pérdida ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ o pérdida dieléctrica o factor de disipación) es la propiedad más importante para el proceso de microondas, esta mide la habilidad de la matriz o huésped para absorber energía de microondas y disipar el calor a las moléculas circundantes, siendo esta responsable de la eficiencia del calentamiento por microondas, en resumen esta propiedad mide la capacidad de una muestra para convertir la radiación electromagnética en calor, de manera que entre más alto sea el valor $\tan \delta$ de la sustancia esta se calentara más eficazmente por las microondas [277, 279–282]. Entonces se puede concluir que, un material con un factor de pérdida dieléctrica elevado (ϵ'') y una combinación de $\tan \delta$ con un moderado valor de constante dieléctrica (ϵ') permite una eficiente conversión de energía de microondas en energía térmica.

Derivado de lo anterior, el primer factor y más importante al seleccionar los elementos a utilizar en el proceso de irradiación de microondas es el solvente. Es importante seleccionar un solvente con un alto poder de extracción y fuerte interacción con la matriz y el analito. Las moléculas polares y las soluciones iónicas absorben fuertemente la energía de microondas debido a su momento dipolar

permanente. Por otra parte, cuando se expone a irradiación por microondas a solventes no polares tales como el hexano estos no se calentarán.

En la Tabla 10 se muestran los valores de constante dieléctrica ϵ' y $\tan \delta$ de los solventes más comunes. En general, los disolventes se pueden clasificar según su capacidad de absorber energía de microondas en: altamente absorbentes ($\tan \delta > 0.5$), absorbentes medios ($\tan \delta$ 0.1-0.5) y absorbentes pobres ($\tan \delta < 0.1$) [283–288].

Tabla 10. Factor de disipación de algunas sustancias (25°C y 3 GHz)

Solvente	ϵ'	$\tan \delta$
Agua	80.4	0.123
Hielo	3.2	.0009
Etilenglicol	37	1.350
1-Propanol	20.1	0.757
Acetona	20.7	0.054
Etanol	24.3	0.941
Metanol	32.6	0.659
Alcohol Bencílico	13	0.667
CCl ₄	2.2	0.0004

Conforme a lo esperado, el hielo prácticamente no sufre calentamiento por microondas, pues es una sustancia cristalina y ordenada ($\tan \delta = .0009$), en comparación, el agua se calienta más rápidamente, debido al mecanismo de rotación de dipolos. Otras sustancias polares como el etilenglicol y el propanol también son rápidamente calentadas por microondas. El CCl₄ posee un momento dipolar nulo y no se calienta mediante microondas. Sin embargo, no sólo se debe

considerar la polaridad de la molécula, como se puede observar para el caso de propanol, que aun teniendo una constante dieléctrica bastante menor que la del agua, es calentado más eficientemente por las microondas, lo anterior se explica por la menor capacidad calorífica del 1-propanol (2,45 J/g·K) con respecto al agua (4,18 J/g·K) [274].

De forma general, las sustancias polares absorben bien las microondas (como el agua, Etilenglicol, etanol, etc.), mientras que sustancias menos polares (hidrocarburos alifáticos o aromáticos) o sustancias con momento dipolar nulo (como CCl₄, CO₂) absorben débilmente las microondas. Los materiales cristalinos altamente ordenados también se calientan poco mediante microondas (ya que hay muy poca o ninguna rotación de dipolos). Sustancias como el teflón y el vidrio pyrex son transparentes a las microondas. Los metales reflejan las microondas [274, 289].

Retomando el caso del agua, esta tiene una constante dieléctrica elevada lo que conlleva a un factor de disipación significativamente bajo, lo que significa que el sistema absorbe más energía de microondas de la que puede disipar. Este fenómeno es llamado súper-calentamiento y este ocurre cuando hay presencia de agua en la matriz. Esta fuerte absorción provoca un incremento de la temperatura en el interior de la muestra, llevando a la ruptura de las células del agua de manera in situ, en algunos casos el fenómeno anterior puede promover la degradación del compuesto objetivo o una explosión en el solvente y en otros casos se puede incrementar la difusividad del compuesto objetivo en la matriz [290].

Es necesario resaltar que un valor bajo de $\tan \delta$ no excluye al disolvente de ser usado en una reacción realizada con microondas. Si algunos de los reactivos o catalizadores son polares, las propiedades dieléctricas globales del medio de reacción permitirán, en la mayoría de los casos, suficiente calentamiento por microondas. Además, se pueden añadir aditivos polares como líquidos iónicos a mezclas de reacción que absorban poco para incrementar el nivel de absorción del medio.

El segundo factor a considerar es el compuesto matriz. Es decir, que la viscosidad afecta directamente a la capacidad para absorber energía de microondas, debido a la disminución de rotación molecular. Cuando las moléculas son fijadas en posiciones como moléculas viscosas, la movilidad molecular es reducida, lo cual provoca una dificultad para la alineación de las moléculas respecto al campo de microondas [291].

2.3.3 Calentamiento convencional vs calentamiento por microondas

Se puede decir que las principales ventajas del empleo de calentamiento con microondas frente al convencional son tres: reducción de los tiempos de reacción, aumento del rendimiento y diferencias en la selectividad. Estos efectos no se dan siempre a la vez. De hecho, la principal característica del calentamiento con microondas respecto al calentamiento convencional es la reducción del tiempo de reacción.

2.3.4 El efecto de las microondas

Desde los comienzos de la síntesis con microondas, los incrementos en la velocidad de reacción observados y, a veces, la distinta distribución de productos obtenidos, comparada con los experimentos en baño de aceite llevaron a la especulación de la existencia del llamado efecto microondas específico, o no-térmico [270, 272, 292, 293]. Históricamente, tales efectos fueron propuestos cuando el resultado de una reacción por microondas era distinto a los obtenidos con el calentamiento convencional a la misma temperatura. Hoy en día, la mayor parte de los científicos están de acuerdo en que en buena parte de los casos la razón de observar incrementos en las velocidades de reacción se debe a efectos puramente térmicos/cinéticos, como consecuencia de las altas temperaturas de reacción que se alcanzan rápidamente cuando se irradian con microondas sustancias polares.

Así, un disolvente que absorbe altamente las microondas, como el metanol ($\tan \delta = 0.659$) puede ser rápidamente supercalentado a temperaturas de más de 100°C por encima de su punto de ebullición cuando es irradiado con microondas en un recipiente cerrado. El incremento tan rápido en la temperatura, puede ser más evidente para medios con factores de pérdida más extremos, como los líquidos iónicos, donde la temperatura puede alcanzar los 200°C en unos pocos segundos.

Naturalmente, estos perfiles de temperatura son muy difíciles, sino imposibles, de reproducir con calentamiento convencional. Por lo tanto, las comparaciones entre los procesos de calentamiento convencional y microondas son problemáticos de forma inherente.

Se han observado mejoras sustanciales, en la velocidad de las reacciones llevadas a cabo a temperatura ambiente o en condiciones estándares de calentamiento en baño de aceite

(calentamiento a reflujo) cuando son sometidas a microondas. Como Baghurst y Mingos señalaron [294–297, 297, 298] , aplicando simplemente la ley de Arrhenius [$k=A \exp (-E_a/RT)$], una transformación que requiere 68 días en alcanzar el 90% de conversión a 27°C mostrará el mismo grado de conversión con 1.61 segundos cuando se lleve a cabo a 227°C. El calentamiento tan rápido y las temperaturas extremas observadas empleando microondas, pueden explicar que buena parte de los incrementos en las velocidades de reacción puedan explicarse simplemente por efectos térmicos/cinéticos.

Además de los efectos térmicos/cinéticos que acabamos de mencionar, también se deben considerar los efectos provocados por los mecanismos únicos de calentamiento dieléctrico de las microondas. Estos efectos deberían denominarse efecto microondas específico y podría definirse como aceleraciones que no pueden lograrse o reproducirse con calentamiento convencional pero que esencialmente son también efectos térmicos. En esta categoría se encuadrarían, por ejemplo, el efecto de supercalentamiento de los disolventes a presión atmosférica [299, 300], el calentamiento selectivo de, por ejemplo, reactivos o catalizadores heterogéneos altamente absorbentes de radiación de microondas en un medio de reacción menos polar [270, 301, 302], la formación de “radiadores moleculares” por acoplamiento directo de la energía microonda con reactivos específicos en una disolución homogénea (puntos calientes microscópicos) [270, 303], y la eliminación de los efectos de pared causados por los gradientes de temperatura invertidos [273, 304]. Debería enfatizarse que los incrementos de velocidad que caen en esta categoría son esencialmente resultado de un efecto térmico (un cambio en la temperatura comparado con el calentamiento en sistemas convencionales), aunque puede ser difícil medir experimentalmente la temperatura exacta de la reacción.

Algunos autores han sugerido la posibilidad de un efecto microondas no térmico, que serían aceleraciones que no pueden explicarse por efectos de microondas puramente térmico/cinético o el que acabamos de denominar específico. Los efectos no térmicos resultan de una interacción directa del campo eléctrico con moléculas específicas en el medio de reacción. Se ha propuesto que la presencia de un campo eléctrico conduce a una orientación de las moléculas dipolares y por tanto cambia el factor pre-exponencial “A” o la energía de activación (térmico entrópico) en la ecuación de Arrhenius [270, 305, 306]. Un efecto similar debería observarse para mecanismos de reacción polares, donde la polaridad se incrementa desde el estado fundamental al estado excitado, resultando en un incremento en la reactividad al disminuir la energía de activación [270].

Los efectos microondas son tema de debate y controversia [293, 303, 305, 306], y es evidente que se necesitan de mayores esfuerzos e investigación para comprender realmente estos fenómenos. Relacionado con el estudio de los efectos microondas está el método reciente de enfriar simultáneamente la mezcla de reacción mientras se calienta con microondas, observando en algunos casos una mejora del proceso global [275, 307–309].

2.3.5 Reacciones químicas que se ven afectadas por la irradiación con microondas

Recientemente, se ha propuesto que el incremento en la polaridad del sistema de reacción desde el estado fundamental (EF_0) hacia el estado de transición (ET) puede resultar en una aceleración de la reacción debido a la mayor interacción de las microondas con los reactivos durante el curso de la reacción. Así, el efecto de las microondas no térmico podría esperarse para reacciones con mecanismos polares en la que la estabilización del estado de transición (ET) es más efectiva que la del estado fundamental (EF), lo que lleva a un incremento en la reactividad como resultado del descenso en la energía de activación (Figura 35) [270, 292].

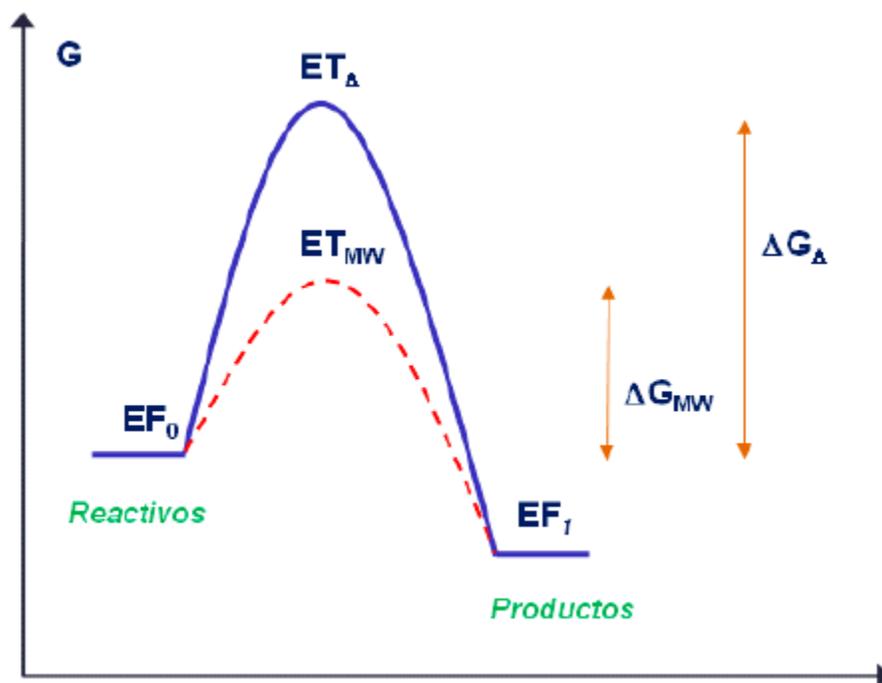


Figura 35. Estabilización relativa de un estado de transición más polar (ET) comparado con el estado con el estado fundamental (EF), cuando la reacción se lleva a cabo con microondas (MW, línea roja discontinua) como contraposición al calentamiento convencional (Δ , línea azul continua).

Los ejemplos más representativos de estos casos están relacionados con reacciones unimoleculares o bimoleculares entre moléculas neutras (se desarrollan momentos dipolares en el ET) y reacciones de pares iónicos estrechamente unidos que llevan a la disociación iónica en el ET [270, 292].

Todos estos efectos se pueden enmascarar o limitar tanto por disolventes próticos (alcoholes) como apróticos (DMF, CH₃CN, DMSO) que interaccionan fuertemente y absorben las microondas. En tales casos, la principal interacción tiene lugar entre las microondas y las moléculas de disolvente que están en exceso. Particularmente para muestras de gran tamaño, las microondas no penetran en toda la mezcla de reacción y gran cantidad de la energía microonda se absorbe en las capas externas de la mezcla (la profundidad de penetración en el agua es aproximadamente de 1-2.5 cm). Esto lleva a que el transporte de energía a las partes internas de la mezcla de reacción sea por mecanismos de conducción clásica similar a la que se observa comúnmente en el calentamiento convencional. Por tanto, la velocidad de reacción bajo condiciones microondas en una disolución de un disolvente polar debería ser casi la misma que la observada en condiciones convencionales. Esto podría llevar a la conclusión de que los sistemas más favorables para la activación con microondas son los sistemas no polares o sin disolvente. Sin embargo, el uso de disolventes polares debería siempre tenerse en cuenta, en particular para reactivos que absorben débilmente las microondas. La adición de una pequeña cantidad de una sustancia polar a un medio no polar puede mejorar dramáticamente la absorción de las microondas, así como la homogeneidad de la temperatura en la mezcla.

2.4 Síntesis con alcohol bencílico

El alcohol bencílico juega un papel muy importante como disolvente y/o como reactivo para la síntesis de nanoestructuras de óxidos metálicos, ya sean binarias, ternarias e impurificadas, todas estas con una alta cristalinidad, un bajo grado de aglomeración, y tamaño de partícula ajustable [310–312]. Su especial reactividad con diferentes precursores de óxidos metálicos, su baja biotoxicidad, y su alto punto de ebullición (205°C), además de su $\tan \delta$, hacen del alcohol de bencílico un disolvente de elección primaria para la síntesis de nanopartículas. Niederberger et al. propuso la reacción de cloruros de metales de transición con alcohol bencílico a baja temperatura, para la preparación de nanopartículas de óxidos metálicos de baja dimensión y formas tales como:

esferas de óxido de titanio, nanobarras de óxido de vanadio y nanoplacas de óxido de tungsteno. El papel de alcohol bencílico en las reacciones mencionadas fue actuar como solvente, como donador de oxígeno, y agente director de la estructura [313].

En el caso del TiO_2 , la dependencia del tamaño de partícula con respecto a la temperatura, así como a la proporción de tetracloruro de titanio en el alcohol de bencílico permitió un excelente control sobre el tamaño de partícula [314]. La baja temperatura de síntesis de estos procesos hace que sea posible funcionalizar la superficie de la nanopartícula de manera in situ, lo que permitió mejorar la adaptación de la capacidad de dispersión [315], así como del comportamiento de ensamble de las nanopartículas [316, 317]. La reacción entre TiCl_4 y alcohol bencílico en presencia de enedíoles como la dopamina o la 4-terc-butilcatecol proporciona una elegante ruta para funcionalizar la superficie de nanopartículas de anatasa [315].

Tirelli et al. modificó la síntesis de nanopartículas de óxido de titanio, preparadas a través de la reacción de TiCl_4 con alcohol bencílico [313], con la intención de producir nanopartículas de óxido de titanio libre de ligando, a través de la prealcoxilación de TiCl_4 en etanol seguido de su descomposición nohidrolítica y la formación de TiO_2 en alcohol bencílico. Este proceso ofrece superficies de TiO_2 recubiertas de etoxi, además de pequeños residuos bencílico. Los grupos etoxi en la superficie del óxido de titanio experimentan fácilmente hidrólisis a bajo pH en agua, ofreciendo nanopartículas cargadas positivamente con una superficie casi libre de ligando. Tales nanopartículas libres de ligando permiten la funcionalización con una amplia variedad de grupos biofuncionales en un medio acuoso [318].

Recientemente, Heideman et al. utilizaron este protocolo para la síntesis de nanopartículas de TiO_2 citrato-funcionalizadas, para estudiar el efecto del tamaño de partícula sobre la toxicidad del embrión del pez cebra. Los resultados indicaron una toxicidad foto-dependiente, con una relación inversa entre el tamaño de partícula y la toxicidad [319].

Li y sus colaboradores sintetizaron láminas nanocristalinas de óxido de titanio mediante solvotermal /alcoholisis de tetrafluoruro de titanio en alcohol de bencílico. El tipo y la densidad de los grupos del bencílico que decoran el plano basal de las hojas de TiO_2 controlaron el autoensamblaje en estructuras en forma de capas [320].

Por otra parte, nanocubos de TiOF_2 monocristalinos ultrafinos con un tamaño controlable y una estructura mesoporosa fueron sintetizados por alcoholisis de TiF_4 bajo condiciones de solvotermal en una mezcla de alcohol bencílico y éter. El pequeño tamaño de los cristales TiOF_2 resulto beneficioso para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos bajo luz visible [321]. La reacción solvotermal entre cloruros metálicos y el alcohol bencílico también dio paso a nanocristales de óxido de niobio, hafnio y tántalo [322, 323].

Li et al. ampliaron con éxito el alcance de la reacción entre el alcohol bencílico y cloruros de metales de alta valencia a cloruros de metales de baja valencia, para sintetizar óxidos metálicos tales como Fe_2O_3 y ZnO [324].

Otros sistemas de reacción para la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos han implicado la reacción de acetilacetatos metálicos [325]. La síntesis a través de alcohol bencílico facilita el uso de precursores diferentes químicamente para la preparación de óxidos multimetálicos de fases puras u óxidos metálicos dopados homogéneamente. Las reacciones de dos o más precursores, sin ninguna modificación adicional, con el alcohol bencílico en condiciones solvotermales dio como resultado una variedad de nanocristales entre los que se incluyen BaTiO_3 , BaZrO_3 , LiNbO_3 , CdIn_2O_4 , SrTiO_3 , y YNbO_4 [216, 311, 326, 327].

El tratamiento solvotermal de litio y alcoxido de titanio en alcohol de bencílico permitió la síntesis de nanoestructuras de tamaño micrométrico totalmente cristalinas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [328, 329].

Recientemente Lauria et al. presentaron el uso de la ruta del alcohol de bencílico para la síntesis de nanopartículas de dióxido de hafnio dopadas con iones de tierras raras. Los dopantes de tierras raras se emplearon como activadores luminiscentes y estabilizadores de la estructura cubica del HfO_2 [330].

2.1.1 Óxidos metálicos sintetizados a través de alcohol bencílico

Muchas nanopartículas de óxidos metálicos diferentes se han producido en los últimos años aplicando reacciones sol-gel no hidrolíticas. Uno de los métodos más usados es el denominado "ruta del alcohol de bencílico", en el que varios precursores de óxidos metálicos se hacen reaccionar con alcohol bencílico fungiendo este como el donante de oxígeno para la formación de la estructura (Figura 36) [312, 317]. Generalmente, este proceso implica un precursor, el cual es una sal metálica

inorgánica (por ejemplo, haluros de metales) o compuestos metálicos tales como alcóxidos, acetatos, o acetylacetonatos.



Figura 36. Nanopartículas de óxidos metálicos sintetizadas por la ruta del alcohol bencílico.

Estas reacciones requieren un incremento en la temperatura en un rango de 50 a 250°C y los procesos se llevan a cabo en autoclaves o en microondas [318]. De lo anterior se ha obtenido una amplia variedad de nanopartículas cristalinas con composiciones binarias y ternarias; ejemplos de estos óxidos metálicos producidos a través de la ruta de alcohol bencílico son SnO_2 , InNbO_4 , TiO_2 , CeO_2 , y Al:ZnO [319, 320, 323, 331] por mencionar algunas. Las nanopartículas de óxidos metálicos sintetizadas muestran pequeños diámetros del orden de unos cuantos nanómetros; además que presentan diferentes formas tales como: esferas, plaquetas y barras [330, 332–335], en la mayoría de los casos, las partículas son cristalinas.

2.5 objetivos

El actual interés del TiO_2 como material huésped, especialmente en su forma anatasa, junto con el beneficio de mejorar las propiedades fotoluminiscentes de los iones lantánidos, hacen que la preparación y el estudio de materiales nanoestructurados de TiO_2 -anatasa sin dopar y dopados con Sm^{3+} y Li^+ sean de gran interés. Por ello, es necesario el empleo de rutas de síntesis sencillas y poco sensibles a los cambios atmosféricos para poder aumentar así su reproducibilidad. Además, es necesario la preparación de materiales con buenas propiedades ópticas, por lo que la síntesis asistida por microondas cumple dichos requisitos.

Derivado de lo anterior, el primer objetivo básico es el desarrollo de una metodología específica para la síntesis controlada de los polvos de titania a través de la síntesis asistida por microondas, utilizando alcohol bencílico como solvente.

El segundo objetivo que se plantea en esta tesis es la síntesis de polvos nanocristalinos de TiO_2 -anatasa sin dopar y dopados con Sm^{3+} y Li^+ .

El tercer objetivo es sintetizar polvos nanocristalinos de TiO_2 codopados con Sm^{3+} y Li^+

El cuarto objetivo es la caracterización de los polvos nanocristalinos obtenidos a partir de los precursores, enfatizando en la evolución de las fases y microestructura en función del tipo y concentración de dopante y de la temperatura. Siendo que las propiedades de los polvos de titania están fuertemente relacionados con la estabilidad de la fase anatasa en función de la temperatura de recocido, así como la influencia del dopante en la formación de posibles fases secundarias. Asimismo, se determinará la posición que ocupan los iones lantánidos en la red de TiO_2 -anatasa.

Como quinto objetivo las propiedades luminiscentes de los diferentes sistemas serán evaluadas con el fin de determinar la concentración óptima de dopante, acompañando esta caracterización con el estudio de la influencia del tratamiento térmico sobre las propiedades fotoluminiscentes del material, con el objetivo de relacionar las variaciones de las propiedades ópticas con los cambios estructurales del mismo.

Una vez optimizada la síntesis de los polvos nanocristalinos y estudiada la evolución microestructural y de fases, y evaluada su correlación con las propiedades fotoluminiscentes, el objetivo final consiste en la preparación de polvos de dióxido de titanio con buenas propiedades fotoluminiscentes para hacer el estudio completo más detallado.

3. Desarrollo experimental

3.1 Síntesis de los polvos

3.1.1 Sistema TiO₂

Los polvos nanocristalinos de TiO₂ [151] fueron sintetizados a partir de una solución precursora compuesta por 3 ml de isopropóxido de titanio (IV) disueltos en 96.9 ml de alcohol bencílico (0.1 M). Dicha solución fue agitada vigorosamente durante una hora para asegurar la disolución de los compuestos.

Posteriormente la solución precursora fue sometida a irradiación por microondas en un equipo Anton Paar modelo 300, operado a 2.45 GHz y 850 W, durante 31 minutos. Del tiempo total 8 minutos se consumieron para alcanzar la temperatura de síntesis (270°C), posteriormente se mantuvo la temperatura de 270°C durante 15 minutos, para finalizar el proceso se enfrió la solución hasta 55°C en 8 minutos.

El precipitado obtenido fue filtrado y lavado de 2 a 3 veces con alcohol etílico, posteriormente fue secado a 200°C en un horno bajo condiciones ambientales. Los polvos secos fueron molidos y recocidos desde 200 a 1000°C durante dos horas.

3.1.2 Sistema TiO₂:Sm³⁺

Los polvos nanocristalinos de TiO₂ fueron sintetizados a partir de una solución precursora compuesta por 3 ml de isopropóxido de titanio (IV) disueltos en 96.9 ml de alcohol bencílico. Para los polvos dopados con Samario, se utilizó la misma solución descrita adicionada con 15.3, 30.5, 45.8, 61.0 y 122.1 mg de SmCl₃.6H₂O (0.5 - 4.0 mol%) [151], dichas soluciones se agitaron vigorosamente durante una hora para asegurar la disolución de los compuestos.

Posteriormente las soluciones precursoras fueron sometidas a irradiación por microondas durante 31 minutos. Del tiempo total 8 minutos se consumieron para alcanzar la temperatura de síntesis (270°C), posteriormente se mantuvo la temperatura de 270°C durante 15 minutos, para finalizar el proceso se enfrió la solución hasta 55°C en 8 minutos.

El precipitado obtenido fue filtrado y lavado de 2 a 3 veces con alcohol etílico, posteriormente fue secado a 200°C en un horno bajo condiciones ambientales. Los polvos secos fueron molidos y recocidos desde 200 a 1000°C durante dos horas.

3.1.3 Sistema $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$

Los polvos nanocristalinos de TiO_2 fueron sintetizados a partir de una solución precursora compuesta por 3 ml de isopropóxido de titanio (IV) disueltos en 96.9 ml de alcohol bencílico (0.1 M). Para los polvos dopados con Samario y Litio, se utilizó la misma solución descrita adicionada con 30.5 mg de $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mol%) y 15.3, 30.5, 45.8, 96.0, 183.1 mg de LiCl (0.5 - 6 mol%), dichas soluciones se agitaron vigorosamente durante una hora para asegurar la disolución de los compuestos.

Posteriormente las soluciones precursoras fueron sometidas a irradiación por microondas durante 31 minutos. Del tiempo total 8 minutos se consumieron para alcanzar la temperatura de síntesis (270°C), posteriormente se mantuvo la temperatura de 270°C durante 15 minutos, para finalizar el proceso se enfrió la solución hasta 55°C en 8 minutos.

El precipitado obtenido fue filtrado y lavado de 2 a 3 veces con alcohol etílico, posteriormente fue secado a 200°C en un horno bajo condiciones ambientales. Los polvos secos fueron molidos y recocidos desde 200 a 1000°C durante dos horas.

3.2 Técnicas de caracterización

Con el fin de dar seguimiento a las propiedades luminiscentes en función de los cambios microestructurales generados por el tratamiento térmico al cual fueron sometidos los diferentes sistemas, se realizó un análisis exhaustivo de las características microestructurales y fotoluminiscentes.

3.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X está basada en la interacción de una onda electromagnética de rayos X con la nube electrónica de los átomos de un sólido cristalino, cuyos parámetros de celda son del orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación incidente. Parte de esta radiación es absorbida y posteriormente devuelta en forma de radiación dispersada en todas las direcciones del espacio. Las distintas radiaciones dispersadas sufren fenómenos de interferencia que, únicamente, son constructivas en direcciones muy bien definidas, dando lugar al difractograma del cristal.

Las condiciones necesarias para que se produzca la difracción vienen determinadas por ley de Bragg. Se asume que una sustancia cristalina se puede considerar como distintas familias de planos paralelos y equidistantes entre sí. Cada una de estas familias tiene designado un índice de Miller (hkl) y un espaciado d_{hkl} . Si sobre estos planos incide un haz de Rayos X monocromático, con una longitud de onda λ , en una dirección que forma un ángulo θ con la superficie de los planos, sólo se producirá difracción cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación y el espaciado de la familia de planos cumplan la relación de la ley de Bragg [336, 337]:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Siendo λ la longitud de onda del haz incidente y θ el ángulo al que aparece el máximo de difracción.

A partir de la ecuación de Scherrer se puede determinar el tamaño medio los cristales. Esta ecuación relaciona el tamaño medio de los cristales (B), con la anchura a la altura media del pico de intensidad principal [338].

$$B = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Siendo β la anchura del pico a la altura media expresada en radianes y K es la constante de forma cuyo valor es de 0.9 para las condiciones de operación utilizadas [338].

En el presente trabajo esta técnica se ha empleado para identificar las diferentes fases cristalinas presentes en las muestras, para cuantificar los porcentajes de ambas fases (anatasa y rutilo) y calcular sus tamaños cristalinos. El equipo utilizado es un difractómetro Bruker F8 Focus con una radiación Cu K α con una longitud de onda de 1.5406 Å. La velocidad de barrido empleada ha sido de 2°/min y el intervalo de 2 θ de 20° hasta 80°.

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM)

La microscopía electrónica de barrido persigue obtener información acerca de la morfología de la superficie externa de las partículas de un determinado material. La imagen se forma al iluminar la muestra con un haz de electrones de alta energía que origina señales provenientes de electrones retrodispersados, y/o electrones secundarios [339]. En el caso concreto de la microscopía electrónica de barrido son los electrones secundarios (electrones que escapan de la muestra con energías inferiores a 50 eV) los que se utilizan para analizar la superficie [339].

Estos electrones, en general, se encuentran a una distancia pequeña de la superficie y han recibido una transferencia de energía mediante algún proceso de dispersión inelástica [339]. Esta dispersión inelástica puede generar rayos X como consecuencia de la relajación de un átomo que ha sido excitado, característico de cada átomo (fluorescencia de rayos X).

Para el análisis de todas las muestras estudiadas en el presente trabajo de investigación se ha empleado el equipo de microscopía electrónica de barrido, JEOL JSM 6701F. Las muestras no han requerido ningún tratamiento previo. La composición elemental de los polvos fue determinada por espectroscopía de dispersión de energía (MEB 6300 Thermo Scientific).

3.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM y HRTEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión [339] es una técnica ampliamente utilizada para complementar la caracterización estructural de materiales. El microscopio electrónico de transmisión utiliza un haz de electrones con una longitud de onda comprendida entre 0.001 y 0.1 nm por lo cual una parte de estos electrones se transmite, otra parte se dispersa y otra da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos, tales como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Mediante estas señales se puede obtener información sobre morfología, tamaño de grano, composición, etc., en todo tipo de materiales. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de las muestras. Las microfotografías de TEM se realizaron en un microscopio JEOL 2000FX.

3.2.4 Espectroscopia fotoluminiscente (PL)

La fotoluminiscencia (FL) es la emisión espontánea de luz de un material bajo excitación óptica. La espectroscopia fotoluminiscente es una técnica no destructiva que permite obtener información de los niveles electrónicos de los materiales. Esta técnica consiste básicamente en hacer incidir un haz de luz de determinada longitud de onda, generalmente radiación ultravioleta, sobre una muestra, la radiación absorbida por el material, provoca que los electrones dentro del material pasen de su estado fundamental a estados excitados permitidos (transiciones electrónicas).

Generalmente los espectros de fotoluminiscencia son obtenidos en equipos comerciales llamados espectrofluorímetro, los componentes principales de un fluorímetro son: una fuente de radiación, un sistema selector de longitudes de onda (filtro o monocromador), una célula conteniendo la muestra, y un detector. Sin embargo, una diferencia importante entre la fluorimetría (también la fosforimetría) y los demás métodos espectroscópicos es la presencia de dos filtros (o dos monocromadores); uno para seleccionar la longitud de onda de excitación y otro para la de emisión. En la Figura 37 se han representado los componentes básicos de un fluorímetro.

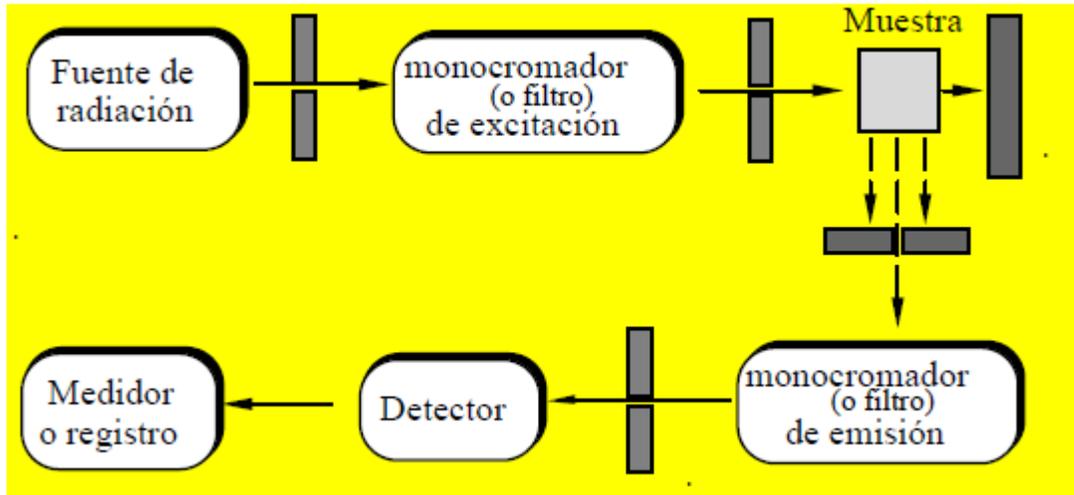


Figura 37. Componentes básicos de un fluorímetro.

Para obtener los espectrómetros de luminiscencia se necesitan fuentes de radiación más intensas que las lámparas de wolframio o de deuterio que se utilizan en las medidas de absorción. Anteriormente se indicó que la intensidad de fluorescencia es directamente proporcional a la potencia del haz incidente.

La lámpara de arco de xenón presenta un espectro esencialmente continuo que se extiende por las regiones ultravioleta y visible, siendo muy utilizada en espectrofluorímetros de red. Por otra parte, en los fluorímetros de filtro, suele utilizarse la lámpara de arco de mercurio, la cual emite un intenso espectro de líneas sobre un fondo continuo. El uso de esta fuente puede implicar una mayor sensibilidad, debido a la alta intensidad de las líneas del mercurio.

Los sistemas para seleccionar la longitud de onda más empleados en instrumentos de luminiscencia son filtros y redes. De hecho, los instrumentos se clasifican en fluorímetros de filtro y espectrofluorímetros de red. De los primeros, los más utilizados son los filtros de interferencia, por proporcionar pequeñas anchuras de banda.

Por lo que respecta a las redes, ofrecen las ventajas de presentar resolución uniforme y dispersión lineal a todas las longitudes de onda. El mayor inconveniente es que pasan varios órdenes espectrales, lo cual puede evitarse usando filtros en el camino óptico.

En cuanto a los detectores, la mayor parte de los fluorímetros y espectrofluorímetros actuales usan tubos fotomultiplicadores como sistemas para detectar la radiación de fluorescencia.

Finalmente, cabe mencionar que mientras que los más precisos espectrofotómetros de absorción ultravioleta y visible utilizan un dispositivo de doble haz, esta operación no es práctica en instrumentos de luminiscencia. Por ello, hay que tener en cuenta siempre los problemas inherentes al empleo de haz sencillo.

3.2.4.1 Espectros de excitación y emisión

Debido a la presencia de dos monocromadores, pueden registrarse dos tipos de espectros: el espectro de excitación (intensidad de fluorescencia observada en función de la longitud de onda de excitación a una determinada longitud de onda de emisión) y el espectro de emisión (intensidad de la emisión fluorescente en función de la longitud de onda de emisión, a longitud de onda de excitación fija). Esto es, si se fija la λ_{ex} y se mide la radiación emitida a las diferentes λ_{em} se obtiene el espectro de emisión. En cambio, si se mantiene constante la λ_{em} y se van variando las λ_{ex} , se obtiene el espectro de excitación.

El espectro de emisión aparece, evidentemente, a longitudes de onda más largas que el de excitación (Figura 38). Solamente las bandas de mayor longitud de onda del espectro de excitación suelen estar superpuestas con las bandas de menores longitudes de onda de la emisión*. Además, debido a que los espaciados entre los niveles vibracionales son similares en el estado fundamental y en el primer estado singulete excitado, el espectro de fluorescencia es aproximadamente una imagen especular del espectro de excitación.

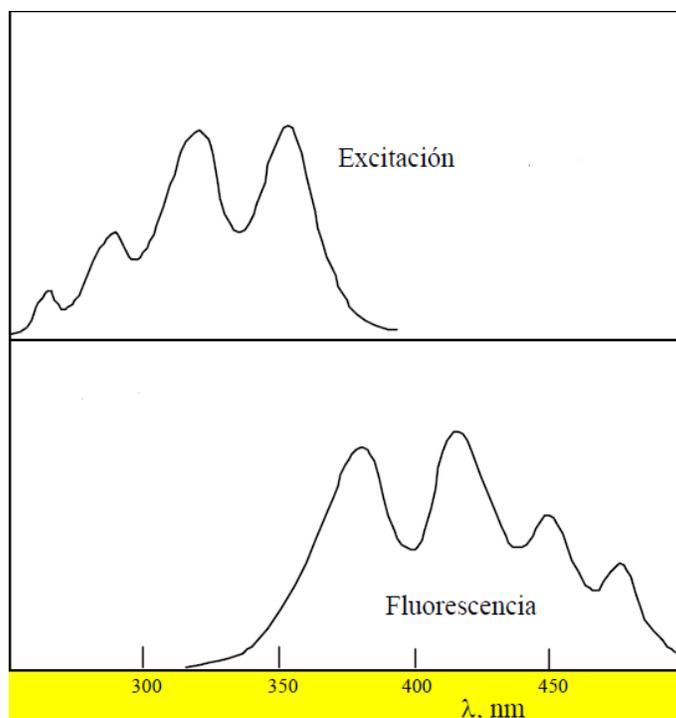


Figura 38. Espectros de excitación y de emisión.

Para aplicaciones analíticas se usa el espectro de emisión, aunque frecuentemente, cuando se trabaja con un espectrofluorímetro, se obtiene primero un espectro de excitación, con objeto de confirmar la identidad de la sustancia y seleccionar la longitud de onda óptima de excitación.

4. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones microestructurales y de fotoluminiscencia realizadas en los diferentes sistemas basados en la matriz de TiO_2 .

4.1 Fabricación de la matriz de TiO_2

Con la finalidad de obtener las mejores características microestructurales para la matriz huésped de TiO_2 , se realizó una síntesis previa, basada en la solución precursora descrita en el apartado 3.1.1, explorándose tres condiciones de tiempo y temperatura.

4.1.1 Determinación de la mejor temperatura y tiempo de síntesis

A partir de la experimentación previa realizada por el grupo, se realizó la síntesis de polvos de TiO_2 en el equipo de microondas, dejando los siguientes parámetros fijos: tiempo de ascenso 8 min, tiempo de síntesis 10 min y tiempo de descenso 8 min. En el caso de la temperatura de proceso se probaron tres diferentes 250, 270 y 290°C. Lo anterior, con la intención de observar si la muestra obtenida presentaba características cristalinas o amorfas, en el caso de que fuese cristalina, analizar las fases presentes, el tamaño de cristal, la distancia interplanar y los parámetros reticulares, etc. Para obtener dichos resultados se realizó un análisis de Difracción de Rayos X.

Del análisis de DRX (Figura 39) resultó que las tres muestras sintetizadas son cristalinas, y la indexación indica que solamente la fase anatasa está presente (según JCPDS File No. 21-1272). Asimismo, se observa que la muestra sintetizada a 250°C presenta características menos cristalinas en comparación a las temperaturas de síntesis de 270 y 290°C. Cabe mencionar que el óxido de titanio exhibe tres polimorfismos: rutilo, anatasa y broquita, siendo los dos últimos metaestables [44].

Es importante destacar que la fase anatasa se presenta desde la temperatura de síntesis de 250°C y ha sido reportado en diversos trabajos que la fase anatasa del TiO_2 es identificada a temperaturas superiores a 350°C [340–342].

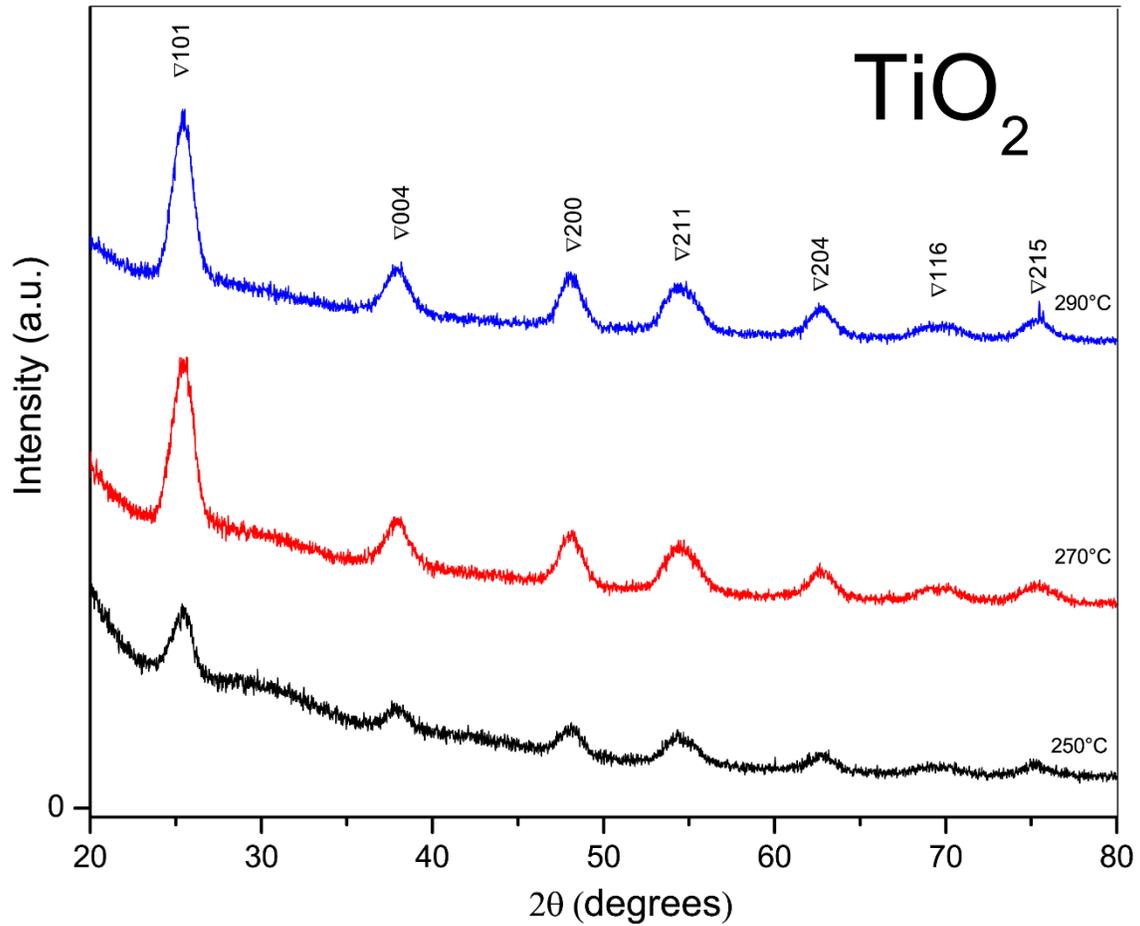


Figura 39. Patrón de difracción de los Polvos de TiO₂ sintetizados a 10 min a temperaturas de 250, 270 y 290°C. Anatasa Δ.

En lo que respecta al tamaño de cristal este fue determinado a partir de la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos\theta_B}$$

Donde:

K es el factor de forma

λ es la longitud de onda de CuKα

B es el ancho a la altura media en radianes

θ_B es la mitad el ángulo 2θ

El tamaño de cristal de las muestras de TiO_2 sintetizadas a diferentes temperaturas se presenta en la Tabla 11. De aquí se observa que las tres presentan características nanométricas, ya que tienen un tamaño de cristal de alrededor de 5 a 6 nm.

Tabla 11. Tamaño de cristal de TiO_2 sintetizado a 10 min. a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Tamaño de cristal (nm)	FoM
250	5.46	0.8122
270	5.63	0.8422
290	5.69	0.8580

Para continuar con el análisis de las mejores condiciones de síntesis de los polvos de TiO_2 , de los resultados obtenidos se seleccionó la temperatura de síntesis de 270°C, debido a que presenta un tamaño de cristal promedio entre las tres temperaturas, y tiene una excelente cristalinidad.

Para determinar el mejor tiempo de proceso se sintetizaron muestras de TiO_2 a partir de la solución precursora descrita en el apartado 3.1.1 dejando los siguientes parámetros fijos: tiempo de ascenso 8 min, tiempo de descenso 8 min, temperatura de proceso 270°C, y se escogieron tres tiempos para la síntesis 10, 15 y 20 min.

De igual forma para determinar las mejores condiciones de síntesis se realizó un análisis de DRX (Figura 40 y Tabla 12), resultando las tres muestras sintetizadas cristalinas y con la fase anatasa (JCPDS File No. 21-1272), debido a que el efecto del tiempo no refleja mayor cristalinidad, se escogió el tiempo de 15 minutos, ya que la combinación de tiempo y temperatura, da como resultado el uso óptimo del equipo, ya que las muestras sintetizadas a 20 minutos generan una presión de trabajo del doble en comparación con las muestras sintetizadas a 15 min.

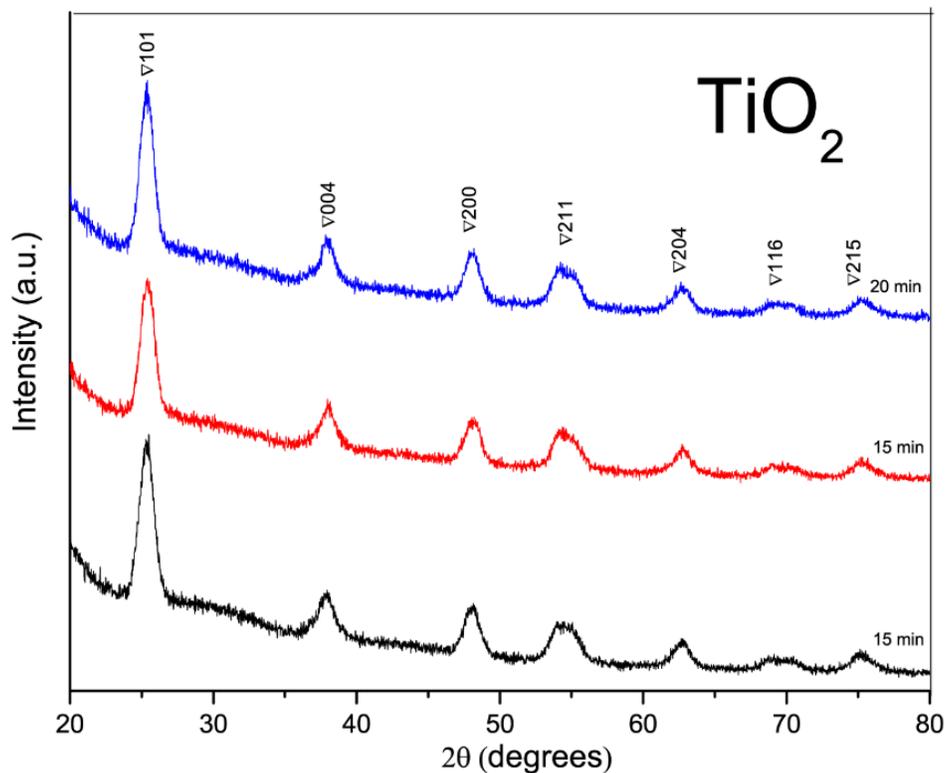


Figura 40. Patrón de difracción de los Polvos de TiO_2 sintetizados a 270°C a tiempos de 10, 15 y 20 min. Anatasa Δ

Tabla 12. Tamaño de cristal de TiO_2 sintetizado a 270°C a diferentes tiempos de proceso

Tiempo (min.)	Tamaño de cristal (nm)	FoM
10	5.83	0.8349
15	6.49	0.8402
20	6.93	0.8477

De los análisis realizados en función de la temperatura y tiempo de síntesis, se determinó que las condiciones ideas para la producción de los polvos de TiO_2 son las siguientes, lo anterior en función del uso óptimo del equipo:

- Tiempo de ascenso 8 min
- Tiempo de síntesis 15 min
- Tiempo de descenso 8 min
- Temperatura 270°C

Ya que con estos valores se satisfacen las condiciones de buena cristalinidad, tamaño de cristal nanométrico, gasto energético para la síntesis no es excesivo, y sobre todo que se trabaja en condiciones óptimas de seguridad en el equipo.

Adicional al estudio de DRX realizado, se tomaron fotomicrografías de la muestra sintetizadas a 270°C durante 15 min para observar su morfología (Figura 41). La micrografía revela que el polvo de TiO_2 sintetizado tiene una estructura mesoporosa [70, 343–346], además de presentar partículas con formas bien definidas, las cuales consisten en cristales de tamaño nanométrico.

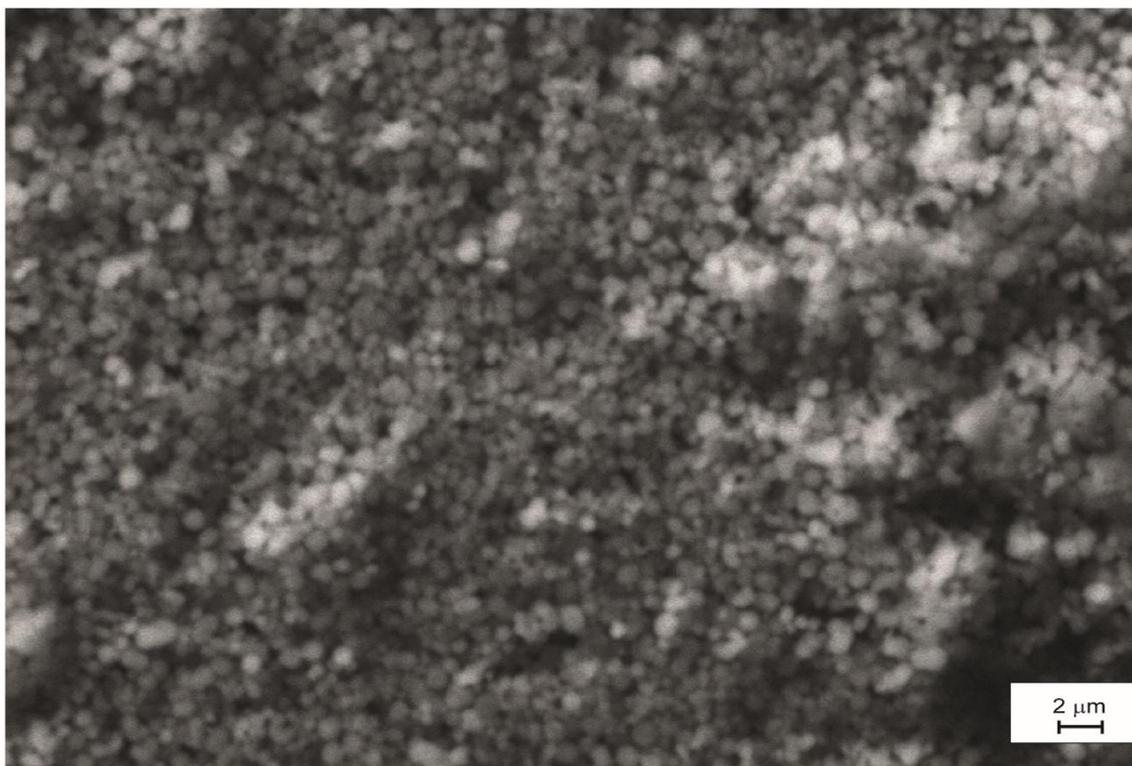


Figura 41. Fotomicrografía del polvo de TiO_2 sintetizado a 270°C durante 15 min.

4.2 Quenching de concentración

La concentración de dopaje de los iones RE^{3+} es un factor importante que influye en el rendimiento luminiscente de las muestras, y debido a que no existe una teoría que pueda predecir la concentración óptima de dopaje para lograr la mayor intensidad luminiscente de los RE^{3+} en un huésped específico. Es necesario realizar estudios de concentración de quenching para determinar la variación de la intensidad de luminiscencia frente a la concentración de dopaje de RE^{3+} , lo que incluirá la información respecto a la interacción entre los iones de RE^{3+} .

Por otra parte, ha sido reportado que la incorporación de metales alcalinos en diferentes huéspedes, ha dado como resultado la mejora en sus propiedades fotoluminiscentes [114], de fotocorriente [115], fotocatalíticas [347], estructurales, ópticas y electrónicas [116]. Diversos trabajos de síntesis de TiO_2 impurificado con metales alcalinos se ha reportado, los cuales son utilizados como promotores catalíticos sobre soportes de metal y óxido, también ha sido encontrado que incorporación de los metales alcalinos cambia la geometría y la estructura electrónica del TiO_2 , debido a que se promueve principalmente la transformación de fases [55, 200, 201, 348–351]. El TiO_2 dopado con litio tiene gran relevancia tecnológica, debido a la mejora en su desempeño en aplicaciones tales como celdas solares [111, 352], sensores de humedad y gas [112, 353] y fotoluminiscencia [354].

Para inspeccionar el efecto de la concentración de dopaje de los iones de Sm^{3+} y Li^+ sobre la propiedad espectral, los espectros de excitación y de emisión para los polvos de TiO_2 dopados con diferentes concentraciones de Sm^{3+} y Li^+ fueron medidos bajo las mismas condiciones experimentales y se presentan en el siguiente apartado.

4.2.1 Polvos de TiO_2 dopados con Samario (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 4.0% mol)

4.2.1.1 Fotoluminiscencia-Espectro de Excitación y Emisión

En la Figura 42 se presenta el espectro de excitación de los polvos de $\text{TiO}_2: \text{Sm}^{3+}$ recocidos a 200°C en su fase anatasa, utilizando una longitud de onda de emisión igual a la transición $^4\text{G}_{5/2}-^6\text{H}_{7/2}$ (613 nm). El espectro de excitación de $\text{TiO}_2: \text{Sm}^{3+}$ exhibe una intensa ancha banda centrada en 359 nm (3.45 eV), la cual se asigna a la absorción de la matriz titanio, con lo que se confirma la efectiva transferencia de energía desde anfitrión de TiO_2 a los iones de Sm^{3+} [355]. Existen reportes que indican que la emisión es mayor en un orden de magnitud en la fase anatasa en comparación con la fase rutilo [65].

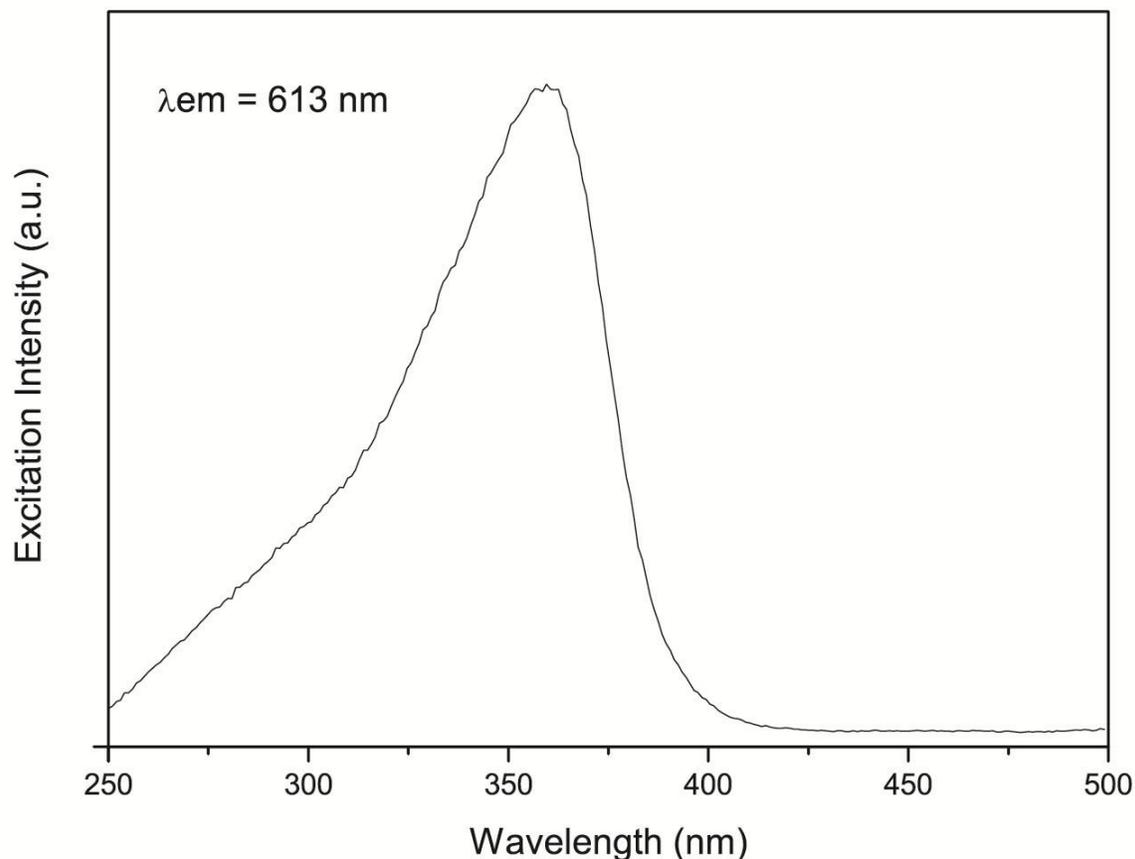


Figura 42. Espectro de excitación de la muestra de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocida a 200°C .

A partir de la determinación de la longitud de onda de excitación, se obtuvo el espectro de emisión de los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ tratados térmicamente a 200°C de las diferentes concentraciones de samario, en la Figura 43 se presenta el típico espectro de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ el cual exhibe cuatro picos de emisión centrados en 583, 613, 663 y 727 nm correspondientes a las transiciones electrónicas desde el estado excitado $^4\text{G}_{5/2}$ a los estados los estados $^6\text{H}_{5/2}$, $^6\text{H}_{7/2}$, $^6\text{H}_{9/2}$ y $^6\text{H}_{11/2}$ [142, 151]. Entre los picos de emisión del Sm^{3+} , las transiciones $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ y $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ son totalmente transiciones por dipolos eléctricos ($\Delta J \leq 6$), mientras que las transiciones permitidas $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ y $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ son tanto dipolos eléctricos como magnéticos y obedecen la regla de selección de $\Delta J = 0 \pm 1$ [356, 357].

Para investigar la influencia en la fotoluminiscencia, de las diferentes concentraciones de Sm^{3+} en las muestras preparadas, la intensidad del pico con emisión más intensa 613 nm ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$) del espectro de PL fue usado como referencia. En la Figura 43 se muestra el espectro de fotoluminiscencia de las muestras recocidas a 200°C . Las cinco muestras fueron preparadas con el

mismo método, pero con diferente concentración de samario. En la Figura 43 se observa que las cinco muestras tienen los mismos picos de emisión, pero con diferentes intensidades fotoluminiscentes. Con el aumento de la concentración de los iones de Sm^{3+} de 0.5 a 4.0 %, fue observada tanto la mejora en la fotoluminiscencia como la concentración de quenching. Cuando la concentración de los iones de Sm^{3+} fue de 1.0%, se consiguió una fuerte intensidad fotoluminiscente, contrario a lo observado cuando fueron utilizadas concentraciones superiores al 1.5%, lo cual genero un dopado excesivo de iones de Sm^{3+} , viéndose así reducida la intensidad fotoluminiscente [358]. Este fenómeno es llamado “quenching de concentración”, el cual es causado por la interacción entre los iones de tierras raras y/o por la transferencia de la energía de recombinación de los excitones a los niveles de defectos inducidos [357–360] .

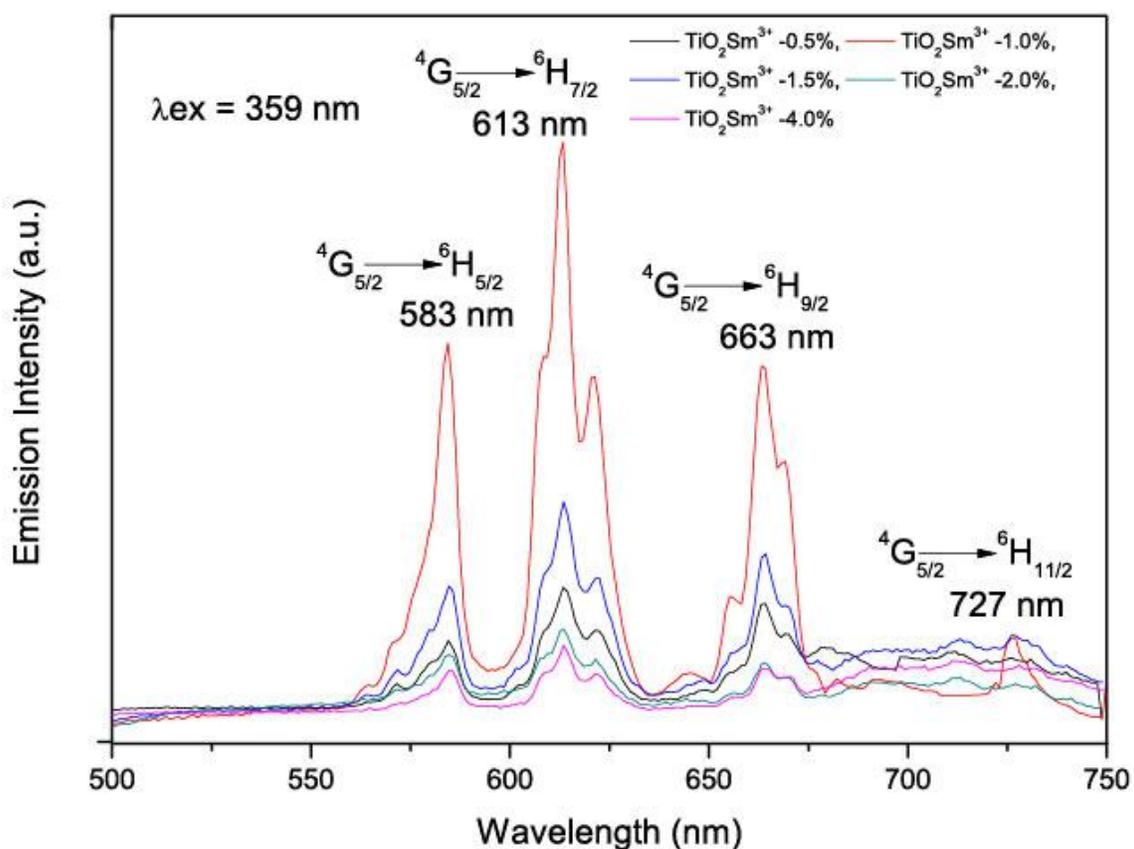


Figura 43. Espectro de emisión de los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocidos a 200° dopados con diferentes concentraciones de Sm^{3+}

4.2.2 Polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ impurificados con Litio (0.5, 1.0, 1.5, 3.0 y 6.0%)

La adaptación o modificación de la estructura puede aumentar la intensidad de la emisión fotoluminiscente, debido a la reducción de la simetría del campo cristalino alrededor de los lantánidos. De manera que las redes cristalinas de los nanocristales dopados con lantánidos han sido modificadas mediante el dopaje con iones de metales alcalinos, que ayuden a conseguir una mayor luminiscencia de conversión ascendente. Es decir, que iones de diferentes tamaños podrían influir drásticamente el entorno de coordinación y el desdoblamiento del campo cristalino de los lantánidos [361–363].

El ion de litio es el ion metálico más pequeño en la tabla periódica, con un radio iónico de 0.9Å, como tal, los iones Li^+ se pueden incorporar fácilmente en las redes huésped ya sea de manera intersticial, sustitucional o bien de manera superficial [363].

4.2.2.1 Fotoluminiscencia-Espectro de Excitación y Emisión

En la Figura 44 se presenta el espectro de excitación de los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocidos a 200°C en su fase anatasa, monitoreados a una longitud de onda de 613 nm, la cual corresponde a la transición $^4\text{G}_{5/2}-^6\text{H}_{7/2}$ del Sm^{3+} . Asimismo se observa que el espectro de excitación contiene dos picos de excitación centrados en 363 y 429 nm que corresponden a las transiciones desde el estado fundamental $^4\text{G}_{5/2}$ al estado excitado $^4\text{F}_{9/2}$ y $^4\text{G}_{9/2}$ [124, 364–366]. El pico de excitación más intenso está centrado en 429 nm el cual cae en la región de la longitud de onda de salida de los LEDs semiconductores comerciales, por lo que el polvo de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ estudiado puede ser un candidato de fluoróforo que emite en el rojo para LEDs blancos. El pico con energía de 3.49 eV es debido a la adecuada transferencia de energía desde el huésped de TiO_2 a los iones de Sm^{3+} , sin embargo el pico situado a 2.88 eV no corresponde a la transferencia de carga del O^{2-} al Sm^{3+} , ni tampoco a la transferencia desde el huésped de TiO_2 a los iones de Sm^{3+} , este pico es debido a la excitación directa de los iones de samario [367]. Es de destacar que al energía de excitación de los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ se encuentra en el rango de la luz visible, para ser precisos en color índigo (430 nm), de manera que la luz solar de los cielos nórdicos la cual tiene una potencia espectral relativa en mayor cantidad tendiente al ultravioleta, sería capaz de excitar dichos polvos de forma natural [368].

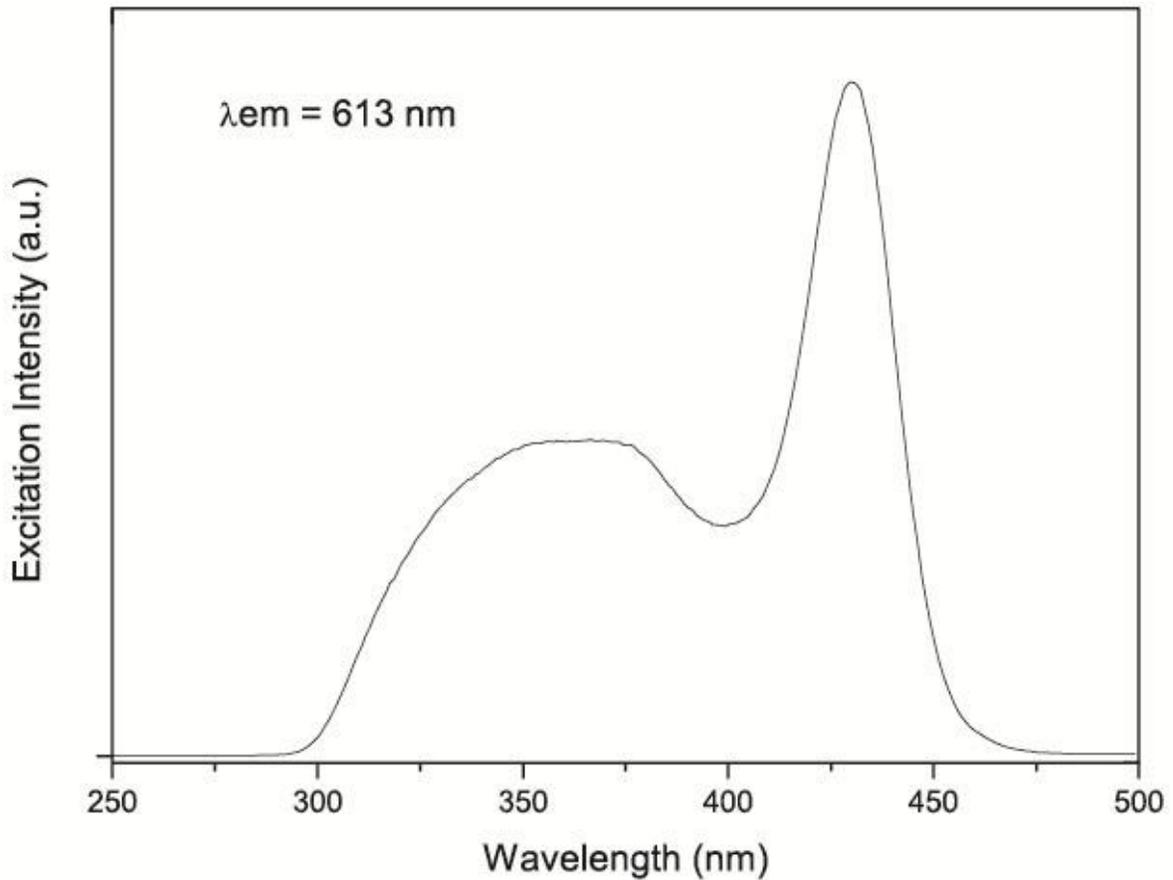


Figura 44. Espectro de excitación de los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocidos a 200°C

Una vez determinada la energía de excitación (429 nm) de los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ tratados térmicamente a 200°C , se obtuvo el espectro de emisión de las diferentes concentraciones de Litio, en la Figura 45 se presenta el espectro de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ el cual es idéntico al obtenido de los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$. El espectro de emisión fue tomado en el rango de 500-750 nm, lucíéndose una fuerte emisión color rojo, resultante de las emisiones localizadas a 583, 613, 663 y 727 nm correspondientes del nivel $^4\text{G}_{5/2}$ a los niveles $^6\text{H}_{5/2}$, $^6\text{H}_{7/2}$, $^6\text{H}_{9/2}$ and $^6\text{H}_{11/2}$ de los iones de Sm^{3+} .

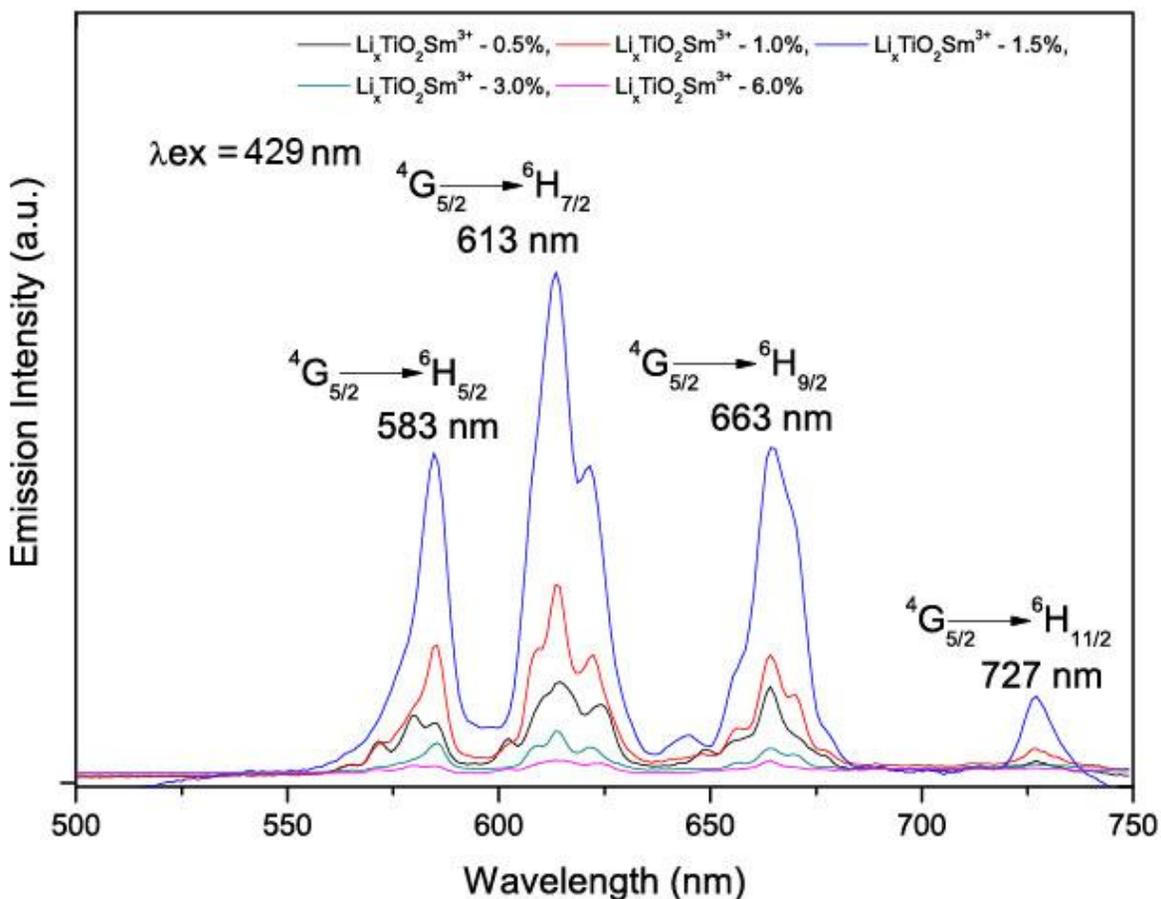


Figura 45. Espectro de emisión de los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ tratados recocidos a 200°C

Para poder evaluar el rendimiento en la fotoluminiscencia, de las diferentes concentraciones de Li^+ en la matriz de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ de las muestras preparadas, de la misma manera se utilizó el pico con emisión más intensa 613 nm (${}^4\text{G}_{5/2}-{}^6\text{H}_{7/2}$) del espectro de PL. Las cinco muestras fueron preparadas con el mismo método, pero con diferente concentración de Litio. En la Figura 45 se observa que las cinco muestras tienen los mismos picos de emisión, pero con diferentes intensidades fotoluminiscentes en comparación con las muestras que solo fueron impurificadas con samario. Como respuesta al aumento de la concentración de los iones de Li^+ 0.5 a 6.0 % mol, se observó el óptimo en la luminiscencia, así como la concentración de quenching. De manera que cuando la concentración de los iones de Li^+ alcanza el 1.5%, se consiguió el mayor rendimiento fotoluminiscente, contrario a lo observado cuando fueron utilizadas concentraciones superiores al 1.5%, lo cual generó un dopado excesivo de iones de Li^+ , viéndose así reducida la intensidad fotoluminiscente. Este fenómeno es llamado “quenching de concentración”, el cual es causado por

la interacción entre los iones de tierras raras y/o por la transferencia de la energía de recombinación de los excitones a los niveles de defectos inducidos [357–360] .

Este trabajo no es el primer caso, donde a partir de la incorporación de iones de metales alcalinos resultan mejoradas las propiedades del huésped, ha sido reportadas la mejoras en sus propiedades fotoluminiscentes [114] , de fotocorriente [115], fotocatalíticas [347] , estructurales, ópticas y electrónicas [116]. Además existen algunos trabajos de síntesis de TiO_2 impurificado con metales alcalinos, los cuales son utilizados como promotores catalíticos sobre soportes de metal y óxido, también ha sido encontrado que la incorporación de los metales alcalinos cambia la geometría y la estructura electrónica del TiO_2 , debido a que principalmente promueven la transformación de fases [55, 200, 201, 348–351]. El TiO_2 dopado con litio tiene gran relevancia tecnológica, debido a la mejora en su desempeño en aplicaciones tales como celdas solares [111, 352], sensores de humedad y gas [112, 353] y fotoluminiscencia [354].

En respecto a este último, la forma de mejorar la luminiscencia de los iones de lantánidos es modificando la matriz huésped, de tal manera que se favorezcan las transiciones de los iones lantánidos. Para este hecho se utilizan los iones de metales alcalinos, en particular los iones de Li^+ los cuales tienen un radio iónico muy pequeño [114, 118, 120–122, 200, 369, 370]. Ya que adaptan el campo cristalino local alrededor de los iones lantánidos debido a que los iones de Li^+ son fácilmente acomodados en las matrices huésped.

4.3 Estudios de los sistemas TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2\text{Sm}^{3+}$ (Estructural y Fotoluminiscente)

Una vez determinada la temperatura y el tiempo de síntesis, así como el Quenching de concentración tanto para los iones de Sm^{3+} como para los iones de Li^+ , se procedió a realizar un estudio detallado de la parte estructural y luminiscente de los sistemas TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$.

Cabe mencionar que las mejores condiciones de impurificado tanto para iones de Sm^{3+} como para los iones de Li^+ fueron 1.0 y 1.5 % mol respectivamente, concentraciones que resultaron tener la mejor eficiencia fotoluminiscente.

4.3.1 Difracción de rayos x y estructura cristalina

A partir de la determinación de las condiciones de síntesis de la matriz de TiO_2 , se sintetizó polvo utilizando el método descrito en el apartado 3.1.1. En lo que respecta a los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ estos fueron sintetizados de acuerdo al apartado 3.1.2. En el caso de los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, estos fueron sintetizados de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 3.1.3. Lo anterior para hacer una caracterización estructural más extensa

Las figuras Figura 46, Figura 47 y Figura 48 muestran los patrones de XRD de los polvos de TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ respectivamente, los cuales fueron sintetizados por microondas y recocidos a 200, 400, 600, 800 y 1000°C durante 2 h de permanencia. La indexación de los picos de rayos X se realizó de acuerdo a las cartas de TiO_2 en su fase anatasa (JCPDS File No. 21-1272) y rutilo (JCPDS File No. 87-0710).

En la Figura 46 se presentan los patrones de difracción de las muestras de TiO_2 recocidas a temperaturas de 200 a 600°C, los cuales corresponden a la fase anatasa. Es conocido que el óxido de titanio exhibe tres polimorfismos: rutilo, anatasa y broquita, siendo los dos últimos metaestables. La fase cristalina inicial de TiO_2 es anatasa, desde un punto de vista estructural se atribuye a que los octaedros de TiO_6 con orden de corto alcance se arreglan con mayor facilidad en una estructura tipo anatasa con orden de largo alcance gracias a la construcción molecular menos limitada de la anatasa respecto al rutilo. Alternativamente, desde una perspectiva termodinámica la recristalización más rápida de la anatasa podría deberse a la baja energía superficial de este polimorfismo [127].

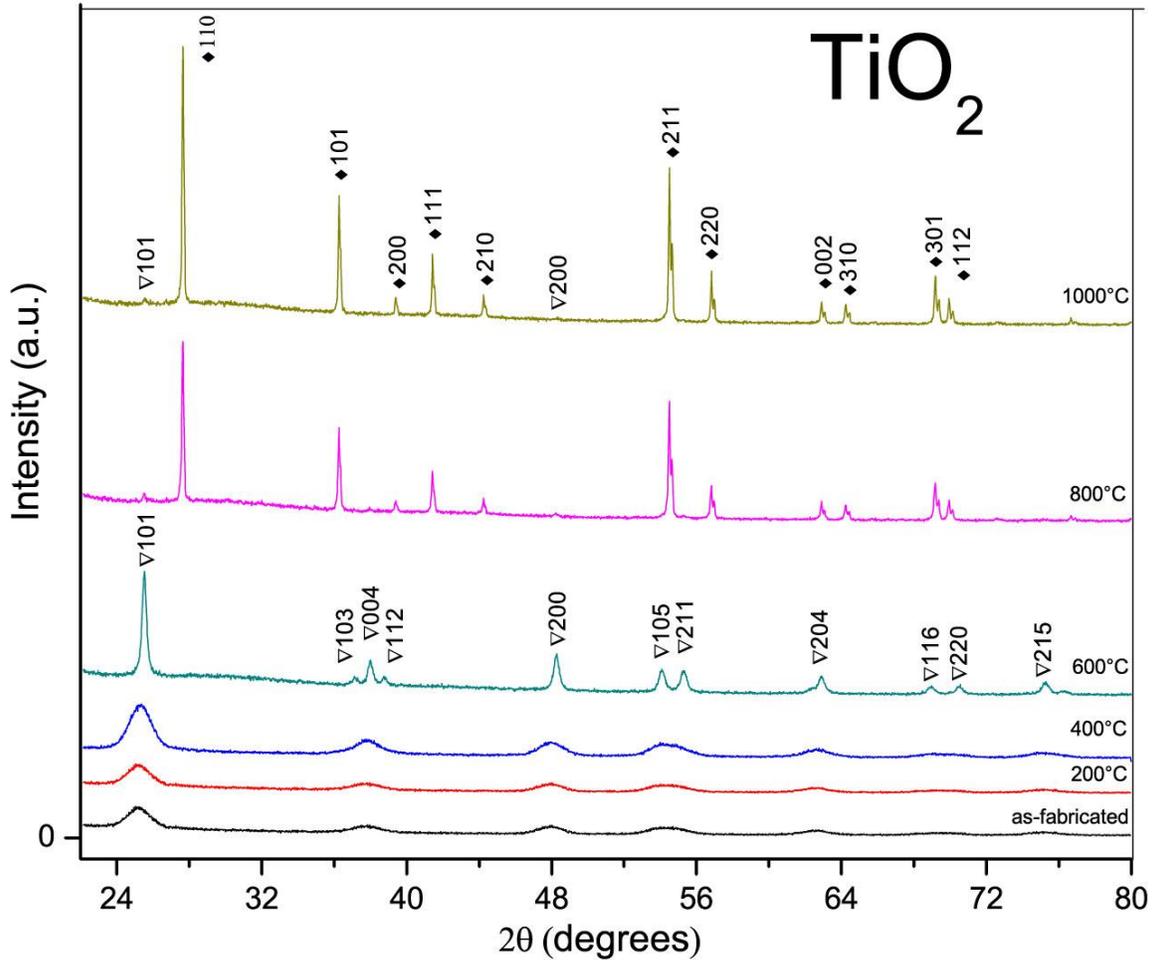


Figura 46. Patrón de difracción de rayos de polvos de TiO₂ recocidos desde 200 a 1000 °C. Anatasa Δ, rutilo ♦.

Por otra parte, los patrones de difracción de las muestras recocidas a 800 y 1000°C exhiben las fases anatasa y rutilo, siendo la fase rutilo predominante. Para la transformación de la fase anatasa a rutilo se requiere suficiente energía térmica la cual facilite la reordenación de los átomos, para los polvos de óxido de titanio a granel, este requisito de energía se alcanza en el intervalo de 600 a 700°C en aire, en ausencia de agentes de dopado o impurezas [127]. Derivado de lo anterior se confirma lo observado en la Figura 46, donde se aprecia la transformación de la fase anatasa a rutilo a temperaturas de 800°C.

Para determinar las fracciones en peso de anatasa (WA) y Rutilo (WB) a partir de la difracción de rayos X (XRD) [74–78], se utilizó el método Spurr y Myers [79], que utiliza la relación del pico del rutilo (110) a $27.355^\circ 2\theta$ y la del pico (101) de anatasa a $25.176^\circ 2\theta$. La relación de las intensidades de estos picos, I_R/I_A , se utiliza en una fórmula determinada empíricamente (Ec. 1), de la cual se obtienen las fracciones en peso de anatasa y rutilo:

$$\frac{W_R}{W_A} = 1.22 \frac{I_R}{I_A} - 0.028 \quad (1)$$

A partir de la aplicación del método Spurr y Myers, resultó que la muestra recocida a 800°C tiene un porcentaje de transformación de fase de 94.9 y 5.1%, de rutilo y anatasa respectivamente; la muestra tratada térmicamente a 1000°C presenta una combinación de fases de 97.4 y 2.6% de rutilo y anatasa respectivamente.

Con la intención de confirmar los resultados obtenidos por el método Spurr y Myers se realizó un análisis cuantitativo de fases Rietveld [371, 372], para determinar la cantidad de las fases presentes en estas muestras. El polvo recocido a 800°C presenta una combinación de fases de 94.7% rutilo y 5.3% de anatasa, la muestra tratada térmicamente a 1000°C tiene una combinación de fases de 98.2% rutilo y 1.8% anatasa, con lo cual se confirma lo mencionado anteriormente.

En la Figura 47 se presentan los patrones de difracción de rayos X de los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocidos desde 200 a 1000°C , los cuales corresponden en todo el intervalo de tratamiento a la fase anatasa. Debido a que la fase anatasa es metaestable, esta transforma en rutilo a temperaturas relativamente bajas [127, 373], sin embargo, la temperatura de transición depende de las impurezas y del tamaño del cristal. El dopado de TiO_2 con iones de tierras raras puede concentrar contaminantes orgánicos sobre la superficie del semiconductor, mejorando la eficiencia de la separación par electrón-hueco optimizando la fotoactividad del óxido de titanio, además de inhibir la transformación de anatasa a rutilo. Lo anterior provocado por la capacidad que tienen los iones

lantánidos para formar complejos de diferentes bases de Lewis (por ejemplo, ácidos, aminas, aldehídos, alcoholes, tioles) debido a la interacción de estos grupos funcionales con los orbitales f de los lantánidos [137–139].

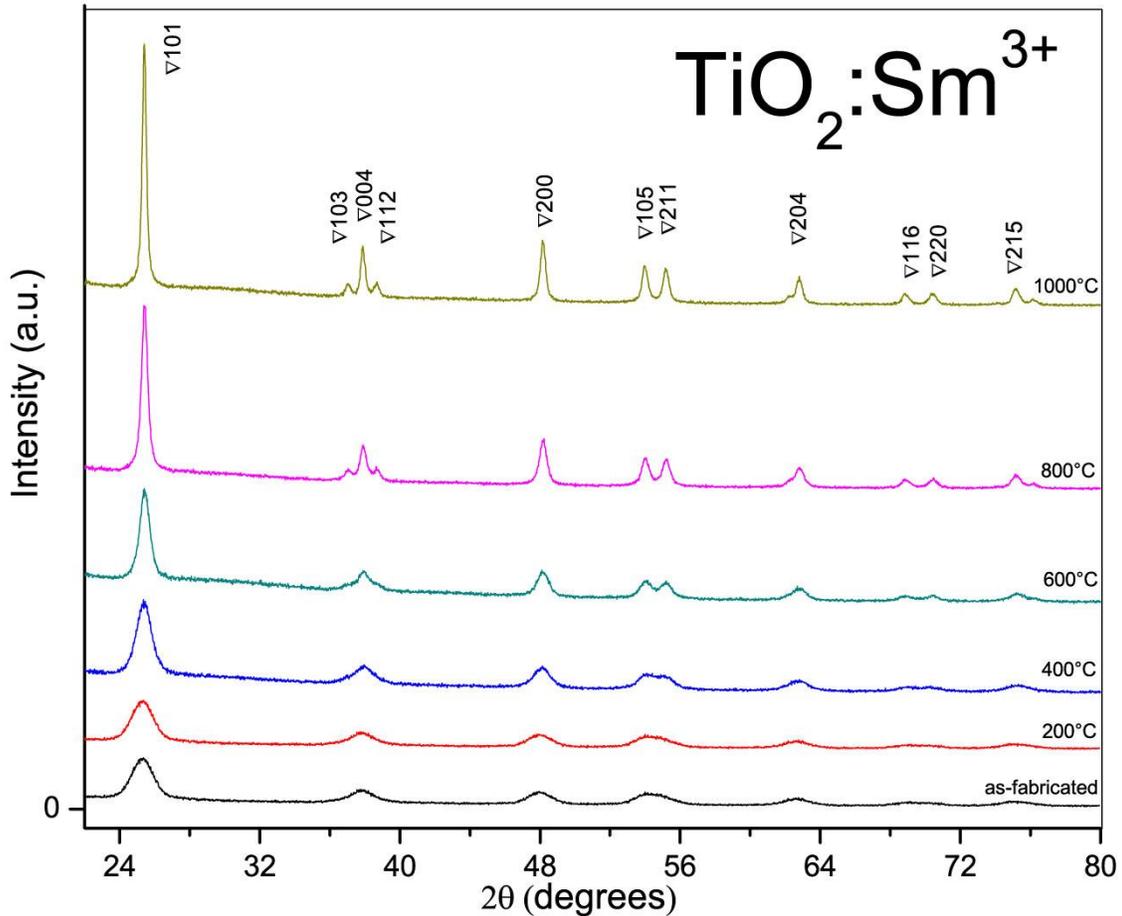


Figura 47. Patrón de difracción de rayos de polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocidos desde 200 a 1000 °C. Anatasa Δ .

El patrón de XRD de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ no presentar picos de difracción adicionales, lo que sugiere que los iones de Sm^{3+} se encuentran dentro de la red cristalina de TiO_2 [124, 326]. En el caso de la solución sólida sustitucional, los iones dopantes pueden entrar en la red cristalina de la anatasa e influir en el nivel de vacancias de oxígeno (aniquilándolas), asimismo dar lugar a la formación de Ti intersticial y con ello inhibir la transformación. En el caso de formación sólida intersticial la deformación de la red puede resultar en una estabilización y así inhibirse la transformación. Para este último, se sabe que la estructura tetragonal del TiO_2 tiene una alta densidad de empaquetamiento (0.7), de manera que si un ión de Sm entrara intersticialmente con éxito en el Huésped de TiO_2 , crearía gran distorsión

reticular debido a la gran diferencia entre los radios iónicos del lantánido y del ion de Ti (Ti^{4+} : 0.64 Å y Sm^{3+} : 0.96 Å) [374].

Con la intención de corroborar si el lantánido está dentro de la estructura de TiO_2 de manera sustitucional o intersticial, se determinó los parámetros a y c para TiO_2 puro y dopado con Sm de las muestras sintetizadas en todo el intervalo de temperatura, lo anterior a partir de los planos (101) y (200) utilizando la fórmula de Bragg para la estructura tetragonal de TiO_2 . De los resultados se deduce que no hay presente una gran distorsión reticular, con lo cual se asume que los iones de Sm^{3+} están dentro de la estructura cristalina del TiO_2 sustituyendo a los iones de Ti^{4+} .

Los patrones de DRX de los polvos de TiO_2 dopados con iones de Li^+ ($\text{LiTiO}_2\text{:Sm}^{3+}$) recocidos desde 200 a 1000°C, se muestran en la Figura 48, dicha figura muestra que en todo el intervalo de tratamiento la fase presente es anatasa. Como ya se mencionó la anatasa transforma en rutilo a temperaturas de 700°C [68, 373], sin embargo la adición de dopantes puede inhibir la transformación, como fue demostrado en los polvos de $\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$, lo anterior debido al tamaño pequeño de cristal y a la cantidad de impurezas.

En este contexto, diversos trabajos muestran que al insertar iones de Li^+ en un huésped de TiO_2 , estos son distribuidos aleatoriamente en los sitios octaédricos intersticiales, y complementarían así el espacio libre sobrante, no ocupado por iones de Ti^{4+} , O^{2-} y Sm^{3+} , aniquilando las pocas vacancias de oxígeno restantes, inhibiendo aún más la transformación o bien podrían incorporarse a la red cristalina de forma sustitucional ocupando el sitio de los Ti^{4+} , generando nuevas deficiencias de oxígeno y con ello promoviendo la transición de fase. También es posible que los iones de Li^+ ocupen ambas combinaciones, es decir, ocupen espacios sustitucionales considerando que el radio iónico del litio (0.76 Å) es similar al del Ti^{4+} y al del Sm^{3+} (0.64 Å y 0.96 Å), de igual forma, debido a que la cantidad de iones dopantes de litio es suficiente, es posible creer que estos pueden ocupar además espacios intersticiales; derivado de lo anterior por definición, se tendría que promover el crecimiento del cristal pero a su vez inhibirse la transformación, sobre todo, cuando la red huésped es de unos pocos nanómetros, como ya se ha mencionado la fase anatasa nanométrica es más susceptible a incorporar iones litio en su estructura [117, 375].

De los tres polimorfos más estudiados del TiO_2 , se sabe que el rutilo y la brooquita pueden acomodar solamente pequeñas cantidades de Litio, debido a que son 10% más densas en comparación con la fase anatasa, de manera que la fase anatasa acepta mayores proporciones de dopaje [117] ya que

tiene un volumen adicional comprendido principalmente por huecos, lo anterior causado por una distorsión debido a la transición de fase tetragonal del TiO_2 (grupo espacial (I41/AMD) a ortorrómbica $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ (grupo espacial Imma) [118], generándose así una distorsión de en la plano ab perdiéndose el eje de cuarto orden, lo que repercute directamente en las propiedades de compresibilidad y constante dieléctrica. Teniendo como referencia que la estructura cristalográfica abierta de la fase anatasa es más susceptible a aceptar iones de Litio, y que uno de los factores más importantes que inhiben la transformación de fase es la cantidad de impurezas dentro de la red cristalina del TiO_2 [68, 104, 207]; lo observado en la Figura 48 es congruente, ya que en esta se aprecia la inhibición de la transformación de fase anatasa a rutilo a una temperatura superior a lo reportado [68, 373], lo anterior es causado por la fase inicial en la que se obtiene el polvo de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ al sintetizarlo, así como, por la cantidad de litio que se insertó en la red cristalina huésped.

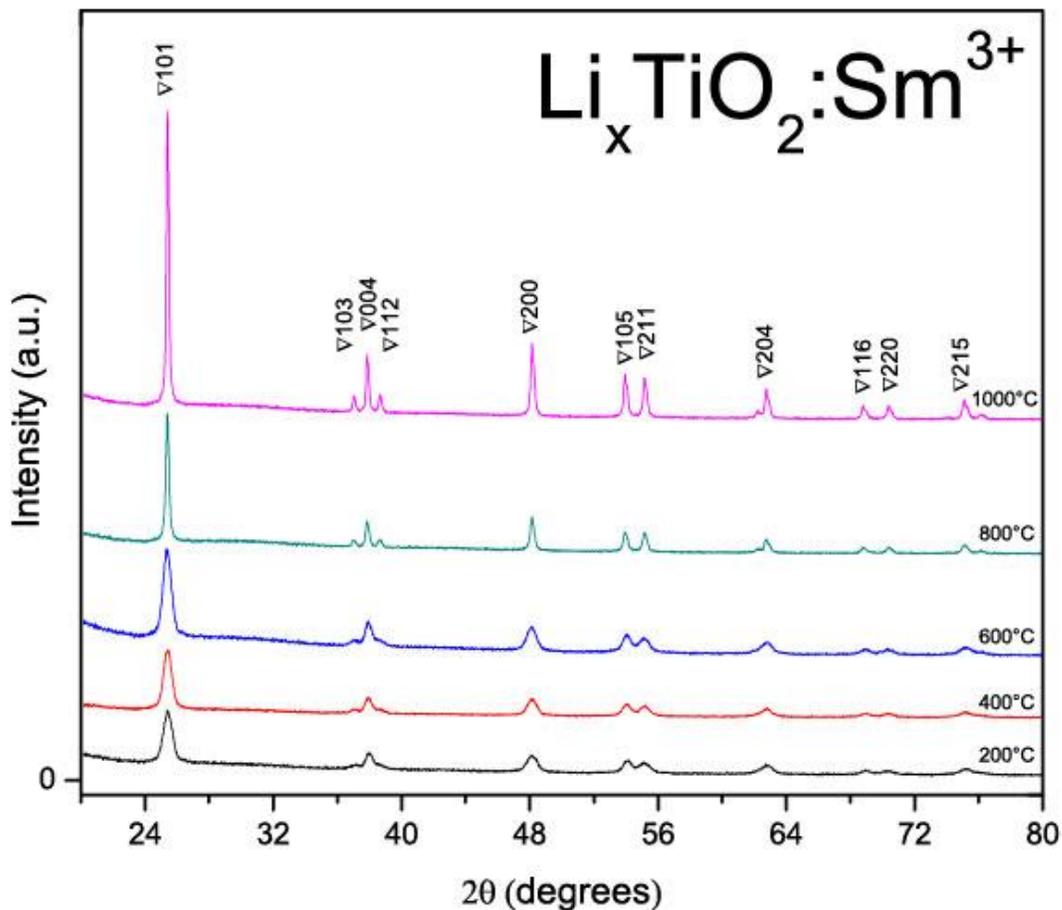


Figura 48. Patrón de difracción de rayos de polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocidos desde 200 a 1000°C. Anatasa Δ .

El patrón de XRD de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ es similar al del $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, al no presentar picos de difracción adicionales. Ha sido reportado que los iones Li^+ podrían ser insertados tanto en la superficie como en el bulto de las nanopartículas de TiO_2 [376], es decir, que los iones Li^+ se distribuyen aleatoriamente en los sitios octaédricos intersticiales disponibles.

La manera en que se acomoda el litio en las partículas de anatasa nanocrystalina es de cierto modo inusual, este acomodo es dependiente de los diferentes tamaños de cristal, sin embargo no es bien comprendido aun, de tal forma que nanocristales de mayor tamaño tienen menor capacidad de aceptar litio en su estructura, mientras que cristales de unos pocos nanómetros son capaces de almacenar mayor cantidad [117, 119–122, 376].

Se sabe que, dependiendo del radio iónico del dopante en comparación con el tamaño de los elementos que forman la red cristalina, un ion dopante se puede introducir en una matriz, ya sea de forma sustitucional o intersticial; si el tamaño del dopante es mayor que el oxígeno, que se intercala dentro de la matriz se producirá una gran deformación en la red. En los casos en los que los iones se introducen sustitucionalmente en la red, debido a su propia estequiometría, producen una deficiencia de oxígeno en el cristal promoviendo vacancias; esta deficiencia da lugar a más de espacio disponible para promover la transición de anatasa a rutilo. Por esta razón las vacancias de oxígeno son consideradas promotoras de la transformación de fase anatasa – rutilo [348]. Con la intención de corroborar si los iones de Li^+ están dentro de la estructura del polvo de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, se determinaron los parámetros reticulares a y c para TiO_2 puro e impurificado con Litio y samario de las muestras sintetizadas en todo el intervalo de temperatura, lo anterior a partir de los planos (101) y (200) utilizando la fórmula de Bragg para la estructura tetragonal de TiO_2 . De acuerdo a la ley de Bragg cuando decrece “ d ” que es el espaciamiento interplanar la celda unitaria también se ve afectada.

$$n \lambda = 2d \text{ sen } \theta$$

De donde n es un número entero, λ es la longitud de onda del haz incidente, d es el espaciamiento interplanar y θ es el ángulo de Bragg.

Del análisis de resultados se observa, que para la temperatura de 200°C, se presentó un cambio en la simetría del cristal, principalmente reflejado en un decremento a lo largo del eje c (9.51 a 9.2Å) de la celda unitaria y por incremento a lo largo del eje b, resultando en un incremento de volumen de alrededor del 4%, lo que indica que efectivamente los iones de Litio se incorporaron de manera combinada, es decir de forma substitucional y en los vacíos intersticiales dentro de los octaedros de oxígeno en la red huésped, generando así deficiencias de oxígeno las cuales permitieron el tamaño de cristal a tamaños mayores (12nm) de lo que había resultado en los polvos de TiO₂ puro (5nm) e impurificado con samario (6nm). Para las temperaturas de 400 y 600°C se registró un mesurado crecimiento del cristal alcanzando como máximo los 17 nm, en lo que respecta al parámetro reticular c, de estas mismas muestras, recupero un poco su tamaño pasando de 9.2 a 9.44 y 9.48Å, cabe mencionar que aún se encuentra por debajo del valor que presenta la estructura tetragonal del TiO₂ (9.51Å), lo que indica, que la mayoría de los iones de Li⁺ se encuentran en sitios intersticiales y los que estaban ocupando espacios substitucionales, migraron a la superficie cuando el cristal, aumento de tamaño como se ha reportado [376].

Otra de las variables importantes que causan la inhibición de la transformación de fase anatasa a rutilo es el tamaño de cristal [50, 68]. El tamaño de cristal estimado a partir de la ecuación de Scherrer tanto para los polvos de TiO₂ como para los de TiO₂:Sm³⁺ y Li_xTiO₂:Sm³⁺ se presenta en la Tabla 13 y Figura 49. Los picos utilizados para la determinación del tamaño de cristal fueron (101) para la anatasa y (110) para el rutilo.

Tabla 13. Tamaño de cristal obtenido por la ecuación de Scherrer.

Temperatura	Scherrer						
	°C	TiO ₂	Fase	TiO ₂ :Sm ³⁺	Fase	Li _x TiO ₂ :Sm ³⁺	Fase
Fabricado		6.6	A	5.9	A	-	A
200		7.0	A	6.2	A	11.6	A
400		10.09	A	8.5	A	14.5	A
600		28.8	A	12.7	A	16.8	A
800		154.4	R+A	17.7	A	30.7	A
1000		231.4	R+A	29.6	A	46.8	A

*A: Fase anatase, *R: Fase Rutilo

El tamaño de cristal para las muestras de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ empieza desde 5 y hasta 29 nm para las temperaturas de recocido de 200 y 1000°C respectivamente, en la comparativa con las muestras de TiO_2 en las mismas temperaturas de recocido se tiene un tamaño promedio de 6.6 (anatasa) y 231 (rutilo) nm. Este aumento en tamaño de cristal es resultado de una mayor cristalinidad en las muestras, así como al cambio de fase de anatasa a rutilo en los polvos de TiO_2 .

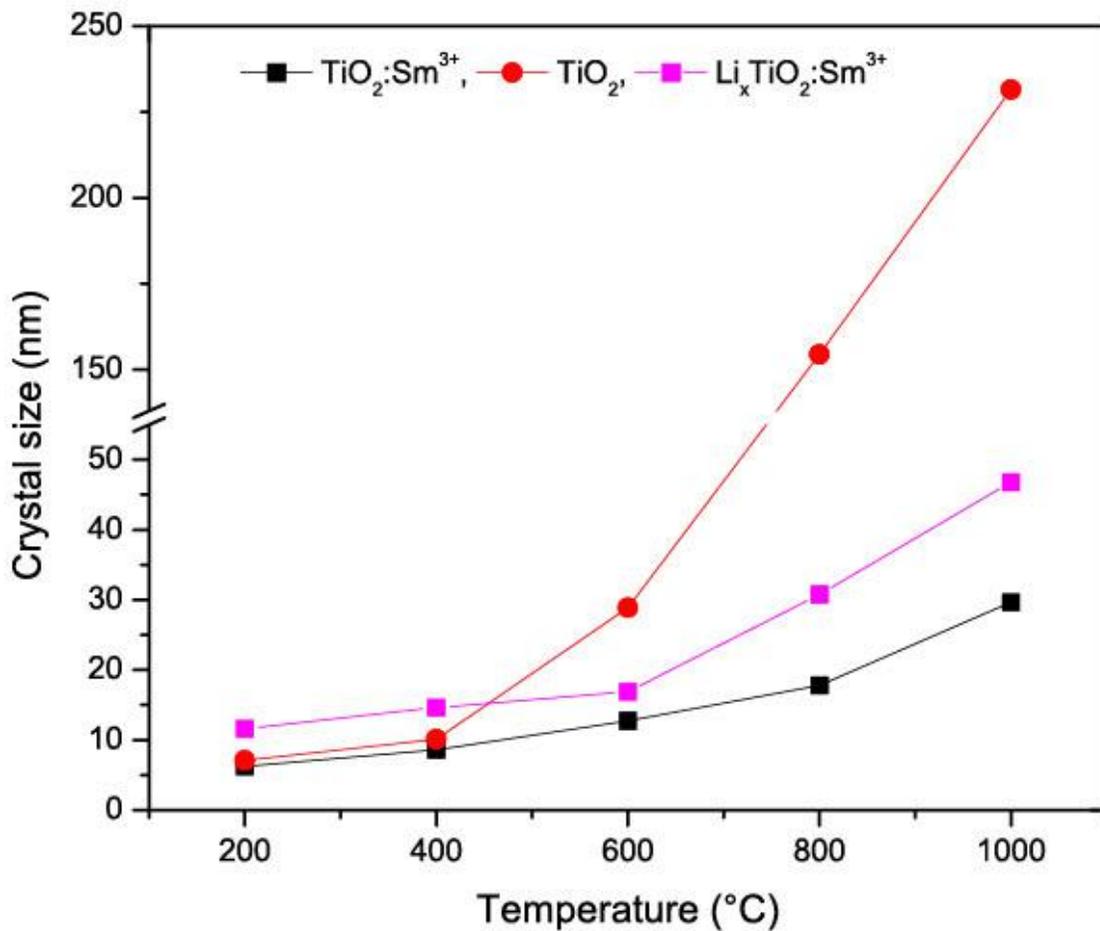


Figura 49. Evolución del tamaño de cristal a diferentes temperaturas de tratamiento, calculadas por Scherrer.

El tamaño de cristal para las muestras de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ en las temperaturas de recocido de 200 a 600°C, alcanzaron un máximo de casi 17 nm, siendo ligeramente más pequeño el de los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$. A la temperatura de recocido de 800 y 1000°C las muestras de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ alcanzaron un tamaño de cristal de alrededor de 18, 30, 30 y 46 nm respectivamente, en todos los casos se mantuvo la fase anatasa. En el caso del polvo de TiO_2 puro a la temperatura de tratamiento de 800 y 1000°C, se observó un incremento muy brusco en el tamaño de cristal, debido a la transformación de fase anatasa a rutilo.

Los efectos del tamaño de cristal con respecto a la temperatura de síntesis se presentaron en la Figura 49, resultando que el tamaño de cristal asociado a la temperatura de transformación anatasa/rutilo es de más de 30 nm para las muestras de TiO₂ puro; para el caso de las muestras impurificadas con iones de Sm³⁺ y Li⁺ en todo el intervalo de temperatura (200 – 1000°C) no se logró observar la temperatura de transformación de fase. Siendo que la muestra de Li_xTiO₂:Sm³⁺ tratada térmicamente a 1000°C presenta un tamaño de cristal de casi 50 nm y la muestra recocida a 1000°C de TiO₂Sm³⁺ exhibe un tamaño de cristal de 29 nm; diversos estudios realizados indican que el tamaño crítico de la transformación de anatasa a rutilo es 15 nm [50, 75, 78].

De la comparativa de la matriz de TiO₂ impurificada con iones de Sm³⁺ y Li⁺, resulta que ambos elementos inhiben la transformación de fase anatasa-rutilo, haciéndolo en mayor medida el elemento lantánido. De los análisis del tamaño cristal de ambos sistemas, se observa que en las temperaturas de recocido de 200, 400 y 600°C, el cristal es más pequeño en el sistema TiO₂:Sm³⁺, sin embargo al elevar la temperatura a 800°C, la cual es superior a la temperatura transición (600 - 700°C [68, 69]) se aprecia un incremento en el tamaño de cristal en los polvos de Li_xTiO₂:Sm³⁺ de más del 70% respecto al material de TiO₂Sm³⁺; asimismo cuando se incrementa la temperatura a 1000°C, el cambio de tamaño de cristal es aún más crítico para las muestras de Li_xTiO₂:Sm³⁺, alcanzando un incremento cercano al 60% de igual forma respecto al material impurificado con iones de Sm³⁺. Lo importante a destacar, es que se alcanzan tamaños de cristal de más de 50 nm y que en ambos casos se mantiene la fase anatasa; esto último es contrario a lo reportado, ya que se dice que el impurificado con litio tiende a promover la transición de fase [104, 348, 373], a temperaturas de transición inferiores a las de TiO₂ en bulto [68, 69],

Es conocido que una transición de fase procede junto con el crecimiento del cristal para alcanzar el estado de equilibrio. Un estudio termodinámico propuesto por Zhang y Bandfield [50] reveló que la energía libre para la fase rutilo es dominante a temperaturas relativamente elevadas y a grandes tamaños de cristal, asimismo sugiere que la fase anatasa es más estable en tamaños pequeños (nanómetros), es decir que la reducción del tamaño de partícula, así como su falta de crecimiento tienen una influencia directa sobre el retraso de la transformación a la fase rutilo. Con esta afirmación se corrobora lo observado en los polvos de TiO₂ puro donde se aprecia la transformación de fase anatasa a rutilo, así como el crecimiento del cristal después de la transformación de fase. En el caso de los resultados presentados de los polvos de TiO₂ impurificados con iones de Sm³⁺ y Li⁺ en todo el intervalo de recocido, se apreció como el cristal creció lentamente. En lo que respecta a la

impurificación con litio se ha reportado que cristales de menor tamaño aceptan mayor cantidad de litio en su estructura y que al ir aumentando de tamaño los iones tienen a migrar a la superficie, entonces se puede concluir que el lento crecimiento de los cristales, así como la cantidad de impurezas en su interior, inhiben la transformación de fase anatasa a rutilo en los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$.

Como ya se ha mencionado la transformación de anatasa a rutilo se lleva a cabo de manera irreversible en el rango de temperatura de 600 – 700 °C [68, 69]. Esta conversión ha representado un problema importante, ya que afecta directamente el rendimiento, así como la vida útil de las aplicaciones de TiO_2 en alta temperatura, tales como sensores de gas, membranas de separación porosas, catalizadores, etc.[66–70]. Debido a lo anterior la fase anatasa ha sido poco estudiada en aplicaciones de alta temperatura, sobre todo en aquellas donde se requiere dar un tratamiento térmico previo, para obtener mayor cristalinidad y por consiguiente mayor rendimiento, de manera que, con los resultados obtenidos, será posible el estudio del TiO_2 en fase anatasa en diversas aplicaciones que por la temperatura de transición no se habían podido realizar. Cabe mencionar que la fase anatasa ha demostrado tener mejor desempeño para aplicaciones ópticas [250, 377], fotovoltaicas [35, 378], fotocatalíticas [379–381], electroquímicas [382] y en sensor de gas [331, 383], en comparación con el rutilo

En resumen, a partir del análisis de difracción de rayos X de los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, se determinó que la fase anatasa está estable a temperaturas superiores a los 1000°C. Asimismo resultado que la incorporación de iones de Sm^{3+} inhibió la transformación a la fase rutilo; por su parte en el sistema $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ debido al tamaño nanométrico de los cristales, los cuales tienen mayor capacidad de almacenamiento de litio, dio como resultado la incorporación de iones de Li^+ en sitios sustitucionales e intersticiales, lo que inhibió de igual forma la transición a la fase rutilo, además de incrementar el tamaño de cristal, ya que se vio afectada directamente la temperatura de transformación. En ambos la supresión significativa del crecimiento de los nanocristales también contribuye con el retardo de la transformación de fase.

4.3.2 TEM observaciones

Las micrografías de TEM en campo claro de los polvos de TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocidos desde 200 a 800°C se muestran en la Figura 50, Figura 51 y Figura 52, respectivamente.

El tamaño promedio del cristal de TiO_2 a partir de las imágenes de TEM (Figura 50a y b) fue de 5 y 140 nm para 200 y 800°C, respectivamente. El patrón de difracción de electrones del área seleccionada (SAED) incrustado en la micrografía de TiO_2 tratado térmicamente a 200°C, exhibe un típico patrón de difracción de electrones de anillos correspondiente a un material nanocrystalino, a partir de la determinación de la distancia interplanar obtenida de la medición del diámetro de los anillos del SAED, se puede confirmar que el polvo obtenido y recocido a 200°C presenta la fase anatasa; la ubicación de los planos (101), (112), (200), (211) y (204), utilizados para la medición del SAED, concuerdan con la carta JCPDS File No. 21-1272.

El SAED obtenido del polvo de TiO_2 recocido a 800°C, corresponde a nanocristales de mayor tamaño con un ordenamiento atómico de mayor alcance, lo que resulta en un SAED de puntos, el cual pertenece a la fase rutilo (JCPDS File No. 87-0710), con un eje de zona $\beta=112$. Por lo tanto, a cristales de mayor tamaño mayor cristalinidad, lo que resulta en parámetros reticulares más estables, lo que está en total concordancia con el análisis de Scherrer.

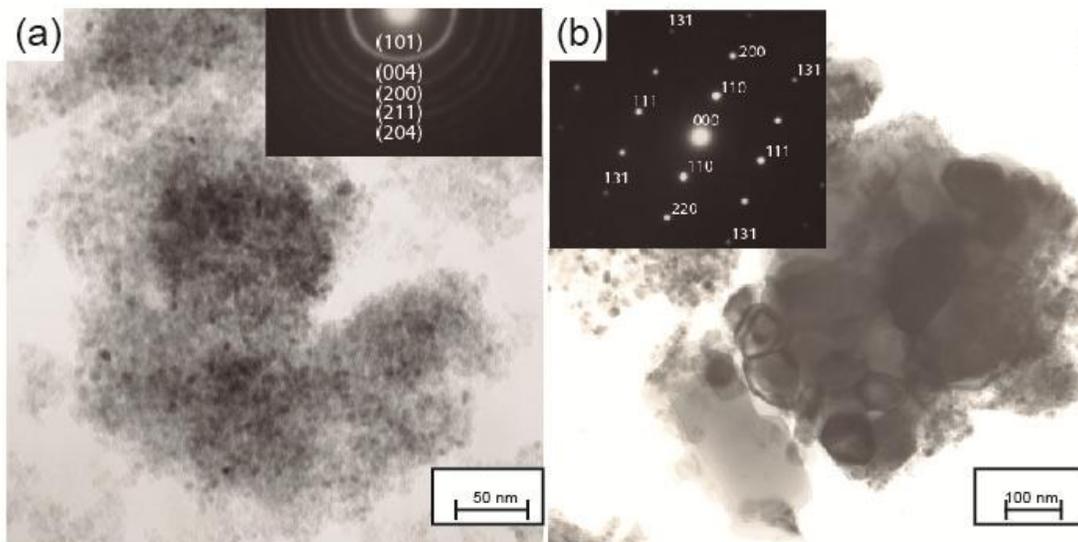


Figura 50. Micrografías obtenidas por TEM de polvos de TiO_2 recocido a 200°C (a) y 800°C (b).

El tamaño promedio de cristal de la muestra de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocidas desde 200 a 800°C presenta igualmente características nanométricas (ver Tabla 14, Figura 51a, b, c y d y Figura 53). Del patrón de difracción de electrones del área seleccionada incrustado en las micrografías de las muestras recocidas a 200 y 800°C, se obtiene que es un material nanocristalino por su configuración en anillos, asimismo se observa que la fase anatasa se mantiene a todas las temperaturas de tratamiento, los planos indexados son acordes con JCPDS File No. 21-1272.

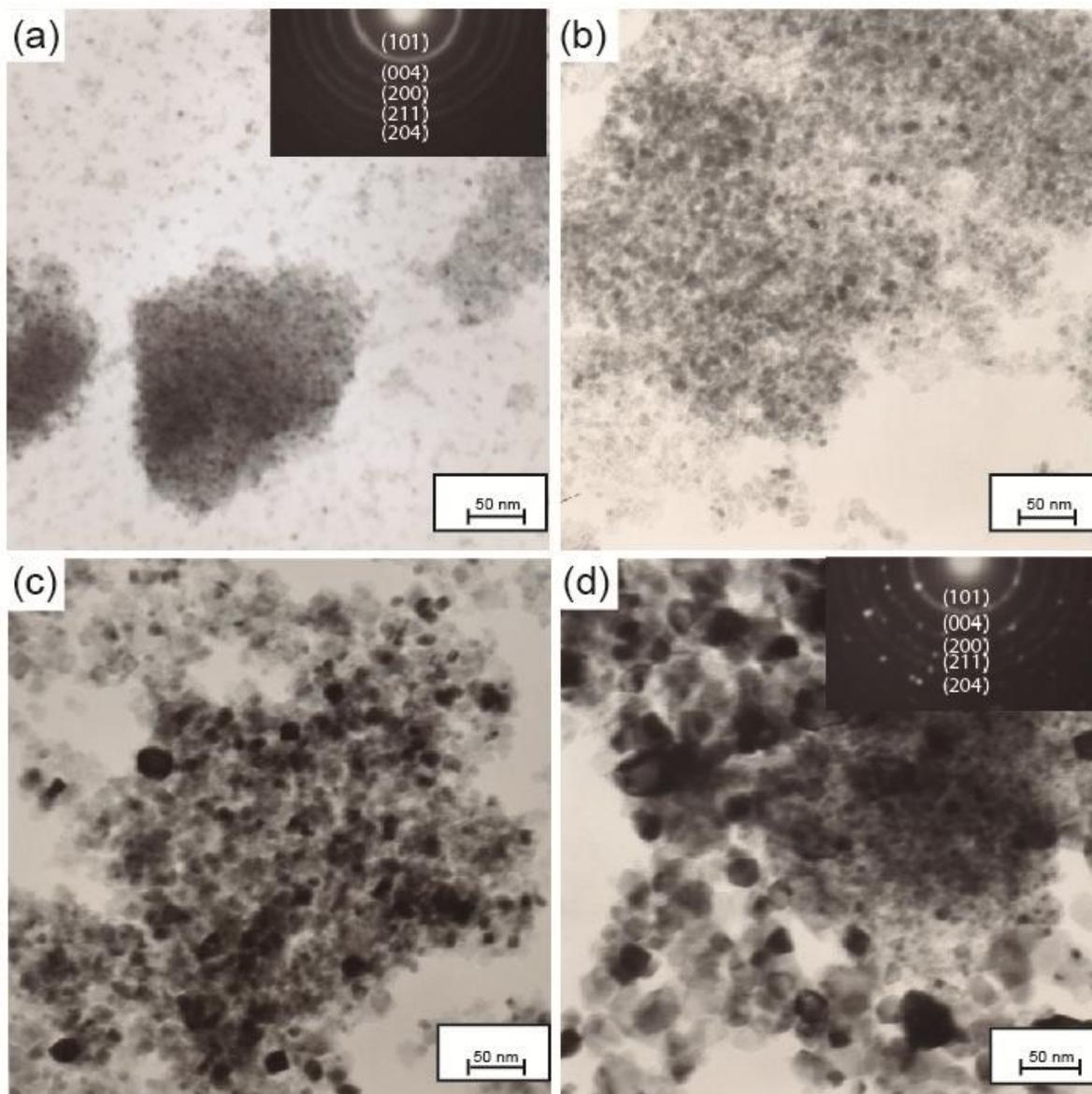


Figura 51. Micrografías de TEM obtenidas de polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ tratados térmicamente a 200 (a), 400 (b), 600 (c) y (d) 800°C

Es de destacar que en la micrografía de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocido a 800°C (Figura 51d) se tiene la presencia de cristales de alrededor de 50 nm, con lo cual se confirma la gran estabilidad de la fase anatasa, ya que se sabe que el tamaño crítico de cristal de la transformación de anatasa a rutilo es 15 nm [50, 75, 78].

En la actualidad controlar la forma y el tamaño de los nanocristales, así como su orientación en un determinado plano cristalográfico, son factores muy importantes en la síntesis de óxidos metálicos para controlar sus propiedades físicas, químicas, ópticas y eléctricas [384–387]. Ha sido reportado que el ácido fluorhídrico (HF) es un agente que ayuda al control de la morfología, resultando en un alto porcentaje (47%) de caras reactivas {001} de nanocristales de TiO_2 en fase anatasa [388], asimismo Zhang et al reporto la síntesis de micro-cristales de TiO_2 en fase anatasa con un porcentaje del 89% de caras reactivas {001} [389].

Los resultados de las micrografías de TEM en campo claro de los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, tratados térmicamente desde 200 a 800°C , se presenta en la (Tabla 14, Figura 52a, b, c y d y Figura 53). En la imagen de TEM (Figura 52a) se revela claramente que la morfología de los polvos recocidos a 200°C son nanopartículas cuadradas, con un tamaño cercano a los 12nm. Esta morfología cuadrada puede ser descrita como un octaedro truncado como se presenta en la Figura 52a. Con relación a la estructura tetragonal y a la posición que presentan las partículas se asume que están orientadas respecto a la cara {001}, exhibiendo más del 50% de las partículas con esta forma. Las Figura 52b, c y d presentan las micrografías de los polvos tratados térmicamente a 400, 600 y 800°C . En dichas figuras, se encontraron un gran número de cristales uniformes con un tamaño cercano a 15, 17 y 40nm, respectivamente, como resultado del incremento de la temperatura de calcinación se fue incrementado la cantidad de las partículas cuadradas, así como su tamaño, alcanzando un tamaño máximo de más de 70nm. Resultados similares de nanocristales de TiO_2 en fase anatasa con un alto porcentaje de cara {001} expuesta han sido ampliamente reportados [388, 390, 390–393].

De manera que podemos concluir que los iones de Li^+ ocupan sitios sustitucionales de Ti^{4+} y Sm^{3+} , de igual forma por la cantidad de iones dopantes de Litio se ocupan espacios intersticiales, lo cual en primera instancia a temperaturas bajas de tratamiento inhibe la transformación de fase y el crecimiento del cristal; al aumentarse la temperatura por encima de la temperatura de transformación los iones de Li^+ migran a la superficie, lo que provoca el aumento brusco del tamaño de cristal, debido a la formación de deficiencias de oxígeno, que son conocidas como promotoras

de transición fase y aceleradoras de crecimiento. Lo anterior se corrobora con el análisis realizado de los parámetros reticulares de los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$, donde se observó que a bajas temperaturas (200°C) el parámetro reticular c se ve afectado, por consiguiente, la distancia interplanar decreció, lo que resulto en un encogimiento de la celda unitaria. Según resultados del parámetro reticular c para las temperaturas de 400 y 600 obtenidos a partir de la difracción de rayos x, se observó un crecimiento muy lento, además se apreciarse una recuperación en el tamaño del parámetro c, lo que se relaciona con la migración de iones de Li^+ a la superficie, por la posible promoción de transición. En lo que respecta a la temperatura de recocido de 800°C se presentó mayor estabilidad del parámetro c acercándose al ideal, además se incrementó el tamaño de cristal bruscamente, lo que es de esperarse ya que al estarse promoviendo la transición anatasa-rutilo, este último polimorfismo es poco reactivo con el Litio, lo cual es atribuido al denso empaquetamiento de esta estructura [394]. Nuevamente se confirma la gran estabilidad de la fase anatasa del TiO_2 ya que podemos encontrar cristales de tamaño superior a los 70 nm, los cuales son superiores a los tamaños críticos de transformación reportados [50, 70, 75, 395].

Del patrón de difracción de electrones del área selecta de las muestras recocidas a 200 y 800°C, se confirma que es un material nanocristalino, y que se mantiene la fase anatasa en todas las temperaturas de tratamiento, los planos indexados son acordes con JCPDS File No. 21-1272. Lo anterior debido a su configuración de anillos.

Tabla 14. Tamaño de cristal observado por TEM.

Temperatura		TEM				
°C	TiO_2	Fase	$\text{TiO}_2\text{ Sm}^{3+}$	Fase	$\text{Li}_x\text{TiO}_2\text{ Sm}^{3+}$	Fase
200	5	A	5.0	A	12	A
400	-	A	10	A	15	A
600	-	A	12	A	17	A
800	140	R	21	A	40	A

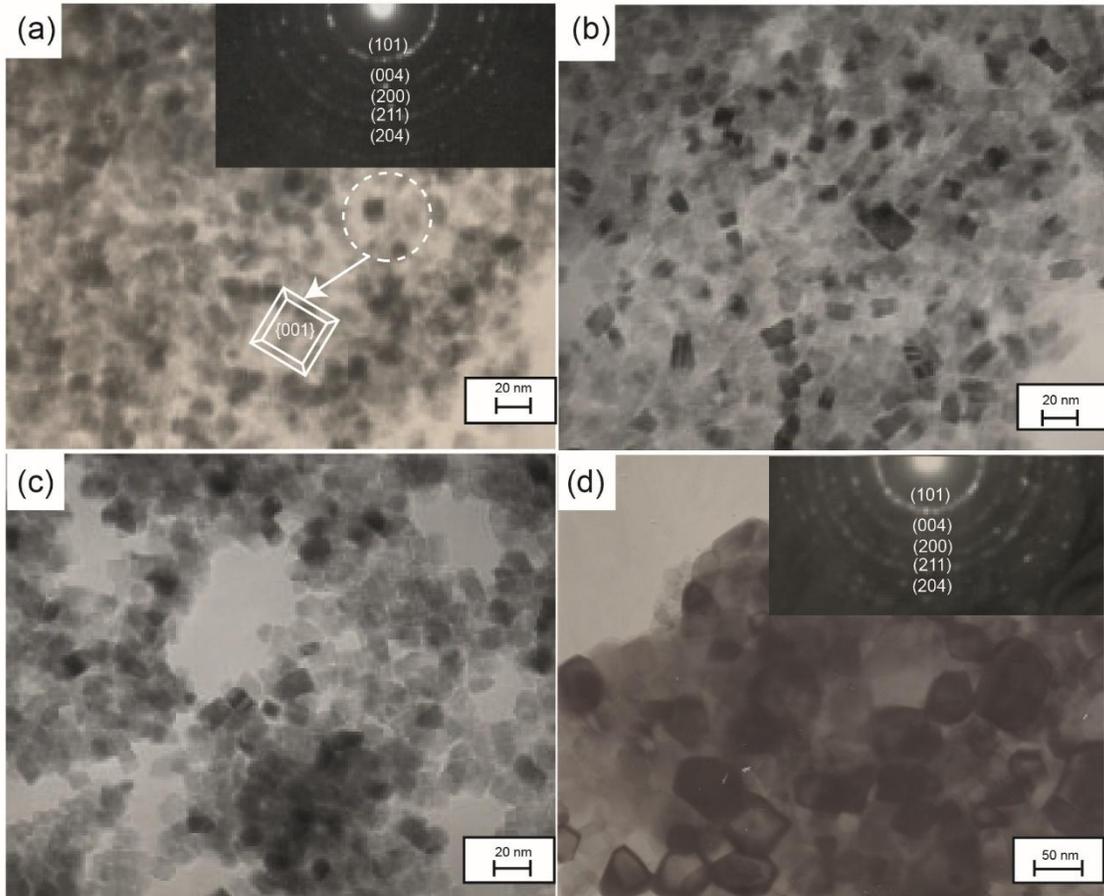


Figura 52. Micrografías de TEM obtenidas de polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ tratados térmicamente a 200 (a), 400 (b), 600 (c) y (d) 800°C

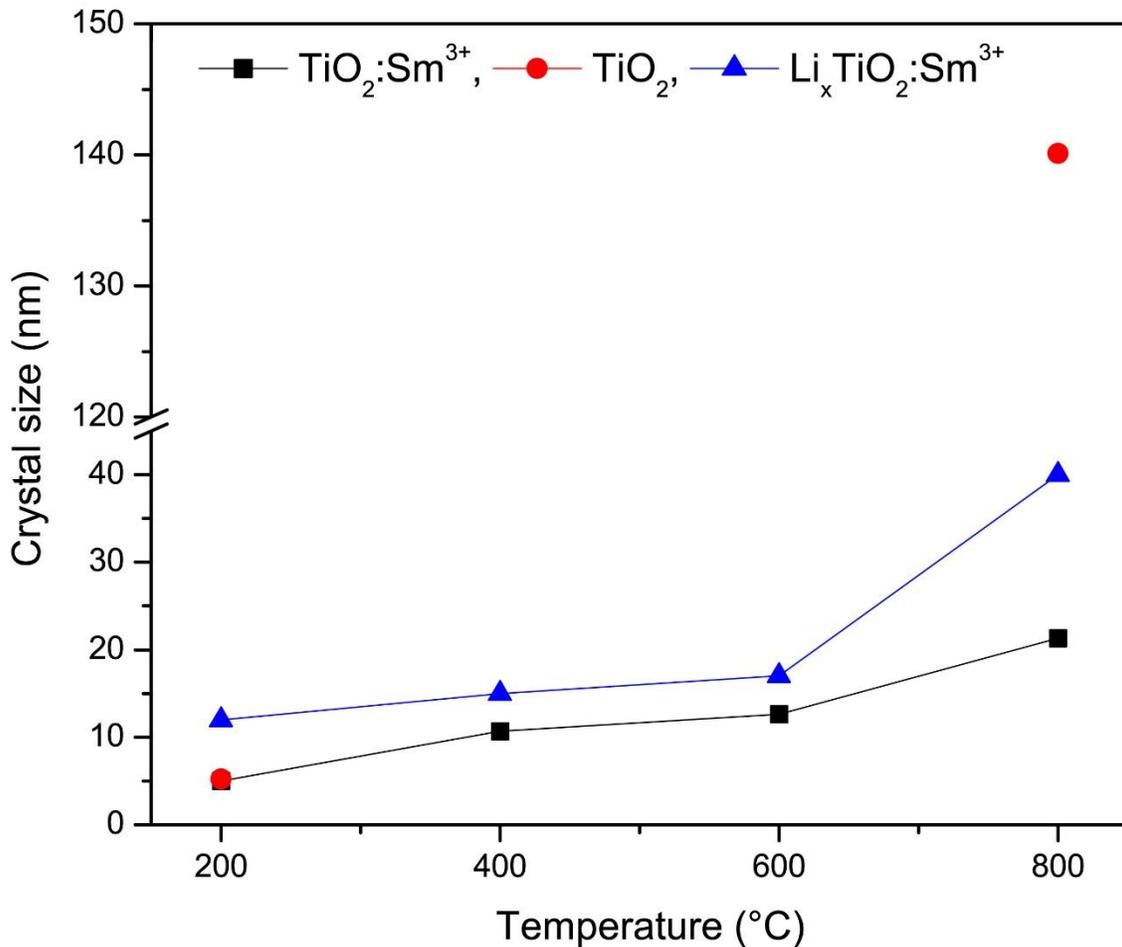


Figura 53. Evolución del tamaño de cristal a diferentes temperaturas de tratamiento, medido por TEM.

En conclusión, de acuerdo con la literatura [68, 69], la transformación de la fase anatasa a rutilo ocurre después de un tratamiento térmico en un intervalo de temperatura de 600 a 700 °C. Según los resultados obtenidos por XRD y por TEM la fase anatasa se mantiene a temperaturas superiores a los 1000°C, lo que implica que la incorporación de tierras raras inhibe la transformación a la fase rutilo, en el caso de la incorporación de litio en la matriz huésped se ha demostrado que el dopado con litio modifica ligeramente el tamaño de la celda unitaria en el cristal, inhibiendo el crecimiento del cristal y la transformación en primera instancia a bajas temperaturas, para posteriormente permitir un crecimiento acelerado del cristal, de igual forma manteniendo la fase anatasa. Lo anterior se ve reforzado según lo mencionado en la Ley de Vegard [375, 396–400], que dice que si un elemento dopante es incorporado en una red cristalina, el parámetro de red del cristal presenta un cambio lineal con la concentración del dopante. Lo que implica que la incorporación de Litio

inhibe la transformación a la fase rutilo, lo cual es opuesto a lo reportado en varios trabajos [55, 200, 201, 348–351]. Por otra parte resultados similares han sido encontrados en películas delgadas dopadas con Europio y Samario preparadas por Sol-gel [28, 401–403].

Es necesario mencionar que la fase anatase ha demostrado tener mejor desempeño para aplicaciones ópticas [250, 377], fotovoltaicas [35, 378], fotocatalíticas [379–381], electroquímicas [382] y en sensor de gas [331, 383], en comparación con el rutilo. Además de que el tamaño y la geometría son factores fundamentales para el control de sus propiedades físicas, químicas, ópticas y eléctricas [385–387]. Por tal motivo es necesario evaluar el rendimiento a la fotoluminiscencia de los cristales cuadrados obtenidos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$.

4.3.3 HRTEM

La micrografía del polvo de $\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ recocido a 200°C obtenida por medio del microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) se presenta en la Figura 54a, y b. En el caso de polvos que solo fueron impurificados con iones de Sm^{3+} (Figura 54a) las partículas tienen un borde afilado, así como una estrecha distribución del diámetro de alrededor de 5 nm, también son observados los planos de la red cristalina de nano- TiO_2 en fase anatasa, los cuales tienen una distancia interplanar de 0.35, 0.23 y 0.18 nm y corresponden con los planos 101, 112 y 200 respectivamente.

En lo que respecta a los nanocristales de $\text{Li}_x\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ (Figura 54b), se observa que los cristales alcanzan más de 10 nm, lo cual es congruente a lo observado en TEM y XRD. A partir de las mediciones de la distancia interplanar se apreciaron los planos 101 y 103, con distancias de 0.36 y 0.24nm respectivamente, esto para la fase anatasa tetragonal.

Adicionalmente se dimensionaron distancias interplanares de 0.25, 0.27, 0.28 y 0.29nm, las cuales corresponden a los planos 020, 200, 121, y 121, estos planos pertenecen a la fase $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ con estructura cristalina ortorrómbica. Lo anterior se explica a través del proceso fundamental de inserción de Li^+ en la fase anatasa, el cual promueve la transición de fase tetragonal del TiO_2 (grupo espacial I41/amd) a la ortorrómbica del $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ (grupo espacial Imma) [23]. Lo anterior se ve reforzado según lo mencionado en la Ley de Vegard [375, 396–400], que dice que si un elemento dopante es incorporado en una red cristalina, el parámetro de red del cristal presenta un cambio lineal con la concentración del dopante

En resumen, retomando los resultados obtenidos por difracción de rayos X en la temperatura de 200°C , donde se apreció una reducción del parámetro reticular c, así como un cambio de la distancia interplanar, sumado a la identificación de planos pertenecientes a la estructura de $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$, podemos concluir que a tamaños de unos cuantos nanómetros en fase anatasa, mayor es la capacidad del TiO_2 para aceptar Litio en su estructura.

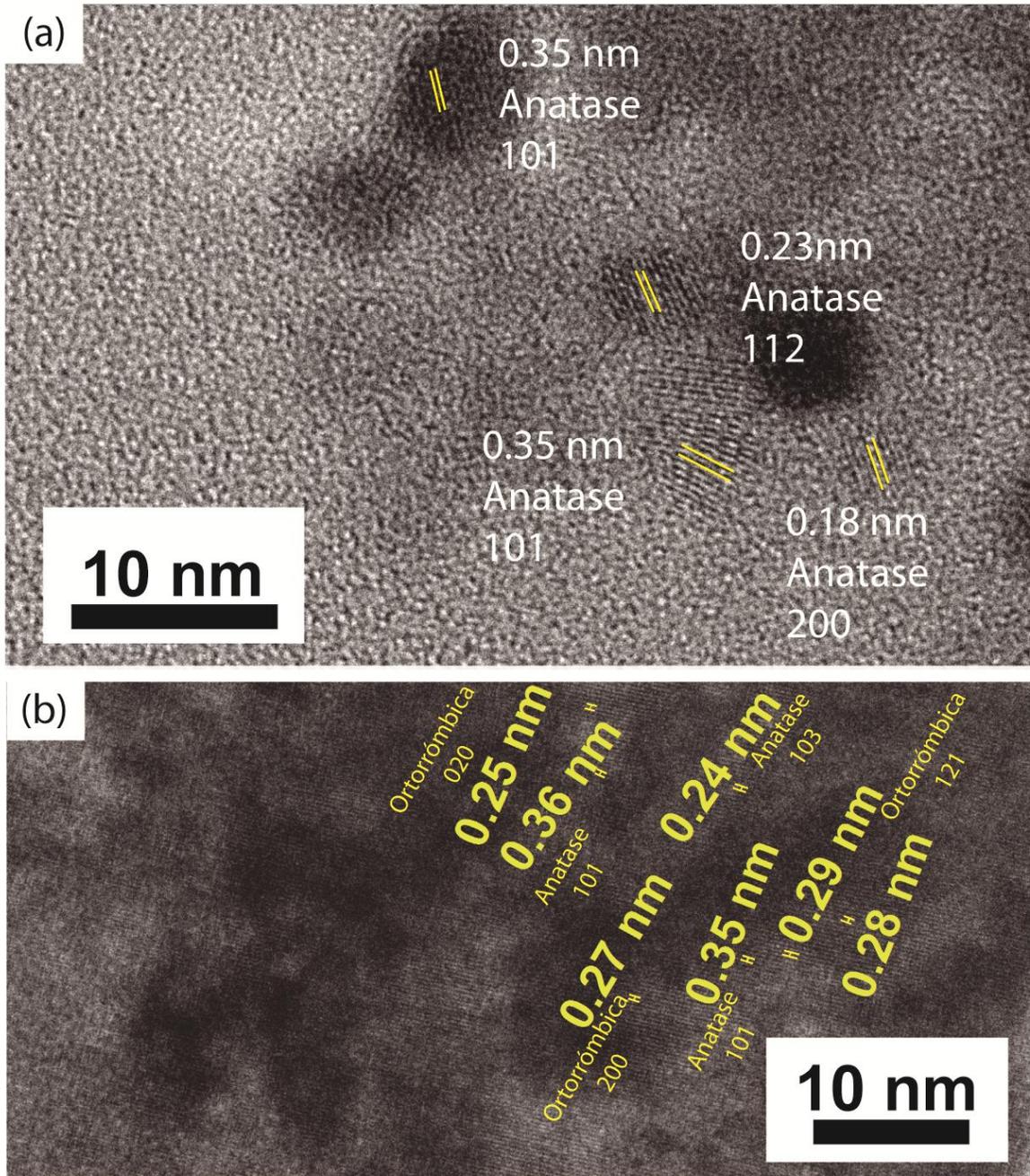


Figura 54. Nanocristales de (a) $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y (b) $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ obtenidos por HRTEM

Por otra parte, en la micrografía de la muestra de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocida a 800°C (Figura 55), se exhiben formas cuadradas y de gran tamaño en los cristales, lo que corrobora lo obtenido por TEM, donde se asume que estas formas presentan la cara $\{001\}$, lo que indica que la inserción de litio es baja, lo anterior es debido a que se está promoviendo la transición de fase a broquita o rutilo, y se

conoce que estas fases aceptan cantidades despreciables de litio. Con lo que se refuerza lo obtenido por otros autores que indican que a partículas de tamaño pequeño mayor es la capacidad de almacenar litio y a partículas de tamaño grande menor es la capacidad [117, 119–122, 376].

Como detalle adicional el cambio en la simetría de la celda unitaria, se ve afectada principalmente por el tamaño de partícula, es decir que para partículas mayores a 40 nm se presenta una fase pobre en litio, mientras que a partículas pequeñas se presenta una fase rica en litio cercana a la estequiometría Li_1TiO_2 , esto observado por la falta de equivalencia entre los ejes a y b de la estructura tetragonal [404].

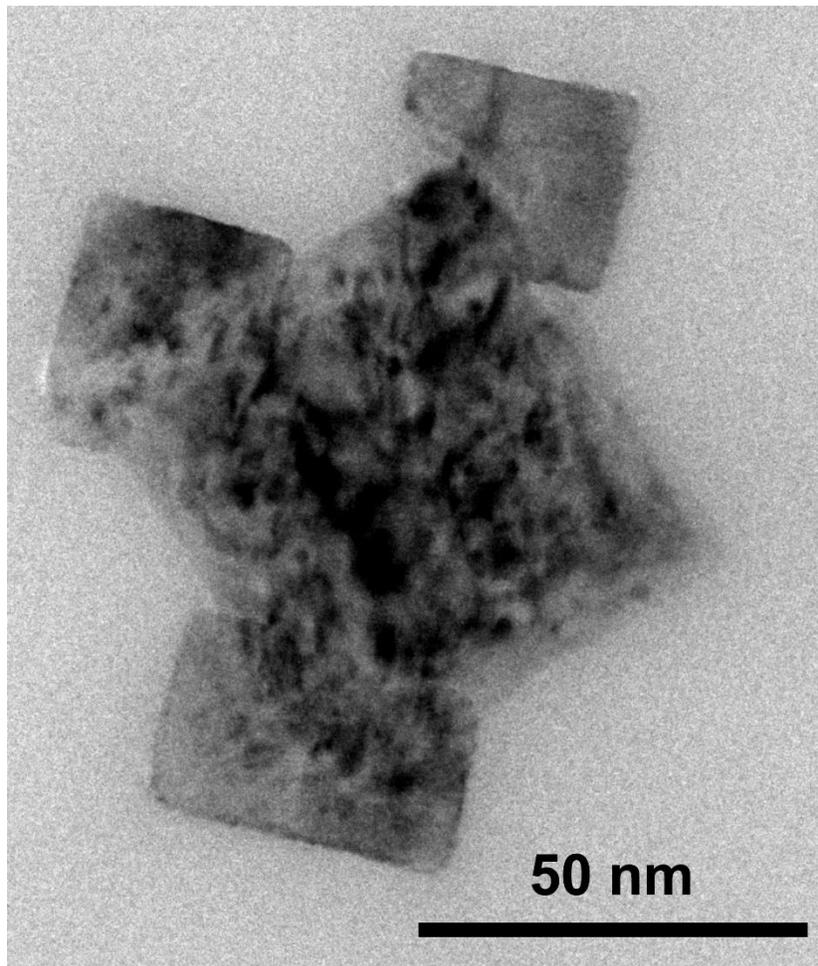


Figura 55. Nanocristales de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ obtenidos por HRTEM

A partir de los resultados obtenidos por HRTEM, donde se aprecia que hay una combinación de fases de TiO_2 (tetragonal) y Li_xTiO_2 (ortorrómbica), se realizó un análisis cuantitativo de fases Rietveld [371, 372], para determinar la cantidad de las fases presentes en esta muestra, resultando que estos nanocristales presentan una combinación de fases de 95.4% tetragonal y 4.6% ortorrómbica, con lo cual se confirma según los las distancias interplanares encontradas.

4.3.4 Estudios morfológicos y de composición (HRSEM y EDS)

La Figura 56 muestra las fotomicrografías obtenidas por HRSEM de los polvos TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocidos a 600 y 800°C durante 2 h. Las micrografías revelan que las partículas consisten en cristales de tamaño nanométrico. Los tamaños de cristal observados son consistentes con los resultados de XRD y TEM. Siendo evidente que en el polvo de TiO_2 recocido a 600 y 800°C se promovió un crecimiento del tamaño de cristal, así como la transformación de la fase anatasa a rutilo (Figura 56a y b). En las muestras de $\text{TiO}_2\text{Sm}^{3+}$ el crecimiento del cristal fue lento (Figura 56c y d), resultando en la estabilización de fase anatasa, lo cual es acorde con lo obtenido por XRD.

En el caso de los nanocristales de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ (Figura 56e y f), se observa que, para temperatura de 600°C, la cual es inferior a la temperatura de transición de fase, el tamaño de cristal es comparable con el observado en los nanocristales de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$; en el caso de la temperatura de 800°C, se presentó un cambio brusco en el tamaño de cristal en la muestra de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, con respecto a las muestras solo impurificadas con iones de Sm^{3+} , con lo que se refuerza la idea de que los iones de Litio que se encontraban en forma sustitucional e intersticial migraron a la superficie del cristal, debido a poca susceptibilidad del rutilo hacia los iones de Litio, dejando a su paso deficiencias de oxígeno, las cuales son conocidas como promotoras de crecimiento de cristal y transformadores de fase. Cabe mencionar, que debido a la naturaleza de la síntesis del huésped de TiO_2 impurificado con iones de Sm^{3+} y Li^+ , se mantuvo la fase anatasa a temperaturas por encima de la de transición [68, 69], y con tamaños de cristal muy superiores en comparación con el tamaño de cristal crítico reportado [50, 70, 75, 395].

En diversos trabajos de investigación han sido sintetizadas nanopartículas de TiO_2 a través de calentamiento convencional usando etanol y alcohol bencílico, las muestras resultantes presentan la formación de agregados sin ningún tipo de morfología definida [405]. Mismo es el caso con la reacción en etanol el cual es un disolvente de coordinación débil con bajo punto de ebullición, lo que llevo a la formación de nanoesferas de dimensiones de 100-400 nm, lo mismo es observado en la formación de nanoestructuras de TiO_2 sintetizadas a partir de ácido clorhídrico [215], que formo agregados de más de 120 nm.

Por lo tanto, se deduce que las condiciones de reacción bajo irradiación por microondas, tales como la naturaleza del solvente, pueden llevar a un tamaño y morfología diferente en las nanoestructuras de TiO_2 en su fase anatasa conocidas actualmente. La formación de nanopartículas de TiO_2 (Figura 50Figura 51Figura 52) monodispersas y bien definidas de tamaño son resultado del uso del alcohol bencílico, el cual es considerado un disolvente polar con un punto ebullición elevado. Varios informes han documentado la síntesis no acuosa de nanoestructuras de TiO_2 , donde el alcohol bencílico se ha empleado como solvente [406] siendo este de naturaleza benigna. Los ejemplos incluyen la formación de nanopartículas cristalinas a través de la reacción de TiCl_4 y alcohol bencílico [313, 407]. La formación de nanopartículas bien separadas en el alcohol de bencílico puede atribuirse a la lenta velocidad de nucleación.

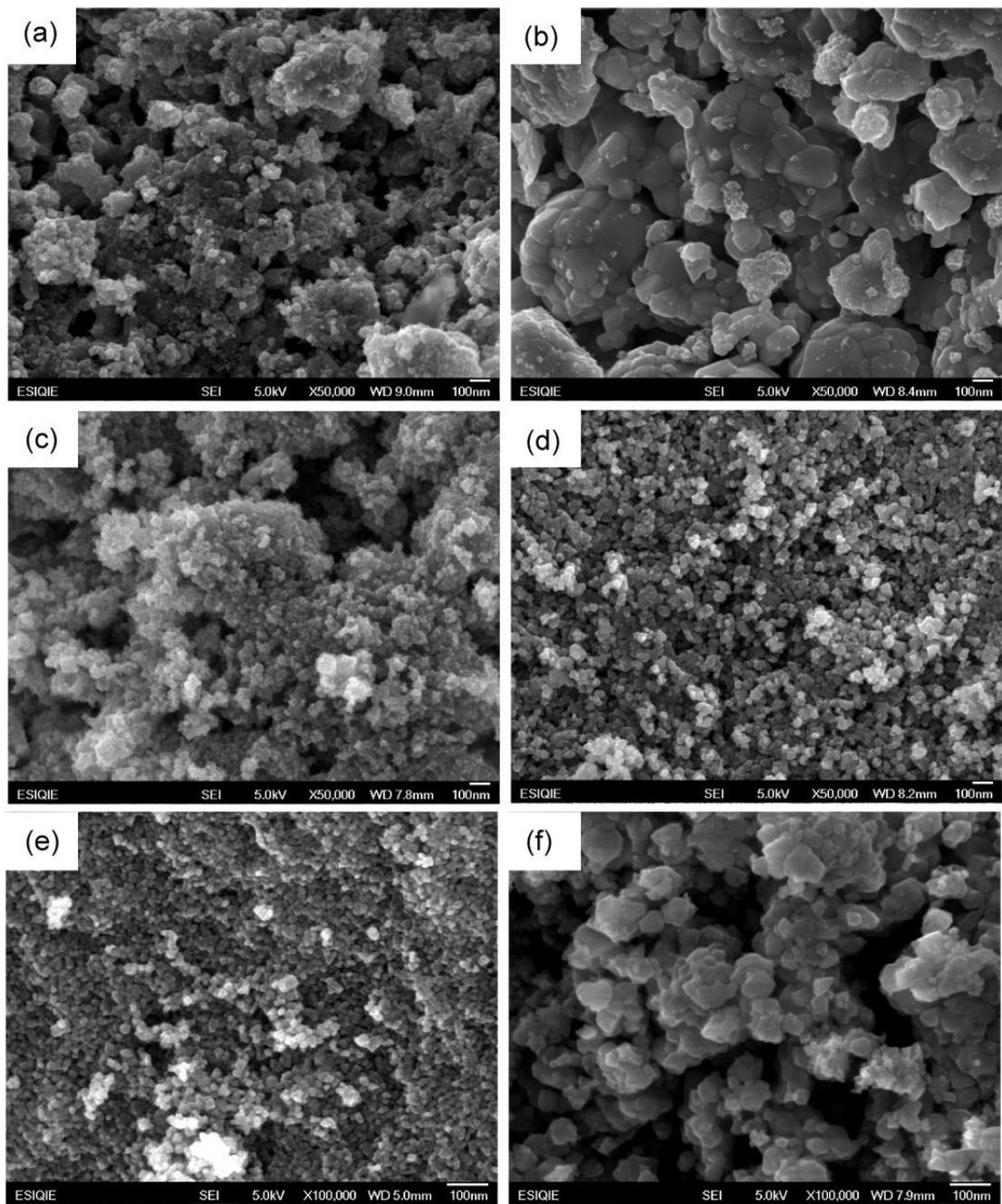


Figura 56. Micrografías obtenidas por HRSEM de TiO_2 (a) 600°C y (b) 800°C , $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ (c) 600°C y (d) 800°C , y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ (e) 600°C y (f) 800°C ,

EDS

La composición elemental de oxígeno, titanio, samario, carbono y cloro en los polvos nanocristalinos sintetizados de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$, $\text{Li}_x\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ recocidos a 200, 400, 600, 800 y 1000°C se presenta en la Tabla 15.

Tabla 15. Composición elemental de O, Ti, Sm, Ca y Cl, para los polvos de TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$, $\text{Li}_x\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$

Temperatura (°C)	Muestra	O	Ti	Ca	Sm	Cl	Total	Relación	Tamaño de cristal (nm)
		At. %	At%	O/Ti					
200	$\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$	52.83	12.53	34.62	0.01	0.01	100.0	4.22	6.20
	$\text{Li}_x\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$	55.6	17.83	26.37	0.13	0.07	100.0	3.12	11.60
	TiO_2	66.02	19.65	14.33	0.00	0.00	100.0	3.36	7.00
400	$\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$	56.59	18.00	25.39	0.01	0.01	100.0	3.14	8.50
	$\text{Li}_x\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$	54.80	25.19	19.81	0.14	0.06	100.0	2.18	14.50
	TiO_2	65.64	23.61	10.75	0.00	0.00	100.0	2.78	10.09
600	$\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$	70.71	20.12	9.13	0.03	0.01	100.0	3.51	12.70
	$\text{Li}_x\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$	66.55	29.48	3.76	0.17	0.04	100.0	2.26	16.80
	TiO_2	68.18	24.25	7.57	0.00	0.00	100.0	2.81	28.80
800	$\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$	70.66	23.39	5.89	0.05	0.01	100.0	3.02	17.70
	$\text{Li}_x\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$	67.20	29.50	3.10	0.19	0.01	100.0	2.28	30.70
	TiO_2	64.54	30.26	5.20	0.00	0.00	100.0	2.13	154.40
1000	$\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$	63.44	32.41	4.03	0.12	0.00	100.0	1.96	29.60
	$\text{Li}_x\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$	62.64	34.68	2.43	0.25	0.00	100.0	1.81	46.80
	TiO_2	65.86	31.77	2.37	0.00	0.00	100.0	2.07	231.40

A partir de los resultados expuestos en la tabla anterior, en la Figura 57, se presenta el análisis de la incorporación de iones de Sm^{3+} con respecto a la temperatura de calcinación para los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, resultando que, para los nanocristales solo dopados con iones de Sm^{3+} la incorporación fue de 0.01 y 0.12 At. % para las temperaturas de 200 y 1000°C respectivamente. En el caso de los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, se presentó una incorporación de 0.13 a 0.25 At. % de iones de samario para las temperaturas de 200 y 1000°C respectivamente. En la comparativa de ambos sistemas, se observa que el impurificado con iones de Li^+ acepta mayor cantidad de iones de Sm^{3+} , según los resultados observados en XDR y TEM, esto es debido a la incorporación de los iones de Litio de forma intersticial y sustitucional en red cristalina huésped de TiO_2 , lo cual genera deficiencias de oxígeno, provocando mayor espacio dentro de la red, lo cual es aprovechado por los iones de Sm^{3+} incorporándose en la estructura del cristal.

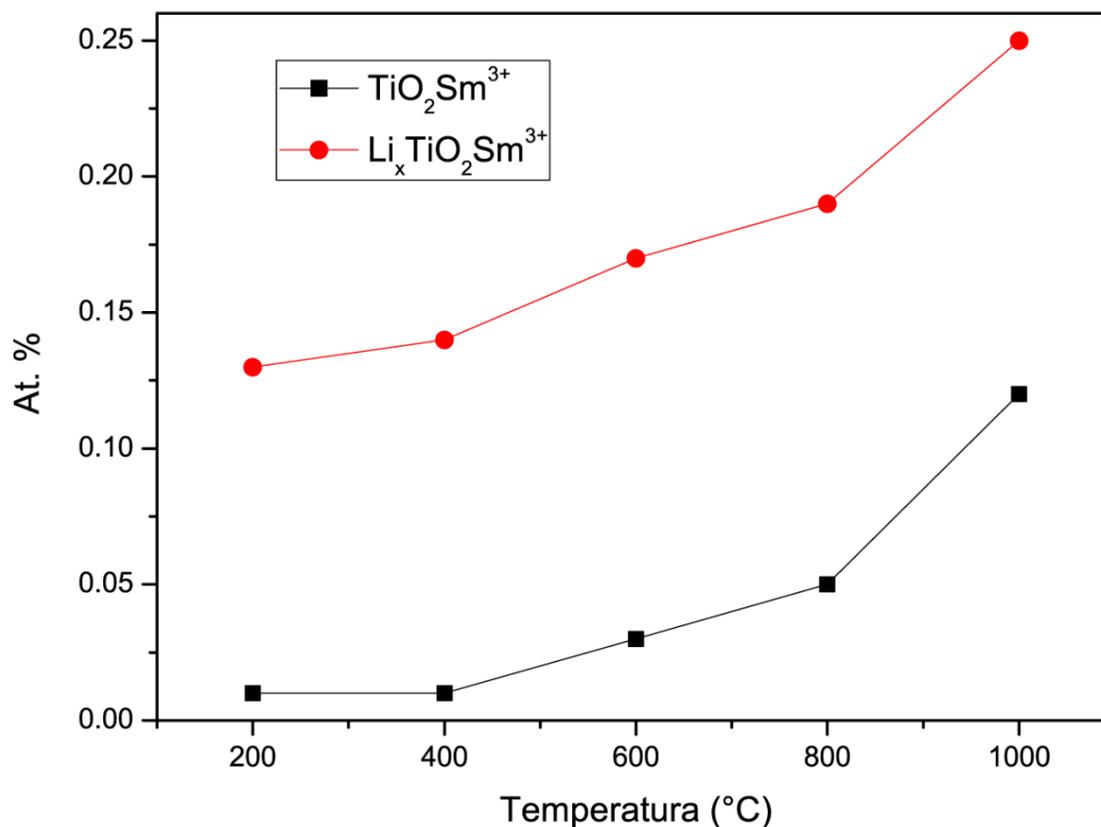


Figura 57. At. % de incorporación de los iones de Sm^{3+} en los sistemas $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$

En la Figura 58 se observa el At. % de Carbono presente en los sistemas TiO_2 , $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$. En el caso de los polvos de TiO_2 , se observa un comportamiento lineal descendente con pendiente negativa con respecto a la temperatura de calcinación, es decir que para la temperatura de 200°C se tiene una At. % de carbono de 14.33, mientras que para la temperatura de 1000°C el At. % encontrado fue de 2.37. Lo anterior provocado por la reacción de calcinación (destilación destructiva), cabe mencionar que para este sistema la fase predominante a partir de los 800°C es rutilo.

En el caso de los sistemas $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, el At. % de carbono encontrado aumenta respecto a los polvos de TiO_2 tratados térmicamente a 200°C (14.33 At. %), y va desde 34.62 y 26.37 para cada sistema respectivamente. Para el caso de la temperatura de tratamiento térmico de 1000°C el At. % de carbono es similar al encontrado en los polvos de TiO_2 , siendo de 4.03 y 2.43 para los nanocristales de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ respectivamente. Lo anterior inducido por el dopado de TiO_2 con iones de tierras raras, el cual puede concentrar contaminantes orgánicos sobre la superficie del semiconductor, mejorando la eficiencia de la separación par electrón-hueco optimizando la fotoactividad del óxido de titanio, además de inhibir la transformación de anatasa a rutilo. Debido a la capacidad que tienen los iones lantánidos para formar complejos de diferentes bases de Lewis (por ejemplo, ácidos, aminos, aldehídos, alcoholes, tioles) provocando la interacción de estos grupos funcionales con los orbitales f de los lantánidos [137–139]. Como se mencionó el dopado con iones de Sm^{3+} provoco la acumulación de contaminantes orgánicos en el huésped de TiO_2 , es decir, de más carbono, el cual tiene la habilidad de reducir el band gap, además de mejorar el desempeño en los procesos de fotoactividad de la fase anatasa del TiO_2 [110]. El carbono de valencia 4+ tiene un radio iónico de 0.03 nm, lo que lo sitúa en el borde de la línea de los elementos inhibidores de transformación, cabe mencionar que sus efectos reales sobre la transformación anatasa - rutilo versus valencia/tamaño de radio son poco estudiados. Sin embargo, se asume que este es un elemento inhibidor de transformación. No obstante, el carbono es un agente reductor muy fuerte y, cuando se retiene durante el tratamiento térmico en una atmósfera inerte, este puede mejorar la transformación a rutilo a través de la formación de vacancias de oxígeno. En el caso de un tratamiento térmico en condiciones atmosféricas el carbono puede generar enlaces con el oxígeno, dando lugar a la aniquilación de vacancias de oxígeno, y por consiguiente inhibir la transformación.

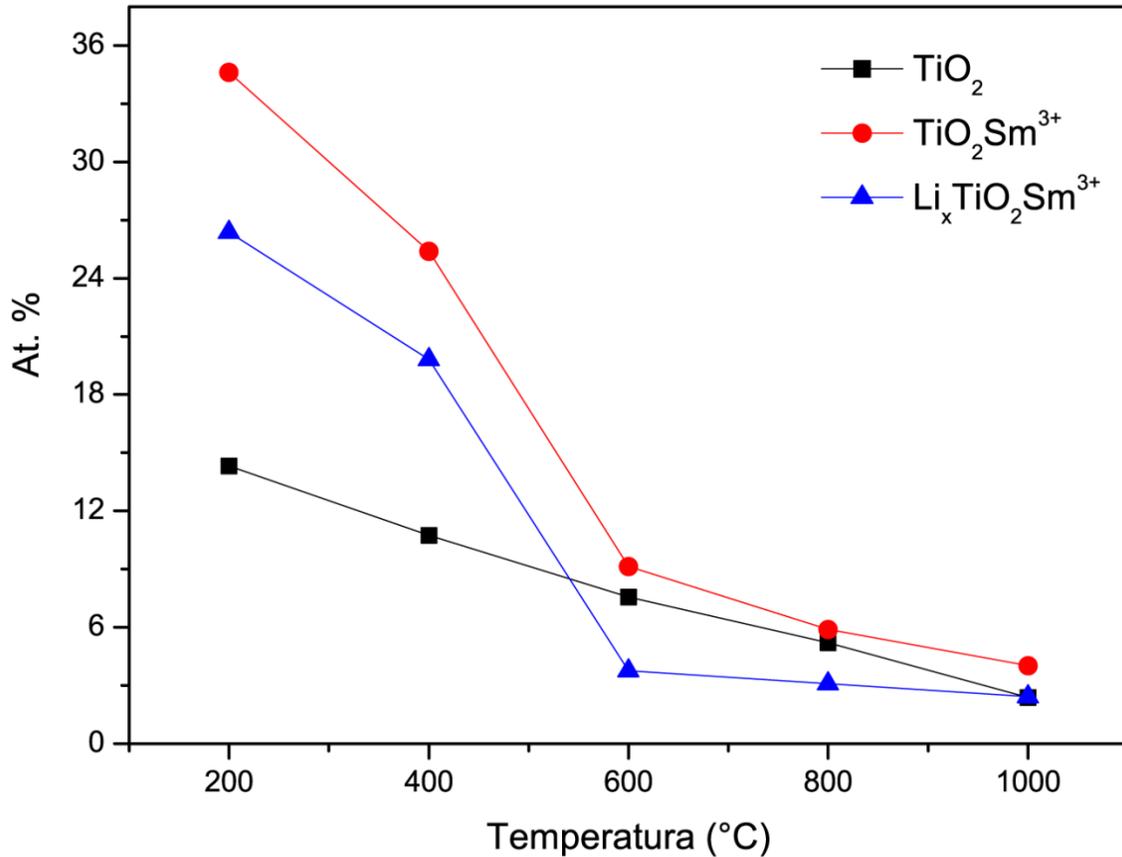


Figura 58. At. % de incorporación de los iones de C4+ en los sistemas TiO₂, TiO₂:Sm³⁺ y Li_xTiO₂:Sm³⁺

El estudio de la relación estequiométrica O/Ti se presenta en la Figura 59, de manera general se observa que para la temperatura de 200°C la relación de estequiométrica de los tres sistemas va desde 3.12 a 4.22 átomos de oxígeno por titanio, resultado que podríamos relacionar con el pequeño tamaño de cristal y con un cristalización incompleta; en lo que respecta a la temperatura de 1000°C, podemos decir que se tiene la estequiometría perfecta de dos oxígenos por un átomo de titanio, cabe mencionar que el sistema TiO₂ presenta la fase rutilo, mientras que los otros dos sistemas exhiben la fase anatasa.

De manera particular los polvos de TiO₂ presentan una relación estequiométrica de 3.36, 2.78, 2.81, 2.13 y 2.07 para las temperaturas de 200, 400, 600, 800 y 1000°C, es de mencionar que para la temperatura de 600°C se registró un incremento en la relación de O/Ti respecto a observado a 400°C, lo cual asumimos que es provocado por dos razones, la primera por la cercanía a la

temperatura de transformación anatasa rutilo y la segunda por el incremento del tamaño cristal que resulta en un nuevo reordenamiento atómico aunado a la generación de vacancias de oxígeno. Para las temperaturas de 800 y 1000°C se exhibe una estequiometría casi perfecta, provocada por la transición de fase Anatasa-Rutilo.

En el caso del sistema $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ se registró una estequiometría de 4.22, 3.14, 3.51, 3.02, 1.96 para las temperaturas de tratamiento de 200, 400, 600, 800 y 1000°C respectivamente. En comparación con el sistema TiO_2 , se observa que las estequiometrías resultantes de las temperaturas de recocido (200-800°C) son mayores, lo cual es provocado por la adición de samario, que deriva en la concentración de contaminantes orgánicos sobre la superficie del semiconductor debido a la capacidad que tienen los iones lantánidos para formar complejos de diferentes bases de Lewis. Como se mencionó el dopado con iones de Sm^{3+} provocó la acumulación de contaminantes orgánicos en el huésped de TiO_2 , es decir, de más carbono, el cual tiene la habilidad de reducir el band gap, además de mejorar el desempeño en los procesos de fotoactividad de la fase anatasa del TiO_2 [110].

En lo que respecta a los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, estos presentan la mejor estequiometría en comparación con los sistemas anteriores, que empieza desde 3.12, 2.18, 2.26, 2.28 y 1.81 para las temperaturas de calcinación de 200, 400, 600, 800 y 1000°C respectivamente. Esto es posible debido a la inserción de iones de Li^+ de forma sustitucional e intersticial en la estructura cristalina huésped, lo cual genera deficiencias de oxígeno y permite una mejor incorporación del ion lantánido, lo que resulta en la acumulación de contaminantes orgánicos en la superficie del TiO_2 , provocando dos fenómenos, primero un tamaño de cristal más grande a bajas temperaturas, segundo a temperaturas superiores a las de transición, cristales de tamaño muy superior al reportado como crítico para la transformación anatasa-rutilo. Cabe mencionar que el elemento clave para una mejor estequiometría es la adición de iones de Li^+ , los cuales generan vacancias de oxígeno, que provocan el crecimiento del cristal y a su vez la supresión de la transformación debido a la gran cantidad de impurezas que se encuentran dentro de la estructura cristalina huésped de TiO_2 .

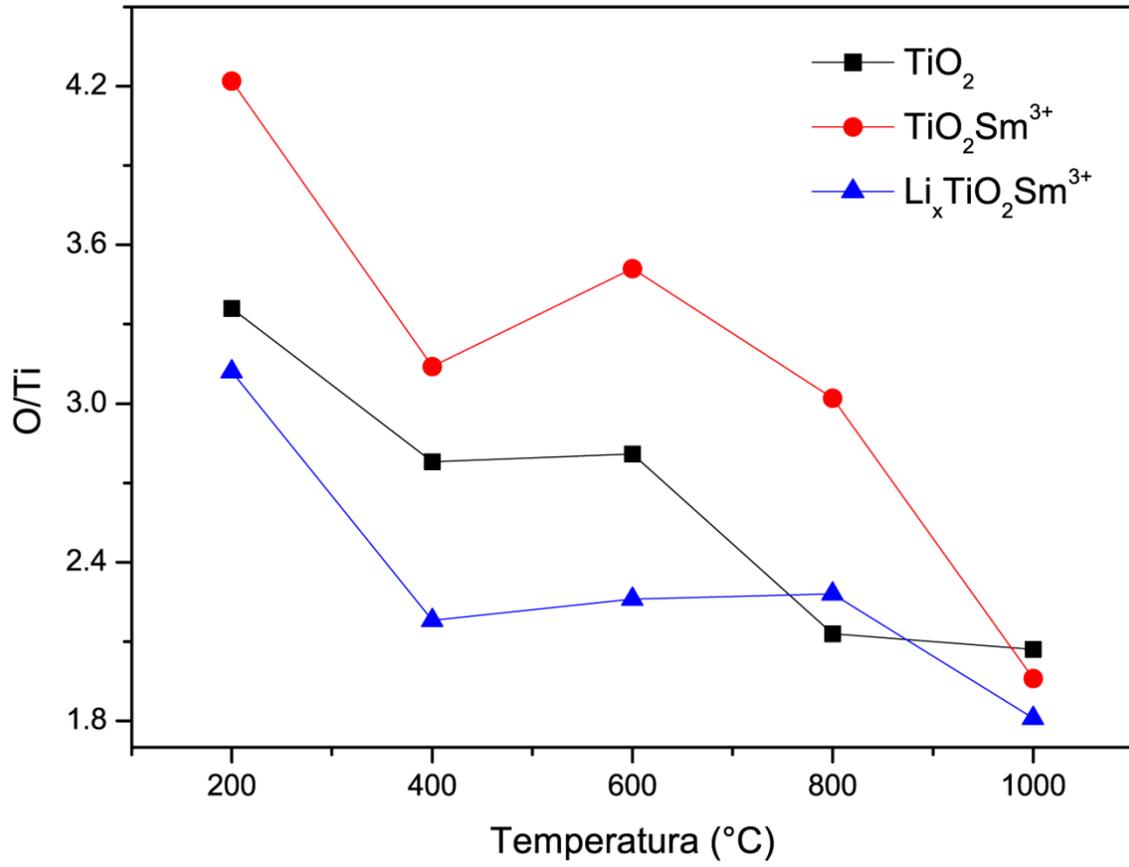


Figura 59. Relación estequiométrica O/Ti para los sistemas TiO₂, TiO₂:Sm³⁺ y Li_xTiO₂:Sm³⁺

4.3.5 Estudios de Fotoluminiscencia

Para la caracterización de fotoluminiscencia de los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, primeramente, fue adquirido el espectro de excitación, el cual se presentó en la Figura 42, se utilizó la longitud de onda de la emisión más intensa que corresponde a la transición ${}^4\text{G}_{5/2}-{}^6\text{H}_{7/2}$, es decir 613 nm. El espectro de excitación de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ exhibe una intensa ancha banda centrada en 359 nm (3.45 eV), la cual se asigna a la absorción de la matriz titanio. Adicionalmente el espectro de excitación revela la efectiva transferencia de energía desde anfitrión de TiO_2 a los iones de Sm^{3+} [355]. Existen reportes que indican que la emisión es mayor en un orden de magnitud en la fase anatasa en comparación con la fase rutilo [65].

Es conocido que la banda prohibida de TiO_2 es 3.0 eV para el rutilo y 3.2 eV para la anatasa [9, 408]. De acuerdo con los patrones de difracción de rayos X y las micrografías de TEM, el tamaño de cristal de los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ es del orden de 5 y 20 nm para muestras recocidas a 200 y 800°C respectivamente, el cual es mucho más grande que el radio del excitón de Bohr en el TiO_2 (1,5 nm) [409]. Con lo que se comprueba que no existe efecto de confinamiento cuántico en la banda prohibida de los nanocristales de TiO_2 .

La excitación de la muestra de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ por encima de la banda prohibida (359nm) produce una fuerte emisión característica de los iones Sm^{3+} en el intervalo de 550-750 nm, como se muestra en la Figura 60. Se observan cuatro grupos de líneas centradas en 583, 613, 663 y 727 nm, que corresponden a las transiciones desde el nivel excitado ${}^4\text{G}_{5/2}$ a los niveles ${}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{9/2}$ y ${}^6\text{H}_{11/2}$ respectivamente.

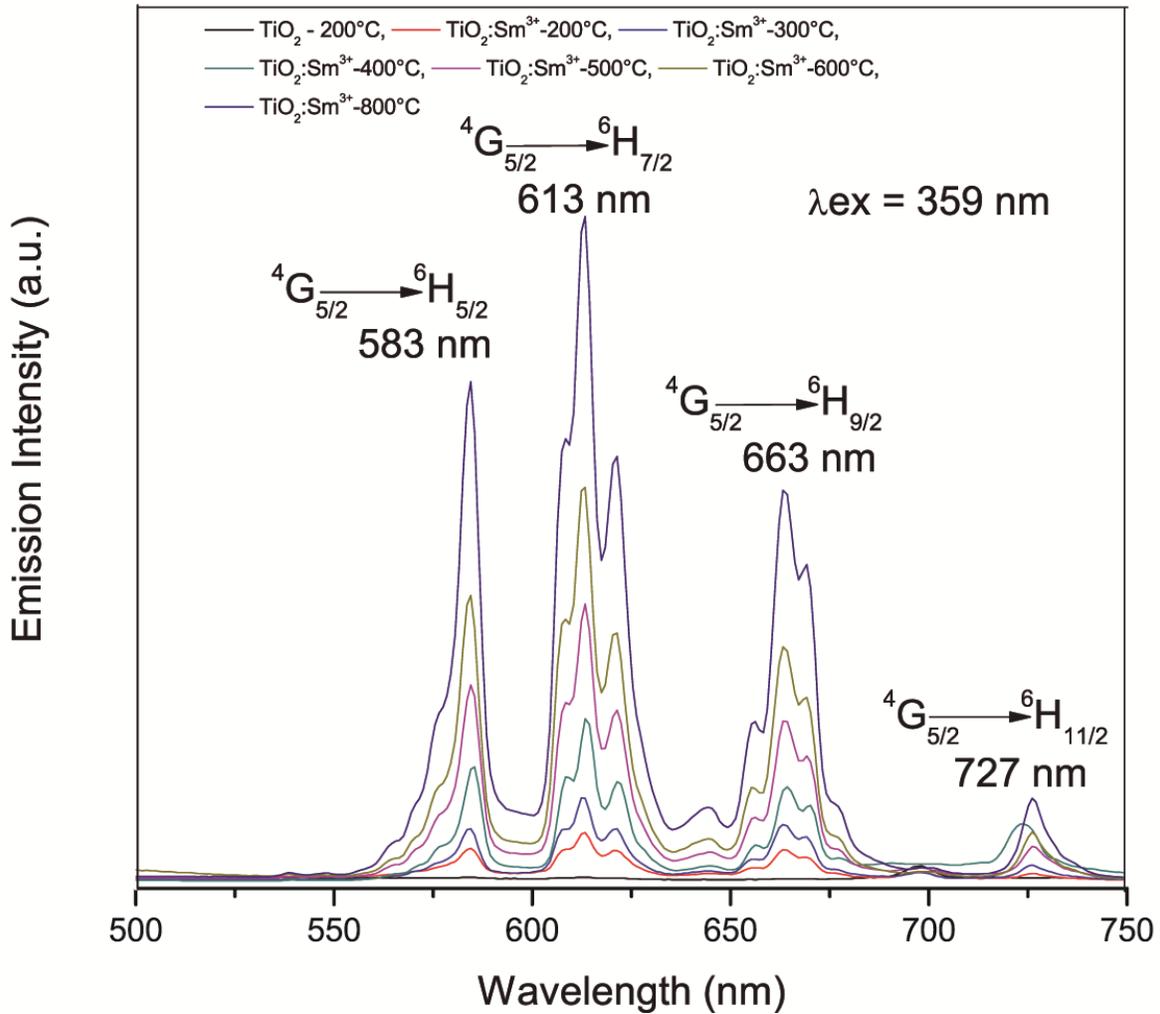


Figura 60. Espectro de emisión de los polvos de TiO₂:Sm³⁺ recocidos desde 200 hasta 800°C

Para determinar el efecto de la temperatura de calcinación y su efecto en la eficiencia de la luminiscencia (Figura 61), se seleccionó el pico que corresponde a la transición ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$, el cual es el más intenso en todos los casos. Del análisis se deduce que a mayor cristalinidad mejor eficiencia en la fotoluminiscencia, es decir que para las temperaturas de 200 y 400°C según los análisis de XRD y TEM se tiene un pequeño tamaño de cristal, así como una fase anatasa no totalmente cristalizada. En el caso de la temperatura de 800°C el tamaño de cristal está por encima del tamaño crítico de transformación anatasa rutilo (17 nm), asimismo se presenta una fase anatasa totalmente cristalizada, lo cual se puede concluir que los iones de Sm³⁺ sustituyen a los iones de Ti⁴⁺ en mayor medida a altas temperaturas. Cabe mencionar que el incremento en la emisión fotoluminiscente respecto a la temperatura de 200°C a 800°C, es de más de 14 veces su magnitud, es decir pasa de

334,398 a 4,751,583. En resumen, el aumento en la intensidad de la emisión se relaciona directamente con alta cristalinidad.

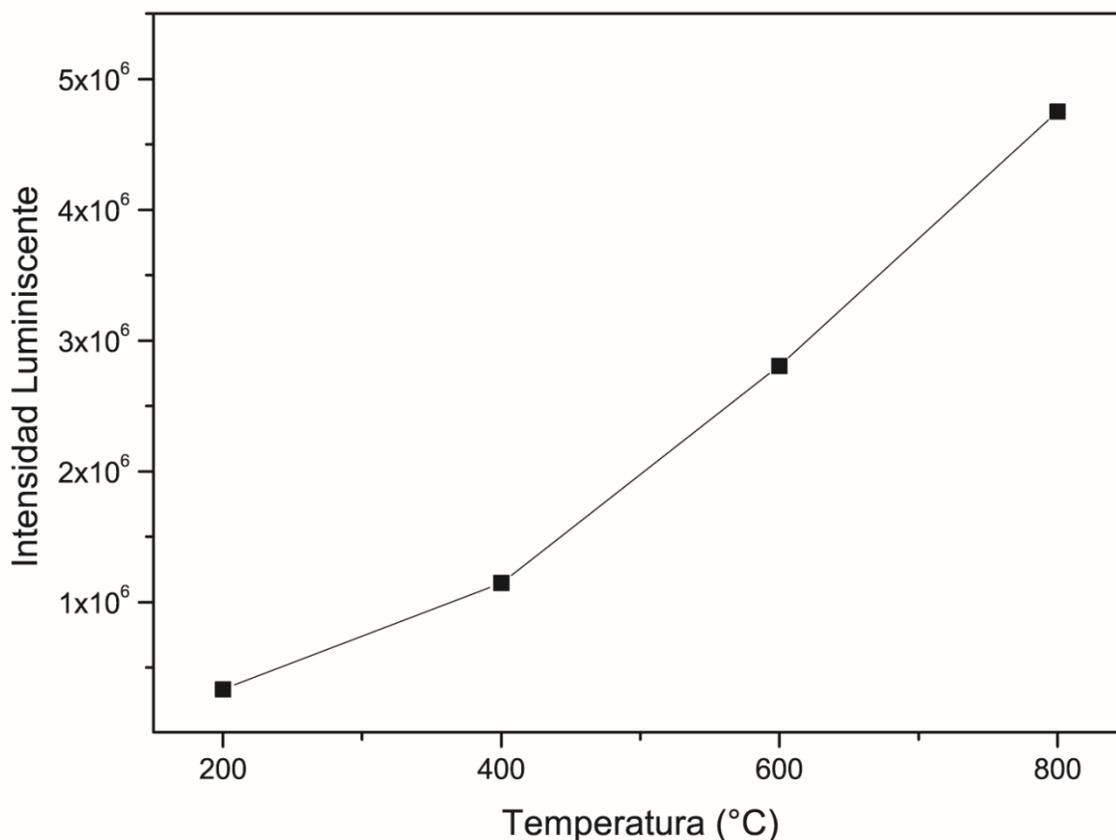


Figura 61. Efecto de la temperatura de calcinación en la eficiencia a la luminiscencia de los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, transición $4G5/2 \rightarrow 6H7/2$.

En los últimos años, la investigación de los materiales luminiscentes basados en elementos lantánidos, ha sido dirigida a explotar las características únicas de los lantánidos en varias aplicaciones novedosas, tales como: las imágenes basadas en la emisión multimodal (downconversion (DC)/quantum-cutting (QC), down-shifting (DS) and upconversion (UC)); en el aumento de la eficiencia de las celdas solares; como agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética; en diversas aplicaciones biológicas, etc.[410–413]. De manera que el uso de los materiales de luminiscentes para estas aplicaciones, exige materiales más eficientes en muchas maneras, incluyendo un aumento en la intensidad de emisión.

Hay dos maneras fundamentales para mejorar la intensidad de luminiscencia de los iones lantánidos en un huésped. El primero es el uso de un sensibilizador adecuado, que pueda absorber eficientemente la radiación UV y/o NIR, y posteriormente puede transferir la energía a los centros activadores lantánidos [414–419]. Existen diferentes estrategias de sensibilización para aumentar la luminiscencia de iones de lantánidos, tales como la formación de complejos de iones de lantánidos con ligandos orgánicos, los cuales pueden absorber fuertemente la radiación UV y transferirla de manera eficiente a los centros activadores lantánidos; mediante transferencia de energía del estado excitado de la banda de conducción al ión lantánido; mediante el uso del codopado y de ese modo la transferencia de energía entre los mismos lantánidos, etc. [416, 418, 420].

La segunda forma de mejorar la luminiscencia de iones de lantánidos es modificar la matriz huésped, de tal manera que se favorezcan las transiciones de los iones lantánidos. Para este caso se utilizan los metales alcalinos, debido a que tienen un radio iónico muy pequeño, de manera particular los iones de Li^+ son utilizados a menudo para este propósito, ya que dichos iones se acomodan fácilmente en las matrices huésped, modificando el campo cristalino local alrededor de los iones lantánidos [191, 421–435].

Por ejemplo, Chen et al. Reporta el 25 y 60 de mejora en la emisión verde y violeta de nanofósforos de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}/\text{Er}$ respectivamente, a través del dopaje con litio [436]. De igual forma, diversos grupos de investigación, mediante el dopaje con litio mejoran la luminiscencia de conversión ascendente en otras matrices huésped de óxido, entre los que se incluyen TiO_2 [199], ZrO_2 [437], BaTiO_3 [438], ZnO [439], ZnWO_4 [440], CaMoO_4 [441], y $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [442].

Con el fin de evaluar si realmente los iones de Li^+ mejoran la eficiencia luminiscente de los iones de Sm^{3+} , se realizaron mediciones de fotoluminiscencia de los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ tratados térmicamente de 200-800°C. Pevio a la caracterización de emisión fotoluminiscente, se obtuvo el espectro de excitación, el cual se presentó en la Figura 44; se utilizó una longitud de onda de 613 nm correspondiente a la transición $^4\text{G}_{5/2}-^6\text{H}_{7/2}$ del Sm^{3+} para monitorear la medición. El espectro de excitación exhibe dos picos de excitación centrados en 363 y 429 nm que corresponden a las transiciones desde el estado fundamental $^4\text{G}_{5/2}$ al estado excitado $^4\text{F}_{9/2}$ y $^4\text{G}_{9/2}$ [124, 364–366]. El pico de excitación más intenso está centrado en 429 nm el cual cae en la región de la longitud de onda de salida de los LEDs semiconductores comerciales, por lo que el polvo de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ estudiado puede ser un candidato de fluoróforo que emite en el rojo para LEDs blancos. El pico con energía de

3.49 eV es debido a la adecuada transferencia de energía desde el huésped de TiO_2 a los iones de Sm^{3+} , sin embargo el pico situado a 2.88 eV no corresponde a la transferencia de carga del O^{2-} al Sm^{3+} , ni tampoco a la transferencia desde el huésped de TiO_2 a los iones de Sm^{3+} , este pico es debido a la excitación directa de los iones de samario [367]. Es de destacar que a la energía de excitación de los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ se encuentra en el rango de la luz visible, para ser precisos en color índigo (430 nm), de manera que la luz solar de los cielos nórdicos la cual tiene una potencia espectral relativa en mayor cantidad tendiente al ultravioleta, sería capaz de excitar dichos polvos de forma natural [368].

Una vez determinada la energía de excitación (429 nm), se obtuvo el espectro de emisión de los polvos nanocristalinos calcinados a temperaturas de 200 hasta 800°C, en la Figura 62 se presenta el espectro de emisión de los nanocristales de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ el cual es idéntico al obtenido en los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$. El espectro de emisión fue tomado en el rango de 500-750 nm, presentando una fuerte emisión color rojo, resultante de las emisiones localizadas a 583, 613, 663 y 727 nm correspondientes del nivel $^4\text{G}_{5/2}$ a los niveles $^6\text{H}_{5/2}$, $^6\text{H}_{7/2}$, $^6\text{H}_{9/2}$ and $^6\text{H}_{11/2}$ de los iones de Sm^{3+} .

Dicho espectro exhibe un ensanchamiento en los picos, el cual es debido al efecto estadístico de desorden, dislocaciones, imperfecciones, campos cristalinos locales modificados, lo anterior se corroboró por XRD, TEM y HRTEM, donde se observó una distorsión de la celda unitaria del TiO_2 al ser impurificada con iones de litio, debido a la transición de estructura tetragonal a ortorrómbica generada por las deficiencias de oxígeno al ser insertados iones de litio de forma intersticial y substitucional; adicionalmente, en la matriz huésped se concentra una gran cantidad de impurezas (Análisis por EDS) lo que resulta en la inhibición de fase anastasa a rutilo, con tamaños de cristal muy superiores a los reportados como críticos de transformación.

En este contexto a través de la comprensión del efecto Stark, se puede también explicar el desplazamiento y desdoblamiento de las líneas espectrales de los átomos y moléculas, que interactúan con la presencia de un campo eléctrico estático. Por lo tanto, el ancho medio del pico refleja la calidad cristalina de la muestra, lo que explica los picos estrechos en espectros a baja temperatura de cristales muy puros. Con esta afirmación se corrobora lo obtenido por XRD, TEM, HRTEM y HRSEM

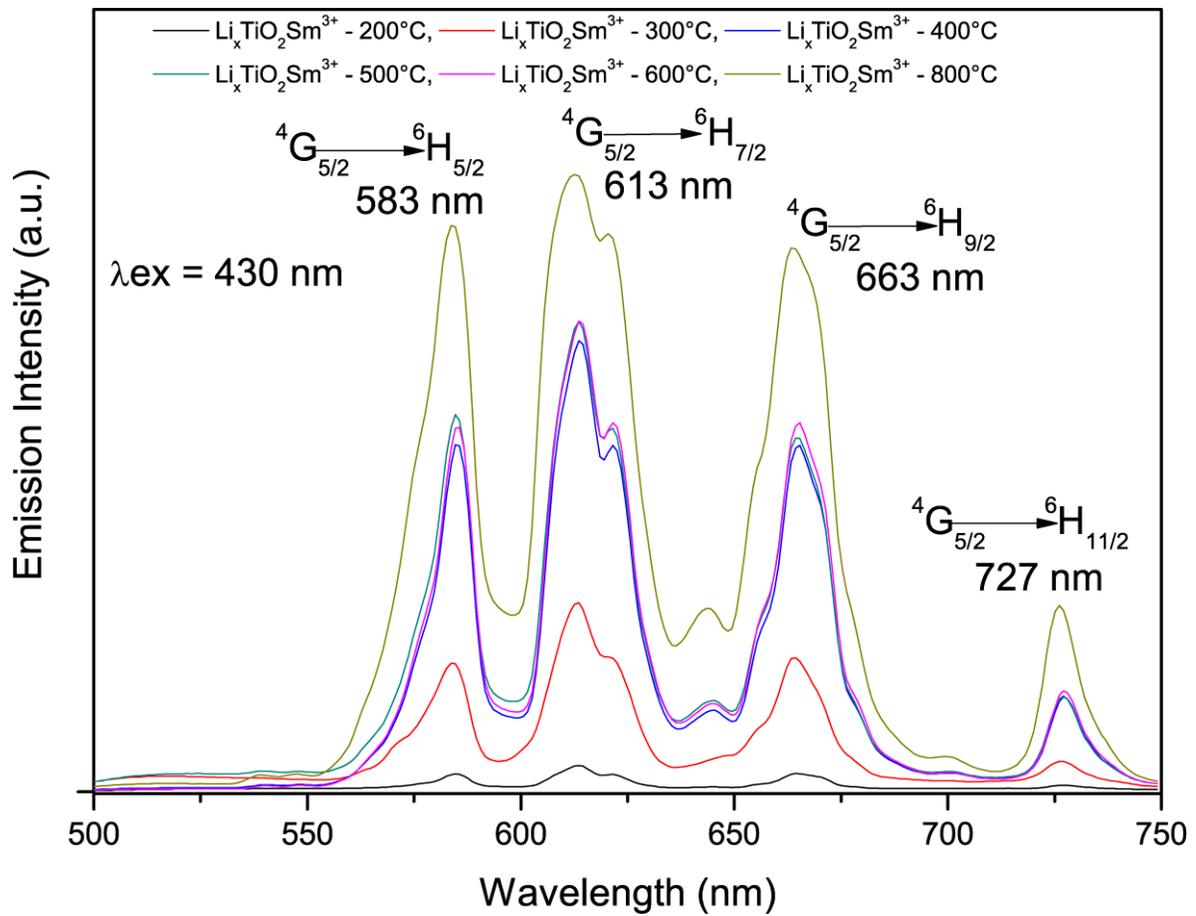


Figura 62. Espectro de emisión de los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ recocidos desde 200 hasta 800°C

De igual forma se estudió el efecto de la calcinación en los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$

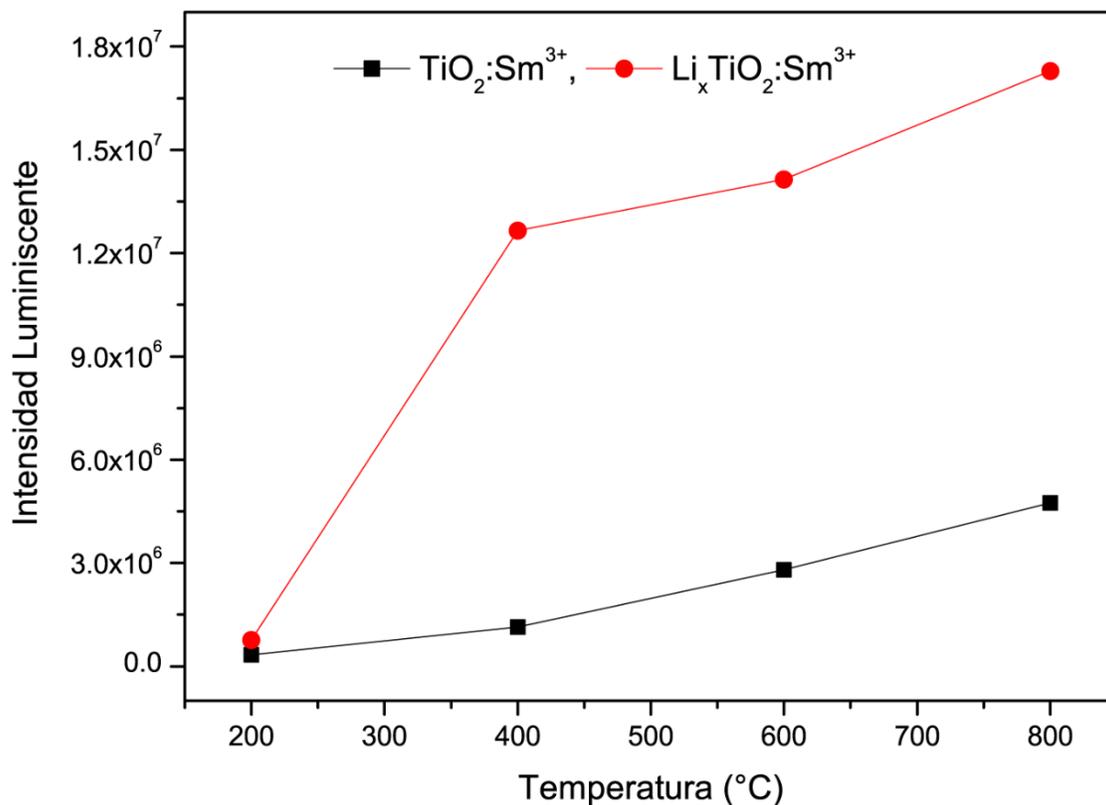


Figura 63. Efecto de la temperatura de calcinación en la eficiencia a la luminiscencia de los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, transición $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{7/2}$

(Figura 63), tomando como referente el pico que corresponde a la transición $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{7/2}$, el cual es el más intenso. De manera general se observa que al aumentar la temperatura de recocido la cristalinidad mejora, lo que resulta en una mejor emisión fotoluminiscente. En la comparativa con las muestras de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, se aprecia que a la temperatura de tratamiento de 200°C la emisión fotoluminiscente es muy similar en ambas muestras, sin embargo, al aumentar la temperatura de recocido en los polvos nanocristalinos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ a temperaturas superiores de 400°C , se registró un incremento colosal en la emisión fotoluminiscente, alcanzando valores de más 1.8×10^7 en la temperatura de recocido de 800°C , la cual es 3.57 veces más intensa que la muestra de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ a la misma temperatura. Con lo que se comprueba y afirma que gracias a la inserción de metales alcalinos en una matriz huésped, se mejoran las propiedades fotoluminiscentes.

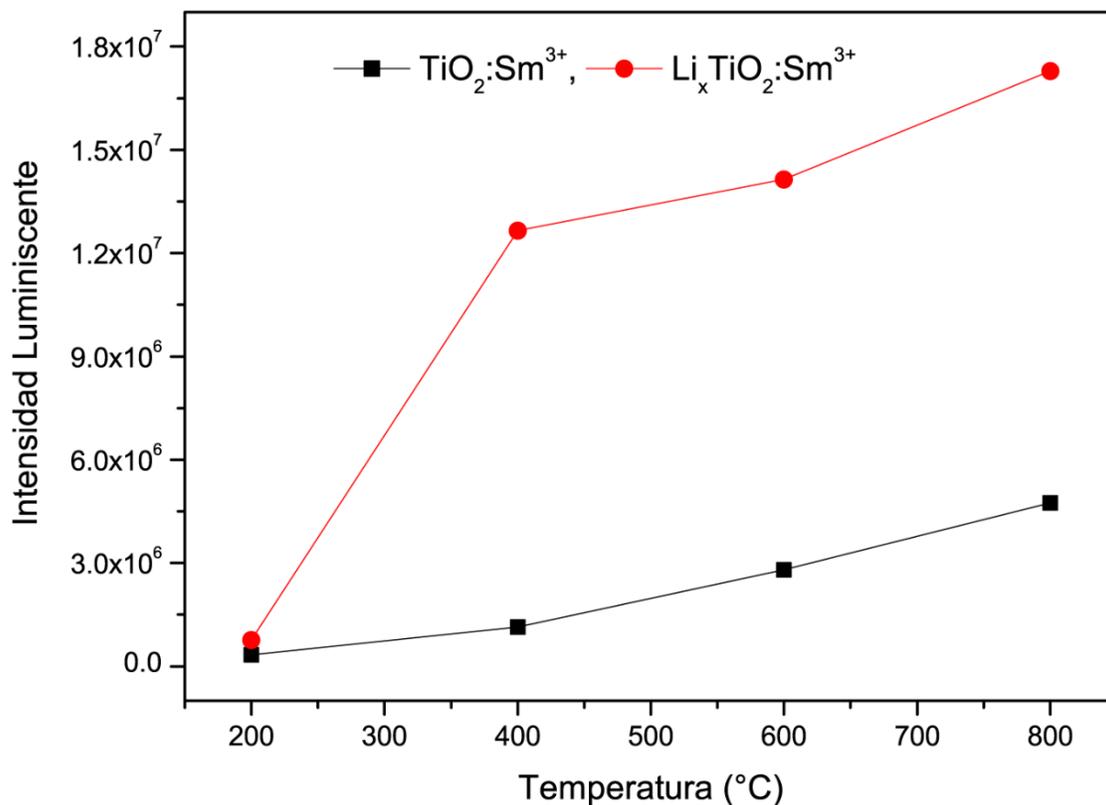


Figura 63. Efecto de la temperatura de calcinación en la eficiencia a la luminiscencia de los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ y $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, transición $4G_5/2 \rightarrow 6H_7/2$

Como fue observado por XDR, durante toda la temperatura de tratamiento (200-1000°C) se conservó la fase anatasa, es conocido que esta fase es capaz de aceptar mayores cantidades de litio en su estructura [117, 119–122, 376], con lo que se asume que los iones de Li^+ substituyeron iones Ti^{4+} , además de ocupar sitios intersticiales, lo que indujo la formación de vacancias de oxígeno, causando una distorsión del campo cristalino alrededor del ion de Sm^{3+} , lo que resultó en un incremento en la luminiscencia. Adicionalmente las vacancias de oxígeno actuaron como sensibilizadores para los iones lantánidos activadores, generando una eficaz transferencia de energía desde los estados de transferencia de carga a los iones lantánidos [443, 444].

Como ya se mencionó los iones de Li^+ substituyen iones de Ti^{4+} y ocuparon posiciones intersticiales, lo que produjo más defectos alrededor de los iones lantánidos. En este caso se aprecia el efecto Stark en el espectro de emisión (Figura 62) al generarse un ensanchamiento (splitting) en los picos. Esto provocado por la modificación de la simetría del campo cristalino en la matriz [443, 444].

Otros de los factores que contribuyeron con la mejora de la fotoluminiscencia, en el huésped de TiO_2 fueron, el cambio de morfología (esférica a cuadrado), la cristalinidad (mejor en el TiO_2 impurificado con Litio) y el tamaño de cristal (que es de 30nm a 800°C mientras que en las muestras solo dopadas con iones de Sm^{3+} es de 17nm) [445–450].

Con respecto al párrafo anterior, un tamaño grande de cristal como el obtenido a 800°C (medido por XDR, TEM y HRTEM) reduce la densidad de los límites de granos, lo cuales son responsables de la reducción en la absorción y de la dispersión de la luz, con lo que se favoreció la mejora en la fotoluminiscencia [445]. Además, el aumento de la cristalinidad debido al dopaje de iones Li^+ en el huésped de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, como fue mostrado por XRD, causo mayor resistencia oscilante para las transiciones ópticas, lo que también favoreció el rendimiento de la fotoluminiscencia [445].

Es también sabido que el dopado con iones de Li^+ suprime los grupos moleculares OH^- , CO^{3-} , CO_x , lo cuales se presentan debido a una combustión incompleta del precursor orgánico, introduciendo centros de quenching luminiscente, los cuales son respónsables de un decremento en la emisión fotoluminiscente. De manera que el dopado con iones de litio reduce a formación de dichos grupos, lo que se refuerza los resultados obtenidos por EDS, donde se aprecia menor cantidad de Carbono en los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ en comparación con los de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ [451, 452].

En resumen, el dopado con iones de Li^+ en el huésped de TiO_2 , afecto de manera significativa, tanto la estructura como los parámetros ópticos, tales como: la compensación de carga, el cambio en la simetría del cristal alrededor de los iones activadores, el incremento en la cristalinidad, el incremento del tamaño de cristal, el cambio en la morfología, el decremento de los canales no radiativos, etc. Lo que en conjunto resulto en un aumento en la emisión óptica de los iones lantánidos en el huésped de TiO_2 .

4.3.6 Transferencia de energía

El diagrama de energía correspondiente a las transiciones de los polvos de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ se ilustra en la Figura 64. La estructura electrónica del sistema $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ es muy relevante y ha sido estudiado por varios autores. Brik et al. [126], realizó los primeros cálculos, mostrando como resultado que los 4f del Sm^{3+} aparecieron dentro del band gap: los estados 4f más bajos fueron ubicados aproximadamente 0.6eV por encima de la banda de valencia, y los estados 4f más altos fueron apenas 0.5eV por debajo de la parte inferior de la banda de conducción. Con el fin de obtener este resultado los cálculos fueron desarrollados considerando una súper-celda con un ion de Ti remplazado por un ion de Sm^{3+} . Por su parte Kiisk et al. [125], llevo a cabo mediciones fotoluminiscentes de alta resolución en el rango de temperatura de 10-300K, con la intención de determinar la posición de los niveles de energía de los iones de Sm^{3+} en el TiO_2 . Para esta tarea, el cálculo el campo cristalino de los niveles de energía de los iones de Sm^{3+} en el huésped de TiO_2 (anatasa y rutilo). Otros trabajos, consideraron la dependencia de la temperatura en los espectros de fotoluminiscencia de TiO_2 en fase anatasa dopado con iones de Sm^{3+} , así como, consideraciones de simetría, lo que permitió identificar los niveles de energía [453]. Sin embargo, Cao et al. [454], localizó los estados 4f más bajos en lo profundo de la banda de valencia. En nuestro caso se deben llevar a cabo trabajos adicionales con el fin de aclarar la posición correcta de los niveles de energía. En cualquier caso, se demostró que los electrones foto-excitados desde la banda de valencia al borde de la banda de conducción pudieron migrar a los niveles de impurezas relacionados con los iones de Sm^{3+} , a través de un proceso de transferencia de energía. Los electrones foto-excitados en los multiplets del Sm^{3+} , se pudieron transferir al nivel $^4\text{G}_{5/2}$ a través de la relajación no radiativa produciendo una fuerte emisión anaranjada-rojo por medio de una relajación radiativa [125, 126, 453, 454].

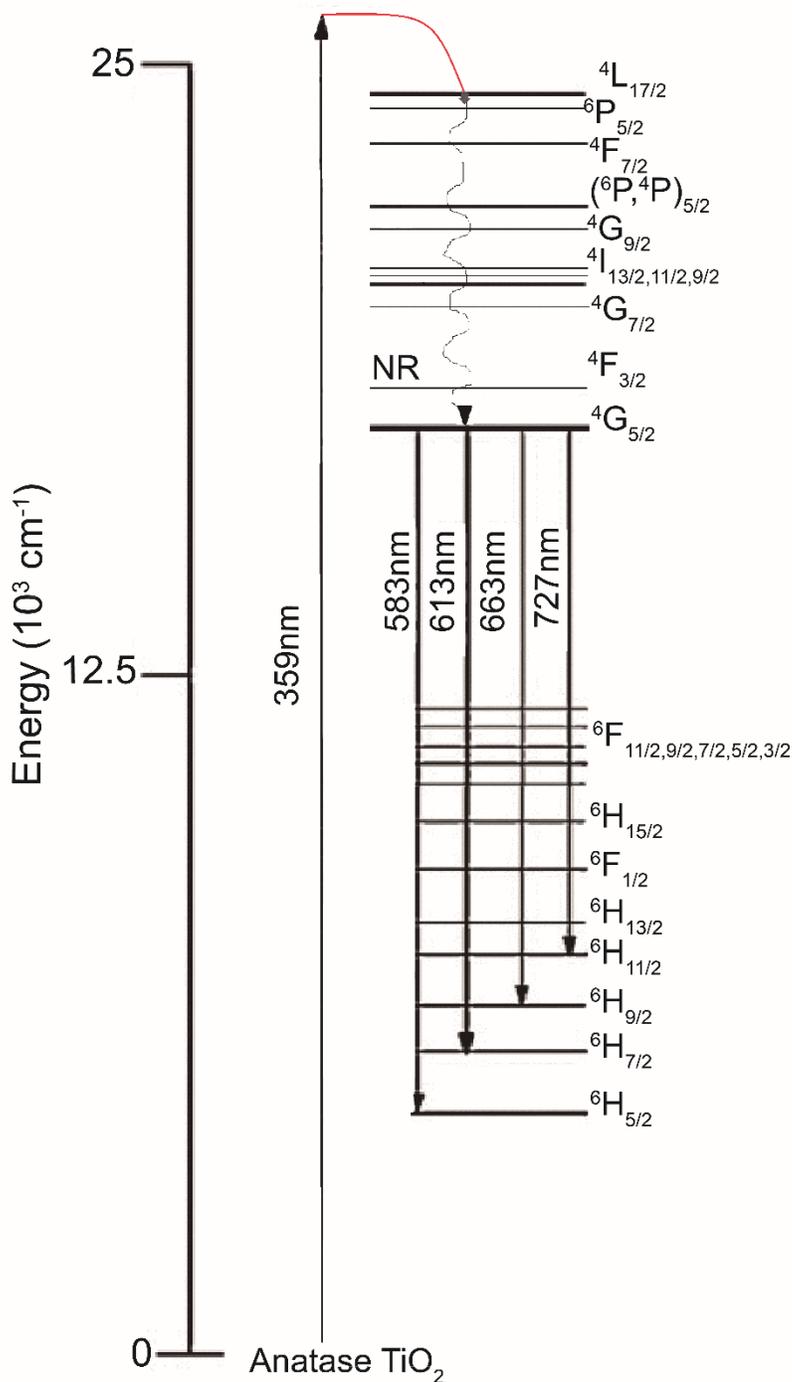


Figura 64. Esquema de los niveles de energía para todas las bandas de excitación y emisión observadas de TiO_2 dopado con Sm^{3+}

Según lo observado en la Figura 44 el espectro de excitación de los polvos de $\text{Li}_x\text{TiO}_2: \text{Sm}^{3+}$ exhibe dos picos de excitación centrados en 363 y 429nm los cuales corresponden a las transiciones desde el estado fundamental $4G_{5/2}$ al estado excitado $4F_{9/2}$ y $4G_{9/2}$ [124, 364–366]. El pico de excitación con energía de 3.49 eV es debido a la adecuada transferencia de energía desde el huésped de TiO_2 a los

iones de Sm^{3+} , sin embargo el pico situado a 2.88 eV no corresponde a la transferencia de carga del O^{2-} al Sm^{3+} , ni tampoco a la transferencia desde el huésped de TiO_2 a los iones de Sm^{3+} , este pico es debido a la excitación directa de los iones de samario [367]. En la Figura 65 se presenta el esquema de los niveles de energía para todas transiciones de absorción, excitación y emisión observadas de los iones de Sm^{3+} en el huésped de TiO_2 .

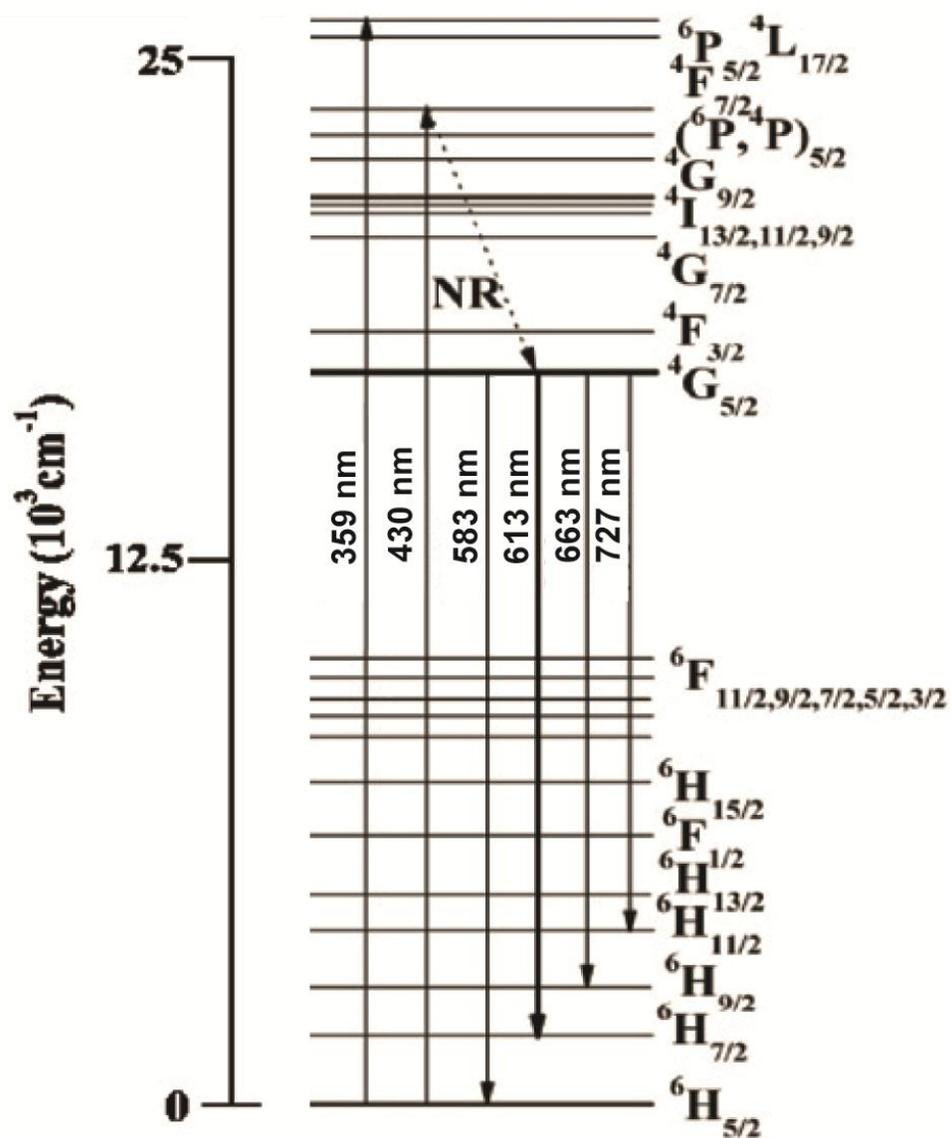


Figura 65. Esquema de los niveles de energía para todas las bandas de excitación y emisión observadas en los iones de Sm^{3+}

La estructura fina puede explicarse teniendo en cuenta que los niveles 6H , se dividen en subniveles $J + 1/2$ en el campo cristalino [142]. Aunque el radio de los iones de Sm^{3+} parece ser demasiado grandes para que puedan reemplazar a un ion Ti^{4+} en un cristal de anatasa (1.04 Å versus 0.64 Å), los buenos resultados en el espectro de fotoluminiscencia demuestran claramente que los iones de Sm^{3+} están dentro de la red cristalina anfitriona en sitios regulares, contrariamente a la situación encontrada en matrices amorfas. Es razonable concluir que los iones de Sm^{3+} distorsionan el octaedro de TiO_6 ya que sustituyen a los iones de Ti^{4+} [75, 262].

5. Conclusiones

Polvos de TiO_2 nanocristalinos en fase anatasa fueron sintetizados a temperaturas (270°C) inferiores a lo reportado. Los nanocristales de TiO_2 presentan formas y tamaños bien definidos debido a proceso de síntesis y a uso del alcohol bencílico. Se observa que a bajas temperaturas de tratamiento los nanocristales tienen tamaños de 5nm y a temperaturas superiores a las de transición alcanzan hasta 230 nm a 1000°C . Los nanocristales de TiO_2 en fase anatasa transforman a fase rutilo según lo reportado por otros autores, acorde con la temperatura de transición. Los polvos de TiO_2 tratados térmicamente en el intervalo de 800 a 1000°C presentan la estequiometría ideal de 2 oxígenos por un titanio.

Nanocristales de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ en fase anatasa recocido a diferentes temperaturas ($200\text{-}1000^\circ\text{C}$) fueron sintetizados con éxito a través de irradiación por microondas. Los iones de Sm^{3+} incorporados en el huésped de TiO_2 inhiben la transformación anatasa rutilo en todo el intervalo de tratamiento ($200\text{-}1000^\circ\text{C}$) (temperaturas superiores a las de transición). El crecimiento del cristal se fue reducido por la incorporación de los iones de Sm^{3+} comenzando en 6 nm a 200°C y alcanzando un tamaño de alrededor de 30 nm a 1000°C , el cual es superior al tamaño crítico de transformación. Las muestras de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ exhiben una fuerte emisión característica generada por la excitación de los iones de Sm^{3+} . Las emisiones corresponden a las transiciones desde en nivel excitado $4G_5/2$ a los niveles $6H_{11/2}$, $9/2$, $7/2$, $5/2$. Los estudios de fotoluminiscencia revelan que las emisiones se originaron por la excitación indirecta de los iones de Sm^{3+} a través de un proceso de transferencia de energía de pares electrón-hueco creados en la matriz de TiO_2 . Después del tratamiento térmico las muestras de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ presentaron un incremento en la intensidad de emisión, el cual fue directamente relacionado con el aumento de la cristalinidad, además de la presentarse la estequiometría ideal.

Nanocristales de $\text{Li}_x\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ en fase anatasa recocido a diferentes temperaturas ($200\text{-}1000^\circ\text{C}$) fueron sintetizados con éxito. Los iones de Li^+ se incorporaron de manera intersticial y sustitucional generando una distorsión de celda unitaria. El dopado con iones de Li^+ en el huésped de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$, afectó de manera significativa, tanto la estructura como los parámetros ópticos, tales como: la

compensación de carga; el cambio en la simetría del cristal alrededor de los iones activadores, al modificarse su estructura cristalina de tetragonal a ortorrómbica; el incremento en la cristalinidad, al presentar una fase anatasa más definida a bajas temperaturas de síntesis; el incremento del tamaño de cristal, ya que a 200°C tiene un tamaño de 12 nm y para la temperatura de 1000°C alcanzo más de 50 nm, superando el tamaño de las muestras solo dopadas con iones de Sm^{3+} , demostrando la estabilidad de la fase anatasa a tamaños muy superiores al de transición; el cambio en la morfología, de esférica a cuadrado por la alineación de la cara {001}; el decremento de los canales no radiativos por la generación de vacancias de oxígeno que actuaron como sensibilizadores para los iones lantánidos activadores, generado una eficaz transferencia de energía desde los estados de transferencia de carga a los iones lantánidos. Lo que en conjunto resulto en un aumento en la emisión óptica de los iones lantánidos en el huésped de $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$.

Referencias

1. G. V. Sansonov, *The Oxide Handbook*, New York, IFI/Plenum Press (1982).
2. L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, and B. Johansson, *Nature* 410, 653 (2001).
3. C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis Industrial Practice*, Malabar, Florida, Krieger Publishing Company (1991).
4. J. Biener, J. Wang, and R. J. Madix, *Surf. Sci.* 442, 47 (1999).
5. Q. Guo, S. Lee, and D. W. Goodman, *Surf. Sci.* 437, 38 (1999).
6. M. Sambì, G. Sangiovanni, G. Granozzi, and F. Parmigiani, *Phys. Rev. B* 54, 13464 (1996).
7. J.-M. Pan and T. E. Madey, *Catal. Letters* 20, 269 (1993).
8. F. Pesty, H.-P. Steinrück, and T. E. Madey, *Surf. Sci.* 339, 83 (1995).
9. R. A. Bennett, P. Stone, and M. Bowker, *Catal. Letters* 59, 99 (1999).
10. O. Dulub, W. Hebenstreit, and U. Diebold, *Phys. Rev. Lett.* 84, 3646 (2000).
11. M. Ando, T. Kobayashi, and M. Haruta, *Catal. Today* 36, 135 (1997).
12. A. Mills, R. H. Davies, and D. Worsley, *Chem. Soc. Rev.* 22, 417 (1993).
13. O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, *Chem. Rev.* 93, 671 (1993).
14. A. Heller, *Acc. Chem. Res.* 28, 503 (1995).
15. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemannt, *Chem. Rev.* 95, 69 (1995).
16. A. L. Linsebigler, A. L. Linsebigler, J. T. Yates Jr, G. Lu, G. Lu, and J. T. Yates, *Chem. Rev.* 95, 735 (1995).
17. B. O'Regan and M. GraÈtzel, *Nature* 353, 737 (1991).
18. P. K. Dutta, A. Ginwalla, B. Hogg, B. R. Patton, B. Chwieroht, Z. Liang, P. Gouma, M. Mills,

- and S. Akbar, *J. Phys. Chem. B* 103, 4412 (1999).
19. I. K. International, *Kronos: Titanium Dioxide Pigments in Industrial Coatings*, (1996).
 20. F. A. Grant, *Rev. Mod. Phys.* 31 (1959).
 21. L. G. Phillips and D. M. Barbano, *J. Dairy Sci.* 80, 2726 (1997).
 22. J. Bautista, *Conformación de Películas Delgadas Tipo Sol-Gel para Aplicaciones Anticorrosivas*, Jonatar LTD (2008).
 23. H. Selhofer, *Vac. Thin Film.* 2 2, 15 (1999).
 24. A. Garfunkel, Eric, Gusev, Evgeni, Vul', *Fundamental Aspects of Ultrathin Dielectrics on Si-based Devices*, NATO Science Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1998).
 25. S. A. Chambers, S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, J. U. Thiele, L. Folks, M. G. Samant, a. J. Kellock, N. Ruzycski, D. L. Ederer, and U. Diebold, *Appl. Phys. Lett.* 79, 3467 (2001).
 26. Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, and S. Koshihara, *Science (80-)*. 291, 854 (2001).
 27. P. Bonhôte, E. Gogniat, M. Grätzel, and P. V. Ashrit, *Thin Solid Films* 350, 269 (1999).
 28. Q. G. Zeng, Z. J. Ding, and Z. M. Zhang, *J. Lumin.* 118, 301 (2006).
 29. J. C. Azorín-Vega, J. Azorín-Nieto, M. García-Hipólito, and T. Rivera-Montalvo, *Radiat. Meas.* 42, 613 (2007).
 30. M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* 66, 185 (2011).
 31. M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, *J. Catal.* 115, 301 (1989).
 32. C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* 31, 235 (1998).
 33. M. Haruta, *CATTECH* 6, 102 (2002).
 34. C. C. Chusuei, X. Lai, K. Luo, and D. W. Goodman, *Top. Catal.* 14, 71 (2001).

35. M. Grätzel, *Nature* 414, 338 (2001).
36. N. Pelizzetti and S. and E., Editors, *Photocatalysis - Fundamentals and Applications*, New York, John Wiley & Sons (1989).
37. B. Kasemo and J. Gold, *Adv. Dent. Res.* 13, 8 (1999).
38. A. Fujishima, T. N. Rao, and A. D. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 1, 1 (2000).
39. W. Göpel, G. Rucker, and R. Feierabend, *Phys. Rev. B* 28, 3427 (1983).
40. V. E. Henrich and P. A. Cox, *The surface science of metal oxides*, Cambridge, Cambridge University Press (1996).
41. H. K. Pulker, G. Paesold, and E. Ritter, *Appl. Opt.* 15, 2896 (1976).
42. U. Gesenhues and T. Rentschler, *J. Solid State Chem.* 143, 210 (1999).
43. NASA, National Aeronautics and Space Administrationat <<http://www.nasa.gov>>
44. U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48, 53 (2003).
45. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, New York, John Wiley and Sons Ltd (1963).
46. F. Jiao and P. G. Bruce, *Chem. Int. Ed.* 43, 595 (2004).
47. M. Ramamoorthy and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 49, 16721 (1994).
48. A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, (1988).
49. S. Munnix and M. Schmeits, *Phys. Rev. B* 30, 2207 (1984).
50. J. Banfield, *J. Mater. Chem.* 8, 2073 (1998).
51. M. R. Ranade, A. Navrotsky, H. Z. Zhang, J. F. Banfield, S. H. Elder, A. Zaban, P. H. Borse, S. K. Kulkarni, G. S. Doran, and H. J. Whitfield, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 99, 6476 (2002).
52. L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, and H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 6716

(1996).

53. A. Scalfani and J. M. Herrmann, *J. Phys. Chem.* 100, 13655 (1996).
54. D. F. Ollis and H. Al-Ekabi, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Amsterdam, Elsevier (1993).
55. J. Muscat, N. Harrison, and G. Thornton, *Phys. Rev. B* 59, 15457 (1999).
56. M. Lazzeri, A. Vittadini, and A. Selloni, *Phys. Rev. B* 63, 155409/1 (2001).
57. M. Lazzeri, A. Vittadini, and A. Selloni, *Phys. Rev. B* 65, 119901/1 (2002).
58. A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, and M. GraÈtzel, *Phys. Rev. Lett.* 81, 2954 (1998).
59. R. Heise, R. Courths, and S. Witzel, *Solid State Commun.* 84 (1992).
60. U. Diebold, H. S. Tao, N. D. Shinn, and T. E. Madey, *Phys. Rev. B* 50, 14474 (1994).
61. E. Bertel, R. Stockbauer, and T. E. Madey, *Surf. Sci.* 141, 355 (1984).
62. A. E. Taverner, P. C. Hollamby, P. S. Aldridge, R. G. Egdell, and W. C. Mackrodt, *Surf. Sci.* 288, 653 (1993).
63. A. K. See and R. A. Bartynski, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10, 2591 (1992).
64. A. Tsevis, N. Spanos, and P. G. Koutsoukos, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94, 295 (1998).
65. F. Jing, S. Harako, S. Komuro, and X. Zhao, *J. Phys. D Appl. Phys.* 42, 85109 (2009).
66. F. Bayata, B. Saruhan-Brings, and M. Ürgen, *Sensors Actuators B Chem.* 204, 109 (2014).
67. Y. J. Choi, Z. Seeley, A. Bandyopadhyay, S. Bose, and S. A. Akbar, *Sensors Actuators B Chem.* 124, 111 (2007).
68. D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, *J. Mater. Sci.* 46, 855 (2011).
69. J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen, and C. Li, *J. Phys. Chem. B* 110, 927 (2006).

70. K.-N. P. Kumar, K. Keizer, and a. J. Burggraaf, *J. Mater. Sci. Lett.* 13, 59 (1994).
71. S. R. Yoganarasimhan and C. N. R. Rao, *Trans. Faraday Soc* 58, 1579 (1962).
72. H. Zhang and J. F. Banfield, *Chem. Mater.* 4145 (2002).
73. H. Zhang and J. F. Banfield, *J. Mater. Chem.* 8, 2073 (1998).
74. J. Arbiol, J. Cerdà, G. Dezanneau, A. Cirera, F. Peiró, A. Cornet, and J. R. Morante, *J. Appl. Phys.* 92, 853 (2002).
75. Y. Hu, H. L. Tsai, and C. L. Huang, *Mater. Sci. Eng. A* 344, 209 (2003).
76. S. Yin, H. Yamaki, M. Komatsu, Q. Zhang, J. Wang, Q. Tang, F. Saito, and T. Sato, *J. Mater. Chem.* 13, 2996 (2003).
77. V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, and A. Sclafani, *Mater. Chem. Phys.* 53, 217 (1998).
78. K.-N. P. Kumar, *Scr. Metall. Mater.* 32, 873 (1995).
79. R. A. Spurr and H. Myers, *Anal. Chem.* 29, 760 (1957).
80. U. Diebold, M. Li, O. Dulub, E. L. D. Hebenstreit, and H. W., *Surf. Rev. Lett.* 5–6, 613 (2000).
81. K. D. Schierbaum, S. Fischer, M. C. Torquemada, J. L. de Segovia, E. Romañán, and J. A. Martin-Gato, *Surf. Sci.* 345, 261 (1996).
82. E. Yagi, R. Hasiguti, and M. Aono, *Phys. Rev. B* 54, 7945 (1996).
83. J. Sasaki, N. L. Peterson, and K. Hoshino, *J. Phys. Chem. Solids* 46, 1267 (1985).
84. S. D. Elliott and S. P. Bates, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 1954 (2001).
85. W. Li, C. Ni, H. Lin, C. P. Huang, and S. I. Shan, *J. Appl. Phys.* 96, 6663 (2004).
86. J. A. Gamboa and D. M. Pasquevich, *J. Eur. Ceram. Soc.* 75, 2934 (1992).
87. J. Zhao, X. Wang, R. Chen, and L. Li, *Solid State Commun.* 134, 705 (2005).

88. A. Burns, G. Hayes, W. Li, J. Hirvonen, J. D. Demaree, and S. I. Shah, *Mater. Sci. Eng. B* 111, 150 (2004).
89. D. R. Stall, *JANAF Thermochemical Tables, Joint Army-Navy-Air Force-ARPANASA Thermochemical Working Group*, (1996).
90. A. Romero-Serrano, *Paquete de cómputo "Termo,"* ESIQIE-IPN, México (2007).
91. M. J. Ryan, *J. Mater. Chem.* 10, 2358 (2000).
92. J. A. Eastman, *J. Appl. Phys.* 75, 770 (1994).
93. S. Ito, S. Inoue, H. Kawada, M. Hara, M. Iwaski, and H. Tada, *J. Colloid Interface Sci* 216, 59 (1999).
94. K. J. Klabunde and C. Mohs, *Mohs. "Nanoparticles and Nanostructural Materials" Chemical Advance Mater*, New York, Wiley-VCH (1998).
95. A. Khan-Lodhi, B. H. Robinson, T. Towey, C. Hermann, W. Knoche, and U. Thesing, *The structure, dynamics and equilibrium properties of colloidal systems*, Dordrecht, Kulwer Acad. publ (1990).
96. P. V. Pavlov and A. F. Jojlov, *Física del Estado Sólido*, Moscu, Edit. Mir-Moscú (1985).
97. B. K. Kim and C. J. Choi, *Scr. mater.* 44, 2161 (2001).
98. X. Ding, Z. Liu, and Y.-Z. He, *J. Mater. Sci.* 15, 1789 (1996).
99. L. Tseng, X. Luo, T. T. Tan, S. Li, and J. Yi, *Nanoscale Res. Lett.* 9, 1 (2014).
100. L. Liu, J. Chan, and T. Sham, *J. Phys. Chem* 114, 21353 (2010).
101. D. J. Reidy, J. D. Holmes, and M. A. Morris, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, 1527 (2006).
102. S. Riyas, G. Krishnan, and P. N. Mohandas, *Adv. Appl. Ceram.* 106, 255 (2007).
103. N. SERPONE, *FUNDAMENTALS IN METAL-OXIDE HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS*, Pavia, Italia, Prog, Chem. Engr. (1994).

104. R. Rodríguez-Talavera, S. Vargas, R. Arroyo-Murillo, R. Montiel-Campos, and E. Haro-Poniatowski, *J. Mater. Res.* 12, 439 (1997).
105. K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, and K. J. D. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.* 96, 1591 (2001).
106. K. M. Akhtar, S. E. Pratsinis, and S. V. R. Mastrangelo, *J. Mater. Res.* 9, 1241 (1994).
107. Y. Yang, X. Li, J. Chen, and L. Wang, *J. Photochem. Photobiol. A* 163, 517 (2004).
108. J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, and L. Zhang, *Chem. Mater.* 14, 3808 (2002).
109. Y. Takahashi and Y. Matsuoka, *J. Mater. Sci.* 23, 2259 (1988).
110. H. Wang and J. P. Lewis, *J. Phys. Condens. Matter.* 18, 421 (2006).
111. M. Gratzel, *Mater. Res. Bull.* 61 (1993).
112. M. . Jain, M. . Bhatnagar, and G. . Sharma, *Sensors Actuators B Chem.* 55, 180 (1999).
113. A. M. Esftathiou, D. Boudovas, N. Vanvouka, and X. E. Veykios, *J. Catal.* 140, 1 (1993).
114. Y. Kang, Y. Shimokawa, Y. Ishihara, L. Miao, S. Tanemura, and Y. Iwamoto, *J. Lumin.* 166, 238 (2015).
115. A. Sa'aedi, R. Yousefi, F. Jamali-Sheini, A. K. Zak, M. Cheraghizade, M. R. Mahmoudian, M. A. Baghchesara, and A. S. Dezaki, *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* 79, 113 (2016).
116. E. Shakerzdeh, E. Tahmasebi, and H. R. Shamlouei, *Synth. Met.* 204, 17 (2015).
117. M. Wagemaker, W. J. H. Borghols, and F. M. Mulder, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 4323 (2007).
118. Z. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K. M. Rosso, D. Wang, J. Zhang, G. Graff, and J. Liu, *J. Power Sources* 192, 588 (2009).
119. M. Wagemaker and F. M. Mulder, *Acc. Chem. Res.* 46, 1206 (2013).
120. R. Van De Krol, A. Goossens, and J. Schoonman, *J. Phys. Chem. B* 103, 7151 (1999).

121. L. Kavan, M. Kalbáč, M. Zukalová, I. Exnar, V. Lorenzen, R. Nesper, and M. Graetzel, *Chem. Mater.* 16, 477 (2004).
122. C. Jiang, M. Wei, Z. Qi, T. Kudo, I. Honma, and H. Zhou, *J. Power Sources* 166, 239 (2007).
123. D. De La Cruz, J. C. Arévalo, G. Torres, R. G. B. Margulis, C. Ornelas, and A. Aguilar-Elguézabal, *Catal. Today* 166, 152 (2011).
124. V. Kiisk, M. Šavel, V. Reedo, A. Lukner, and I. Sildos, *Phys. Procedia* 2, 527 (2009).
125. V. Kiisk, V. Reedo, M. Karbowski, M. G. Brik, and I. Sildos, *J. Phys. D Appl. Phys.* 42, 125107 (2009).
126. M. G. Brik, I. Sildos, and V. Kiisk, *Phys. B* 405, 2450 (2010).
127. D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, *J. Mater. Sci.* 46, 855 (2011).
128. J. R. Herman and E. Celarier, *J. Geophys. Res.* 102, 28003 (1997).
129. R. E. López-Estopier, *INAOE* 2, 35 (2005).
130. J.-C. G. Bunzli and C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* 34, 1048 (2005).
131. J. F. W. Herschel, *Philos. Trans. R. Soc. London* 135, 143 (1845).
132. G. G. Stokes, *Philos. Trans. R. Soc. London* 142, 463 (1852).
133. E. N. Harvey, *A History of Luminiscence. From the Earliest Times Until 1900*, Philadelphia, American Philosophical Society (1957).
134. I. Berlam, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, New York, Academic Press (1971).
135. M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* 9, 14 (1950).
136. A. J. Kenyon, *Prog. Quant. Electron* 26, 225 (2002).
137. R. M. Mohamed and I. a. Mkhallid, *J. Alloys Compd.* 501, 143 (2010).

138. I. Cacciotti, A. Bianco, G. Pezzotti, and G. Gusmano, *Chem. Eng. J.* 166, 751 (2011).
139. H. Liu, L. Yu, W. Chen, and Y. Li, *J. Nanomater.* 2012, 1 (2012).
140. O. Laporte and W. F. Meggers, *J. Opt. Soc. Am.* 11, 459 (1925).
141. G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, *Appl. Opt.* 2, 675 (1963).
142. G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare-earth Ions in Crystals*, New York, Interscience (1968).
143. W. T. Carnall, P. R. Fields, D. C. Stewart, and T. K. Keenan, *J. Inorg. Chem.* 6, 213 (1958).
144. W. T. Carnall, G. L. Goodman, C. W. Williams, S. Lam, and G. M. Jursich, *J. Less-Common Met.* 148, 201 (1989).
145. W. T. Carnall, G. L. Goodman, R. S. Rana, and L. Fluyt, 116, 17 (1986).
146. G. . Liu, W. . Carnall, R. P. Jones, R. . Cone, and J. Huang, *J. Alloys Compd.* 207–208, 69 (1994).
147. M. Borlaf, M. T. Colomer, R. Moreno, and W. J. Tseng, *J. Am. Ceram. Soc.* 95, 3005 (2012).
148. L. Bergman, *LUMINESCENT SEMICONDUCTOR Handbook of LUMINESCENT SEMICONDUCTOR Handbook of*
149. T. Kim Anh, T. Ngoc, P. Thu Nga, V. T. Bitch, P. Long, and W. Strek, *J. Lumin.* 39, 215 (1988).
150. T. K. Anh, L. Q. Minh, N. Vu, T. T. Huong, N. T. Huong, C. Barthou, and W. Strek, *J. Lumin.* 102–103, 391 (2003).
151. R. D. Dominguez, G. Alarcón-Flores, M. Aguilar-Frutis, R. I. Sánchez-Alarcón, C. Falcony, H. J. Dorantes-Rosales, J. L. González-Velázquez, and D. I. Rivas-López, *J. Alloys Compd.* 687, 121 (2016).
152. R. S. Knox, *Solid State Commun.* 4, 453 (1966).
153. V. M. Kenkre and R. S. Knox, *J. Lumin.* 12–13, 187 (1976).

154. R. J. J. Stone, J. G. G. Michels, D. Kinder, C. C. C. Chang, R. J. J. Nicholas, a.M. Fox, J. S. S. Roberts, a. M. Fox, J. S. S. Roberts, a.M. Fox, and J. S. S. Roberts, *Superlattices Microstruct.* 21, 597 (1997).
155. T. Wang, P. J. Parbrook, M. A. Whitehead, W. H. Fan, and A. M. Fox, *J. Cryst. Growth* 273, 48 (2004).
156. R. S. KNOX, *Physica* 54, 361 (1971).
157. C. Cohen-Tannaoudji, *Quantum Mechanics Vol 1*, New York and London, John Wiley & Sons (1973).
158. T. Hochshule, (2008).
159. L. Tirado-Mejía, J. A. Villada, M. de los Ríos, J. A. Peñafiel, G. Fonthal, D. G. Espinosa-Arbeláez, H. Ariza-Calderón, and M. E. Rodríguez-García, *Phys. B Condens. Matter* 403, 4027 (2008).
160. G. Fonthal, L. Tirado-Mejía, J. I. Marín-Hurtado, H. Ariza-Calderón, and J. G. Mendoza-Alvarez, *J. Phys. Chem. Solids* 61, 579 (2000).
161. E. Materials, 21, 447 (2011).
162. Y. Toyozawa, *J. Lumin.* 12–13, 13 (1976).
163. Y. Toyozawa, *J. Lumin.* 1–2, 732 (1970).
164. Y. Toyozawa, *J. Phys. Chem. Solids* 289 (1959).at
<<http://adsabs.harvard.edu/abs/1959JPCS....8..289T>>
165. E. Gross, S. Permogorov, and B. Razbirin, *J. Phys. Chem. Solids* 27, 1647 (1966).
166. Y. Toyozawa, *J. Phys. Chem. Solids* 25, 59 (1964).
167. E. F. Schubert, E. O. Göbel, Y. Horikoshi, K. Ploog, and H. J. Queisser, *Phys. Rev. B* 30, 813 (1984).
168. W. Shockley and W. T. Read, *Phys. Rev.* 87, 835 (1952).

169. R. N. Hall, *Phys. Rev.* 87, 387 (1952).
170. M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors*, Berlin Heidelberg New York, Springer (2006).
171. M. Fox, *Optical Properties of Solids*, New York, Oxford University Press (2001).doi:10.1119/1.1691372
172. F. Wooten, *Optical Properties*, New York and London, Academic Press (1972).doi:10.1016/0165-1633(89)90057-9
173. M. D. Earle, *Phys. Rev.* 61, 56 (1942).
174. M. Borlaf, T. Colomer, R. Moreno, and A. De Andr, *J. Am. Ceram. Soc.* 98, 338 (2015).
175. H. Cheng and A. Selloni, *J. Chem. Phys.* 131, 54703 (2009).
176. M. Borlaf, S. Caes, J. Dewalque, M. T. Colomer, R. Moreno, R. Cloots, and F. Boschini, *Thin Solid Films* 558, 140 (2014).
177. M. Borlaf, J. M. Poveda, R. Moreno, and M. T. Colomer, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 63, 408 (2012).
178. N. Serpone, D. Lawless, and R. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.* 99, 16646 (1995).
179. N. Satoh, T. Nakashima, K. Kamikura, and K. Yamamoto, *Nat Nano* 3, 106 (2008).
180. M. Grätzel, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 22, 7 (2001).
181. D. V Bavykin, A. A. Lapkin, P. K. Plucinski, J. M. Friedrich, and F. C. Walsh, *J. Phys. Chem. B* 109, 19422 (2005).
182. D. V Bavykin, T. L. Stuchinskaya, L. Danos, and D. A. Russell, *Langmuir* 28, 17419 (2012).
183. P. Liang, Y. Liu, and L. Guo, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 60, 125 (2005).
184. P. Liang, B. Hu, Z. Jiang, Y. Qin, and T. Peng, *J. Anal. At. Spectrom.* 16, 863 (2001).
185. P. Liang, B. Hu, Z. Jiang, Y. Qin, and T. Peng, *J. Anal. At. Spectrom.* 16, 863 (2001).

186. C. Mignotte, *Appl. Surf. Sci.* 226, 355 (2004).
187. W. Luo, R. Li, G. Liu, M. R. Antonio, and X. Chen, *J. Phys. Chem. C* 112, 10370 (2008).
188. K. Binnemans, *Chem. Rev.* 109, 4283 (2009).
189. F. Wang, J. Wang, and X. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.* 49, 7456 (2010).
190. Y. Kojima, K. Aoyagi, and T. Yasue, *J. Lumin.* 115, 13 (2005).
191. B. K. Grandhe, V. R. Bandi, K. Jang, H. S. Lee, D. S. Shin, S. S. Yi, and J. H. Jeong, *Ceram. Int.* 38, 6273 (2012).
192. P. Zhu, T. Huang, X. Wang, H. Li, and Z. Sun, *Adv. Mater. Res* 690–693, 555 (2013).
193. J. C. G. Bunzli and C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* 34, 1048 (2005).
194. R. Alvarez Roca, F. Guerrero, J. A. Eiras, and J. D. S. Guerra, *Ceram. Int.* 41, 6281 (2015).
195. W. Kallel, S. Bouattour, L. F. V. Ferreira, and A. M. Botelho, *Mater. Chem. Phys.* 114, 304 (2009).
196. L. Quispe, *Rev. Boliv. QUÍMICA* 1, 49 (2010).
197. Y. Bai, Y. Wang, K. Yang, X. Zhang, G. Peng, Y. Song, and C. H. Wang, *J. Phys. Chem. C* 12259 (2008).
198. H. Jiang, H. Song, Z. Zhou, X. Liu, and G. M. Ñ, *J. Phys. Chem. Solids* 68, 1830 (2007).
199. B. S. Cao, Z. Q. Feng, Y. Y. He, H. Li, and B. Dong, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 54, 101 (2010).
200. V. N. Ageev and S. M. Solovev, *Surf. Sci.* 480, 1 (2001).
201. V. N. Ageev and S. M. Solov, *Phys. Solid State* 42, 2159 (2000).
202. X. Tan, M. Fang, J. Li, Y. Lu, and X. Wang, *J. Hazard. Mater.* 168, 458 (2009).
203. X. Tan, Q. Fan, X. Wang, and B. Grambow, *Environ. Sci. Technol.* 43, 3115 (2009).

204. J. Li, X. Wang, K. Watanabe, and T. Ishigaki, 1121 (2006).
205. S. Jeon and P. V Braun, *Chem. Mater.* 15, 1256 (2003).
206. Y. Zhang, H. Zhang, Y. Xu, and Y. Wang, *J. Solid State Chem.* 177, 3490 (2004).
207. S. Rajesh-Kumar, S. C. Pillai, U. . Hareesh, P. Mukundan, and K. G. . Warriar, *Mater. Lett.* 43, 286 (2000).
208. C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan, and K. G. . Warriar, *Polyhedron* 17, 3131 (1998).
209. Q. G. Zeng, Z. M. Zhang, Z. J. Ding, Y. Wang, and Y. Q. Sheng, 57, 897 (2007).
210. A. K. Singh and U. T. Nakate, 2013, 66 (2013).
211. Y. Tao, C. Wu, D. W. Mazyck, and V. Gaines, 5110 (2006).
212. I. Bilecka and M. Niederberger, 2, 1358 (2010).
213. C. O. Kappe, D. Dallinger, and S. S. Murphree, 1 (2009).
214. S. Uchida, M. Tomiha, and N. Masaki, 81, 135 (2004).
215. E. Gressel-Michel, D. Chaumont, and D. Stuerger, *J. Colloid Interface Sci.* 285, 674 (2005).
216. S. Veldhuis, (2011).
217. R. Hoogenboom, D. T. F. A. Wilms, and A. T. Erdmenger, 236 (2009).
218. B. Chi, E. S. Victorio, and T. Jin, *Nanotechnology* 17, 2234 (2006).
219. M. Luo, K. Cheng, W. Weng, C. Song, P. Du, G. Shen, G. Xu, and G. Han, *Nanoscale Res. Lett.* 4, 809 (2009).
220. V. Stengl, S. Bakardjieva, and N. Murafa, *Mater. Chem. Phys.* 114, 217 (2009).
221. Y. Zhang, H. Zhang, Y. Xu, and Y. Wang, *J. Mater. Chem.* 13, 2261 (2003).
222. M. Saif and M. S. A. Abdel-Mottaleb, *Inorganica Chim.* 360, 2863 (2007).

223. E. G. Villabona-Leal, J. P. López-Neira, J. A. Pedraza-Avella, E. Pérez, and O. Meza, *Comput. Mater. Sci.* 107, 48 (2015).
224. S. Matsuo, N. Sakaguchi, K. Yamada, T. Matsuo, and H. Wakita, *Appl. Surf. Sci.* 228, 233 (2004).
225. X. Quan, Q. Zhao, H. Tan, X. Sang, F. Wang, and Y. Dai, *Mater. Chem. Phys.* 114, 90 (2009).
226. A. Di Paola, G. Cufalo, M. Addamo, M. Bellardita, R. Campostrini, M. Ischia, R. Ceccato, and L. Palmisano, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 317, 366 (2008).
227. M. Bellardita, A. Di Paola, L. Palmisano, F. Parrino, G. Buscarino, and R. Amadelli, *Applied Catal. B, Environ.* 104, 291 (2011).
228. J. Reszczy, T. Grzyb, J. W. Sobczak, W. Lisowski, M. Gazda, B. Ohtani, and A. Zaleska, 307, 333 (2014).
229. A. Di Paola, M. Bellardita, G. Marci, L. Palmisano, F. Parrino, and R. Amadelli, 161, 35 (2011).
230. X. Wang, H. Jiang, Y. Liu, and M. Gao, *Mater. Lett.* 147, 72 (2015).
231. G. An, S. Jin, C. Yang, Y. Zhou, and X. Zhao, *Opt. Mater. (Amst)*. 35, 45 (2012).
232. W. M. Mulwa, C. N. M. Ouma, M. O. Onani, and F. B. Dejene, *J. Solid State Chem.* 237, 129 (2016).
233. Y. Ma, J. Zhang, B. Tian, F. Chen, and L. Wang, *J. Hazard. Mater.* 182, 386 (2010).
234. I. M. Azzouz and L. C. Klein, 35, 292 (2012).
235. Z. Antic, R. M. Krsmanovic, M. G. Nikoli, M. Marinovic, S. Polizzi, and D. Miroslav, *Mater. Chem. Phys.* 135, 1064 (2012).
236. J. Tang, X. Chen, Y. Liu, W. Gong, Z. Peng, T. Cai, L. Jin, and Q. Deng, *J. Phys. Chem. Solids* 73, 198 (2012).
237. D. Chen, Q. Zhu, Z. Lv, X. Deng, F. Zhou, and Y. Deng, *Mater. Res. Bull.* 47, 3129 (2012).

238. R. Hengerer, B. Bolliger, M. Erbudak, and M. Gra, 460, 162 (2000).
239. K. M. Reddy, S. V Manorama, and A. R. Reddy, 78, 239 (2002).
240. L. Li, C.-K. Tsung, Z. Yang, G. D. Stucky, L. Sun, J. Wang, and C. Yan, *Adv. Mater.* 20, 903 (2008).
241. T. Tachikawa, T. Ishigaki, J.-G. Li, M. Fujitsuka, and T. Majima, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47, 5348 (2008).
242. L. An, J. Zhang, M. Liu, S. Chen, and S. Wang, *Opt. Mater. (Amst)*. 30, 957 (2008).
243. A. Wiatrowska and E. Zych, *J. Phys. Chem. C* 116, 6409 (2012).
244. G. Chen, H. Liu, H. Liang, G. Somesfalean, and Z. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 112, 12030 (2008).
245. E. W. Barrera-Bello, *Lanthanide-based dielectric nanoparticles for upconversion luminescence*, Tarragona, Universitat Rovira I Virgili (2013).
246. B. Santara, P. K. Giri, K. Imakita, and M. Fujii, *J. Phys. Chem. C* 117, 23402 (2013).
247. A. H. Reshak, H. Kamarudin, I. V. Kityk, R. Khenata, and S. Auluck, *J. Solid State Chem.* 184, 2131 (2011).
248. G. C. Righini and M. Ferrari, *Riv. DEL NUOVO Cim.* 28, 1 (2006).
249. L. j. Đacanin, S. R. Lukic-Petrovic, D. M. Petrovic, and M. D. Dramicanin, *Phys. Scr.* 85, 65703 (2012).
250. X. Chen and S. S. Mao, *Chem. Rev.* 107, 2891 (2007).
251. Q. Zhang and Lian Gao*, *Langmuir* 19, 967 (2003).
252. Y. X. Zhang, G. H. Li, Y. X. Jin, Y. Zhang, J. Zhang, and L. D. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* 365, 300 (2002).
253. O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, E. C. Dickey, and C. A. Grimes, *Adv. Mater.* 15, 624 (2003).

254. S. Liu and K. Huang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 85, 125 (2005).
255. K. Jawahar and R. N. P. Choudhary, *Mater. Lett.* 62, 911 (2008).
256. M. Niederberger and N. Pinna, *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*, (2009).doi:10.1007/978-1-84882-671-7
257. S. Komarneni, M. Bruno, and E. Mariani, *Mater. Res. Bull.* 35, 1843 (2000).
258. L. Yafeng, L. Hongfang, L. Taohai, L. Guoliang, and C. Rong, *Microporous Mesoporous Mater.* 117, 444 (2009).
259. Z. Chen, W. Li, W. Zeng, M. Li, J. Xiang, Z. Zhou, and J. Huang, *Mater. Lett.* 62, 4343 (2008).
260. J. N. Hart, R. Cervini, Y.-B. Cheng, G. P. Simon, and L. Spiccia, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 84, 135 (2004).
261. A. V. Murugan, V. Samuel, and V. Ravi, *Mater. Lett.* 60, 479 (2006).
262. S. Baldassari, S. Komarneni, E. Mariani, and C. Villa, *Mater. Res. Bull.* 40, 2014 (2005).
263. S. Komarneni, R. K. Rajha, and H. Katsuki, *Mater. Chem. Phys.* 61, 50 (1999).
264. G. J. Wilson, G. D. Will, R. L. Frost, and S. A. Montgomery, *J. Mater. Chem.* 12, 1787 (2002).
265. J. W. Vanderhoff, Method for carrying out chemical reactions using microwave energy, (1969).at <<https://www.google.com/patents/US3432413>>
266. N. Bhargava, Use of microwave energy in the production of plasticizer esters, (1982).at <<http://www.google.com/patents/EP0021242B1?cl=sv>>
267. R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, and J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* 27, 279 (1986).
268. R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, and G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* 27, 4945 (1986).
269. P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, and J. Westman, *Tetrahedron* 57, 9225 (2001).
270. L. Perreux and A. Loupy, *Tetrahedron* 57, 9199 (2001).

271. S. Caddick, *Tetrahedron* 51, 10403 (1995).
272. S. Deshayes, M. Liagre, A. Loupy, J. L. Luche, and A. Petit, *Tetrahedron* 55, 10851 (1999).
273. M. Larhed and A. Hallberg, *Drug Discov. Today* 6, 406 (2001).
274. R. A. Abramovitch, D. A. Abramovitch, K. Iyanar, and K. Tamareselvy, *Tetrahedron Lett.* 32, 5251 (1991).
275. B. L. Hayes, *Microwave Synthesis, Chemistry at the Speed of Light*, U.S.A., CEM Publishing (2002).
276. J. P. Tierney, *Microwave Assisted Organic Synthesis*, GlaxoSmithKline Harlow, UK, CRC Press (2005).
277. E. T. Thostenson and T.-W. Chou, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 30, 1055 (1999).
278. W. Routray and V. Orsat, *Food Bioprocess Technol.* 5, 409 (2012).
279. C. S. Eskilsson, E. Björklund, L. Mathiasson, L. Karlsson, and A. Torstensson, *J. Chromatogr. A* 840, 59 (1999).
280. C. Sparr Eskilsson and E. Björklund, *J. Chromatogr. A* 902, 227 (2000).
281. D. Acierno, A. A. Barba, and M. d'Amore, *Heat Mass Transf.* 40, 413 (2004).
282. S. Hemalatha, V. Mandal, and Y. Mohan, *Pharmacogn. Rev.* 1, 7 (2007).
283. *Cmf*, 4 (1993).
284. a. C. Metaxas, *Power Eng. J.* 5, 237 (1991).
285. Microwave_Heating.pdf
286. S. M. Bradshaw, E. J. Van Wyk, and J. B. De Swardt, *J. South African Inst. Min. Metall.* 201 (1998).
287. H. S. Ku, E. Siores, and J. a. R. Ball, Review - Microwave Processing of Materials: Part I, (2001).

288. A. A. Barba and M. D'Amore, *Microw. Mater. Charact.* 91 (2002).doi:<http://dx.doi.org/10.5772/51098>
289. A. Zlotorzynski, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 25, 43 (1995).
290. T. Jain, V. Jain, R. Pandey, A. Vyas, and S. S. Shukla, *Asian J. Res. Chem.* 2, 19 (2009).
291. H. M. Kingston and L. B. Jassie, *Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice*, American Chemical Society (1988).doi:10.1021/ac00180a709
292. L. Perreux, 58, 2155 (2002).
293. M. Delmotte and L. Perreux, 59, 2185 (2003).
294. D. M. P. Mingos, 691, 3165 (2006).
295. D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 751, 153 (2014).
296. D. M. P. Mingos, *Coord. Chem. Rev.* 293–294, 2 (2015).
297. D. M. P. Mingos and D. R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.* 20, 1 (1991).
298. D. M. P. Mingos, *Adv. Mater.* 5, 857 (1993).
299. T. Effects and F. Modelling, 51, 4033 (1995).
300. F. Chemat, D. C. Esveld, M. Poux, and J. L. Di-Martino, *J. Microw. Power Electromagn. Energy* 33, 88 (1998).
301. X. Zhang, C. S. Lee, D. M. P. Mingos, and D. O. Hayward, 249, 151 (2003).
302. X. Zhang, C. S.-M. Lee, D. M. P. Mingos, and D. O. Hayward, *Catal. Letters* 88, 129 (2003).
303. I. Bilecka and M. Niederberger, *Nanoscale* 2, 1358 (2010).
304. † Kristofer Olofsson, ‡ Sun-Young Kim, † Mats Larhed, ‡ Dennis P. Curran *, and † and Anders Hallberg*, *J. Org. Chem.* 64, 4539 (1999).
305. J. J. Garcia, 38, 1641 (2000).

306. K. C. Westaway and R. N. Gedye, *J. Microw. Power Electromagn. Energy* 30, 219 (1995).
307. B. L. Hayes, 66.
308. J. J. Chen and S. V. Deshpande, 44, 8873 (2003).
309. F. Mathew, K. N. Jayaprakash, B. Fraser-reid, J. Mathew, and J. Scicinski, 44, 9051 (2003).
310. M. Niederberger, *Acc. Chem. Res.* 40, 793 (2007).
311. N. Pinna, M. Karmaoui, and M. G. Willinger, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 57, 323 (2011).
312. N. Pinna, *J. Mater. Chem.* 17, 2769 (2007).
313. M. Niederberger, M. H. Bartl, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 13642 (2002).
314. M. Niederberger, M. H. Bartl, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 14, 4364 (2002).
315. M. Niederberger, G. Garnweitner, F. Krumeich, R. Nesper, H. Cölfen, and M. Antonietti, *Chem. Mater.* 16, 1202 (2004).
316. J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, and M. Niederberger, *Adv. Mater.* 16, 436 (2004).
317. J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, C. Hess, U. Wild, R. Schlögl, and M. Niederberger, *Chem. – A Eur. J.* 11, 3541 (2005).
318. T. Kotsokechagia, F. Cellesi, A. Thomas, M. Niederberger, and N. Tirelli, *Langmuir* 24, 6988 (2008).
319. M.-S. Kim, K. M. Louis, J. A. Pedersen, R. J. Hamers, R. E. Peterson, and W. Heideman, *Analyst* 139, 964 (2014).
320. J. Zhu, J. Wang, F. Lv, S. Xiao, C. Nuckolls, and H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 4719 (2013).
321. J. Wang, F. Cao, Z. Bian, M. K. H. Leung, and H. Li, *Nanoscale* 6, 897 (2014).
322. J. Buha, *Thin Solid Films* 545, 234 (2013).
323. J. Buha, D. Arcon, M. Niederberger, and I. Djerdj, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 15537

- (2010).
324. M. Hu, J. Xu, J. Gao, S. Yang, J. S. P. Wong, and R. K. Y. Li, *Dalt. Trans.* 42, 9777 (2013).
 325. I.-M. Grabs, C. Bradtmöller, D. Menzel, and G. Garnweitner, *Cryst. Growth Des.* 12, 1469 (2012).
 326. S. Makishima, H. Yamamoto, T. Tomotsu, and S. Shionoya, *J. Phys. Soc. Jpn.* 20, 2147 (1965).
 327. S. Electrodes, 6210 (1986).
 328. J. Mira, 182, 2685 (2009).
 329. A. Subramanian, J. S. Bow, and H. W. Wang, *Thin Solid Films* 520, 7011 (2012).
 330. A. Lauria, I. Villa, M. Fasoli, M. Niederberger, and A. Vedda, *ACS Nano* 7, 7041 (2013).
 331. A. Cornet and F. Peiró, (2001).
 332. I. Djerdj and A. M. Tonejc, 413, 159 (2006).
 333. I. Djerdj, G. Garnweitner, D. Sheng, and M. Niederberger, 180, 2154 (2007).
 334. Z. Jaglic, M. Niederberger, I. Djerdj, and D. Arc, 181, 1571 (2008).
 335. I. Djerdj, D. Sheptyakov, F. Gozzo, D. Arčon, R. Nesper, and M. Niederberger, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 11364 (2008).
 336. W. H. Bragg, *Nature* 104, 235 (1919).
 337. W. H. Bragg, *Trans. Faraday Soc.* 15, 25 (1919).
 338. H. Zhang* and Jillian F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 104, 3481 (2000).
 339. S. Bach, J. P. Pereira-ramos, and P. Willman, *Electrochim. Acta* 55, 4952 (2010).
 340. Y. Ochoa, Y. Ortégón, J. Enrique, and R. Páez, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* 52, 29 (2010).
 341. B. Xia, H. Huang, and Y. Xie, *Mater. Sci. Eng. B* 57, 150 (1999).

342. A. a. Gribb and J. F. Banfield, *J. Mineral. Soc. Am.* 82, 717 (1997).
343. J. Zhao, Y. He, L. Zhang, and K. Lu, *J. Alloys Compd.* 678, 36 (2016).
344. J. J. Silva, J. A. Varela, E. Joanni, R. Parra, and P. R. Bueno, 37, 1017 (2011).
345. G. S. Devi, T. Hyodo, Y. Shimizu, and M. Egashira, *Sensors Actuators B Chem.* 87, 122 (2002).
346. F. Shi, J.-X. Liu, X. Huang, L. Yu, S.-H. Liu, X. Feng, X.-K. Wang, G.-L. Shao, S.-C. Hu, B. Yang, and C.-Y. Fan, *Adv. Powder Technol.* 26, 1435 (2015).
347. H. Benhebal, M. Chaib, A. Léonard, S. D. Lambert, and M. Crine, *J. Mol. Struct.* 1004, 222 (2011).
348. Q. Inorganica, I. Fisicas, and C. Coordinado, 2771, 2765 (1983).
349. T. Bredow, E. Apra, M. Catti, and G. Pacchioni, *Surf. Sci.* 418, 150 (1998).
350. M. A. San Miguel, C. J. Calzado, and J. F. Sanz, *Surf. Sci.* 409, 92 (1998).
351. B. Hird and R. A. Armstrong, *Surf.Sci.* 431, L570 (1999).
352. B. Roose, S. Pathak, and U. Steiner, *Chem. Soc. Rev.* 8326 (2015).doi:10.1039/C5CS00352K
353. M. L. Zhang, Z. H. Yuan, and C. Zheng, *Sensors Actuators B Chem.* 131, 680 (2008).
354. A. K. Singh, S. K. Singh, and S. B. Rai, *RSC Adv.* 9, 27039 (2014).
355. B. Lei, Y. Liu, G. Tang, Z. Ye, and C. Shi, *Mater. Chem. Phys.* 87, 227 (2004).
356. I. Shaltout and T. A. Mohamed, 67, 450 (2007).
357. Z. Wu, B. Chen, X. Li, J. Zhang, J. Sun, H. Zhong, H. Zheng, L. Tong, and H. Xia, *J. Alloys Compd.* 663, 545 (2016).
358. I. A. Al-Homoudi, J. S. Thakur, R. Naik, G. W. Auner, and G. Newaz, *Appl. Surf. Sci.* 253, 8607 (2007).
359. T. Honma, K. Toda, Z. Ye, and M. Sato, *J. Phys. Chem Solids* 59, 1187 (1998).

360. A. Kudo and T. Sakata, *J. Phys. Chem.* 99, 15963 (1995).
361. W. Sun, P. Yan, S. Jiang, B. Wang, Y. Zhang, H. Li, P. Chen, Z. Wang, and S. Gao, *Chem. Sci.* 7, 684 (2016).
362. Q. Dou and Y. Zhang, (2016).doi:10.1021/la201910t
363. X. Liu, S. Han, R. Deng, X. Xie, and X. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed* 53, 11702 (2014).
364. N. Srisittipokakun, J. Kaewkhao, P. Program, and N. Pathom, (2016).doi:10.12792/iciae2016.099
365. Y. Li, Y. Chang, Y. Lin, Y. Chang, and Y. Lin, 439, 367 (2007).
366. F. S. Liu, Q. L. Liu, J. K. Liang, J. Luo, L. T. Yang, G. B. Song, Y. Zhang, L. X. Wang, J. N. Yao, and G. H. Rao, 111, 61 (2005).
367. G. Venkataiah, C. K. Jayasankar, K. V. Krishnaiah, P. Dharmiah, and N. Vijaya, *Opt. Mater.* 40 40, 26 (2016).
- 368.
369. S. Nakade, S. Kambe, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* 105, 9150 (2001).
370. F. Giordano, A. Abate, J. Pablo, C. Baena, M. Saliba, T. Matsui, S. H. Im, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, A. Hagfeldt, and M. Graetzel, *Nat. Commun.* 7, 1 (2016).
371. R. Dinnebier and J. Rodríguez-carvajal, *Comm. POWDER Diffraction* 2 (2001).
372. P. Scardi, L. B. Mccusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, and D. Louer, *J. Appl. Cryst* 32, 36 (1999).
373. J. M. G. Amores and V. Sanchez-Escribano, *J. mater. chem* 5, 1245 (1995).
374. R. C. Weast, M. J. Astle, and W. H. Beyer, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, Ohio, USA, CRC Press (2001).

375. Q. Dou and Y. Zhang, 13236 (2011).
376. A. Subramanian, J. S. Bow, and H. W. Wang, *Thin Solid Films* 520, 7011 (2012).
377. Y. Li, C. Song, Y. Wang, Y. Wei, Y. Wei, and Y. Hu, *Luminescence* 22, 540 (2007).
378. C. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, and M. Gratzel, *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 3157 (1997).
379. S. N. Frank and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 303 (1977).
380. L. Gnanasekaran, R. Hemamalini, and K. Ravichandran, *J. Saudi Chem. Soc.* 19, 589 (2015).
381. D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, and M. A. Malati, 37, 91 (2002).
382. A. FUJISHIMA and K. HONDA, *Nature* 238, 37 (1972).
383. J. Tao and M. Batzill, *Surface Science Studies of Metal Oxide Gas Sensing Materials*doi:10.1007/978-1-4614-5395-6
384. T. Nguyen and T. Do, (2009).
385. Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, and S. E. Skrabalak, *Angew Chem Int Ed* 48, 60 (2009).
386. N. Tian, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, Y. Ding, and Z. L. Wang, *sciencemag* 316, 732 (2007).
387. M. D'Arienzo, J. Carbajo, A. Bahamonde, M. Crippa, S. Polizzi, R. Scotti, L. Wahba, and F. Morazzoni, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 17652 (2011).
388. H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng, and G. Q. Lu, *Nature* 453, 638 (2008).
389. D. Zhang, G. Li, X. Yang, and J. C. Yu, *Chem. Commun.* 4381 (2009).doi:10.1039/B907963G
390. J. S. Chen, Y. L. Tan, C. M. Li, Y. L. Cheah, D. Luan, S. Madhavi, F. Y. C. Boey, L. A. Archer, and X. W. Lou, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 6124 (2010).
391. X.-G. Han, Y.-Q. Jiang, S.-F. Xie, Q. Kuang, X. Zhou, D.-P. Cai, Z.-X. Xie, and L.-S. Zheng, *J. Phys. Chem. C* 114, 10114 (2010).

392. J. Pan, G. Liu, G. Q. (Max) Lu, and H.-M. Cheng, *Angew. Chemie Int. Ed.* 50, 2133 (2011).
393. Z. Wang, B. Huang, Y. Dai, X. Zhang, X. Qin, Z. Li, Z. Zheng, H. Cheng, and L. Guo, *CrystEngComm* 14, 4578 (2012).
394. M. A. Reddy, M. S. Kishore, V. Pralong, and V. Caignaert, 8, 1299 (2006).
395. X. Wu, Q. Z. Jiang, Z. F. Ma, and W. F. Shangguan, *Chinese J. Inorg. Chem.* 22, 341 (2006).
396. L. Vegard, *Zeitschrift für Phys.* 5, 17 (1921).
397. L. Liang, H. Wu, H. Hu, M. Wu, and Q. Su, 368, 94 (2004).
398. Zhuang, Liang, H. H. Y. Sung, Yang, Wu, I. D. Williams, Feng, and Q. Su, *Inorg. Chem.* 46, 5404 (2007).
399. C. B. Nanocrystals, (2009).
400. J. D. Bryan and D. R. Gamelin, 54, 47 (2005).
401. M. Kirm, J. Aarik, V. Kiisk, I. Sildos, S. Lange, V. Reedo, and T. Tatte, *Appl. Surf. Sci.* 247, 412 (2005).
402. S. Lange, I. Sildos, V. Kiisk, and J. Aarik, *Mater. Sci. Eng. B* 112, 87 (2004).
403. V. Reedo, S. Lange, V. Kiisk, A. Lukner, T. Tätte, and I. Sildos, Influence of ambient gas on the photoluminescence of sol-gel derived TiO₂:Sm³⁺ films, (2006), p. 59460F.
404. O. V Velychko and I. V Stasyuk, *Condens. Matter Phys.* 12, 249 (2009).
405. M. I. Dar, A. K. Chandiran, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, and S. a. Shivashankar, *J. Mater. Chem. A* 2, 1662 (2014).
406. N. Bindu, *Int. J. Toxicol.* 20, 23 (2001).
407. M. Niederberger, M. H. Bartl, and G. D. Stucky, *Chem. Mater* 14, 4364 (2002).
408. A. G. Agrios, K. A. Gray, and E. Weitz, *Langmuir* 19, 1402 (2003).

409. B. D. Pan, N. Zhao, and Q. Wang, *Adv. Mater.* 17, 1991 (2005).
410. X. Huang, S. Han, W. Huang, and X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* 42, 173 (2013).
411. B. M. van der Ende, L. Aarts, and A. Meijerink, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 11081 (2009).
412. S. K. Singh, A. K. Singh, and S. B. Rai, *Nanotechnology* 22, 275703 (2011).
413. F. Wang, D. Banerjee, Y. Liu, X. Chen, and X. Liu, *Analyst* 135, 1839 (2010).
414. L. Bergman and J. L. McHale, *Handbook of Luminescent Semiconductor Materials*, (2011).doi:10.1201/b11201
415. B. C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, and P. J. Schmidt, 511 (2003).doi:10.1002/adfm.200301005
416. A. K. Singh, S. K. Singh, H. Mishra, R. Prakash, and S. B. Rai, *J. Phys. Chem. B* 114, 13042 (2010).
417. W. F. Sager, N. Filipescu, and F. A. Serafin, *J. Phys. Chem.* 69, 1092 (1965).
418. F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen, and X. Liu, *Nat Mater* 10, 968 (2011).
419. J. Georges, *Analyst* 118, 1481 (1993).
420. L. Sun, Y. Qiu, T. Liu, H. Peng, W. Deng, Z. Wang, and L. Shi, *RSC Adv.* 3, 26367 (2013).
421. J. Zimmermann, S. Hesse, H. von Seggern, M. Fuchs, and W. Knüpfer, *J. Appl. Phys.* 101 (2007).
422. J. K. Park, M. A. Lim, C. H. Kim, H. D. Park, J. T. Park, and S. Y. Choi, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003).
423. Y. K. Å, K. Aoyagi, and T. Yasue, 126, 319 (2007).
424. Y. K. Å, K. Aoyagi, and T. Yasue, 115, 13 (2005).
425. Y. Kojima and T. Toyama, 475, 524 (2009).

426. J. Liu, J. Sun, and C. Shi, 60, 2830 (2006).
427. Z. Hao, X. Zhang, Y. Luo, L. Zhang, H. Zhao, and J. Zhang, 140, 78 (2013).
428. L. Chen, Y. Zhang, F. Liu, A. Luo, Z. Chen, Y. Jiang, S. Chen, and R. Liu, *Mater. Res. Bull.* 47, 4071 (2012).
429. X. Zhang and H. Jin, 405, 2436 (2010).
430. M. Xie, L. Zeng, X. Zhou, and F. Xie, *Solid State Sci.* 39, 6 (2015).
431. L. I. Yinqun, M. A. Hongping, H. U. A. Youjie, and Y. Qinghua, *J. Rare Earths* 34, 7 (2016).
432. X. Zhang and H. J. Seo, *Phys. status solidi* 207, 428 (2010).
433. X. Zhang and H. Jin, *Mater. Res. Bull.* 47, 2012 (2015).
434. L. Zn, H. Liang, Y. Zheng, G. Chen, L. Wu, Z. Zhang, and W. Cao, 509, 409 (2011).
435. Z. Li, D. Zhou, Y. Yang, Y. Gao, P. Ren, and J. Qiu, *Opt. Mater. (Amst)*. 60, 277 (2016).
436. G. Y. Chen, H. C. Liu, H. J. Liang, G. Somesfalean, and Z. G. Zhang, 148, 96 (2008).
437. L. Liu, Y. Wang, X. Zhang, K. Yang, Y. Bai, C. Huang, W. Han, C. Li, and Y. Song, 33, 1234 (2011).
438. Q. Sun, X. Chen, Z. Liu, F. Wang, Z. Jiang, and C. Wang, *J. Alloys Compd.* 509, 5336 (2011).
439. Y. Bai, Y. Wang, K. Yang, X. Zhang, G. Peng, Y. Song, Z. Pan, and C. H. Wang, *J. Phys. Chem. C* 112, 12259 (2008).
440. X. Luo and W. Cao, *J. Mater. Res.* 23, 2078 (2011).
441. J. H. Chung, S. Y. Lee, K. B. Shim, S.-Y. Kweon, S.-C. Ur, and J. H. Ryu, *Appl. Phys. A* 108, 369 (2012).
442. O. A. Lopez, J. McKittrick, and L. E. Shea, *J. Lumin.* 71 71, 1 (1997).
443. N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, B. M. Nagabhushana, and B. Rudraswamy, *J. Alloys*

Compd. 509, 2368 (2011).

444. Z. Lixin, J. I. U. Hongfang, F. U. Y. 刁, S. U. N. Yixin, and W. Yuanzhong, *J. Rare Earths* 31, 449 (2013).
445. J. Hyun, H. Kyoung, B. Kee, and J. Seong, *Opt. Mater. (Amst)*. 28, 693 (2006).
446. S. Yi, J. S. Bae, K. S. Shim, J. H. Jeong, J.-C. Park, and P. H. Holloway, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004).
447. S. S. Yi, K. S. Shim, H. K. Yang, B. K. Moon, B. C. Choi, J. H. Jeong, J. H. Kim, and J. S. Bae, *Appl. Phys. A* 87, 667 (2007).
448. D. Kumar, M. Sharma, and O. P. Pandey, *Opt. Mater. (Amst)*. 36, 1131 (2014).
449. L. Sun, C. Qian, C. Liao, X. Wang, and C. Yan, 119, 393 (2001).
450. S. Yi, J. Seong, B. K. Moon, J. Hyun, and J. Hwan, 28, 610 (2006).
451. Q. Sun, H. Zhao, X. Chen, F. Wang, W. Cai, and Z. Jiang, *Mater. Chem. Phys.* 123, 806 (2010).
452. Y. Jia, Y. Song, Y. Bai, and Y. Wang, *Luminescence* 26, 259 (2011).
453. V. Kiisk, V. Reedo, O. Sild, and I. Sildos, *Opt. Mater. (Amst)*. 31, 1376 (2009).
454. Y. Cao, Z. Zhao, J. Yi, C. Ma, D. Zhou, R. Wang, C. Li, and J. Qiu, *J. Alloys Compd.* 554, 12 (2013).