

**UNIVERSIDAD DE SONORA**

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Departamento de Física

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE VIDRIOS DE  
SiO<sub>2</sub> DOPADOS CON Eu<sup>3+</sup> Y CON ADICIÓN DE  
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE Au**

**TESIS**

Que para obtener el Título de:

**LICENCIADO EN FÍSICA**

PRESENTA:

**JOSÉ RAÚL MONTES BOJÓRQUEZ**

HERMOSILLO, SONORA.

JUNIO 2019

# AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a la Universidad de Sonora, institución que ha sido mi hogar durante los últimos 4 años y de la que me siento profundamente orgulloso de pertenecer. Desde mi entrada a la licenciatura hasta la finalización de este proyecto, he recibido constantemente el apoyo de profesores, compañeros y familia con quienes me siento muy agradecido.

Quiero agradecer al Dr. Armando Ayala por su apoyo durante toda mi carrera.

Al Dr. Acuña por permitirme el acceso a su laboratorio.

Al Dr. Rodrigo Melendrez quien me facilitó el acceso a la técnica de fotoluminiscencia.

A Roberto Carrillo y Josué Juárez por el apoyo técnico brindado.

Al Dr. Jesús Castillo y al grupo de semiconductores quienes fueron una pieza clave en la elaboración de este proyecto.

Quiero agradecer también al Dr. Javier Hernández quien me guio durante todo el proceso, por todo su tiempo y esfuerzo brindados.

Finalmente agradezco a PRODEP-México por apoyar este proyecto, ya que sin ellos esta investigación no hubiera podido llevarse a cabo.

# ÍNDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	I
<b>ÍNDICE</b> .....	II
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	IV
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	VII
<b>RESUMEN</b> .....	VIII
<b>1. CONCEPTOS GENERALES</b> .....	1
<b>1.1 Introducción</b> .....	1
<b>1.2 Justificación</b> .....	4
<b>1.3 Hipótesis</b> .....	5
<b>1.4 Objetivos</b> .....	5
1.4.1 Objetivo General .....	5
1.4.2 Objetivos Específicos .....	5
<b>2. MARCO TEÓRICO</b> .....	7
<b>2.1 Lantánidos</b> .....	7
2.1.1 Introducción .....	7
2.1.2 Configuración electrónica de los lantánidos .....	8
2.1.3 Orbitales f y su relación con las propiedades de los lantánidos .....	10
2.1.4 La contracción de los lantánidos .....	10
<b>2.1.5 Estados de oxidación, radios atómicos y radios iónicos</b> .....	12
<b>2.2 Química de coordinación de los lantánidos</b> .....	14
2.2.1 Introducción .....	14
2.2.2 Números de coordinación típicos de los lantánidos .....	15
2.2.3 Ejemplos de complejos según el número de coordinación .....	17
2.2.4 Coordinación dependiendo del estado de oxidación .....	19
2.2.5 Europio .....	20
<b>2.3 Propiedades electrónicas y magnéticas de los lantánidos</b> .....	21
2.3.1 Niveles de energía de los lantánidos .....	21
2.3.2 Acoplamiento Russell-Saunders y reglas de Hund .....	23
2.3.3 Propiedades magnéticas .....	27
2.3.4 Propiedades electrónicas .....	28

2.3.5	Luminiscencia y sus aplicaciones .....	29
2.3.6.	Europio .....	32
<b>2.4</b>	<b>Oxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) .....</b>	<b>34</b>
2.4.1	Definición, características y estructura .....	34
2.4.2	Coordinación y características del enlace Si-O .....	36
2.4.3	Métodos de obtención del SiO <sub>2</sub> amorfo .....	37
2.4.4	Aplicaciones del SiO <sub>2</sub> .....	42
2.4.5	Dopaje de SiO <sub>2</sub> con tierras raras.....	43
<b>2.5</b>	<b>Nanopartículas de Au .....</b>	<b>44</b>
2.5.1	Definición, Características y Estructura .....	44
2.5.2	Principales Rutas de Síntesis .....	46
2.5.3	Aplicaciones .....	49
2.5.4	Plasmón de Superficie.....	51
2.5.5	Propiedades Electrónicas y Ópticas.....	57
<b>3.</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>61</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiales .....</b>	<b>61</b>
<b>3.2</b>	<b>Instrumentación.....</b>	<b>62</b>
3.2.1	Espectroscopía Ultravioleta-Visible .....	62
3.2.2	Espectroscopía de Foto-luminiscencia .....	62
3.2.3	Microscopía Electrónica de Barrido.....	62
<b>3.3</b>	<b>Síntesis de Nanocilindros de Oro .....</b>	<b>62</b>
<b>3.4</b>	<b>Síntesis de Monolitos .....</b>	<b>64</b>
<b>4.</b>	<b>DISCUSIÓN Y RESULTADOS .....</b>	<b>67</b>
<b>4.1</b>	<b>Nanocilindros de oro .....</b>	<b>67</b>
<b>4.2</b>	<b>Monolitos .....</b>	<b>74</b>
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>91</b>
<b>6.</b>	<b>RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO .....</b>	<b>92</b>
<b>7.</b>	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>93</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> Colores obtenidos por la combinación de los colores primarios. La letra s denota los colores secundarios (izquierda). Temperatura de colores en escala Kelvin (derecha). . . . .	2
<b>Figura 2</b> Espectro de foto-luminiscencia típico de nanoesferas de oro (color rojo) y nanocilindros de oro (color azul). . . . .	4
<b>Figura 3</b> Diagrama de Möller, donde se indica el orden de ocupación de orbitales de acuerdo al principio de Aufbau [Dannybalanta, 2018]. . . . .	9
<b>Figura 4</b> Dibujo esquemático del efecto de apantallamiento en electrones externos por electrones internos. . . . .	11
<b>Figura 5</b> Radio efectivo de iones lantánidos en función del número atómico. Los datos se muestran en la Tabla 2.1.2. [Voncken, 2016]. . . . .	13
<b>Figura 6</b> Relación entre radio atómico y el número atómico de los lantánidos [Huang, 2010]. . . . .	14
<b>Figura 7</b> Distribución de complejos de tierras raras de acuerdo al número de coordinación. Los datos son obtenidos de 1391 complejos de coordinación caracterizados estructuralmente reportados entre 1935 y 1995 [Huang, 2010]. . . . .	16
<b>Figura 8</b> Ejemplos de complejos de lantánidos con diferentes números de coordinación, de izquierda a derecha y de arriba abajo los números de coordinación son: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11 y 12. Adaptado de [Atwood, 2012]. . . . .	18
<b>Figura 9</b> Energía relativa de las capas electrónicas en átomos de lantánidos [Ropp, 2004]. . . . .	21
<b>Figura 10</b> Niveles de energía (J indicado a la derecha de cada nivel) de los iones trivalentes. Los niveles que presentan luminiscencia están indicados por un triángulo de color negro. Los niveles excitados correspondientes a transiciones hipersensitivas están indicados por un cuadrado. En los casos donde los números cuánticos S y L están bien definidos, los términos de Russel-Saunders se indican a la izquierda. Los niveles de energía calculados están representados por líneas punteadas [Reisfeld y Jørgensen, 1977]. . . . .	22
<b>Figura 11</b> Configuración electrónica del estado base del ion $\text{Eu}^{3+}$ . $m_l$ representa el número cuántico magnético, que surge de la cuantización del momento angular ( $m_l = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$ ) y $m_s$ es el número cuántico de espín que representa las proyecciones del espín en dirección arbitraria (arriba, abajo). . . . .	25
<b>Figura 12</b> Efecto antena en los lantánidos. . . . .	30
<b>Figura 13</b> Principales procesos de upconversion en cristales dopados de elementos lantánidos. Las flechas rojas continuas, rojas punteadas y azules representan procesos de excitación, transferencia de energía y emisión, respectivamente. . . . .	32
<b>Figura 14</b> Luminiscencia de $\text{Eu}^{3+}$ en $\text{NaLnO}_2$ y $\text{NaGdO}_2$ [Cotton, 2006]. . . . .	34
<b>Figura 15</b> Representación esquemática en dos dimensiones de la estructura de: (a) cuarzo y (b) sílice. El cuarto enlace del átomo de silicio se encuentra detrás o delante del plano. . . . .	35
<b>Figura 16</b> Representación esquemática en dos dimensiones de la estructura de vidrio de silicato de sodio. El cuarto enlace del átomo de silicio se encuentra detrás o delante del plano. . . . .	35

<b>Figura 17</b> Estructura química de la silicona y la sílice. R representa a un grupo orgánico. .....	37
<b>Figura 18</b> Diagrama de fases ternario de Teos:H <sub>2</sub> O:etanol (5% agua) a 25°C. Adaptado de [Brinker y Sherer, 1990]. .....	39
<b>Figura 19</b> Diagrama esquemático de la formación de oligómeros que se unen para formar polímeros reticulados, después coloides que constituirán un sol, un gel y finalmente un xerogel.....	40
<b>Figura 20</b> Estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) .....	46
<b>Figura 21</b> Ilustración esquemática del depósito de nanopartículas de plata (esferas grises) en diferentes planos cristalográficos de oro (esferas doradas). .....	49
<b>Figura 22</b> Dibujo ilustrativo de la formación de bicapas de CTAB sobre la superficie de nanocilindros de oro. La formación de los nanocilindros podría ser promovida por la presencia de la bicapa conforme los iones de oro son introducidos.....	50
<b>Figura 23</b> En un metal, la combinación de la red de iones positivos y el gas de electrones libres forma un plasma. Al interactuar con una onda electromagnética se produce una oscilación en el plasma, la cual es conocida como plasmón. ....	52
<b>Figura 24</b> (a) Propagación de plasmones superficiales a través de la interfaz metal-dieléctrico y (b) Plasmón superficial localizado en una nanopartícula metálica.....	53
<b>Figura 25</b> Representación del campo eléctrico de la radiación incidente ( $E_I$ ) y el campo eléctrico debido a la oscilación de los electrones en la superficie de la nanopartícula ( $E_R$ ). .....	55
<b>Figura 26</b> Campo eléctrico y distribución de carga superficial en nanopartículas muy pequeñas (izquierda) y de tamaño comparable (derecha) a la longitud de onda incidente. .....	57
<b>Figura 27</b> Dibujo ilustrativo de la sección transversal de absorción (línea punteada) para una partícula real y para una partícula opaca ideal de igual sección transversal de absorción. ....	58
<b>Figura 28</b> Simulación de la distribución del campo electromagnético alrededor de (i) nanoesferas, (ii) nanocilindros y (iii) nanoestrellas bajo longitud de onda de excitación de 532 nm ((A), (C), (E)) y 785 nm ((D), (D), (F)). La escala de intensidades ha sido normalizada como $E/E_0$ . Imagen obtenida de [Gangadharan et al., 2016]. ....	60
<b>Figura 29</b> de izquierda a derecha las fotografías corresponden a la solución de semillas, solución de crecimiento antes de añadir el ácido ascórbico, después de añadir el ácido ascórbico y 20 minutos después de añadir la solución de semillas. ....	63
<b>Figura 30</b> Diagrama de fases ternario TEOS:H <sub>2</sub> O:etanol que muestra la zona miscible donde se fabricaron los vidrios de SiO <sub>2</sub> . ....	65
<b>Figura 31</b> Nanocilindros de oro sintetizados. ....	67
<b>Figura 32</b> Espectro ultravioleta-visible para 8 soluciones de crecimiento en donde el volumen de iones de plata aumenta desde la muestra 1 hasta 8. ....	68
<b>Figura 33</b> Corrimiento del plasmón longitudinal al aumentar la concentración de iones de plata. ....	69
<b>Figura 34</b> Espectro de ultravioleta-visible de nanocilindros de oro después de 2 horas, 1 día y 15 días de añadir las semillas en la solución de crecimiento. ....	70
<b>Figura 35</b> Deconvolución del espectro de absorción de la muestra 8. ....	71
<b>Figura 36</b> Micrografías de nanocilindros de oro. (A) muestra 2, (B) muestra 3, (C) muestra 7 y (D) muestra 8. ....	73

<b>Figura 37</b> Matrices de SiO <sub>2</sub> sintetizadas con HCl (izquierda) y HNO <sub>3</sub> (derecha).....	74
<b>Figura 38</b> Espectro de excitación para emisión en 543 nm y espectro de emisión con longitud de onda de excitación de 392 nm de matriz. ....	75
<b>Figura 39</b> Espectro de emisión de vidrios dopados con EuCl <sub>3</sub> y nanopartículas de oro ( $\lambda_{ex}$ =394nm).....	76
<b>Figura 40</b> Espectro de emisión de vidrios dopados con Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> y nanopartículas de oro ( $\lambda_{ex}$ =394nm).....	76
<b>Figura 41</b> Espectro de emisión de vidrios dopados con EuCl <sub>3</sub> y nanopartículas de oro ( $\lambda_{ex}$ =380nm).....	77
<b>Figura 42</b> Espectro de emisión de vidrios dopados con Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> y nanopartículas de oro ( $\lambda_{ex}$ =380nm).....	77
<b>Figura 43</b> Espectro de emisión de vidrios dopados con EuCl <sub>3</sub> y nanopartículas de oro ( $\lambda_{ex}$ =532nm).....	78
<b>Figura 44</b> Espectro de emisión de vidrios dopados con Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> y nanopartículas de oro ( $\lambda_{ex}$ =532nm).....	78
<b>Figura 45</b> Espectro de excitación de vidrios dopados con EuCl <sub>3</sub> y nanopartículas de oro.....	79
<b>Figura 46</b> Espectro de excitación de vidrios dopados con Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> y nanopartículas de oro.....	80
<b>Figura 47</b> Espectro de emisión de vidrios dopados con EuCl <sub>3</sub> y diferentes concentraciones de nanopartículas de oro ( $\lambda_{ex}$ =394nm).....	81
<b>Figura 48</b> Espectro de emisión de vidrios dopados con Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> y diferentes concentraciones de nanopartículas de oro ( $\lambda_{ex}$ =394nm). ....	81
<b>Figura 49</b> Espectro de emisión de vidrios dopados con EuCl <sub>3</sub> y diferentes concentraciones de nanopartículas de oro ( $\lambda_{ex}$ =380nm).....	82
<b>Figura 50</b> Espectro de emisión de vidrios dopados con Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> y diferentes concentraciones de nanopartículas de oro ( $\lambda_{ex}$ =380nm). ....	82
<b>Figura 51</b> Espectro de emisión de vidrios dopados con EuCl <sub>3</sub> y diferentes concentraciones de nanopartículas de oro ( $\lambda_{ex}$ =532nm).....	83
<b>Figura 52</b> Espectro de emisión de vidrios dopados con Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> y diferentes concentraciones de nanopartículas de oro ( $\lambda_{ex}$ =532nm). ....	83
<b>Figura 53</b> Espectro de excitación de vidrios dopados con EuCl <sub>3</sub> y diferentes concentraciones de nanopartículas de oro. ....	84
<b>Figura 54</b> Espectro de excitación de vidrios dopados con Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> y diferentes concentraciones de nanopartículas de oro. ....	85
<b>Figura 55</b> Vidrios sintetizados dopados con europio con y sin nanopartículas de oro: a) matriz con Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , (b) matriz con Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> y nanopartículas, (c) matriz con EuCl <sub>3</sub> , (d) matriz con EuCl <sub>3</sub> y nanopartículas. ....	87
<b>Figura 56</b> Coordenadas de cromaticidad para vidrios dopados con EuCl <sub>3</sub> (izquierda), Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (derecha) y nanopartículas de oro. ....	88
<b>Figura 57</b> Coordenadas de cromaticidad de vidrios dopados con EuCl <sub>3</sub> (izquierda), Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (derecha) y diferentes concentraciones de nanopartículas de oro. ....	89

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1</b> Configuración electrónica de los lantánidos y sus iones más comunes. Datos obtenidos de [Cotton, 2006].	8
<b>Tabla 2</b> Radio iónico de los lantánidos en coordinación VI. Datos obtenidos de [Shannon, 1976].	13
<b>Tabla 3</b> Términos espectroscópicos permitidos para los electrones $4fN$ de los iones trivalentes de lantánidos. Datos obtenidos de [Chen et al., 2014].	24
<b>Tabla 4</b> Estado base y separación energética entre el estado base y el primer estado excitado en iones trivalentes de lantánidos. Datos obtenidos de [Tang y Zhang, 2015].	26
<b>Tabla 5</b> Temperaturas de Curie de los elementos lantánidos. Datos obtenidos de [Voncken, 2016].	27
<b>Tabla 6</b> Principales transiciones visibles e intensidades típicas de emisión de iones de lantánidos. Datos obtenidos de [Atwood, 2012].	29
<b>Tabla 7</b> Transiciones observadas en compuestos de $\text{Eu}^{3+}$ . Datos obtenidos de [Binnemans, 2015].	33
<b>Tabla 8</b> Tiempos de gelación y pH de soluciones para sistemas TEOS- $\text{H}_2\text{O}$ -etanol empleando diferentes catalizadores. Datos obtenidos de [Pope y Mackenzie, 1986].	41
<b>Tabla 9</b> Reactivos utilizados en los experimentos.	61
<b>Tabla 10</b> Muestras sintetizadas de nanocilindros de oro y volumen de $\text{AgNO}_3$ (4mM).	64
<b>Tabla 11</b> Cantidad de reactivos utilizados para cada muestra.	66
<b>Tabla 12</b> Longitudes de onda de máxima resonancia de plasmón transversal y longitudinal y relación de aspecto de cada muestra.	68
<b>Tabla 13</b> Dimensiones promedio de nanocilindros obtenidas a partir de las imágenes de microscopía electrónica de barrido.	73
<b>Tabla 14</b> Relación de intensidades de las transiciones ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ en muestras fabricadas con $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ según la longitud de onda de excitación.	85
<b>Tabla 15</b> Relación de intensidades de las transiciones ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ en muestras fabricadas con $\text{EuCl}_3$ según la longitud de onda de excitación.	86
<b>Tabla 16</b> Coordenadas CIE y CCT de vidrios fabricadas con $\text{EuCl}_3$ .	89
<b>Tabla 17</b> Coordenadas CIE y CCT de vidrios fabricados con $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ .	90

## RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de matrices vítreas de óxido de silicio  $\text{SiO}_2$  dopadas con europio (III) y con adiciones de nanopartículas (NPs) de oro, con el objetivo de alterar el color emitido por estas. Para esto, primero se sintetizaron NPs de Au (nanocilindros y nanoesferas) utilizando el procedimiento descrito por El Sayed (2003). Estas NPs fueron caracterizadas mediante UV-Vis para observar la posición de los plasmones de superficie y a través de microscopía electrónica (SEM) para observar las características de su estructura como lo son forma, tamaño y distribución de tamaños. Posteriormente se fabricaron vidrios por medio de la técnica de sol-gel. Esta técnica permitió la fácil adición de las NPs y el dopaje con  $\text{EuCl}_3$  y  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . Los vidrios fueron caracterizados mediante espectroscopia de foto-luminiscencia (PL) y se determinaron las coordenadas de cromaticidad para encontrar la temperatura del color emitido. En general se encontró que los vidrios dopados con  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  mostraron mejor desempeño de modificación del color hacia el rojo. Además, se encontraron evidencias de que las NPs interactúan de alguna forma ayudando en aumentar la proporción de color rojo.

# 1. CONCEPTOS GENERALES

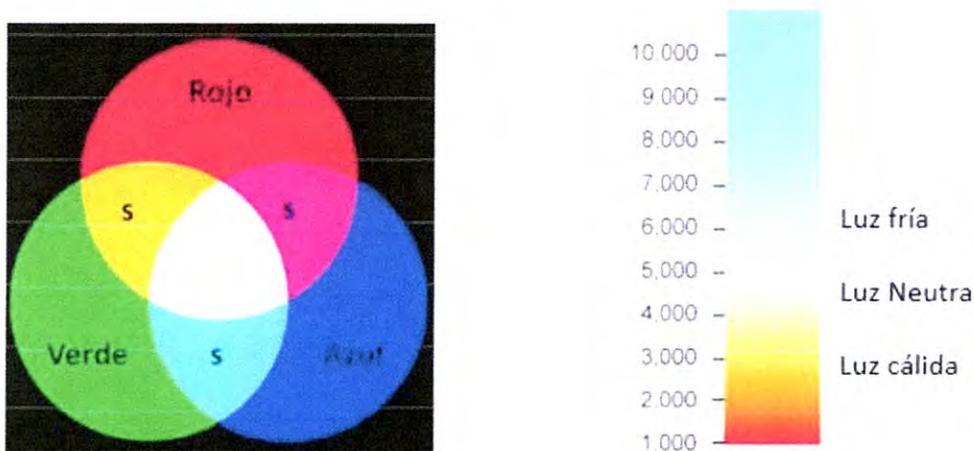
## 1.1 Introducción

Hoy en día, las lámparas fluorescentes ahorradoras de energía han sustituido a las lámparas incandescentes en aplicaciones de iluminación. Sin embargo, estas no consiguen llegar a una eficiencia mayor al 20%, además de que presentan la desventaja ambiental de generar contaminantes peligrosos como lo es el vapor de mercurio [Avella et al., 2015]. Lo anterior ha dado lugar a la fabricación de nuevos dispositivos de estado sólido cuyo desarrollo ha crecido rápidamente gracias a la alta eficiencia y largos tiempos de vida de estos dispositivos [Kim et al., 2016]. Existe un amplio interés en diseñar materiales de nueva generación que exhiban un mejor desempeño en términos de brillo, eficiencia y color bien definido. En particular, un gran número de investigaciones se han centrado en diseñar materiales que emitan luz blanca, ya que estos dispositivos son clave en sistemas de iluminación y aplicaciones tecnológicas [Arturas et al., 2001, Mukherjee y Thilagar, 2014].

Con la aparición de los LEDs de luz verde y luz roja en los años sesenta, las aplicaciones de estos dispositivos se reducían a luces de señalamiento en instrumentos o electrodomésticos [Ropp, 2004], y fue hasta el desarrollo del láser azul de AlInGaN que comenzaron a aparecer los primeros LEDs de luz blanca basados en LEDs de longitud de onda corta y utilizando una mezcla de dos o tres colores (LEDs dicromáticos y tricromáticos, respectivamente) [Arturas et al., 2001]. En vista de las potenciales aplicaciones, el diseño de nuevos emisores de luz de estado sólido comenzó a dirigirse hacia una combinación de eficiencias más altas y alto rendimiento de color, y se espera que tan solo en Estados Unidos para el año 2027 el uso de LEDs en iluminación genere un ahorro de 348 TWh, lo que equivale a más de 30 mil millones de dólares en electricidad [Energy Saver, 2019].

El amplio espectro de longitudes de onda entre los emisores de luz azul, verde y roja es suficiente para producir luz blanca de alta calidad, además de que

controlando las características de cada color podemos controlar lo que se conoce como *temperatura del color* (véase la **Figura 1**). Debido a esto, la investigación en materiales que emitan en los colores primarios aún sigue siendo un campo muy activo [[Hanzawa et al., 2019](#), [Ma et al., 2010](#), [Maak et al., 2018](#), [Vashishtha et al., 2019](#)].



**Figura 1** Colores obtenidos por la combinación de los colores primarios. La letra s denota los colores secundarios (izquierda). Temperatura de colores en escala Kelvin (derecha).

Algunos investigadores han optado por la integración de materiales orgánicos e inorgánicos para generar nuevos materiales híbridos que se beneficien de las características de cada uno de los componentes que lo conforman. La búsqueda de nuevos materiales capaces de proveer una alta pureza en el color, brillo, síntesis sencilla, buena estabilidad química y eléctrica, bajo costo y procesamiento sencillo, ha llevado a que los complejos de tierras raras (TR – lantánidos) y metales de transición ganen cada vez más importancia, gracias a sus propiedades ópticas y electrónicas [[Pereira, 2012](#)].

La mayoría de los iones de lantánidos exhiben luminiscencia y tienen características espectrales únicas en la región del visible del espectro electromagnético, lo que resulta en diferentes colores de emisión. Por ello, los materiales dopados con tierras raras, en particular la sílice y el silicio, son de crucial importancia para la

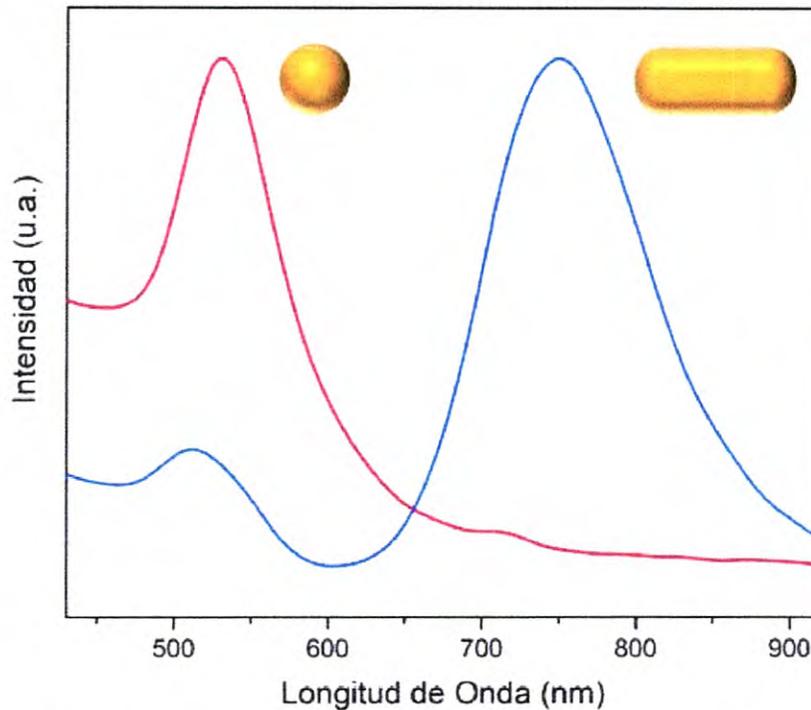
optoelectrónica [Kenyon, 2002]. Por otro lado, incorporar estos compuestos dentro de matrices orgánicas o inorgánicas para lograr una dispersión uniforme a nanoescala es una tarea complicada. Sin embargo, el proceso de sol-gel provee una alternativa para preparar tales nanoestructuras, ofreciendo un grado de control sobre la estructura y composición [Yang y Sheng, 2000].

Una de las desventajas de utilizar complejos de tierras raras es que estos poseen espectros de luminiscencia de baja intensidad, por lo que es necesario utilizar distintas estrategias para intensificar su espectro de emisión. Uno de los métodos que ha sido recientemente explorado es la utilización de nanopartículas metálicas; el cual se basa en el fenómeno de resonancia de plasmones de superficie localizados que ocurre en nanopartículas de metales nobles, principalmente en oro y plata [Wang, et al., 2018]. Este fenómeno, consiste en una oscilación colectiva de la densidad de electrones libres en la interfaz entre un metal y un dieléctrico y es el origen de propiedades ópticas que difícilmente podrían atribuirse a otro fenómeno físico [Kelly, 2003].

A pesar de que el mecanismo exacto que permite una intensificación en la luminiscencia al añadir nanopartículas metálicas aún está en discusión [Eichelbaum y Rademann, 2009], se ha demostrado que bajo condiciones de acoplamiento entre las bandas de emisión de complejos lantánidos y la banda de resonancia plasmónica del metal, la emisión se ve mejorada mayormente, debido a efectos de intensificación del campo eléctrico local [Hayakawa et al., 1999]. Sin embargo, lograr que una nanopartícula metálica posea una única banda de resonancia plasmónica, lo suficientemente cercana a las bandas de transición del complejo de lantánido, aún no se ha conseguido [Zhang et al., 2013]. Para ello se busca utilizar nanopartículas metálicas de diferente tamaño y morfología.

Los nanocilindros de oro presentan un claro ejemplo de cómo la resonancia de plasmones superficiales es fuertemente afectada por la geometría de la nanopartícula. Una importante consecuencia es el hecho de que el plano de incidencia en un nanocilindro tiene dos orientaciones distintas, lo que da origen a

dos bandas de extinción distintas producidas por la oscilación de los electrones a través y a lo largo del eje longitudinal (**Figura 2**) [Klabunde y Richard, 2009]. Además, la longitud de onda de máxima resonancia depende de la proporción largo/ancho, lo cual hace posible controlar las características ópticas y electrónicas de estas nanoestructuras al controlar las condiciones de síntesis. Lo anterior constituye la base en la mayoría de las aplicaciones de los nanocilindros y la justificación de la presente investigación



**Figura 2** Espectro de foto-luminiscencia típico de nanoesferas de oro (color rojo) y nanocilindros de oro (color azul).

## 1.2 Justificación

Existe la necesidad de diseñar nuevos materiales que sirvan como fuentes de luz y que presenten propiedades luminiscentes únicas para evaluar su posible aplicación en la fabricación de dispositivos que van desde fuentes de iluminación en estado sólido hasta el diseño de LEDs de luz blanca (WLEDS). Esta meta nos lleva a

explorar nuevos materiales compuestos basados en matrices de  $\text{SiO}_2$  dopadas con europio (III) y adiciones de nanopartículas metálicas (Au). De esta forma se pretende alterar las características luminiscentes del europio (III) y conseguir que estas emitan dentro de la matriz en un intervalo más amplio de color. Además, resulta importante analizar los efectos de la adición de nanopartículas metálicas a estos sistemas en las características luminiscentes de las TR y la matriz. Finalmente, es de interés determinar si el plasmón de superficie localizado contribuye en el incremento en intensidad de la luz emitida y como podría ser utilizado para modificar las características del color generado.

## 1.3 Hipótesis

Es posible modificar las propiedades luminiscentes del europio (III) dentro de una matriz vítrea de  $\text{SiO}_2$  a través de la adición de nanopartículas de oro, aprovechando sus propiedades plasmónicas

## 1.4 Objetivos

### 1.4.1 Objetivo General

Sintetizar matrices vítreas de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) dopadas de europio y con adiciones de nanopartículas de oro para modificar las características fotoluminiscentes.

### 1.4.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar matrices vítreas de óxido de silicio a través del método sol-gel.
- Dopar los vidrios de  $\text{SiO}_2$  con europio (III) utilizando como precursores  $\text{EuCl}_3$  y  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ .

- Sintetizar nanopartículas de oro (nanocilindros) a través del protocolo establecido por El-Sayed con diferentes características ópticas y electrónicas.
- Caracterizar las nanopartículas de oro por medio de la técnica de UV-Vis para observar la posición del plasmón de resonancia longitudinal.
- Utilizar la microscopia electrónica para observar las características estructurales (tamaño, distribución de tamaño y morfología) de las nanopartículas de oro.
- Incorporar las nanopartículas de oro en los vidrios durante la síntesis sol-gel.
- Medir las propiedades foto-luminiscentes utilizando un espectrofluorometro.
- Monitorear la relación de intensidad de las bandas del europio  ${}^5D_0$ - ${}^7F_2$ / ${}^5D_0$ - ${}^7F_1$  para las diferentes muestras con nanopartículas.
- Observar el efecto en el aumento de la concentración de nanopartículas sobre la banda  ${}^5D_0$ - ${}^7F_2$ .
- Cuantificar las variaciones en el color de las muestras con y sin nanopartículas mediante las coordenadas de cromaticidad.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Lantánidos

#### 2.1.1 Introducción

Se conoce como lantánidos a la serie de elementos químicos en la tabla periódica que van desde el Lantano hasta el Lutecio, con números atómicos del 57 al 71. Estos elementos junto con el Escandio ( $Z=21$ ) y el Itrio ( $Z=39$ ) son conocidos comúnmente como *tierras raras*<sup>1</sup>, ya que estos dos últimos poseen propiedades físicas y químicas similares a los lantánidos, además de estar comúnmente relacionados en depósitos minerales [Mehmood, 2018].

Los lantánidos forman iones trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ) con una configuración electrónica similar y presentan un orbital f parcialmente lleno que se encuentra cubierto por los orbitales 5s y 5p. Por ello, el orbital f no participa directamente en los enlaces formados y el ambiente tiene una influencia débil sobre la nube de electrones de los iones, dando lugar a una fina estructura espectral y una química muy parecida entre sí, determinada en gran medida por el radio iónico, el cual disminuye continuamente desde el Lantano hasta el Lutecio [Chen et al., 2014].

A pesar de ser conocidos como tierras raras, los lantánidos son más abundantes en la corteza terrestre que muchos otros elementos [Castor y Hedrick, 2006], y aunque su demanda industrial es relativamente pequeña, cada vez son más esenciales en una amplia variedad de aplicaciones de alta tecnología. La presencia de tierras raras en imanes, aleaciones metálicas para baterías y estructuras livianas, y materiales luminiscentes, es fundamental en el desarrollo de tecnología energética alternativa, como vehículos eléctricos, iluminación de alta eficiencia, energía solar y energía eólica [De Wild, et al., 2014, Long et al., 2010].

---

<sup>1</sup> Aunque existe discusión en la literatura sobre el número de elementos que pertenecen al grupo conocido como *tierras raras*, los diecisiete elementos mencionados concuerdan con la clasificación aprobada por la IUPAC [Connely et al., 2005].

## 2.1.2 Configuración electrónica de los lantánidos

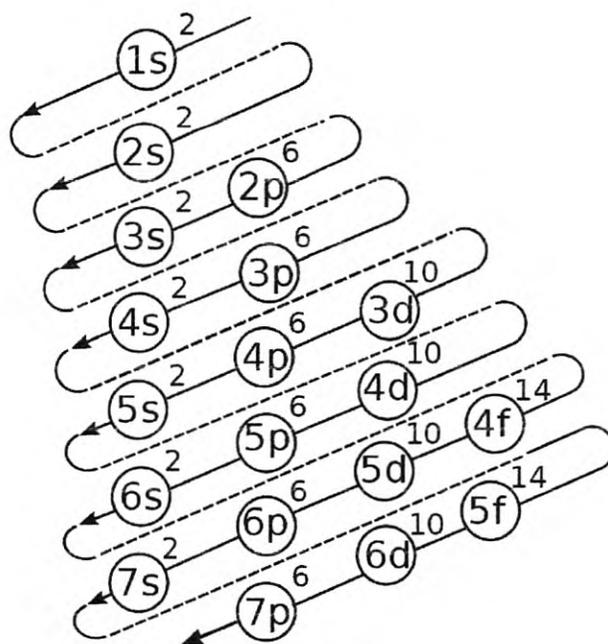
Debido a su posición entre los bloques s y d de la tabla periódica, los lantánidos (junto con los actínidos) son conocidos como elementos de transición interna, y es en estos elementos que los electrones comienzan a llenar el orbital 4f. Este orbital, contiene a su vez 7 sub-orbitales en cada uno de los cuales pueden alojarse dos electrones, dando como resultado 15 posibles configuraciones electrónicas distintas, correspondientes a los 15 elementos lantánidos [Voncken, 2016].

**Tabla 1** Configuración electrónica de los lantánidos y sus iones más comunes. Datos obtenidos de [Cotton, 2006].

Elemento y número atómico	Átomo	Ion +2	Ion +3	ion +4
La 57	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe]	
Ce 58	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>1</sup>	[Xe]
Pr 59	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>
Nd 60	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>
Pm 61	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>4</sup>	
Sm 62	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>	
Eu 63	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>	
Gd 64	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>7</sup>	
Tb 65	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>8</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>
Dy 66	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>
Ho 67	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>10</sup>	
Er 68	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>11</sup>	
Tm 69	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>	
Yb 70	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	
Lu 71	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>		[Xe] 4f <sup>14</sup>	

La configuración electrónica del lantano (primer elemento del grupo de los lantánidos) alcanza la capa del xenón ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ) con tres electrones en los orbitales superiores 5d y 6s (Tabla 1), de modo que figura como una excepción al principio de aufbau (Figura 3). A pesar de que el orbital 4f permanece fuera de la estructura electrónica del átomo de lantano y queda por lo tanto desocupado, la energía y extensión espacial del orbital 4f disminuye abruptamente conforme el número de protones aumenta, volviéndose más estable que el orbital 5d. Por ello, el átomo de Cerio tiene la configuración electrónica

$[\text{Xe}]^2 6s^2 5d^1 4f^1$  y para los siguientes elementos de la serie de los lantánidos se continúa llenando el orbital 4f de acuerdo con el principio de aufbau, con excepción del gadolinio, en donde la estabilidad del orbital 4f, que ya contiene 7 electrones, es tal que el siguiente electrón ocupa el orbital 4d [Moeller, 1945, Cotton, 2006].



**Figura 3** Diagrama de Möller, donde se indica el orden de ocupación de orbitales de acuerdo al principio de Aufbau [Dannybalanta, 2018].

Al perder un electrón del orbital 4f y dos del 6s se obtienen las características de los cationes 3+. En algunos casos cuando la diferencia de energía entre los electrones de los orbitales 4f y 5d es lo suficientemente pequeña, los electrones del orbital 4f pueden migrar al orbital 5d o viceversa, lo que da origen a iones tetravalentes (4f - 5d) y divalentes (5d-4f) [Voncken, 2016].

<sup>2</sup> [Xe] denota la configuración electrónica del xenón.

### 2.1.3 Orbitales f y su relación con las propiedades de los lantánidos

Ya que en los lantánidos los electrones del orbital 4f quedan localizados por los orbitales 5s y 5p de mayor energía y extensión, las propiedades físicas y químicas de los átomos y iones quedan determinadas por los electrones de valencia de los orbitales 5d y 6s, mientras que los electrones del orbital 4f, al penetrar la capa del xenón, no pueden traslapar los orbitales de los ligandos y por ello no participan en los enlaces químicos. Como resultado de este aislamiento, los efectos del campo cristalino<sup>3</sup> pueden ser tratados como una perturbación en los iones libres, de modo que las propiedades magnéticas y espectrales no son esencialmente afectadas por el ambiente. La propiedad de formar enlaces  $\pi$  tampoco está presente, por lo que no es posible formar  $M=O$  o  $M\equiv N$ , haciendo la química organometálica apreciablemente diferente a la de los metales del bloque D [Atwood, 2012, Cotton, 2006].

### 2.1.4 La contracción de los lantánidos

En un átomo hidrogenoide, la fuerza que actúa sobre un electrón se debe a la atracción electromagnética que ejerce el núcleo del átomo sobre él; mientras que en átomos multi-electrónicos, cada electrón experimenta no sólo la fuerza atractiva del núcleo positivo, sino que también hay presentes fuerzas de carácter repulsivo con los demás electrones (**Figura 4**). Como consecuencia, la fuerza neta sobre los electrones de las capas externas se ve disminuida en magnitud por la presencia de electrones en las capas internas. Por lo tanto, este efecto de apantallamiento aumenta progresivamente para orbitales más alejados del núcleo, los cuales se ven afectados por un mayor número de electrones internos [Holleman y Wiberg, 2001].

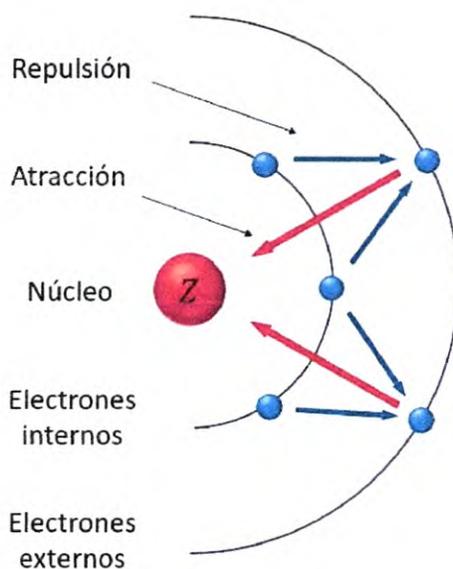
---

<sup>3</sup> Dado la complejidad que involucra resolver la estructura de los niveles energéticos en los iones de lantánidos, como muchos otros problemas en mecánica cuántica se recurre a soluciones aproximadas, siendo la aproximación de campo cristalino una de las más importantes [Chen et al., 2014].

Podemos entender este fenómeno de apantallamiento utilizando el concepto de carga nuclear efectiva  $Z_{eff}$ .

$$Z_{eff} = Z - \sigma$$

Donde  $Z$  es el número de protones en el núcleo y  $\sigma$  es la constante de apantallamiento que puede ser calculada usando las reglas de Slater [Slater, 1930], y que depende del número promedio de electrones entre el núcleo y el electrón en cuestión [Atkins et al., 2013].



**Figura 4** Dibujo esquemático del efecto de apantallamiento en electrones externos por electrones internos.

Para los elementos de un mismo periodo, el número de electrones en los orbitales internos permanece constante, por lo tanto, al aumentar el número atómico también aumenta la carga nuclear efectiva, y con ello la fuerza de atracción de los electrones exteriores hacia el núcleo. Como consecuencia de lo anterior se produce una disminución del radio atómico que, en la serie de los lantánidos, al haber 14 elementos, es más pronunciado que en otros periodos de la tabla periódica. Esta contracción del radio atómico es comúnmente conocida como *contracción de los*

lantánidos y lleva a una reducción de alrededor del 10% del radio iónico desde el Lantano hasta el Lutecio<sup>4</sup> [Atwood, 2012].

### 2.1.5 Estados de oxidación, radios atómicos y radios iónicos

El estado de oxidación (o número de oxidación), es la carga hipotética de un átomo en un compuesto químico al considerar que todos sus enlaces son iónicos [IUPAC, 1997]. Para la mayoría de los lantánidos el estado de oxidación 3+ es el más estable, y por ello casi todos los óxidos de tierras raras están presentes como  $R_2O_3$ <sup>5</sup>. El estado de oxidación +3 es también característico de soluciones acuosas y en otros solventes. Para el estado de oxidación +4, ha sido posible sintetizar algunos compuestos en estado sólido, pero en solución acuosa solo el cerio tetrapositivo ha sido capaz de tener una vida media lo suficientemente larga. A pesar de que se puede conseguir el estado de oxidación +2 en todos los lantánidos al atraparlos en matrices sólidas de haluros<sup>6</sup> de tierras raras, en solución acuosa todos los lantánidos con excepción del europio (II) cambian rápidamente al estado de oxidación +3 [Holleman y Wiberg, 2001].

En la **Tabla 2** pueden observarse los radios iónicos de los lantánidos y el efecto de contracción de los lantánidos puede ser observado claramente en la **Figura 5**. La contracción se observa más notablemente para los iones trivalentes, mientras que para los iones divalentes y tetravalentes también se observa una contracción paralela.

Debido a que el apantallamiento de los electrones del orbital 4f en los átomos de lantánidos es menos intenso que en los iones, los efectos de la contracción son más débiles en los átomos. Sin embargo, el radio atómico también presenta contracción lantánida como se muestra en la **Figura 6**. El comportamiento anormal del radio

---

<sup>4</sup> Mientras que el aumento de la carga nuclear efectiva es principalmente responsable de la contracción de los lantánidos, los efectos relativistas también tienen una contribución significativa [Pykko, 1988].

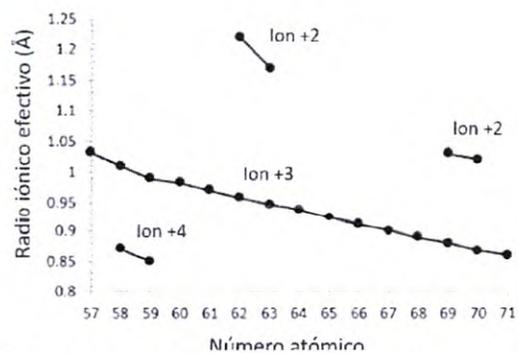
<sup>5</sup> R representa un elemento de tierra rara y O representa un oxígeno.

<sup>6</sup> Los haluros son compuestos binarios de un halógeno (elementos del grupo VII A) y otro elemento.

atómico del cerio, europio e iterbio puede ser explicado como sigue. Ya que en un metal los electrones de valencia se mueven libremente por la red cristalina convirtiéndose en electrones de conducción, en un átomo de lantánido hay tres electrones de conducción. Al mantener, el europio y el iterbio, una configuración electrónica  $4f^7$  y  $4f^{14}$  respectivamente, sólo pueden proveer dos electrones de conducción. Esto hace que la superposición entre los electrones externos de átomos adyacentes sea más pequeña, con lo que el radio atómico se vuelve mayor. En el caso contrario, el átomo de cerio tiene solo un electrón en el orbital 4f por lo que puede proveer 4 electrones de conducción para obtener una configuración electrónica estable, así, la superposición entre los electrones externos es mayor, lo que causa que la distancia entre átomos adyacentes sea menor que en otros elementos lantánidos [Huang, 2010].

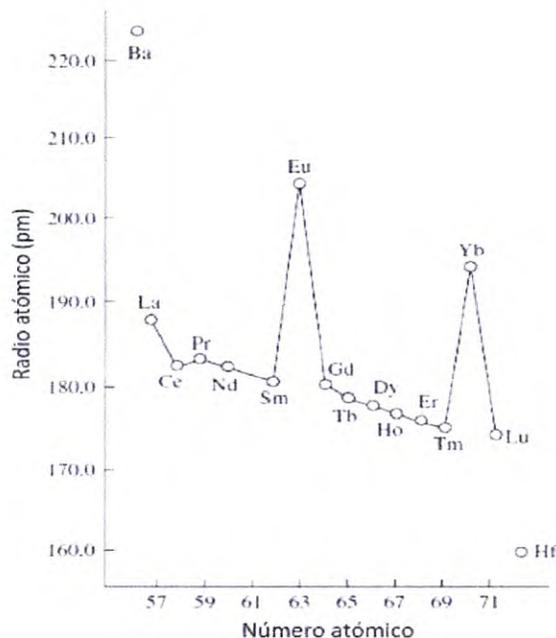
**Tabla 2** Radio iónico de los lantánidos en coordinación VI. Datos obtenidos de [Shannon, 1976].

Elemento y número atómico	Ion +2	Ion +3	Ion +4
La 57		1.032	
Ce 58		1.01	0.87
Pr 59		0.99	0.85
Nd 60		0.983	
Pm 61		0.97	
Sm 62	1.22	0.958	
Eu 63	1.17	0.947	
Gd 64		0.938	
Tb 65		0.923	
Dy 66		0.912	
Ho 67		0.901	
Er 68		0.890	
Tm 69	1.03	0.880	
Yb 70	1.02	0.868	
Lu 71		0.861	



**Figura 5** Radio efectivo de iones lantánidos en función del número atómico. Los datos se muestran en la Tabla 2.1.2. [Voncken, 2016].

Los valores de los radios están medidos en Å.



**Figura 6** Relación entre radio atómico y el número atómico de los lantánidos [Huang, 2010].

## 2.2 Química de coordinación de los lantánidos

### 2.2.1 Introducción

El número de coordinación de un átomo en un compuesto químico corresponde al número de átomos vecinos directamente unidos a un átomo específico [IUPAC, 1997]. La estructura molecular que forma el átomo central que se encuentra enlazado a otras entidades moleculares que lo rodean, llamadas ligandos, es lo que se conoce como complejo, o entidad de coordinación [Chang y College, 2002].

Aparte de las sales hidratadas simples, muy poco se conocía sobre la química de coordinación de los lantánidos hasta hace poco más de 40 años. Por analogía con los metales del bloque d, se había asumido que los lantánidos eran generalmente hexacoordinados. Sin embargo, hoy sabemos que los lantánidos (y actínidos) se encuentran en una variedad de números de coordinación más extensa que los metales del bloque d.

Ya que los iones de lantánidos son substancialmente más grandes que los de los metales de transición<sup>7</sup>, basándonos en efectos estéricos podríamos suponer que pueden acomodar más de 6 ligandos en su esfera de coordinación. Unido a esto está el hecho de que los orbitales f no participan en la formación de ligandos direccionales, por lo que los lantánidos no presentan los efectos del campo de ligandos<sup>8</sup> que hace a los metales de transición tener preferencia por coordinación octaédrica [Atwood, 2012, Cotton, 2006].

## 2.2.2 Números de coordinación típicos de los lantánidos

Los iones  $\text{Ln}^{3+}$  no sólo no forman complejos aislados con donadores básicos como el amoniaco, sino que tampoco tienen números de coordinación característicos. Estas características son compartidas con los menos comunes complejos de iones  $\text{Ln}^{2+}$  y  $\text{Ln}^{4+}$ .

Los números de coordinación están determinados por el tamaño de los ligandos, así como el número de átomos que puede ser acomodados alrededor del metal, o bien, en el caso de ligandos de mayor tamaño las interacciones entre los grupos distantes son los que determinan el número de ligandos que pueden unirse al ion metálico. Los números de coordinación más comunes en los complejos de lantánidos soper debajo de 8 o 9 son comunes para ligandos monodentados<sup>9</sup>, mientras que los ligandos multidentados pueden producir números de coordinación de hasta 12 [Voncken, 2016].

La **Figura 7** muestra los números de coordinación de 1391 complejos de tierras raras estructuralmente caracterizados y publicados entre 1935 y 1995 [Huang,

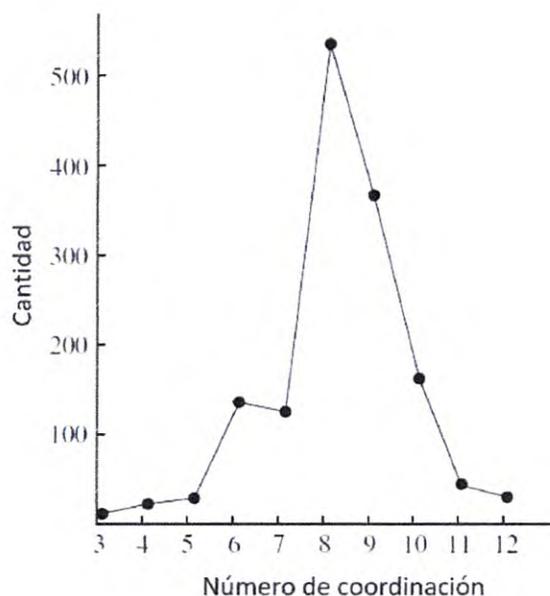
---

<sup>7</sup> El ion  $\text{M}^{3+}$  de mayor tamaño en los metales de transición es el  $\text{Ti}^{3+}$  que tiene un radio de 0.670 Å, menor a los radios iónicos de los lantánidos como puede observarse en la **Tabla 1.2**.

<sup>8</sup> La teoría del campo de ligandos describe las características de los complejos de coordinación como una aplicación de la teoría orbital molecular a los complejos de metales de transición [Schläfer y Gliemann, 1969].

<sup>9</sup> La denticidad se refiere al número de átomos en un solo ligando que se unen al metal central en un complejo de coordinación. Si solo un átomo del ligando se une al metal se refiere al ligando como *monodentado*, mientras que para más de un átomo se refiere al ligando como *multidentado* [IUPAC, 1997].

2010]. Los números de coordinación se encuentran entre 3 y 12, siendo 8 el más común (37%). Para distinguir entre los factores que afectan el número de coordinación en los lantánidos, es útil distinguir entre factores de primer y segundo orden.



**Figura 7** Distribución de complejos de tierras raras de acuerdo al número de coordinación. Los datos son obtenidos de 1391 complejos de coordinación caracterizados estructuralmente reportados entre 1935 y 1995 [Huang, 2010].

El término *primer orden* se refiere a los efectos de empaquetamiento entre los átomos del donador que quedan unidos directamente al ion de lantánido. Una situación donde la repulsión entre los átomos del donador hace que el contacto directo con el ion sea imposible para más átomos [Cotton, 2005].

El término *segundo orden* se refiere a la situación en donde los grupos unidos a los átomos del donador tienen una “presencia” considerable, de modo que las interacciones entre estos grupos determinan el número de ligandos que pueden unirse al lantánido. Son los efectos de segundo orden los que llevan a números de coordinación bajos [Cotton, 2005].

Otro aspecto importante para considerar en el número de coordinación de los lantánidos es el hecho de que al disminuir el radio iónico conforme el número

atómico aumenta, se puede esperar que un número menor de aniones puedan acomodarse en el ion central conforme el radio iónico disminuye. En otras palabras, el número de coordinación disminuye al aumentar  $Z$  [Cotton, 2006].

## 2.2.3 Ejemplos de complejos según el número de coordinación

A continuación, se muestran algunos ejemplos representativos de complejos según el número de coordinación [Cotton, 2006, Atwood, 2012]:

Número de coordinación 2:

El único compuesto dicoordinado es el  $[\text{Eu}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$ , el cual contiene dos enlaces  $\text{Eu}-\text{C}$  causados por interacciones agósticas<sup>10</sup>  $\text{Eu} \cdots \text{H}-\text{C}$ .

Número de coordinación 3:

Los compuestos tricoordinados son comúnmente sistemas  $\text{LnX}_3$  con  $X$  un grupo voluminoso como un  $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ . Algunos ejemplos de estos compuestos son el  $\text{Ln}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Lu}$ ) y el  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  (para todos los lantánidos).

Número de coordinación 4:

Sólo se conocen algunos compuestos tetracoordinados, como  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3 \cdot (\text{Ph}_3\text{PO})$  y  $[\text{Ln}(\text{NPh}_2)_4]$  ( $\text{Ln}=\text{Er}, \text{Yr}$ ). Como es de esperarse, estos compuestos tienen geometría tetraédrica.

Número de coordinación 5:

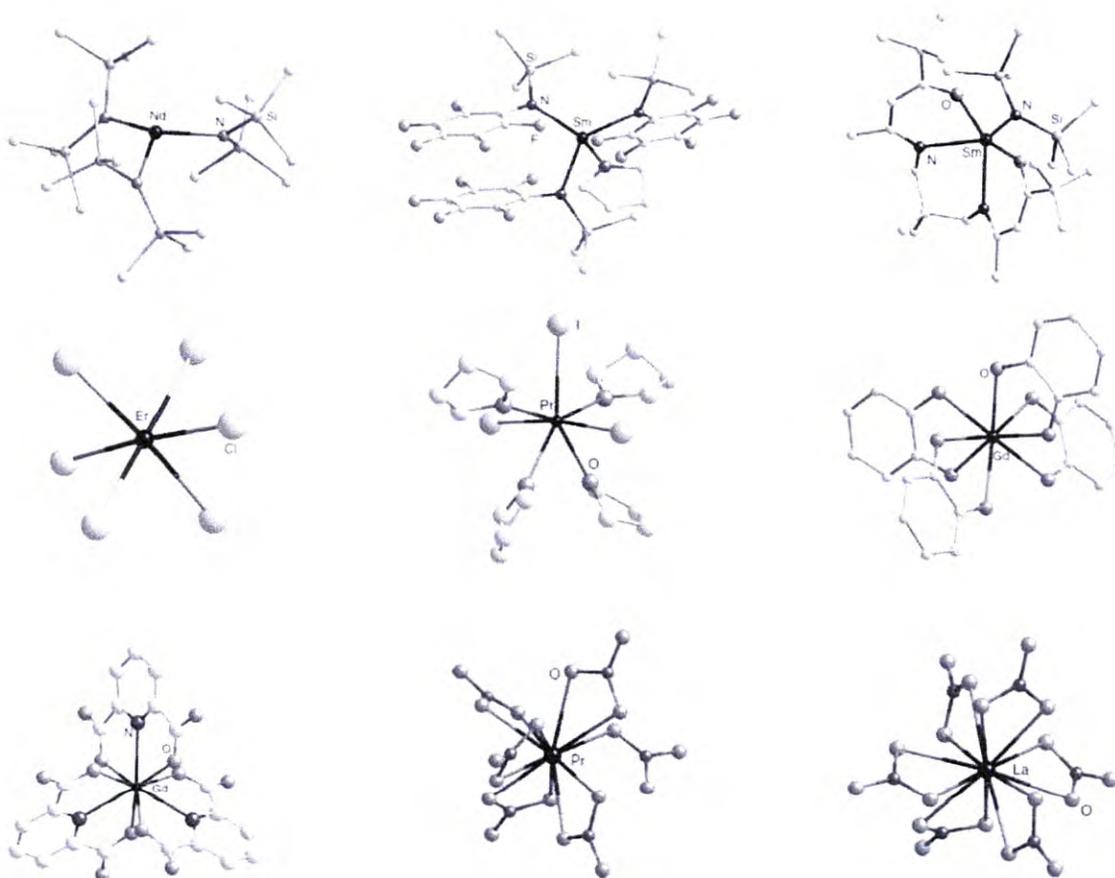
Los compuestos pentacoordinados exhiben una geometría bipiramidal trigonal. Un ejemplo es el  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\text{NCMe})_2$ .

Número de coordinación 6:

---

<sup>10</sup> La interacción agóstica es una forma de interacción entre un átomo metálico coordinadamente insaturado, donde el átomo metálico atrae al ligando hacia él. Un caso importante de interacción agóstica es la coordinación  $\text{Metal}-\text{H}-\text{C}$ , en donde los dos electrones involucrados en el enlace  $\text{H}-\text{C}$  entran en el orbital  $d$  vacío del metal [IUPAC, 1997].

Un ejemplo de compuestos hexacoordinados son los cloruros anhidridos  $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Dy-Lu}$ ), los cuales tienen estructuras cristalinas en donde cada ion  $\text{Ln}^{3+}$  es rodeado octaédricamente por 6 iones cloruro y los grupos  $\text{LnCl}_6$  están unidos por las aristas.



**Figura 8** Ejemplos de complejos de lantánidos con diferentes números de coordinación, de izquierda a derecha y de arriba abajo los números de coordinación son: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11 y 12. Adaptado de [Atwood, 2012].

Número de coordinación 7:

De entre los complejos heptacoordinados más simples, están los del tipo  $\text{Ln}(\text{thf})_4\text{X}_3$  ( $\text{X}=\text{halógeno}$ ) de geometría bipiramidal pentagonal.

Número de coordinación 8:

En los complejos octaédricos predominan las estructuras dodecaédricas, como el  $(\text{Ph}_4\text{As})[\text{Ln}(\text{S}_2\text{PEt}_2)_4]$ ; y antiprismáticas cuadradas, como el  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Pr}(\text{S}_2\text{PMe}_2)_4]$ .

Número de coordinación 9:

El ejemplo más familiar de geometría enneacoordinada es la trigonal prismática adoptada por los iones  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  en todos los lantánidos en un número de sales cristalinas. También es encontrada en un gran número de cloruros  $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}-\text{Gd}$ ) y bromuros  $\text{LnBr}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}-\text{Pr}$ ).

Número de coordinación 10-12:

Debido a las repulsiones entre ligandos, es difícil conseguir números de coordinación mayores a 9 con ligandos monodentados, por lo que se recurre a distintos métodos para reducir los efectos de primer orden. Algunos ejemplos de estos complejos son el  $(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Eu}(\text{NO}_3)_5]$  ( $\text{NC}^{11}=10$ ), el  $\text{Eu}(15\text{-corona-5})(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{NC}=11$ ) y los iones  $[\text{Pr}(\text{O}_2\text{NO})_5(\text{ONO}_2)]^{3-}$  ( $\text{NC}=12$ ).

## 2.2.4 Coordinación dependiendo del estado de oxidación

Estado de oxidación +2:

La reducción electrolítica es uno de los métodos que pueden ser utilizados para generar soluciones de iones  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$  y  $\text{Yb}^{2+}$ , las cuales tienen colores característicos, diferentes a los que presentan los iones isoelectrónicos  $\text{Ln}^{3+}$ . Los compuestos  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}$ ,  $\text{Yb}$ ) tienden a números de coordinación 3 o 4, mientras que otros compuestos forman aductos<sup>12</sup> con estructuras monoméricas que pueden ser tetracoordinados o hexacoordinados. Con el desarrollo de la química organometálica se pueden

<sup>11</sup> NC = número de coordinación.

<sup>12</sup> Un aducto es un producto en donde cada entidad molecular es formado por la combinación directa de dos entidades moleculares A y B de tal manera que no haya cambios estructurales [IUPAC, 1997].

obtener compuestos de distintos números de coordinación, siendo los más notables los alquilos dicoordinados  $[\text{Ln}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2]$  ( $\text{Ln}=\text{Yb},\text{Eu}$ ) [Cotton, 2006].

Estado de oxidación +3:

Los iones de lantánidos trivalentes forman en su mayoría sales. Suelen ser aceptores fuertes y formar complejos más estables con ligandos donadores de oxígeno que con donadores de nitrógeno; mientras que los iones más grandes, como el  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ , son enneacoordinados en solución acuosa; los iones más pequeños, como el  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  son octacoordinados [Holleman y Wiberg, 2001].

Estado de oxidación +4:

El cerio es el único lantánido con una química extensa en el estado de oxidación +4. El cerio (+4) está presente en sales, como el  $\text{CeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , el último probablemente contenga moléculas de  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$  (NC=11). El cerio puede encontrarse también como los iones  $[\text{Ce}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$  (NC=10) y  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  (NC=12). El ion  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  está presente en forma de sal y es utilizado ampliamente como agente oxidante en la química orgánica [Cotton, 2006].

## 2.2.5 Europio

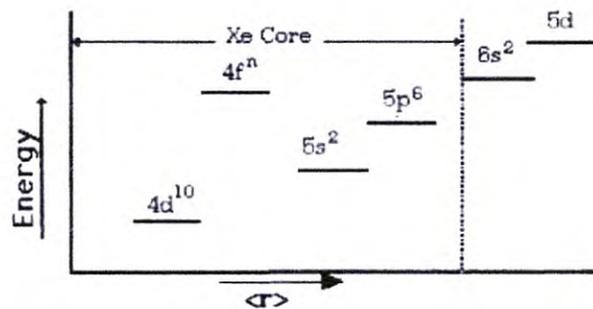
A pesar de que usualmente es trivalente, el europio también forma compuestos divalentes. De entre los lantánidos, el europio tiene el estado de oxidación +2 más accesible, aunque fuera de la fase sólida es propenso a oxidarse formando  $\text{Eu}^{3+}$ , por lo que debe mantenerse bajo una atmósfera inerte. Muchos de los complejos que contienen  $\text{Eu}^{2+}$  son insolubles en solventes orgánicos, ya que forman estructuras extendidas. A pesar de esto, las propiedades catalizadoras, fotofísicas y magnéticas de este ion lo hacen un tema de investigación activo. Dichas propiedades están influenciadas en gran medida por el espaciamiento energético

entre los orbitales 4f y 5d, así como las propiedades reductoras [García y Allen, 2012].

## 2.3 Propiedades electrónicas y magnéticas de los lantánidos

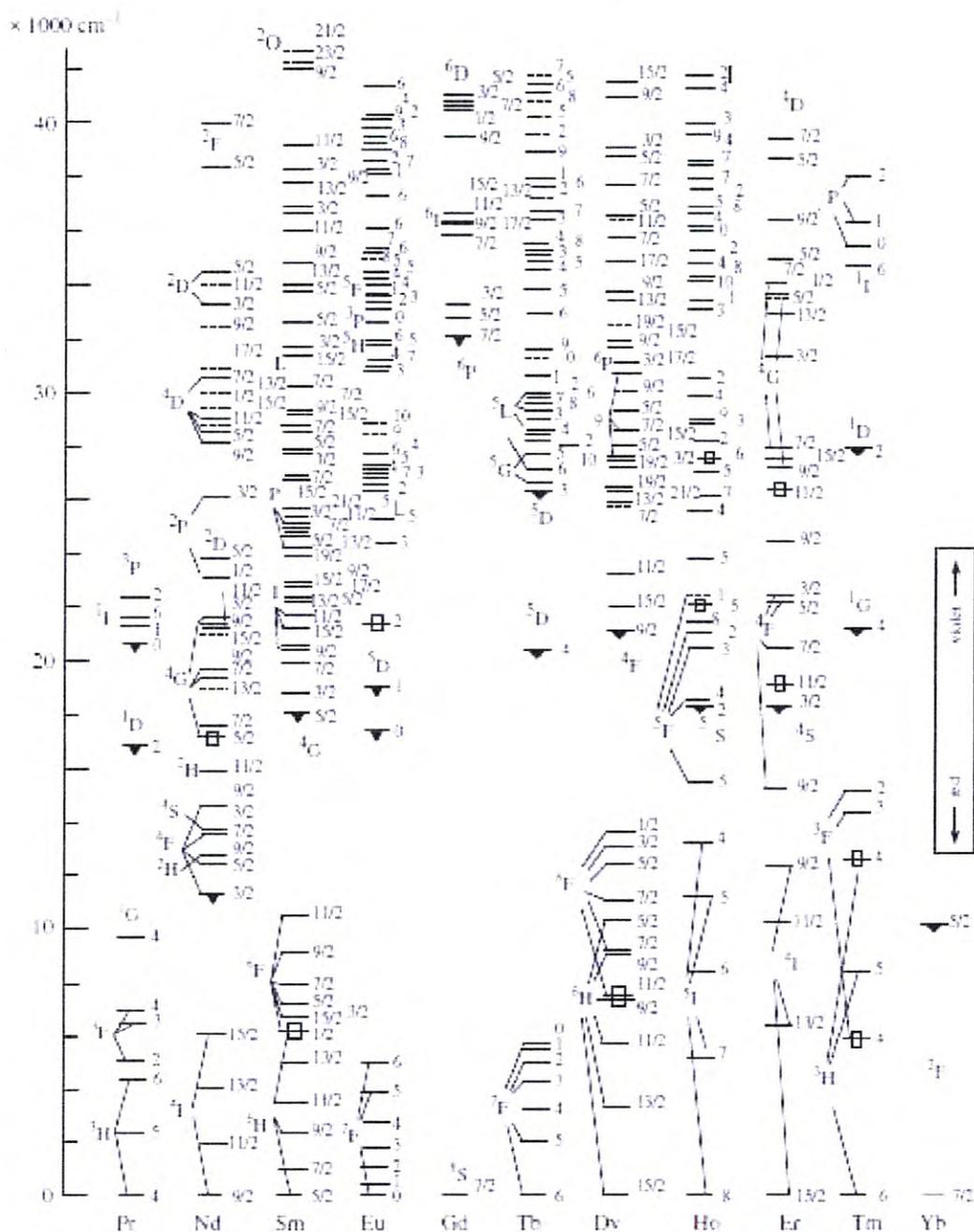
### 2.3.1 Niveles de energía de los lantánidos

Pese a que los lantánidos pueden poseer hasta 14 electrones en el orbital 4f, cada lantánido difiere de los demás en sus propiedades ópticas y magnéticas. En el caso general, en términos del radio efectivo  $\langle r \rangle$ , los niveles energéticos de los electrones se relacionan como en la **Figura 9**.



**Figura 9** Energía relativa de las capas electrónicas en átomos de lantánidos [Ropp, 2004].

Debido a que el orbital 4f de los lantánidos no está completamente ocupado, el diferente ordenamiento de los electrones en el genera diferentes niveles de energía. La configuración electrónica  $[Xe]4f^N$  de los iones  $Ln^{3+}$  da origen a una variedad de niveles electrónicos, un número dado por  $14!/N!(14-N)!$ , que puede llegar hasta 3,432 para  $Gd^{3+}$  ( $N=7$ ) [Chen et al., 2014]. La **Figura 10** muestra el diagrama de niveles de energía de iones trivalentes de lantánidos.



**Figura 10** Niveles de energía (J indicado a la derecha de cada nivel) de los iones trivalentes. Los niveles que presentan luminiscencia están indicados por un triángulo de color negro. Los niveles excitados correspondientes a transiciones hipersensitivas están indicados por un cuadrado. En los casos donde los números cuánticos S y L están bien definidos, los términos de Russel-Saunders se indican a la izquierda. Los niveles de energía calculados están representados por líneas punteadas [Reisfeld y Jørgensen, 1977].

Al absorber radiación electromagnética, los iones son excitados desde el estado base hasta un nivel de energía mayor, como consecuencia de un orbital 4f parcialmente lleno. Particularmente los iones trivalentes presentan un espectro de absorción compuesto de picos de absorción bien definidos principalmente en la región ultravioleta-visible del espectro. La mayoría de estas bandas de absorción se deben a transiciones f-f [Carnall y Fields, 1967].

### 2.3.2 Acoplamiento Russell-Saunders y reglas de Hund

En un átomo, la energía de cada electrón está cuantizada y puede ser calculada tomando en cuenta cuatro interacciones distintas. Primero, la atracción del electrón negativo hacia el núcleo positivo induce un potencial electrostático que depende de la distancia entre ellos, así como de la carga efectiva del núcleo (véase la sección 1.4); segundo, al haber más de un electrón alrededor del núcleo, se origina una repulsión electrostática que depende de la posición relativa de cada electrón respecto a los demás; tercero, ya que los electrones tienen masa y velocidad, poseen energía cinética; y finalmente, al ser el electrón una partícula eléctricamente cargada, su movimiento alrededor del núcleo genera un campo magnético que interactúa con el espín. ocurre un acoplamiento entre el momento angular orbital y el espín<sup>13</sup>, el cual se conoce como *acoplamiento Russel-Sanders*<sup>14</sup> [Atwood, 2012].

En el acoplamiento de Russel-Sanders, el espín total  $S$  y el momento angular orbital total  $L$  quedan acoplados en el momento angular total  $J$ :

$$J = (S + L) \qquad S = \sum_i s_i \qquad L = \sum_i l_i.$$

De esta manera, en el esquema de Russel-Sanders, la configuración electrónica de un átomo poliatómico en su estado base o excitado, en lugar de especificarse

<sup>13</sup> El acoplamiento  $LS$  es tratado como una aproximación para campos magnéticos externos débiles. En campos magnéticos mayores, los efectos de acoplamiento disminuyen, dando lugar a un desdoblamiento de los niveles de energía llamado efecto Paschen-Back [Resnick y Eisberg, 1985].

<sup>14</sup> Si bien existen otros tres modelos de acoplamiento (acoplamiento  $j-j$ , acoplamiento intermedio y acoplamiento Racah), el acoplamiento Russel-Sanders es el caso más común en iones  $Ln^{3+}$  [Chen et al., 2014].

directamente con una secuencia de números cuánticos que caractericen cada nivel de energía, es expresada usando una notación llamada términos espectroscópicos  $^{2S+1}L_J$  ( $|L - S| \leq J \leq |L + S|$ ). Donde  $2S + 1$  es la multiplicidad del espín,  $S$  el espín total y  $L$  el momento angular orbital total. En lugar de números,  $L$  es indicada con las letras mayúsculas  $S, P, D, E, F, G, H$ , etc., para  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ , etc [Chen et al., 2014]. En la **Tabla 3** se muestran los términos espectroscópicos permitidos para los electrones  $4f^N$  de los iones  $\text{Ln}^{3+}$ .

**Tabla 3** Términos espectroscópicos permitidos para los electrones  $4f^N$  de los iones trivalentes de lantánidos. Datos obtenidos de [Chen et al., 2014].

Iones $\text{Ln}^{3+}$	Configuración electrónica	Términos espectroscópicos
$\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	$f^1, f^{13}$	$^2F_1$
$\text{Pr}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$	$f^2, f^{12}$	$^1S_1, ^1D_1, ^1G_1, ^1I_1, ^3P_1, ^3F_1, ^3H_1$
$\text{Nd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	$f^3, f^{11}$	$^2P_1, ^2D_2, ^2F_2, ^2G_2, ^2H_2, ^2I_2, ^2K_1, ^2L_1, ^4S_1, ^4D_1, ^4F_1, ^4G_1, ^4I_1$
$\text{Pm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$	$f^4, f^{10}$	$^1S_2, ^1D_4, ^1F_1, ^1G_4, ^1H_2, ^1I_3, ^1K_1, ^1L_2, ^1N_1, ^3P_3, ^3D_2, ^3F_4, ^3G_3, ^3H_4, ^3I_2, ^3K_2, ^3L_1, ^3M_1, ^5S_1, ^5D_1, ^5F_1, ^5G_1, ^5I_1$
$\text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$	$f^5, f^9$	$^2P_4, ^2D_5, ^2F_7, ^2G_6, ^2H_7, ^2I_5, ^2K_5, ^2L_3, ^2M_2, ^2N_1, ^2O_1, ^4S_1, ^4P_2, ^4D_3, ^4F_4, ^4G_4, ^4H_3, ^4I_3, ^4K_2, ^4L_1, ^4M_1, ^6P_1, ^6F_1, ^6H_1$
$\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	$f^6, f^8$	$^1S_4, ^1P_1, ^1D_6, ^1F_4, ^1G_8, ^1H_4, ^1I_7, ^1K_3, ^1L_4, ^1M_2, ^1N_2, ^1Q_1, ^3P_6, ^3D_5, ^3F_9, ^3G_7, ^3H_9, ^3I_6, ^3K_6, ^3L_3, ^3M_3, ^3N_1, ^3O_1, ^5S_1, ^5P_1, ^5D_3, ^5F_2, ^5G_5, ^5H_2, ^5I_2, ^5K_1, ^5L_1, ^7F_1$
$\text{Gd}^{3+}$	$f^7$	$^2S_2, ^2P_5, ^2D_7, ^2F_{10}, ^2G_{10}, ^2H_9, ^2I_9, ^2K_7, ^2L_5, ^2M_4, ^2N_2, ^2O_1, ^2Q_1, ^4S_2, ^4P_2, ^4D_6, ^4F_5, ^4G_7, ^4H_5, ^4I_5, ^4K_3, ^4L_3, ^4M_1, ^4N_1, ^6P_1, ^6D_1, ^6F_1, ^6G_1, ^6H_1, ^6I_1, ^8S_1$

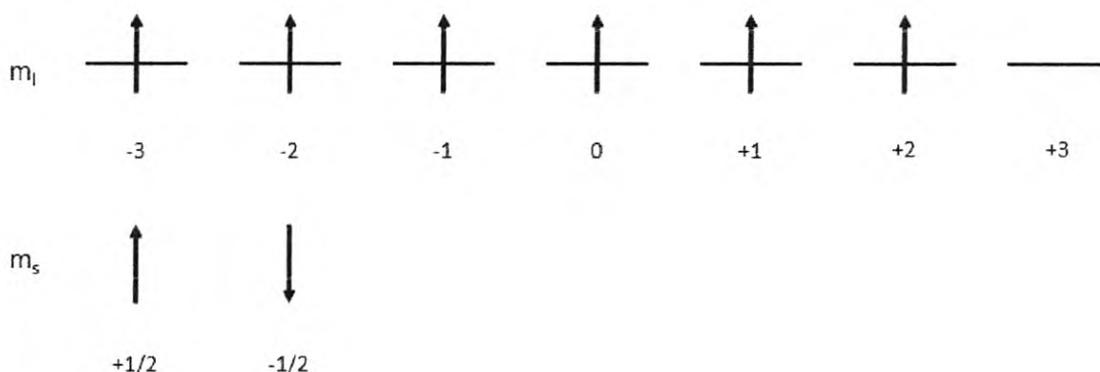
Las energías de cada nivel  $^{2S+1}L_J$  se obtienen como sigue:

$$E(^{2S+1}L_J) = \left(\frac{\lambda}{2}\right) [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)],$$

donde  $\lambda$  es la constante de acoplamiento espín-órbita. El término  $^{2S+1}L$  de menor energía es llamado término de estado base. En general este se encuentra muy separado de los términos de estados excitados debido a las energías de acoplamiento espín-órbita, excepto para los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$  [Tang y Zhang, 2015]. A pesar de que los estados excitados son complicados de calcular, el estado base puede ser determinado utilizando el conjunto de reglas conocidas como *reglas de Hund*, las cuales son las siguientes [Cotton, 2006]:

1. La multiplicidad del espín ( $2S + 1$ ) es tan grande como sea posible.
2. Si existe más de un término con la misma multiplicidad del espín, el estado base corresponde al término con  $L$  mayor.
3. En un átomo cuya capa externa está llena a menos de la mitad, el estado base es aquel con menor  $J$  posible; en caso de que la capa externa esté llene a más de la mitad, el estado base es aquel con mayor  $J$  posible.

$\text{Eu}^{3+} 4f^6$



**Figura 11** Configuración electrónica del estado base del ion  $\text{Eu}^{3+}$ .  $m_l$  representa el número cuántico magnético, que surge de la cuantización del momento angular ( $m_l = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$ ) y  $m_s$  es el número cuántico de espín que representa las proyecciones del espín en dirección arbitraria (arriba, abajo).

Para calcular el término espectroscópico del ion  $\text{Eu}^{3+} 4f^6$ , por ejemplo, las primeras dos reglas de Hund nos dicen que debemos buscar el estado con mayor valor de  $S$  y  $L$ , lo cual corresponde al llenado de cada orbital  $f$  antes de aparearse electrones (ver **Figura 11**). sumando  $S$  y  $L$  sobre cada electrón obtenemos  $L = 3$  y  $S = 3$  que corresponden al término espectroscópico  ${}^7F$ . El valor de  $J$  se encuentra entonces entre  $|3 - 3|$  y  $|3 + 3|$ , es decir, puede tomar valores como 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6. Finalmente, ya que el ion  $\text{Eu}^{3+}$  tiene 6 electrones, su capa externa está llena a menos de la mitad y de acuerdo con la tercera regla de Hund el valor de  $J$  para el estado base es 0. Así, el término de estado base del  $\text{Eu}^{3+}$  es el  ${}^7F_0$  [Atwood, 2012].

En la **Tabla 4** se muestran los estados base de los iones de lantánidos obtenidos mediante las reglas de Hund.

**Tabla 4** Estado base y separación energética entre el estado base y el primer estado excitado en iones trivalentes de lantánidos. Datos obtenidos de [Tang y Zhang, 2015].

$\text{Ln}^{3+}$	$4f^N$	Estado base	Primer estado excitado	Separación energética ( $\text{cm}^{-1}$ )
Ce	$f^1$	$^2F_{5/2}$	$^2F_{7/2}$	2,200
Pr	$f^2$	$^3H_4$	$^3H_5$	2,100
Nd	$f^3$	$^4I_{9/2}$	$^4I_{11/2}$	1,900
Pm	$f^4$	$^5I_4$	$^5I_5$	1,600
Sm	$f^5$	$^6H_{5/2}$	$^6H_{7/2}$	1,000
Eu	$f^6$	$^7F_0$	$^7F_1$	300
Gd	$f^7$	$^8S_{7/2}$	$^6P_{7/2}$	30,000
Tb	$f^8$	$^7F_6$	$^7F_5$	2,000
Dy	$f^9$	$^6H_{15/2}$	$^6H_{13/2}$	-
Ho	$f^{10}$	$^5I_8$	$^5I_7$	-
Er	$f^{11}$	$^4I_{15/2}$	$^4I_{13/2}$	6,500
Tm	$f^{12}$	$^3H_6$	$^3H_5$	-
Yb	$f^{14}$	$^2F_{7/2}$	$^2F_{5/2}$	10,000

Los niveles espectroscópicos corresponden a niveles electrónicos de iones libres bajo una simetría esférica. Cuando los iones se coordinan a ligandos de manera que adquieren una geometría no-centrosimétrica, la simetría esférica se pierde y los niveles espectroscópicos se desdoblán en subniveles.

El número de subniveles que un nivel  $^{2S+1}L_J$  puede formar es  $(2J + 1)$ , sin embargo, el número de subniveles que exhibe un nivel espectroscópico depende de la simetría de la esfera de coordinación. De esta manera, la fina estructura de los niveles espectroscópicos puede ser utilizada para determinar la simetría alrededor del ion [Atwood, 2012].

### 2.3.3 Propiedades magnéticas

Gracias a su alto momento magnético, los lantánidos son usados ampliamente en tecnología magnética tradicional y en el nuevo campo de los imanes moleculares. Las propiedades magnéticas de estos elementos son dominadas principalmente por su espín, momento angular orbital y las interacciones de los electrones del orbital f [Atwood, 2012].

Con excepción del  $\text{La}^{3+}$  y el  $\text{Lu}^{3+}$  los iones trivalentes de lantánidos contienen electrones desapareados y son paramagnéticos. Ya que los estados excitados están considerablemente separados del estado base, estos son térmicamente inaccesibles, por lo que generalmente sus propiedades magnéticas están determinadas enteramente por su estado base. Lo anterior no sucede para el  $\text{Sm}^{3+}$  y el  $\text{Eu}^{3+}$ , donde los primeros estados excitados contribuyen también al momento magnético [Cotton, 2006].

Hasta donde se conoce, la mayoría de los lantánidos tienen bajas temperaturas de Curie, lo que resulta en metales que presentan paramagnetismo a temperatura ambiente. Con excepción del gadolinio que es ferromagnético (**Tabla 5**).

**Tabla 5** Temperaturas de Curie de los elementos lantánidos. Datos obtenidos de [Voncken, 2016].

Elemento	$T_c$ (punto de Curie) (K)	Tipo de magnetismo
La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Yb, Lu	No disponible	Paramagnético
Pm	No disponible	No conocido
Gd	293	Ferromagnético
Tb	220	Paramagnético
Dy	89	Paramagnético
Ho	20	Paramagnético
Er	20	Paramagnético
Tm	32	Paramagnético

### 2.3.4 Propiedades electrónicas

La mayoría de los iones de lantánidos absorben radiación electromagnética en el rango del visible del espectro, produciendo una excitación desde el estado base hacia un estado electrónico mayor. Las transiciones de dipolo eléctrico<sup>15</sup> suelen ser más comunes que las de dipolo magnético<sup>16</sup>, especialmente en el espectro de fluorescencia, el cual se debe principalmente a transiciones f-f. Este tipo de transiciones se ven favorecidas por efectos de baja simetría en el campo de ligandos y vibraciones asimétricas que destruyen momentáneamente los centros de simetría [Cotton, 2006].

Algunas transiciones son particularmente sensitivas a cambios alrededor del ion de lantánido tanto en forma como en intensidad, tales transiciones son llamadas *transiciones hipersensitivas*. Por ejemplo, la transición  $^5D_0-^7F_2$  del europio es hipersensitiva en su emisión, siendo las demás transiciones hipersensitivas en absorción. Algunas veces las transiciones son llamadas pseudohipersensitivas si exhiben carácter hipersensitivo bajo la influencia de algunos ligandos, por ejemplo, la transición  $^5D_4-^7F_5$  del terbio [Atwood, 2012]. El papel que juega la estructura de los complejos de lantánidos en la intensidad de las transiciones electrónicas es un área de investigación activa y entre sus principales aplicaciones está la emisión de luz y la bio-imagenología [Shavaleev et al., 2015, Huskowska et al., 1998].

Los lantánidos juegan un papel muy importante en la síntesis y propiedades magnéticas de los materiales superconductores de alta temperatura. A pesar de que aún no se ha desarrollado una teoría que logre explicar por completo el fenómeno de la superconductividad, esto no representa un obstáculo para el desarrollo de estos materiales. En cuanto a los lantánidos, el lantano y lutecio son los únicos elementos que presentan superconductividad bajo condiciones estándar de presión;

---

<sup>15</sup> Las transiciones de dipolo eléctrico son consecuencia de la interacción del ion de lantánido con el vector de campo eléctrico a través de un dipolo eléctrico, el cual da origen a un movimiento lineal de carga.

<sup>16</sup> Las transiciones de dipolo magnético son causadas por la interacción del ion de lantánido con el componente del campo magnético de la luz a través de un dipolo magnético. Si la carga es desplazada por un camino curvado durante la transición, la transición puede ser de carácter dipolar magnético.

mientras que elementos como el cerio y el europio presentan superconductividad al aplicar presión [Dos Santos-García et al., 2012].

### 2.3.5 Luminiscencia y sus aplicaciones

El fenómeno de luminiscencia se refiere a la emisión de luz desde una especie<sup>17</sup> electrónicamente excitada [Valeur, 2001]. La mayoría de los iones de lantánidos exhiben luminiscencia y tienen características espectrales únicas en la región visible del espectro electromagnético, lo que resulta en diferentes colores de emisión. Muchas aplicaciones están basadas en estas emisiones características [Cotton, 2006, Pereira, 2012], siendo el europio y el terbio los más utilizados. En la **Tabla 6** se muestran las principales transiciones visibles de cada ion de lantánido que posee transiciones visibles, al igual que la intensidad típica de emisión.

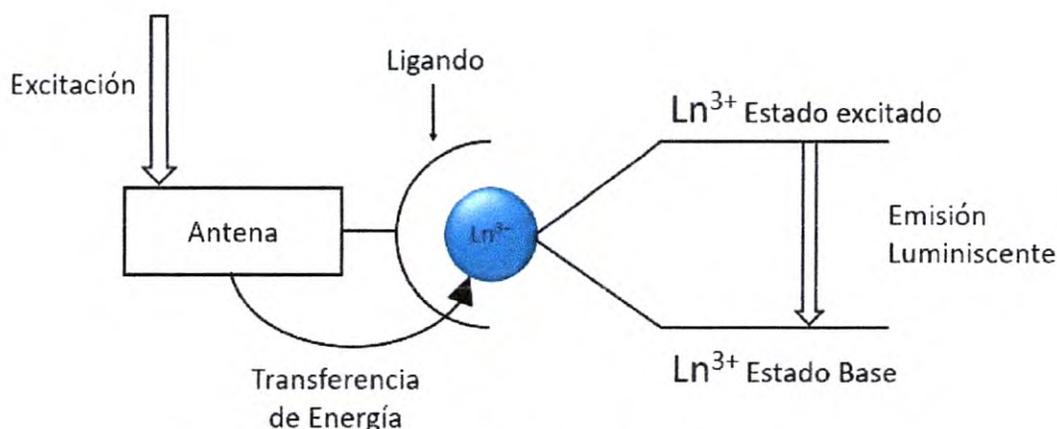
**Tabla 6** Principales transiciones visibles e intensidades típicas de emisión de iones de lantánidos. Datos obtenidos de [Atwood, 2012].

$\text{Ln}^{3+}$	Color Característico	Transición Principal	Intensidad de la Emisión
Europio	Rojo	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (615 nm)	Fuerte
	Rojo-naranjado	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (690 nm)	
Terbio	Verde	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 nm)	Fuerte
Disproσιο	Amarillo	$^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (575 nm)	Media
Samario	Naranja-rojo	$^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ (600 nm)	Media
Praseodimio	Rojo	$^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (600 nm) y $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ (650 nm)	Débil
Erbio	Verde	$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (545 nm)	Débil
Holmio	Rojo	$^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (650 nm)	Débil
Tulio	Azul	$^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (480 nm)	Débil

En teoría, es posible excitar directamente a un electrón y que este regrese al estado base en forma radiativa; sin embargo, debido a la baja absorción de los iones libres de lantánidos, tal escenario no es práctico. Para obtener una luminiscencia intensa es necesario utilizar otro compuesto que pueda absorber luz de manera eficiente y

<sup>17</sup> El término "especie" en química se refiere a una forma específica de un elemento con composición, estado de oxidación y estructura molecular definidas [IUPAC, 1997].

después transferir la energía hacia el ion de lantánido (**Figura 12**). Este fenómeno es conocido como fotosensibilización o efecto antena [[Pereira, 2012](#)].



**Figura 12** Efecto antena en los lantánidos.

Para que la fotosensibilización pueda ocurrir, debe existir una transferencia no-radiativa de energía<sup>18</sup> desde un donador hacia un aceptor, lo cual ocurre si las transiciones vibracionales del donador tienen prácticamente la misma energía que las transiciones correspondientes del aceptor. La transferencia de energía puede resultar de diferentes mecanismos cuya interacción puede ser Coulombiana o por orbitales moleculares traslapados. Las interacciones Coulombianas consisten en interacciones dipolo-dipolo de larga distancia (mecanismo de Förster) e interacciones multipolares de corta distancia. Las interacciones por orbitales traslapados incluyen intercambio de electrones (mecanismo de Dexter) e interacciones de resonancia de carga, ambas de corta distancia<sup>19</sup> [[Valeur, 2001](#)].

En algunos casos, la transferencia de energía puede extinguir la luminiscencia, lo cual se conoce como “quenching”. Por ejemplo, en solución acuosa se da una

<sup>18</sup> Mientras que la transferencia radiativa de energía es observada cuando la distancia promedio entre donador y aceptor es del orden de la longitud de onda; la transferencia de energía no-radiativa ocurre a distancias menores y puede deberse a interacciones moleculares de corto y largo rango [[Valeur, 2001](#)].

<sup>19</sup> Mientras que el mecanismo de Dexter decae exponencialmente con la distancia; la eficiencia del mecanismo de Förster depende de  $1/r^6$ .

transferencia de energía hacia las moléculas de agua que después disipan la energía en forma de vibraciones moleculares. Para evitar que esto suceda pueden utilizarse estructuras que permitan excluir a las moléculas de agua de la esfera de coordinación, utilizar solventes no-acuosos, o bien, utilizar estructuras de estado sólido [Kenyon, 2002, Matthews y Knobbe, 1993]. Estos fenómenos de transferencia de energía dan origen a aplicaciones en donde los lantánidos pueden ser utilizados como detectores moleculares, al influir estos en la luminiscencia de las especies de lantánidos [Li et al., 2017, Tan y Chen, 2012].

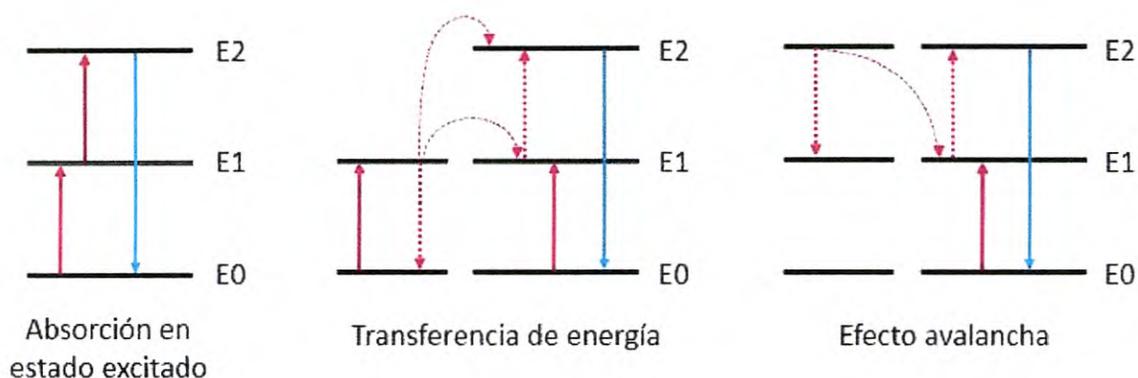
El efecto de la simetría local también es utilizado para aplicaciones en luminiscencia. Por ejemplo, en presencia de grupos simétricos que contienen un centro de inversión<sup>20</sup>, las transiciones de dipolo eléctrico son prohibidas [Blasse y Bril, 1966], por lo que pueden utilizarse distintos tipos de complejos para controlar estas transiciones y con ello el color de emisión [Zhou et al., 2018]. El proceso inverso también da origen a diferentes aplicaciones, es decir, conociendo las características de la emisión se puede inferir sobre parámetros estructurales del ambiente alrededor del lantánido [Campostrini et al., 1992].

Una de las aplicaciones más estudiadas es la conversión de energía. Los niveles de energía únicos de las tierras raras pueden ser utilizados para producir materiales con desplazamiento anti-stokes<sup>21</sup>, es decir, conversores de luz ultravioleta a visible. En el desplazamiento anti-stokes dos o más fotones en el infrarrojo son absorbidos para producir un solo fotón en el rango del visible. Esto se puede lograr de distintas formas, ya sea por la absorción de un fotón en estado excitado, transferencia de energía entre dos iones o por un efecto avalancha entre fotones [Atwood, 2012]. Estos mecanismos son ilustrados en la **Figura 13**. La conversión de energía es utilizada principalmente en celdas fotovoltaicas [de Wild et al., 2011]

---

<sup>20</sup> Una molécula contiene un centro de inversión si, con respecto a ese centro, los puntos (x,y,z) y (-x,-y,-z) corresponden a objetos idénticos.

<sup>21</sup> En la literatura el desplazamiento anti-stokes también es conocido como *upconversion*.



**Figura 13** Principales procesos de upconversion en cristales dopados de elementos lantánidos. Las flechas rojas continuas, rojas punteadas y azules representan procesos de excitación, transferencia de energía y emisión, respectivamente.

### 2.3.6. Europio

El europio es considerado el más versátil de entre los lantánidos. Como ion trivalente  $\text{Eu}^{3+}$ , su espectro de luminiscencia está compuesto de transiciones  ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_J$ , siendo las transiciones  ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_0$ ,  ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_1$  y  ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$  las de mayor importancia.

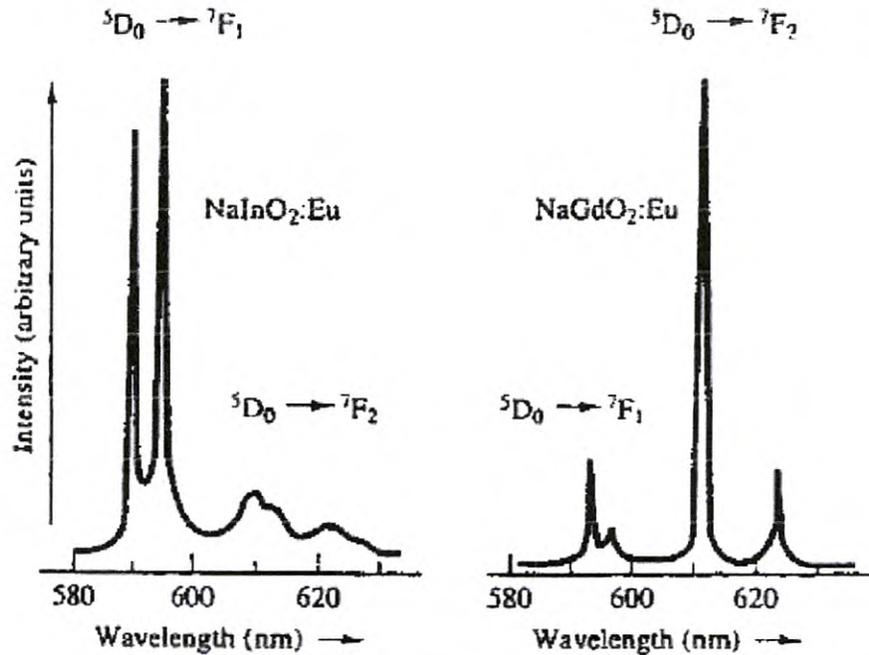
La mayoría de las transiciones observadas en el espectro de luminiscencia son transiciones de dipolo eléctrico inducido, tal es el caso de  ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$ , que además es de carácter hipersensitivo, es decir, altamente sensible a cambios en su esfera de coordinación. Estos cambios pueden ser inducidos por otra molécula, variaciones en la polaridad del solvente o incluso variaciones en el pH. Por otro lado, la intensidad de las transiciones de dipolo magnético ( ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_1$ ) es prácticamente independiente del ambiente químico, por lo que para una concentración dada de iones  $\text{Eu}^{3+}$  puede considerarse como constante [Atwood, 2012, Binnemans, 2015]. En la **Tabla 7** se muestran las transiciones  ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_J$  observadas en compuestos con  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Tabla 7** Transiciones observadas en compuestos de  $\text{Eu}^{3+}$ . Datos obtenidos de [Binnemans, 2015].

Transición	Carácter Dipolar	Posición (nm)	Intensidad relativa	Observaciones
$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$	DE	570 – 585	1 – 4	Sólo presente en algunas simetrías
$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$	DM	585 – 600	4	Intensidad independiente del ambiente
$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$	DE	610 – 630	4 – 5	Transición hipersensitiva con intensidad altamente dependiente del ambiente
$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$	DE	640 – 660	1 – 2	Transición prohibida
$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$	DE	680 – 710	3 – 4	Intensidad dependiente del ambiente
$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_5$	DE	740 – 770	1	Transición prohibida

DE y DM significan dipolo eléctrico inducido y dipolo magnético, respectivamente. Las intensidades relativas de 1-4 van como muy débil, débil, media, fuerte y muy fuerte.

Ya que las dos emisiones de mayor intensidad son las  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  y  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ , la relación de intensidades entre estas dos bandas de emisión es un buen indicador del color resultante de emisión. Entre más intensa sea la banda  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  relativa a  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  la luminiscencia se vuelve de color naranja; mientras que la emisión roja se consigue cuando la banda  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  es notablemente la transición más intensa [Atwood, 2012]. Ya que, como se mencionó, la transición  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  es hipersensitiva, basándonos en la relación de intensidades podemos obtener información sobre el ambiente alrededor de los iones  $\text{Eu}^{3+}$ . Por ejemplo, al comparar la emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  en dos óxidos distintos,  $\text{NaInO}_2$  y  $\text{NaGdO}_2$  (**Figura 14**), a pesar de que ambos tienen estructura similar, en el caso del  $\text{NaInO}_2$ , los iones de europio se encuentran en sitios centrosimétricos, por lo que la transición  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  es predominante; en cambio, en el caso del  $\text{NaGdO}_2$ , el europio se encuentra en sitios no-centrosimétricos, así que en este caso la emisión es en su mayoría debido a la transición  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  [Cotton, 2006]



**Figura 14** Luminiscencia de  $\text{Eu}^{3+}$  en  $\text{NaLnO}_2$  y  $\text{NaGdO}_2$  [Cotton, 2006].

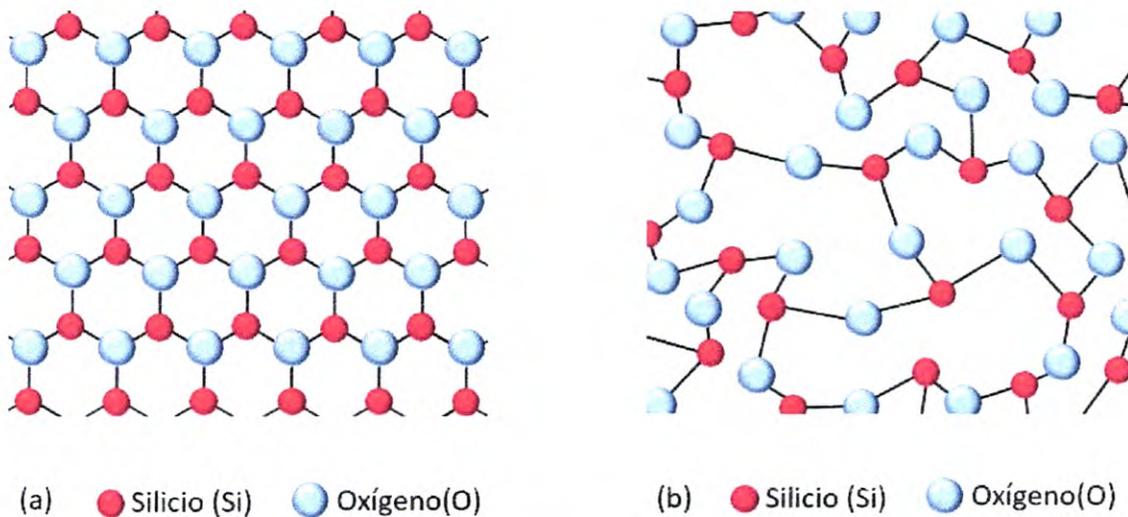
## 2.4 Oxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ )

### 2.4.1 Definición, características y estructura

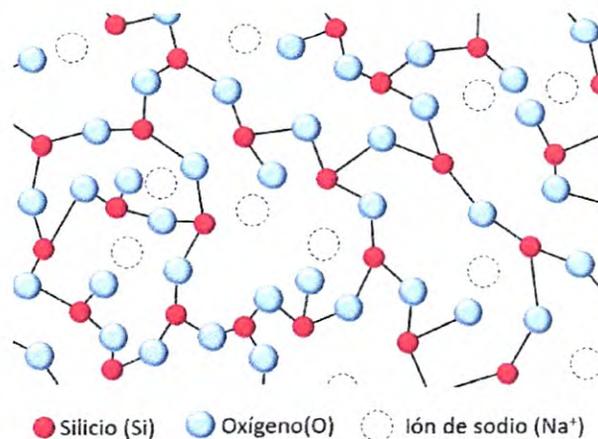
Al ser la materia prima de la industria eléctrica y electrónica, entender las propiedades del silicio ha sido una de las tareas principales de la industria desde la segunda mitad del siglo XX. Aunque no existe en estado puro en la naturaleza, en combinación con oxígeno, aluminio, magnesio y otros elementos, contribuye a cerca del 26% del peso de la corteza terrestre, con lo que es el segundo elemento más abundante en la tierra sólo después del oxígeno [Luque y Hegedus, 2003].

Al combinarse con el oxígeno, el silicio forma dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), el cual es conocido comúnmente como sílice. La sílice en su estado amorfo es el componente principal de la mayoría de los vidrios, mientras que al estar ordenado espacialmente en una red tridimensional forma una variedad de formas alotrópicas, donde la estructura cristalina más común es la del cuarzo [Newell, 2009]. La estructura

amorfa del vidrio de sílice y sílice cristalina (cuarzo), es representada en la **Figura 15**.

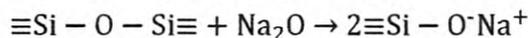


**Figura 15** Representación esquemática en dos dimensiones de la estructura de: (a) cuarzo y (b) sílice. El cuarto enlace del átomo de silicio se encuentra detrás o delante del plano.



**Figura 16** Representación esquemática en dos dimensiones de la estructura de vidrio de silicato de sodio. El cuarto enlace del átomo de silicio se encuentra detrás o delante del plano.

La sílice también puede combinarse con otros compuestos formando silicatos, por ejemplo, bajo la influencia de óxidos como el  $\text{Na}_2\text{O}$ , los enlaces de siloxano  $\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si}\equiv$  se rompen en enlaces  $\equiv\text{Si} - \text{O}^- \text{Na}^+$ , como resultado de la reacción [Karmakar et al., 2016]:



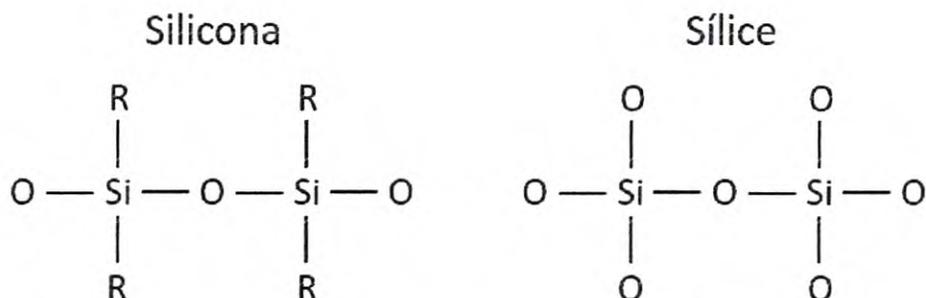
La modificación estructural que surge de esta situación es representada en la ilustración esquemática de la estructura del vidrio de silicato de sodio en la **Figura 16**.

## 2.4.2 Coordinación y características del enlace Si-O

Las redes basadas en enlaces  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  están presentes en todos los compuestos de la naturaleza que contienen silicio y en gran número de los materiales hechos por el hombre. Estos materiales están compuestos de unidades tetraédricas con un átomo central de silicio, y tienen una composición estructural que varía de acuerdo con el número promedio de esquinas que la unidad tetraédrica comparte con sus unidades vecinas. Por ejemplo, el número promedio de enlaces  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  por átomo de silicio en una molécula de silicona es dos, mientras que en una molécula de sílice es cuatro (**Figura 17**). Por otro lado, los grupos terminales, es decir, aquellos que no forman parte de la red de siloxano ( $\text{OH}$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{OR}$ , etc.), pueden modificar las propiedades de la red. Finalmente, ya que la red tetraédrica de silicio sólo comparte esquinas, su estructura tiene cierto grado de libertad, con lo que puede adoptar una variedad de geometrías distintas [Jutzi y Schubert, 2003].

Además de los compuestos de silicio-oxígeno tetraédricos, es decir, con número de coordinación igual a cuatro, se ha sugerido que los compuestos de número de coordinación mayor podrían jugar un rol importante en la química del silicio [Seiler et al., 2007]. Por ejemplo, bajo condiciones de temperatura y presión extremas, como en el manto terrestre, el silicio es octaédrico. Es necesario mencionar que a pesar de que los siloxanos forman la base de la industria de los materiales basados en silicio, la naturaleza del enlace silicio-oxígeno aún no es totalmente comprendida

[Weinhold y West, 2011], por lo que el número de coordinación del silicio plantea varias preguntas en relación con la idea de coordinación en química [Duffy y Macphee, 2007].



**Figura 17** Estructura química de la silicona y la sílice. R representa a un grupo orgánico.

### 2.4.3 Métodos de obtención del SiO<sub>2</sub> amorfo

El dióxido de silicio debe parte de su importancia al hecho de que puede ser obtenido a partir de precursores moleculares producidos industrialmente en grandes cantidades. Para tal fin, los métodos usuales de la química de estado sólido involucran control termodinámico a altas temperaturas<sup>22</sup> (mayores a 400°C), lo cual es un problema si lo que buscamos es incorporar componentes termolábiles como compuestos organometálicos o entidades biológicas. Por ello la polimerización inorgánica, mejor conocida como *proceso de sol-gel* es considerado un método general para preparar óxidos bajo condiciones de laboratorio [Corriu y Anh, 2009].

El proceso de sol-gel implica la condensación de unidades en la escala molecular para dar lugar a una suspensión coloidal llamada *sol*, en donde las partículas se unen en una red que se extiende por todo el solvente, formando un *gel* que será convertido en un vidrio después de pasar por un proceso de secado. En la práctica

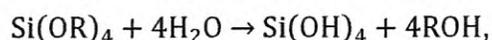
<sup>22</sup> El 80% del vidrio comercial es fabricado mediante el proceso de vidrio flotado a una temperatura de 1500°C [Newell, 2009].

el proceso sol-gel es simple, pero a nivel nanométrico y micrométrico es de hecho un proceso complejo que contiene transformaciones de distinta naturaleza [Klabunde y Richard, 2009].

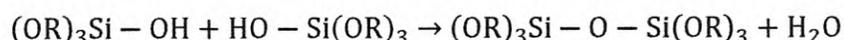
En la síntesis de sílice por la ruta sol-gel, se utiliza un alcóxido metálico como precursor, ya que estos reaccionan fácilmente con el agua ligando un ion hidroxilo al átomo metálico en una reacción llamada hidrólisis:



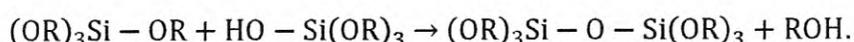
La R representa un protón u otro ligando y ROH un alcohol. Si la cantidad de agua presente en la reacción es suficiente, todos los grupos OR son remplazados por OH:



en caso contrario, de no ser completado el proceso de hidrólisis, dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden enlazarse en una reacción llamada condensación [Brinker y Sherer, 1990]:



o

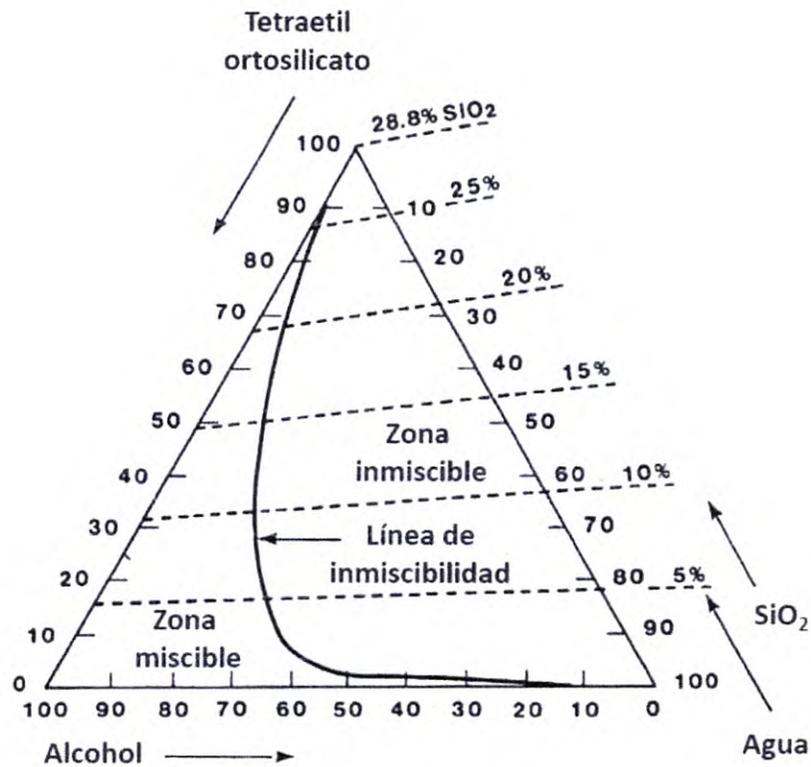


La reacción de condensación continúa formando enlaces Si – O – Si dando lugar a oligómeros que gradualmente comienzan a mezclarse para formar polímeros reticulados<sup>23</sup> (10-100nm), los cuales al agregarse forman polisilicatos de peso molecular alto. La dispersión coloidal que resulta es un sol [Corriu y Anh, 2009]. En este punto es importante mencionar que, ya que los alcóxidos son inmiscibles en agua, es necesario un agente homogeneizante, que normalmente es un alcohol (véase la **Figura 18**). Sin embargo, en algunos casos el alcohol producido como

---

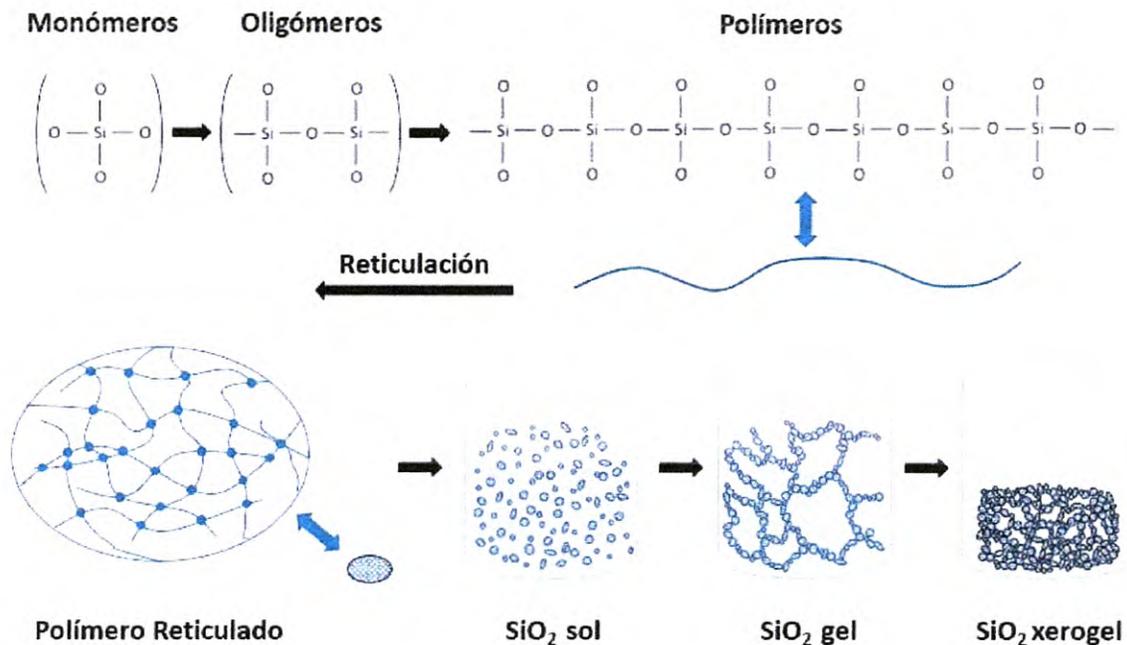
<sup>23</sup> Ya que un monómero de Si(OH)<sub>4</sub> completamente hidrolizado es tetrafuncional, la polimerización puede formar estructuras tridimensionales.

subproducto del mecanismo de hidrólisis es suficiente para homogeneizar el sistema [Brinker y Sherer, 1990].



**Figura 18** Diagrama de fases ternario de Teos:H<sub>2</sub>O:etanol (5% agua) a 25°C. Adaptado de [Brinker y Sherer, 1990].

La transición sol-gel inicia cuando los polisilicatos comienzan a enlazarse entre sí para formar una red tridimensional que se expande por el volumen del contenedor y retiene a las moléculas de solvente. Esta transición, por lo tanto, corresponde a interacciones entre las superficies de los coloides, siendo la velocidad del proceso de gelificación mayor si las superficies de estos contienen grupos SiOH (o SiOR) [Corriu y Anh, 2009]. El gel corresponde al punto límite en donde un solo cúmulo se extiende por toda la red (**Figura 19**).



**Figura 19** Diagrama esquemático de la formación de oligómeros que se unen para formar polímeros reticulados, después coloides que constituirán un sol, un gel y finalmente un xerogel.

Desde la formación de partículas primarias hasta su crecimiento y posterior agregación, la polimerización sol-gel depende del pH, temperatura, concentración y solvente utilizado. En soluciones básicas las partículas continúan creciendo en tamaño, mientras que en solución ácida (o en presencia de sales floculantes) las partículas se agregan dentro de una red tridimensional para eventualmente formar un gel, por ello, durante la síntesis se utilizan ácidos minerales o una base como catalizadores [Klabunde y Richard, 2009]. El proceso que se ve mayormente afectado por la influencia del catalizador es la reacción de hidrólisis, donde la temperatura y solvente son de importancia secundaria. Mientras que para ácidos suaves la reacción es relativamente lenta; en ácidos fuertes la reacción de hidrólisis es función de la concentración de ácido, donde se ha encontrado que para el HCL esta relación es de primer orden. Para el caso de catalizadores básicos, conforme la concentración de TEOS aumenta la reacción suele ser más complicada, se requieren concentraciones altas para obtener aumentos en la velocidad de reacción

que sean medibles, y en comparación con las condiciones ácidas, la cinética de la reacción de hidrólisis es mayormente afectada por la temperatura y naturaleza del solvente [Brinker y Sherer, 1990]. El efecto de una variedad de catalizadores en la velocidad de reacción de hidrólisis y condensación es estudiado mediante los tiempos de gelación en la **Tabla 8**.

**Tabla 8** Tiempos de gelación y pH de soluciones para sistemas TEOS-H<sub>2</sub>O-etanol empleando diferentes catalizadores. Datos obtenidos de [Pope y Mackenzie, 1986]

Catalizador	Concentración (mol. : TEOS)	pH Inicial de la Solución	Tiempo de Gelación (h)
HF	0.05	1.90	12
HCl	0.05	0.01 - 0.05	92
HNO <sub>3</sub>	0.05	0.01 - 0.05	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.05	0.01 - 0.05	106
HOAc	0.05	3.70	72
NH <sub>2</sub> OH	0.05	9.95	107
Sin catalizador	-	5.00	1000

El proceso de polimerización no termina en la formación de un gel. Ya que aún existe un sol dentro de la red del gel con pequeños polímeros o partículas que continúan agregándose, puede haber cambios posteriores a la gelación, ya sea por fuerzas de capilaridad debidas a la interacción entre el solvente y las paredes de las porosidades, o por enlaces químicos de los grupos activos a través de los poros. De esta manera comienza a formarse una fase sólida al inducir una contracción en la red y una expulsión del solvente en un proceso llamado sinéresis [Brinker y Sherer, 1990].

Durante el proceso de secado, el gel reduce su volumen hasta convertirse en un sólido con una gran cantidad de poros micrométricos llamado xerogel. Usualmente este proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente o ligeramente elevada y su duración depende principalmente del tamaño de la muestra que se desee conseguir. Para evitar fracturas en el vidrio, es necesario mantener una velocidad de secado baja, ya que, al ser los poros de tamaño micrométrico, la presión hidrostática del

líquido atrapado dentro de dichos poros puede llegar a colapsar la estructura del vidrio. Otro método que puede ser utilizado para reducir las fracturas, es el de modificar la estructura del vidrio de manera que el tamaño de los poros se incremente, lo cual nos lleva a reconsiderar la influencia del catalizador [Jones, 1989].

#### 2.4.4 Aplicaciones del SiO<sub>2</sub>

La compatibilidad de la sílice con otras entidades de la química molecular la convierte en una parte integral de la ciencia de materiales [Corriu y Anh, 2009]. La sílice es utilizada ampliamente en la industria y es un componente clave en la manufactura de muchos productos de la vida cotidiana. Desde aplicaciones de alta tecnología como cables de fibra óptica o chips de computadora hasta ventanas, botellas, cerámica, porcelana o cemento, todos son ejemplos de objetos compuestos principalmente de silicio, específicamente de sílice.

Mientras que la sílice soluble en agua es utilizada en limpiadores, aglutinantes y adhesivos [Iler, 1979], el vidrio de sílice presenta varias ventajas frente a otros materiales, por ejemplo, alta transparencia, bajo costo, fabricación sencilla y rigidez mecánica, además, ayuda a prevenir la oxidación de metales y resiste altas dosis de radiación [Karmakar et al., 2016]. Por ello, el SiO<sub>2</sub> representa la forma más conveniente y la ruta más eficiente de preparar y dar forma a materiales dotados de alguna propiedad de interés, de manera que una entidad molecular con propiedades potencialmente útiles pueda ser convertida en un nanomaterial [Corriu y Anh, 2009].

Como materiales de soporte, las xerogeles de sílice se utilizan para construir redes tridimensionales donde los materiales huéspedes se dispersan por la matriz de SiO<sub>2</sub>. Debido a que en la mayoría de los casos hay una mínima interacción entre la matriz y las inclusiones o cúmulos huéspedes, estos pueden interactuar libremente, además, es posible variar la distancia entre dichos cúmulos, lo cual permite obtener

sistemas interesantes desde el punto de vista científico y tecnológico [González-Hernández et al., 2000].

Otra de las aplicaciones más importantes es la producción de recubrimientos fabricados a partir de SiO<sub>2</sub> cristalino o amorfo, que pueden exhibir una amplia variedad de propiedades. Por ejemplo, se ha utilizado a la sílice como un revestimiento antirreflejante para estudiar materiales con propiedades ópticas no-lineales que no podrían ser estudiados mediante otro método [Devine, 1987].

## 2.4.5 Dopaje de SiO<sub>2</sub> con tierras raras

La luminiscencia de los iones de tierras raras es un campo de estudio que se ha mantenido en crecimiento debido a la demanda de fuentes ópticas y amplificadores que operen a longitudes de onda compatibles con la tecnología de comunicaciones por fibra óptica, y que puedan ser integrados dentro de dispositivos microelectrónicos [Rebohle y Skorupa, 2010]. Por ello, los materiales dopados con tierras raras, en particular la sílice y el silicio, son de crucial importancia para la optoelectrónica y son utilizados ampliamente como amplificadores ópticos y en láseres de estado sólido [Kenyon, 2002].

Incorporar compuestos de tierras raras dentro de matrices orgánicas o inorgánicas para lograr una dispersión uniforme a nanoescala es una tarea complicada. Sin embargo, la tecnología sol-gel provee una alternativa para preparar tales nanoestructuras, ofreciendo un grado de control sobre la estructura y composición de la matriz [Yang y Sheng, 2000]. Típicamente, los dopantes de tierras raras son incorporados en el gel de sílice al añadir las especies solubles dentro del sol del precursor inicial, para después ser depositado por spin-coating en un sustrato, o bien, colocado en un molde para formar un monolito. El material resultante presenta una alta estabilidad y mejora de las propiedades luminiscentes de los iones de tierras raras, sin sacrificar la estabilidad y sencillez de fabricación del vidrio de sílice. [Gonçalves et al., 2002].

Dentro de la matriz de sílice, el espectro de emisión de las tierras raras es similar al de los polvos de tierras raras, sin embargo, se observa una reducción en el ancho de banda, de manera que hay una mayor intensidad en la luminiscencia, así como una mayor pureza en el color. Lo anterior se debe principalmente a un aumento en el tiempo de vida de fluorescencia, ya que la red de la matriz sólida restringe el movimiento molecular, con lo cual disminuyen las transiciones no-radiativas [Yang y Sheng, 2000].

En general, la luminiscencia aumenta al aumentar la concentración de tierras raras hasta llegar a un máximo, seguido de una disminución de la intensidad para concentraciones mayores. Esto se debe a que, a concentraciones altas, la distancia entre iones es lo suficientemente pequeña como para que estos puedan interactuar entre sí<sup>24</sup>, con lo cual aumentan las rutas de decaimiento no-radiativo [Kenyon, 2002]. Por lo tanto, para bajas concentraciones, el incremento en la intensidad de la luminiscencia puede ser entendido como un aumento en el número de centros luminiscentes entre mayor sea la concentración, mientras que para concentraciones más altas, los efectos de saturación dominan la dependencia de la intensidad con la concentración [Gonçalves et al., 2002].

## 2.5 Nanopartículas de Au

### 2.5.1 Definición, Características y Estructura

Las nanopartículas metálicas en suspensión coloidal han sido utilizadas por el hombre desde hace siglos como decoración ornamental [Ramachandra et al., 2000], sin embargo, fue hasta mediados del siglo XIX que Michael Faraday comenzó a estudiar los mecanismos de formación de lo que él llamó “metales divididos”

---

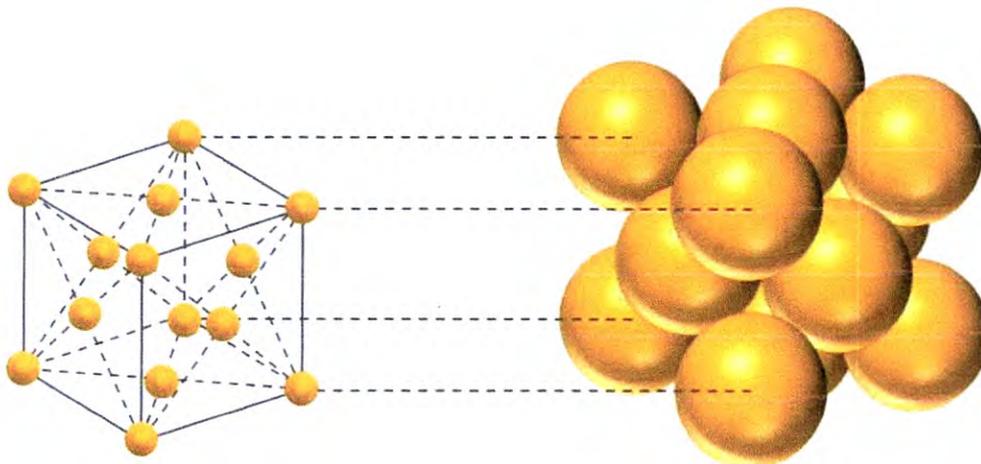
<sup>24</sup> Además de disminuir la distancia entre iones conforme la concentración aumenta, por encima de una concentración crítica, los iones de tierras raras tienden a precipitar, formando agregados que incrementan las interacciones ion-ion.

[Faraday, 1857], dando nacimiento a la química de coloides. Desde entonces, ha habido grandes avances en el entendimiento de la naturaleza de lo que hoy conocemos como nanopartículas.

Actualmente, la síntesis de nanopartículas metálicas es un campo de investigación de gran interés. Al construir nanoestructuras de determinado tamaño, orientación, composición y estructura cristalina, es posible controlar las propiedades físicas y químicas de estas, por ejemplo, la densidad de átomos en la superficie y la reactividad química [Binns, 2010]. Por ello, estas estructuras nanométricas no pueden ser simplemente tratadas como bloques elementales de metal, tal como lo suponía Faraday.

A pesar de que el oro pertenece al grupo de los metales nobles, las partículas de oro de tamaño nanométrico son químicamente activas para numerosas reacciones, y poseen propiedades ópticas y electrónicas únicas que pueden ser sintonizadas si se controla su tamaño y estructura. Estas características han hecho de las nanopartículas de oro uno de los nanomateriales más utilizados para la investigación académica, y un componente integral en dispositivos médicos y productos industriales [Huang y El-Sayed, 2010, Schultz, 2003, Ali et al., 2012].

El oro adopta una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (**Figura 20**) con una constante de red de 4.08 Å y permanece en estado sólido hasta temperaturas cercanas a los 1000 °C [Klabunde y Richard, 2009]. En su forma nanoestructurada, presenta baja citotoxicidad, alta biocompatibilidad, y superficies fácilmente modificables que lo hacen útil en aplicaciones biológicas, además, es un catalizador heterogéneo para numerosas reacciones [Park et al., 2016]. Por otro lado, la resonancia plasmónica que domina su espectro de absorción es altamente sensitiva a cambios en la forma y el tamaño, y tiene una respuesta intensa en el rango visible del espectro electromagnético [Huang y El-Sayed, 2010]



**Figura 20** Estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc)

## 2.5.2 Principales Rutas de Síntesis

A diferencia del material en bulto, la relación superficie-volumen juega un papel fundamental en la termodinámica y cinética de crecimiento de estructuras nanocristalinas. La energía superficial es crucial para comprender y predecir la morfología de nanocristales de metales nobles y determina en gran medida el crecimiento de partículas incluso a mesoescala. En un material isotrópico, como un sólido amorfo, la energía superficial total disminuye si para un volumen fijo el área superficial decrece. Por ello la forma de las partículas que resultan son esferas perfectamente simétricas. Sin embargo, para metales nobles con estructura cúbica centrada en las caras, como en el caso del oro, la energía superficial varía entre cada plano cristalográfico, y esta anisotropía resulta en morfologías estables donde la energía libre es minimizada por partículas ligadas por planos de bajo índice que exhiben una mayor densidad atómica [Tao et al., 2008].

El control cristalográfico sobre la nucleación y crecimiento en nanopartículas de oro ha sido ampliamente estudiado en métodos coloidales. Generalmente, los métodos de síntesis que consisten en la reducción de una sal metálica en solución dan como resultado partículas isotrópicas que van desde esferas hasta cubos, octaedros, o

versiones truncadas de estas formas. Las partículas anisotrópicas de oro poseen una morfología termodinámicamente desfavorable, y su formación se atribuye a las condiciones particulares de la reacción en donde son sintetizadas [Lofton y Sigmund, 2005].

Es importante tomar en cuenta que las condiciones necesarias para la nucleación de nanocristales difieren de las requeridas para un crecimiento selectivo. La formación de partículas primarias ocurre tan pronto la concentración de los reactantes llega a una saturación crítica, lo que resulta en un proceso de nucleación rápido y a un crecimiento en todas las superficies del cristal. Por ello, para lograr un control eficiente del crecimiento de las partículas, se deben desacoplar los procesos de nucleación y crecimiento, razón por la cual el control de forma se lleva a cabo normalmente en un proceso de dos etapas que consiste en una alteración de las condiciones de la reacción posterior a la formación de partículas primarias. Estos métodos coloidales presentan numerosas ventajas, ya que no requieren de un equipamiento especializado y se pueden sintetizar grandes cantidades de nanopartículas [Grzelczak et al., 2008].

En las síntesis coloidales, el control en la forma a nivel cristalográfico se logra utilizando agentes moleculares conocidos como adsorbentes selectivos, los cuales actúan estabilizando planos específicos del cristal a través de interacciones moleculares. Así, el crecimiento queda limitado en aquellos planos donde la unión es fuerte y promovido en aquellos planos donde la unión es débil. Algunos ejemplos de adsorbentes selectivos utilizados en el control de forma de nanopartículas de oro son los sistemas surfactantes, conocidos como *soportes blandos*; procesos de polirol, donde se emplean polímeros como el PVP; y moléculas pequeñas que presentan unión preferente, como el nitrato de plata [Tao et al., 2008].

Dentro de los métodos de síntesis de nanopartículas anisotrópicas de oro, el crecimiento de nanocilindros es el protocolo mejor establecido en términos del grado de control del tamaño, forma y monodispersidad, además, los nanocilindros de oro se caracterizan por ser estables, fáciles de sintetizar y proveer alta reproducibilidad [Klabunde y Richard, 2009]. Existe una amplia variedad de métodos de síntesis que

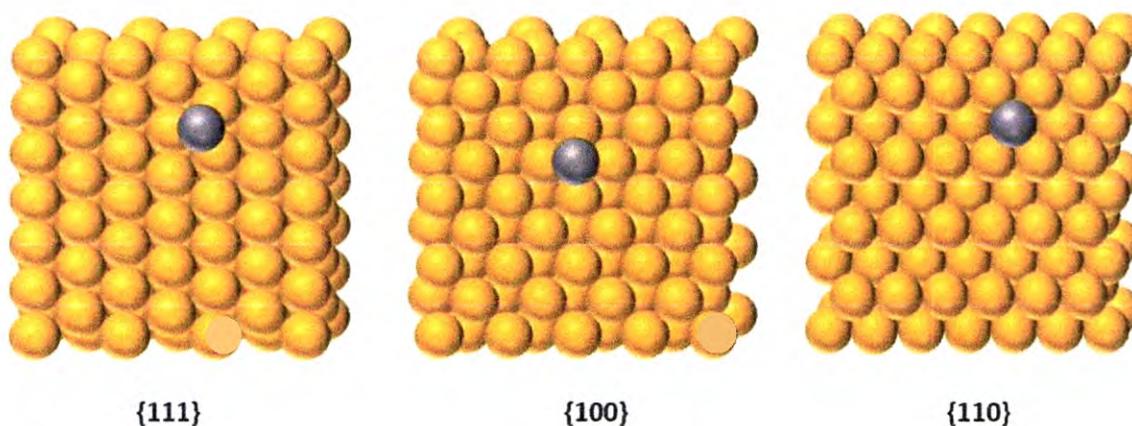
dan como resultado nanocilindros, sin embargo, el método de crecimiento de semillas mediado ha sido el método más eficiente y popular en la literatura desde su desarrollo a principios de la década pasada [Grzelczak et al., 2008, Klabunde y Richard, 2009, Lohse y Murphy, 2013].

La síntesis por crecimiento de semillas mediado involucra la formación de partículas primarias monocristalinas llamadas semillas (1.5 nm), generadas mediante la reducción de una sal metálica ( $\text{HAuCl}_4$ ) por un agente reductor fuerte ( $\text{NaBH}_4$ ) en presencia de un agente estabilizante (citrato de Sodio), para después ser añadidas a una solución de crecimiento que contiene una sal metálica y un surfactante [bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB)] junto con un agente reductor débil (ácido ascórbico).

Usando esta técnica, se pueden obtener nanocilindros de entre 10 y 20 nm de diámetro y de hasta 300 nm de longitud con un rendimiento relativamente alto, y se puede controlar la relación de aspecto mediante la relación entre la cantidad de semillas y sal metálica, o mediante la adición de pequeñas cantidades de iones metálicos durante la etapa de crecimiento [Bréchnac et al., 2007, Jana et al., 2001].

El mecanismo preciso que da lugar a la formación de nanocilindros, así como el papel que juega cada uno de los reactivos en la síntesis, aún sigue siendo tema de debate, sin embargo, algunos autores han propuesto mecanismos de crecimiento que podrían explicar la formación de dichas estructuras [Grzelczak et al., 2008, Tao et al., 2008, Lofton y Sigmund, 2005, Jana et al., 2001, Nikoobakht y El-Sayed, 2003, Dreaden et al., 2012]. En general, se propone que en presencia de concentraciones altas de CTAB, la adición de  $\text{AgNO}_3$  lleva a la formación de  $\text{AgBr}$  y posteriormente los iones de  $\text{Ag}^+$  son adsorbidos en la superficie de las partículas, lo que restringe el crecimiento a lo largo de la dirección en donde son adsorbidos (**Figura 21**). El efecto del surfactante también juega un papel importante y se le atribuyen dos roles clave. Primero, los nanocilindros de oro quedan cargados positivamente debido a la presencia de una doble capa de surfactante catiónico. Después, los iones de  $\text{Au(I)}$  (producto de la reducción de  $\text{Au(III)}$  por el ácido ascórbico) quedan también unidos

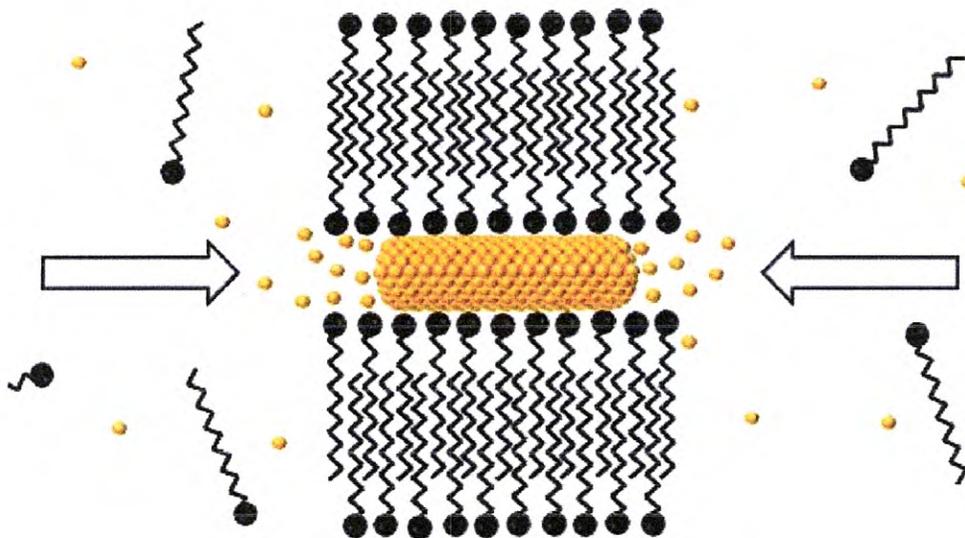
a las micelas de CTAB presentes en la solución, de manera que el ritmo de crecimiento de las semillas de oro queda determinado por el flujo de partículas de oro cargadas. Finalmente, la forma curvada de los extremos de los nanocilindros hace que el potencial superficial en presencia de CTAB decrezca en tales regiones, y como consecuencia el flujo de partículas de oro cargadas es mayor en los extremos (**Figura 22**).



**Figura 21** Ilustración esquemática del depósito de nanopartículas de plata (esferas grises) en diferentes planos cristalográficos de oro (esferas doradas).

### 2.5.3 Aplicaciones

Con el desarrollo de métodos de síntesis cada vez más eficientes, el rango de aplicaciones de las nanopartículas de oro ha crecido rápidamente durante los últimos años. Las propiedades únicas que presentan estas nanoestructuras han generado grandes expectativas sobre su uso en aplicaciones biomédicas, ópticas y electrónicas.



**Figura 22** Dibujo ilustrativo de la formación de bicapas de CTAB sobre la superficie de nanocilindros de oro. La formación de los nanocilindros podría ser promovida por la presencia de la bicapa conforme los iones de oro son introducidos.

En la medicina, las nanopartículas de oro presentan una amplia variedad de aplicaciones, principalmente en tratamientos contra el cáncer [Dreaden et al., 2012, 2018], por ejemplo, se busca utilizar nanopartículas de oro como agentes de contraste, gracias a que presentan una fotoestabilidad y sección transversal de absorción superior a las moléculas usadas tradicionalmente [Wang et al., 2015]. Además, una ventaja particular es el hecho de que poseen un alto coeficiente de extinción en la región del infrarrojo cercano, donde los tejidos y fluidos biológicos tienen una absorción mínima, lo que las convierte en potenciales candidatas para terapias fototérmicas [Huang et al., 2006]. Dentro de la medicina, las nanopartículas de oro pueden ser utilizadas también en farmacología, ya sea como transportadoras de fármacos o como fármacos intrínsecos, pues a pesar de que en general presentan baja citotoxicidad, en diámetros muy pequeños (menos de 2 nm) son capaces de penetrar paredes celulares, lo cual las vuelve extremadamente tóxicas. Sin embargo, tal enfoque puede ser útil en terapias clínicas si las nanopartículas son funcionalizadas para ser dirigidas a objetivos específicos [Alkilany y Murphy,

2010, Khan et al., 2012]. Por sus capacidades de absorción y dispersión de luz dentro de un ancho de línea relativamente estrecho, las nanoestructuras de oro pueden ser utilizadas como nanoantenas, capturando radiación electromagnética de una frecuencia específica y transfiriéndola hacia objetos en nanoescala [Chen et al., 2013]. Esta propiedad, junto con el hecho de que en resonancia plasmónica ocurre un confinamiento del campo eléctrico incidente en los alrededores de la nanoestructura, da origen a aplicaciones en física de semiconductores [Huang et al., 2003, Konda et al., 2007], donde destacan principalmente las aplicaciones en celdas solares fotovoltaicas [Atwater y Polman, 2010, Gangadharan et al., 2016].

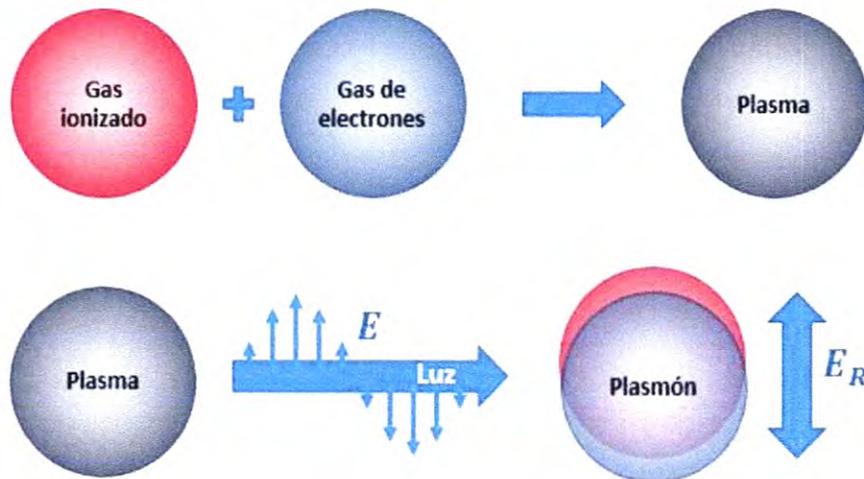
Otro aspecto importante de los nanocristales de oro, es que estos pueden ser empleados para construir metamateriales con posibles aplicaciones en nanofotónica, pues al intensificar el campo eléctrico dentro de un volumen reducido, surge la posibilidad de poder fabricar sensores compactos extremadamente sensibles [Chen et al., 2013]. Por ejemplo, al formar arreglos altamente ordenados de nanocristales de oro se obtienen metamateriales altamente sensibles a los cambios en el índice de refracción del medio. Propiedad que es utilizada para el desarrollo de biosensores plasmónicos [Kabashin et al., 2009].

#### 2.5.4 Plasmón de Superficie

Los plasmones de superficie surgen como un fenómeno de interacción radiación-materia cuando una onda electromagnética interactúa con los electrones de conducción de un metal<sup>25</sup> [Hu et al., 2006]. Este fenómeno, consiste en una oscilación colectiva de la densidad de electrones libres en la interfaz entre un metal y un dieléctrico y es el origen de propiedades ópticas que difícilmente podrían atribuirse a otro fenómeno físico [Kelly, 2003].

---

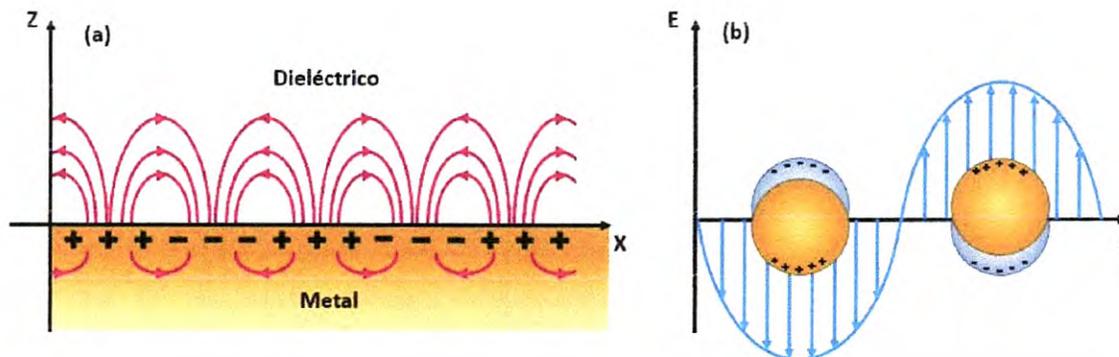
<sup>25</sup> Ya que para la formación de plasmones superficiales es esencial la presencia de electrones libres entre la interfaz de dos materiales, en la práctica esto implica siempre que uno de los materiales sea un metal donde los electrones libres de conducción son abundantes [Schasfoort y Tudos, 2008].



**Figura 23** En un metal, la combinación de la red de iones positivos y el gas de electrones libres forma un plasma. Al interactuar con una onda electromagnética se produce una oscilación en el plasma, la cual es conocida como plasmón.

Podemos entender una gran cantidad de las propiedades físicas de un metal en términos del modelo de Drude del gas de electrones libres [Drude, 1900], según el cual, los electrones de valencia de los átomos que constituyen el metal se vuelven electrones de conducción y pueden moverse libremente a través del volumen del metal [Kittel, 2005]. De acuerdo con el modelo de Drude, cuando una partícula metálica es iluminada, el campo electromagnético de la luz ejerce una fuerza sobre los electrones de conducción que se mueven dentro del volumen de la partícula, produciendo un desplazamiento relativo del gas respecto a la red de iones positivos. El desplazamiento de los electrones de conducción genera un campo eléctrico que actúa como una fuerza restauradora, forzando a los electrones a regresar a su estado de equilibrio. El movimiento resultante es una oscilación longitudinal colectiva del gas de electrones libres (**Figura 23**), la cual se conoce como oscilación del plasma en el metal y cuya frecuencia está determinada por la densidad de

electrones, masa efectiva de los electrones<sup>26</sup>, y el tamaño y forma de la distribución de carga [Kelly et al., 2003].



**Figura 24** (a) Propagación de plasmones superficiales a través de la interfaz metal-dieléctrico y (b) Plasmón superficial localizado en una nanopartícula metálica.

De la misma manera que un fonón es una cuasipartícula que resulta de la cuantización de los modos vibracionales de una red cristalina, un plasmón es un cuanto de oscilación del plasma [Kittel, 2005]. Dependiendo de las condiciones de frontera, dentro de un metal se puede distinguir entre plasmones de volumen y plasmones superficiales. Los plasmones de volumen se propagan como una oscilación longitudinal de la densidad de carga dentro del volumen de un metal, mientras que los plasmones superficiales, son el resultado de las diferentes movilidades de los electrones en la superficie del metal cuando este se encuentra dentro de un medio dieléctrico, pues al ser el metal un medio no transparente a la radiación electromagnética incidente, la movilidad de los plasmones en la interfaz metal-dieléctrico es alta en dirección paralela a la superficie del metal y limitada en la dirección perpendicular (**Figura 24a**) [Pitarke et al., 2007].

En el caso de partículas metálicas con tamaño dentro del rango de penetración del campo electromagnético en el metal, no existe una distinción clara entre plasmones

<sup>26</sup> En el modelo de Drude, el potencial de la red de iones y las interacciones electrón-electrón no son tomadas en cuenta. En su lugar, se asume que algunos aspectos de la estructura de bandas son incorporados dentro de la masa efectiva de cada electrón [Maier, 2007].

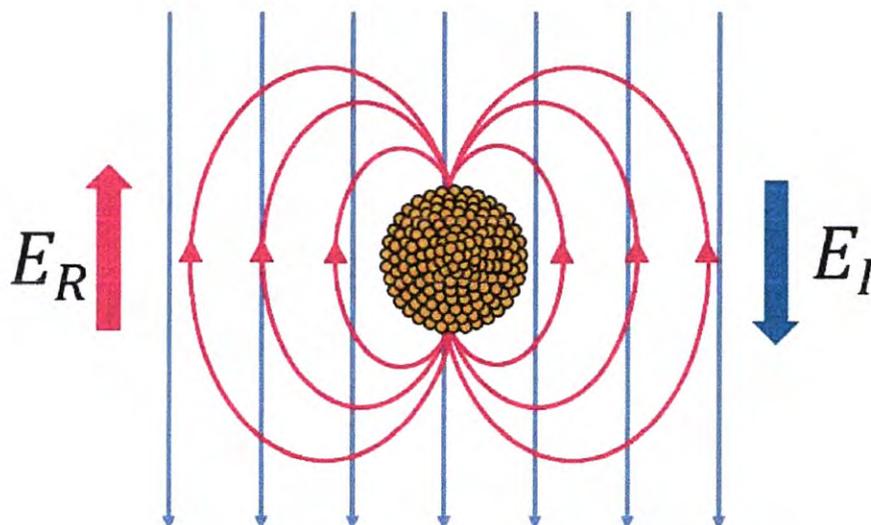
de volumen y plasmones superficiales, ya que, a diferencia del metal en bulto, un campo electromagnético externo puede penetrar dentro del volumen de la partícula [Brongersma, 2007]. Además, para tamaños comparables con la longitud de onda de la luz incidente, el confinamiento de los electrones lleva a plasmones de superficie localizados, es decir, excitaciones no propagativas de los electrones de conducción acoplados al campo electromagnético (**Figura 24b**) [Maier, 2007].

Si bien no podemos cuantificar directamente el movimiento de los electrones, podemos obtener información de la frecuencia y amplitud de la oscilación del plasma indirectamente. Cuando una onda electromagnética incide con una frecuencia tal que se cumple una relación de resonancia con la oscilación del plasma, se produce el fenómeno de resonancia de plasmón superficial, de modo que la amplitud de la oscilación aumenta y por ende hay una extinción parcial de la onda electromagnética incidente al pasar a través de la nanopartícula. Durante este proceso, puede ocurrir el fenómeno de absorción, el cual se caracteriza por la conversión de fotones incidentes a fonones; o bien los fotones pueden ser reemitidos en todas direcciones, lo cual se conoce como dispersión [Klabunde y Richard, 2009]. Ambos procesos están relacionados con la interacción entre el campo eléctrico incidente y el campo eléctrico de la partícula (**Figura 25**), los cuales interfieren destructiva o constructivamente dependiendo de su orientación [García, 2011].

Al ser la resonancia de plasmones superficiales un fenómeno de interacción radiación materia, un análisis cuantitativo involucra resolver las ecuaciones de Maxwell con condiciones en la frontera. La solución exacta a este problema es posible sólo para ciertas geometrías<sup>27</sup> y fue desarrollada por Gustav Mie [Mie, 1908]. La teoría de Mie provee una solución exacta para nanopartículas esféricas no interactuantes considerando que los distintos eigenmodos son de carácter dipolar o multipolar [Brongersma, 2007].

---

<sup>27</sup> Actualmente, existen soluciones exactas sólo para esferas, cascarones esféricos concéntricos, esferoides y cilindros infinitos.



**Figura 25** Representación del campo eléctrico de la radiación incidente ( $E_I$ ) y el campo eléctrico debido a la oscilación de los electrones en la superficie de la nanopartícula ( $E_R$ ).

De acuerdo con la teoría de Mie, los factores de eficiencia de extinción, absorción y dispersión están dados por:

$$Q_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}[a_n + b_n]$$

$$Q_{disp} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) [a_n^2 + b_n^2]$$

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{disp},$$

donde

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)}$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)}$$

$$x = \frac{2\pi n_m R}{\lambda},$$

donde  $Re$  denota la parte real,  $m$  es la relación entre el índice de refracción de la nanopartícula  $n$  y el del medio  $n_m$ ;  $x$  es el parámetro de tamaño;  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente;  $R$  es el diámetro de la nanopartícula;  $\psi_n$  y  $\xi_n$  son las funciones de Riccati-Bessel, y las primas representan la primera diferenciación respecto al argumento en paréntesis [Klabunde y Richard, 2009].

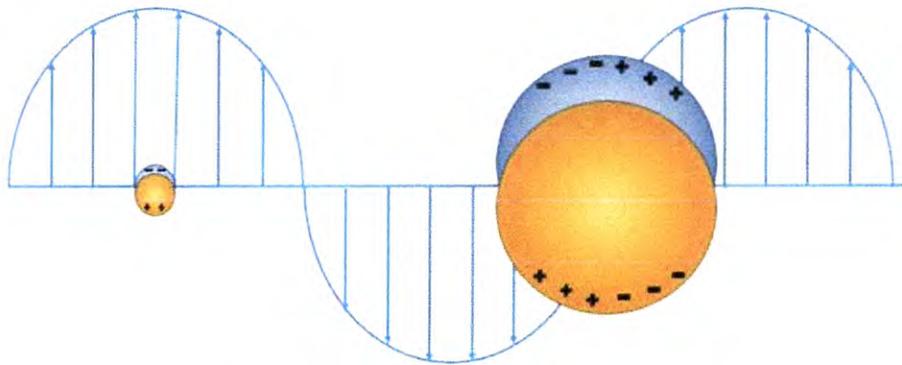
Ya que la absorción de luz de nanopartículas metálicas con tamaños menores a la longitud de onda presenta una banda de resonancia plasmónica dentro del espectro visible (~360-720 nm), el campo eléctrico dentro de las nanopartículas puede ser considerado como uniforme (**Figura 26**), de manera que podemos describir a la partícula como un dipolo [García, 2011]. Esta aproximación puede ser adaptada para una forma arbitraria y se ha demostrado su utilidad para describir el espectro de absorción de nanocilindros de oro [Brioude, 2005].

Los nanocilindros de oro presentan un claro ejemplo de cómo la resonancia de plasmones superficiales es fuertemente afectada por la geometría de la nanopartícula. Una importante consecuencia es el hecho de que el plano de incidencia en un nanocilindro tiene dos orientaciones distintas, lo que da origen a dos bandas de extinción distintas producidas por la oscilación de los electrones a través y a lo largo del eje longitudinal [Klabunde y Richard, 2009]. Para describir el comportamiento de estas dos bandas de extinción es necesario modificar las condiciones de frontera utilizadas en la teoría de Mie para incorporar factores geométricos [Gans, 1915]. En este caso, la longitud de onda de máxima resonancia corresponde a la resonancia de plasmones longitudinales y está dada por

$$\lambda_{max} = (52.95R - 41.68)\epsilon_m + 466.38,$$

donde  $\epsilon_m$  es la constante dieléctrica del medio y  $R$  es la relación de aspecto, definida como la longitud del cilindro dividida entre el ancho [Yan et al., 2003], lo que concuerda con los resultados experimentales reportados en la literatura [Brioude, 2005]. Por otro lado, cuando  $R$  aumenta, la resonancia de plasmones transversales

se desplaza ligeramente a longitudes de onda menores y su intensidad disminuye [Van der Zande et al., 2000].



**Figura 26** Campo eléctrico y distribución de carga superficial en nanopartículas muy pequeñas (izquierda) y de tamaño comparable (derecha) a la longitud de onda incidente.

Lo anterior provee un método para sintonizar la longitud de onda de plasmones superficiales controlando la relación de aspecto, lo cual constituye la base de gran parte de las aplicaciones de los nanocilindros de oro.

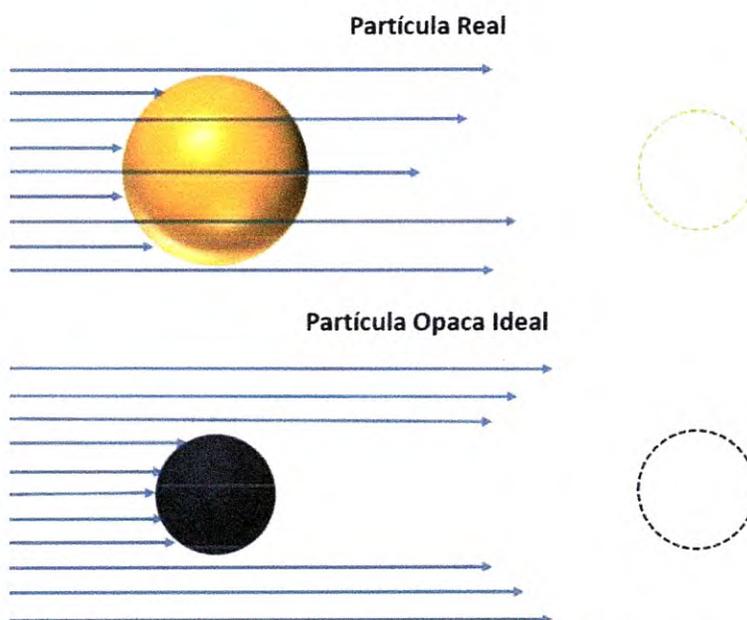
### 2.5.5 Propiedades Electrónicas y Ópticas

Una de las propiedades más importantes de las nanopartículas de oro es la eficiencia con la que estas absorben luz. Podemos cuantificar la eficiencia de absorción de una partícula por su *sección de absorción transversal*.

Clásicamente la sección de absorción transversal corresponde al área que cubre una partícula opaca ideal<sup>28</sup> al absorber la misma cantidad de fotones que la partícula estudiada (véase la **Figura 27**). Además del fenómeno de absorción y transmisión de luz, las partículas también pueden interactuar con la luz dispersándola, por lo

<sup>28</sup> El término *partícula opaca ideal* se refiere a una partícula que absorbe todos los fotones que inciden en su superficie.

que, de manera similar al caso de absorción, se utiliza el término *sección transversal de dispersión* para referirse al área de una partícula ideal que dispersa todos los fotones que inciden en su superficie.



**Figura 27** Dibujo ilustrativo de la sección transversal de absorción (línea punteada) para una partícula real y para una partícula opaca ideal de igual sección transversal de absorción.

Finalmente, la sección transversal de extinción representa la eficiencia con la que una partícula remueve fotones de un haz de luz incidente, ya sea por absorción o dispersión. Para una partícula opaca ideal esférica, la sección transversal de extinción toma un valor máximo de  $\pi R^2$ , es decir, la sección transversal de extinción coincide con su sección transversal geométrica, sin embargo, para una partícula real de tamaño nanométrico la sección transversal de extinción no suele superar el 10% de la sección transversal geométrica [García, 2011].

Para nanopartículas de metales nobles, se ha encontrado que la sección transversal de extinción puede ser de hasta 10 veces su sección transversal geométrica, es decir, la nanopartícula es capaz de absorber y dispersar fotones más allá de su posición física. Además, partiendo de la ley de Beer-Lambert si se considera un haz

de luz que atraviesa por un medio con nanopartículas, la intensidad saliente está dada por

$$I = I_0 e^{-C\sigma x},$$

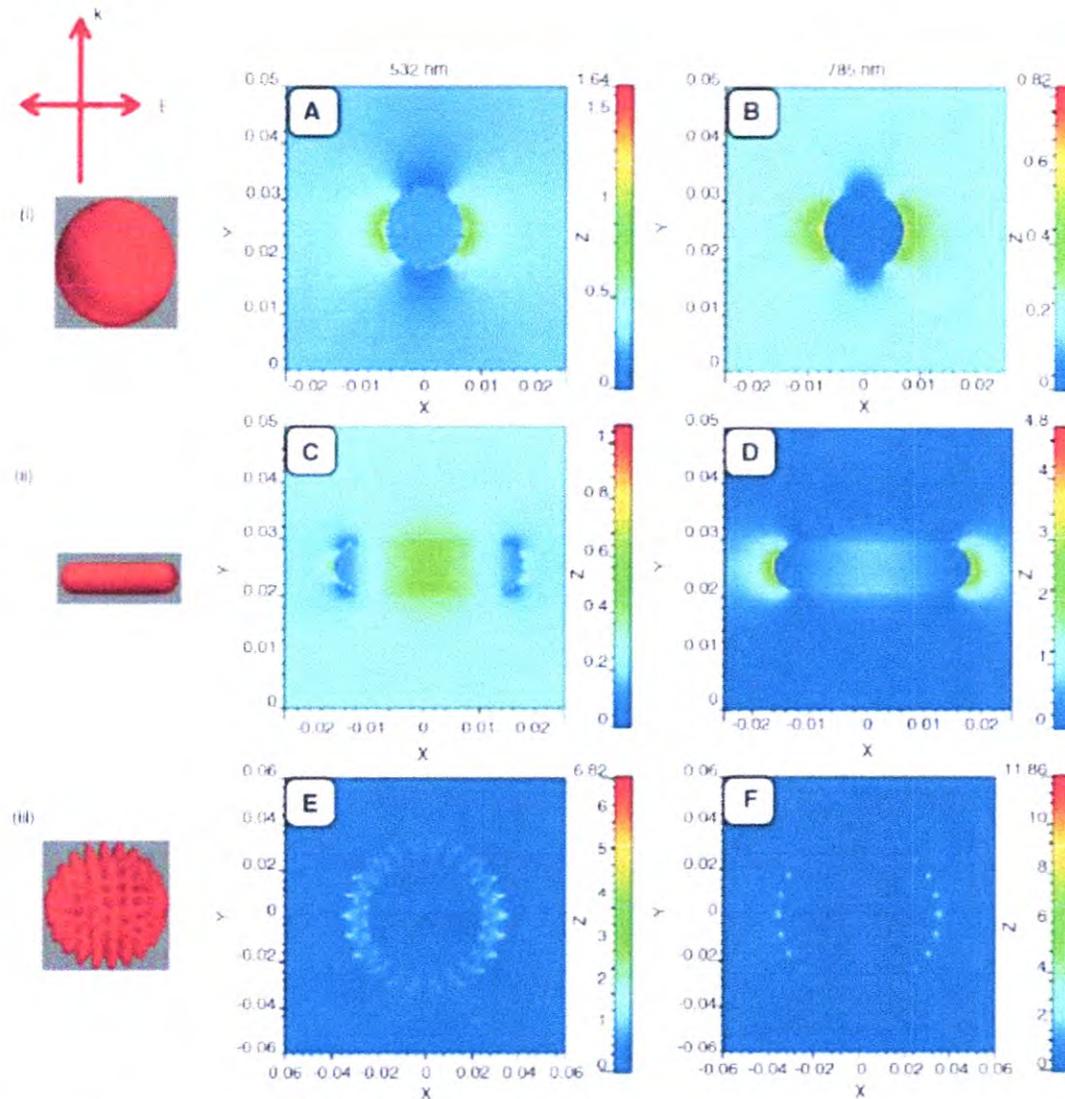
donde  $I_0$  es la intensidad del haz entrante,  $C$  es la concentración de nanopartículas por unidad de volumen,  $\sigma$  es la sección transversal de extinción y  $x$  la distancia recorrida por la luz en el medio. De aquí se obtiene que un ligero aumento en la sección transversal de extinción genera un gran aumento en la absorción de luz.

En partículas de metales nobles, los plasmones superficiales producen un aumento en la polarización y con ello campos eléctricos intensos cerca de la superficie de la nanopartícula. Este fenómeno de intensificación del campo eléctrico alcanza un máximo en la condición de resonancia, ya que es ahí donde la polarización alcanza también un valor máximo. El cociente entre el campo eléctrico producido por la nanopartícula  $E$  y el campo eléctrico incidente  $E_0$  depende de la morfología de la nanopartícula, al igual que la distribución del campo eléctrico alrededor de la partícula. Por ejemplo, las estructuras plasmónicas con puntas afiladas producen aumentos mayores en el campo eléctrico cercano [Gangadharan et al., 2016]. En la **Figura 28** se muestran simulaciones de la distribución del campo eléctrico cercano para nanoestructuras de oro con diferentes morfologías.

Recientemente se han comenzado a utilizar las características de dispersión de luz de nanopartículas bajo resonancia plasmónica, colocando estas sobre la superficie de celdas solares, con lo cual es posible aumentar la absorción de luz solar [Catchpole y Polman, 2008].

Este tipo de estructuras dan lugar a aumentos en la eficiencia de conversión y permiten una considerable reducción en el espesor de las celdas [Atwater y Polman, 2010, Hsiao et al., 2012]. Por otro lado, el fenómeno de intensificación del campo eléctrico en nanoestructuras plasmónicas, también ha demostrado tener diversas aplicaciones, por ejemplo, en emisión de luz, al promover la excitación de moléculas

fluorescentes [Anger et al., 2006], incluso se han encontrado aplicaciones en procesamiento de información [Gu et al., 2010].



**Figura 28** Simulación de la distribución del campo electromagnético alrededor de (i) nanoesferas, (ii) nanocilindros y (iii) nanoestrellas bajo longitud de onda de excitación de 532 nm ((A), (C), (E)) y 785 nm ((D), (D), (F)). La escala de intensidades ha sido normalizada como  $E/E_0$ . Imagen obtenida de [Gangadharan et al., 2016].

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiales

La mayoría de los materiales fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y Fermont, y fueron utilizados sin alteraciones posteriores. La lista de reactivos se muestra en la **Tabla 9**. Durante todos los experimentos se utilizó agua desionizada (18 M $\Omega$ ) obtenida del sistema de purificación de agua Milli-Q de Merck.

**Tabla 9** Reactivos utilizados en los experimentos.

Reactivo	Fórmula	P.M. (g/mol)	Pureza (%)
Tetraetil Ortosilicato (TEOS)	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	208.33	98
Etanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46.07	99
Ácido Clorhídrico	HCl	36.46	33-40
Ácido Nítrico	HNO <sub>3</sub>	63.01	50-70
Nitrato de Europio (III) Pentahidratado	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	428.06	99.9
Cloruro de Europio (III) Hexahidratado	EuCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	366.41	99.9
Ácido Cloroáurico (III) Trihidratado	HAuCl <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	339.785	≥49 de Au como base
Borohidruro de Sodio	NaBH <sub>4</sub>	37.83	98
Ácido L-Ascórbico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	176.12	99
Nitrato de Plata	AgNO <sub>3</sub>	169.87	≥99
Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio (CTAB)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> N(Br)(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	364.45	≥96

## 3.2 Instrumentación

### 3.2.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible

Los espectros de ultravioleta-visible de los nanocilindros sintetizados fueron obtenidos con un espectrofotómetro de Agilent 8453 de Agilent Technologies con una lámpara de tungsteno en un intervalo de 425-925 nm, con una resolución de 1 nm.

### 3.2.2 Espectroscopía de Foto-luminiscencia

Los espectros de foto-luminiscencia de los vidrios fueron obtenidos con un espectrofluorómetro Horiba Jobin Yvon modelo FL-1005 con una lámpara de 450 W modelo FL-1039/40. Las muestras fueron excitadas con una longitud de onda de 380, 394 y 532 nm según el caso. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Los espectros de excitación se obtuvieron monitoreando la banda  ${}^5D_0$ - ${}^7F_2$  del europio en 614 nm.

### 3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido

Para el análisis de las muestras por microscopía electrónica de barrido se utilizó un equipo Jeol modelo JSM-7800F, utilizando un voltaje de aceleración de 30 kV y una corriente de 85 mA en modo STEM. Las imágenes fueron procesadas utilizando el software Image J.

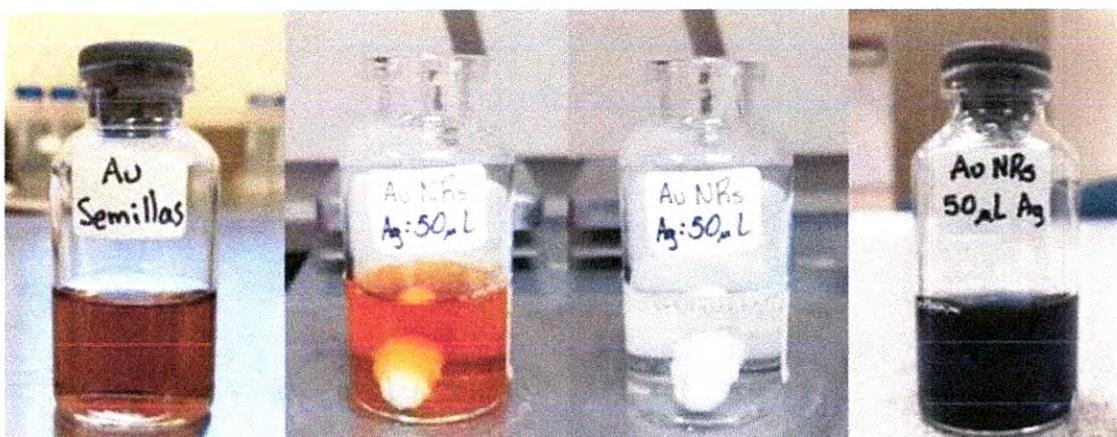
## 3.3 Síntesis de Nanocilindros de Oro

Los nanocilindros de oro fueron sintetizados siguiendo el protocolo de crecimiento de semillas mediado desarrollado por El-Sayed [[Nikoobakht y El-Sayed, 2003](#)]. Como se mencionó en la sección 2.5, el crecimiento de semillas mediado involucra la formación de partículas primarias llamadas semillas que después son añadidas a una solución de crecimiento. Ambas soluciones fueron preparadas utilizando agua desionizada siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

**Solución de semillas.** Se mezclan 5 mL de solución de CTAB (0.20 M) con 5 mL de  $\text{HAuCl}_4$  (0.50 mM). Después de dos minutos de agitación se añaden a la mezcla 0.60 mL de solución de  $\text{NaBH}_4$  (10 mM) en baño de hielo. La solución, que se ha tornado café-amarillenta, es puesta en agitación vigorosa por 2 minutos y a continuación es guardada a 25°C.

**Solución de crecimiento.** En una reacción típica se mezclan 5 mL de solución de CTAB (0.20 M) con 50  $\mu\text{L}$  de solución de  $\text{AgNO}_3$  (4 mM) y 5 mL de solución de  $\text{HAuCl}_4$  (1 mM). Después de agitar suavemente se añaden a la solución 80  $\mu\text{L}$  de ácido ascórbico (0.0788 M) con lo que el color cambia de amarillo oscuro a transparente.

Finalmente, se añaden 12  $\mu\text{L}$  de solución de semillas en la solución de crecimiento. Dentro de 10-20 minutos el color de la solución cambia gradualmente. Durante todo el proceso la temperatura se mantiene a 28-30 °C. Durante la síntesis el color en el que se tornan las soluciones es un buen indicativo de sí se obtendrán o no los resultados esperados. En la **Figura 29** se muestran fotografías de los diferentes colores en los que se torna la solución de crecimiento.



**Figura 29** de izquierda a derecha las fotografías corresponden a la solución de semillas, solución de crecimiento antes de añadir el ácido ascórbico, después de añadir el ácido ascórbico y 20 minutos después de añadir la solución de semillas.

La proporción de aspecto de los nanocilindros se varió controlando la concentración de iones de plata en la solución de crecimiento. En la **Tabla 10** se muestran los volúmenes de  $\text{AgNO}_3$  utilizados para un total de 8 muestras sintetizadas.

**Tabla 10** Muestras sintetizadas de nanocilindros de oro y volumen de  $\text{AgNO}_3$  (4mM).

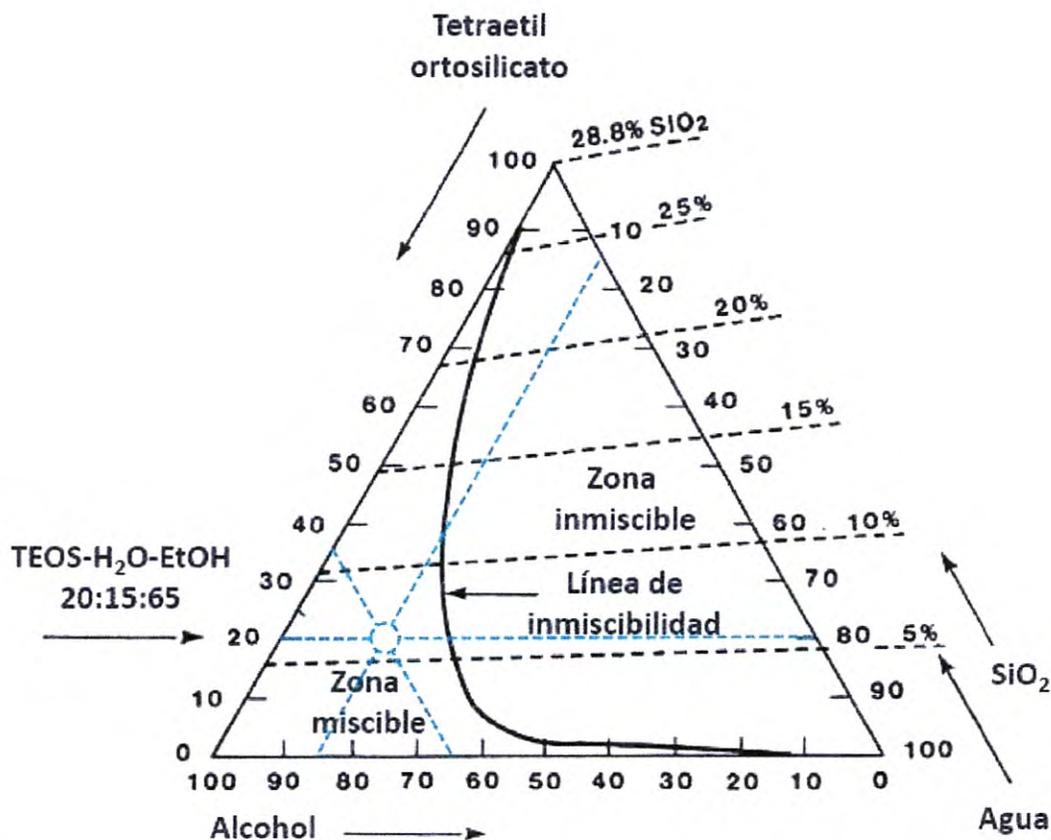
Muestra	Volumen de $\text{AgNO}_3$ (mL)
1	0
2	25
3	50
4	75
5	100
6	200
7	300
8	500

### 3.4 Síntesis de Monolitos

La fabricación de vidrios de  $\text{SiO}_2$  se llevó a cabo por la ruta de sol-gel utilizando TEOS como precursor y etanol como agente homogeneizante. Ya que se busca obtener vidrios transparentes, se sintetizó en la zona miscible que se muestra en el diagrama de fases ternario de la **Figura 30**, utilizando las proporciones volumétricas 20:15:65 para TEOS:H<sub>2</sub>O:etanol. En todos los experimentos se utilizó agua desionizada.

Los vidrios fueron dopados con europio a 1%M respecto al TEOS, probando con dos complejos distintos de europio:  $\text{EuCl}_3$  y  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . Para lo cual se preparó una solución madre 0.0597 M en agua y se añadió a cada muestra cuidando mantener la relación TEOS:H<sub>2</sub>O:etanol como se muestra en la **Tabla 11**. Los vidrios fueron

codopados con nanocilindros de oro añadiendo estos directamente durante la fase líquida del vidrio.



**Figura 30** Diagrama de fases ternario TEOS:H<sub>2</sub>O:etanol que muestra la zona miscible donde se fabricaron los vidrios de SiO<sub>2</sub>.

Ya que se busca favorecer la reacción de hidrólisis y con ello la formación de una red tridimensional de sílice, además de acelerar el proceso de gelación, en todas las muestras se añadieron 150  $\mu$ L de HCl como catalizador para los vidrios con EuCl<sub>3</sub> y 150  $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> para los vidrios con Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Finalmente, las soluciones fueron puestas en moldes de 3 mL y se dejaron secar a temperatura ambiente.

**Tabla 11** Cantidad de reactivos utilizados para cada muestra

Muestra	TEOS (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	Etanol (mL)	EuCl <sub>3</sub> (mL)	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (mL)	Au NRs (μL)
SiO <sub>2</sub>	0.60	0.45	1.95	-	-	-
SiO <sub>2</sub> /EuCl <sub>3</sub>	0.60	-	1.95	0.45	-	-
SiO <sub>2</sub> /EuCl <sub>3</sub> /NRs 2	0.60	-	1.95	0.45	-	100
SiO <sub>2</sub> /EuCl <sub>3</sub> /NRs 3	0.60	-	1.95	0.45	-	100
SiO <sub>2</sub> /EuCl <sub>3</sub> /NRs 3	0.60	-	1.95	0.45	-	200
SiO <sub>2</sub> /EuCl <sub>3</sub> /NRs 8	0.60	-	1.95	0.45	-	100
SiO <sub>2</sub> /Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.60	-	1.95	-	0.45	-
SiO <sub>2</sub> /Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /NRs 2	0.60	-	1.95	-	0.45	100
SiO <sub>2</sub> /Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /NRs 3	0.60	-	1.95	-	0.45	100
SiO <sub>2</sub> /Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /NRs 3	0.60	-	1.95	-	0.45	200
SiO <sub>2</sub> /Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /NRs 8	0.60	-	1.95	-	0.45	100

Los volúmenes de EuCl<sub>3</sub> y Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> son en base a las soluciones madre descritas anteriormente.

## 4. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

### 4.1 Nanocilindros de oro

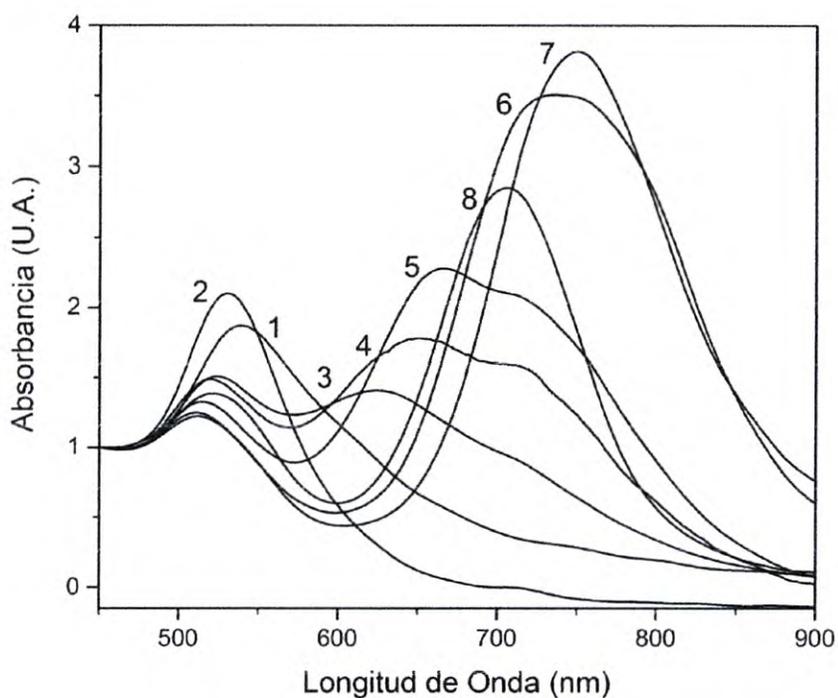
En la **Figura 31** se pueden observar las diferentes muestras de nanocilindros sintetizadas. En general, al aumentar la concentración de iones de plata, se observa un corrimiento al rojo de la banda del plasmón longitudinal, además de un aumento en intensidad que está relacionado con una mayor población de nanocilindros respecto a nanopartículas de diferente geometría. En la **Figura 32** se observa el espectro de absorción para soluciones de crecimiento similares con 0, 25, 50, 75, 100, 200, 300 y 500  $\mu\text{L}$  de  $\text{AgNO}_3$  0.004 M. Se sugiere que el comportamiento observado en la muestra número 2 puede deberse a que, si bien la concentración de iones de plata es muy baja para poder formar nanocilindros, estos podrían estar restringiendo el crecimiento de nanoesferas, resultando en radios menores a los obtenidos en ausencia de  $\text{AgNO}_3$ .



**Figura 31** Nanocilindros de oro sintetizados.

En la **Tabla 12** se muestran las longitudes de onda de máxima resonancia de la banda del plasmón longitudinal y transversal para cada una de las muestras. Se utilizó la aproximación dipolar [Yan et al., 2003] para estimar el valor de la relación de aspecto a partir de la longitud de onda de máxima resonancia del plasmón

longitudinal y el índice de refracción del medio, el cual se ha tomado como 1.77 [Brioude et al., 2005].

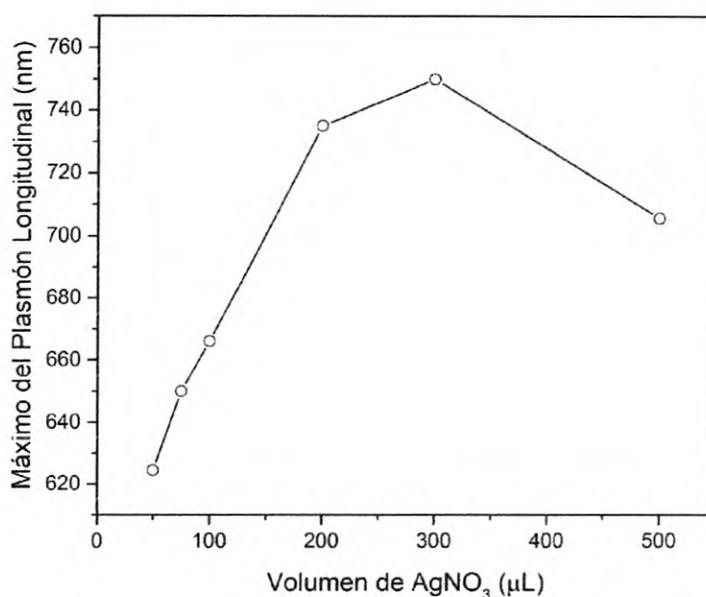


**Figura 32** Espectro ultravioleta-visible para 8 soluciones de crecimiento en donde el volumen de iones de plata aumenta desde la muestra 1 hasta 8.

**Tabla 12** Longitudes de onda de máxima resonancia de plasmón transversal y longitudinal y relación de aspecto de cada muestra.

Muestra	$\lambda_{max}$ transversal (nm)	$\lambda_{max}$ longitudinal (nm)	AR
1	539	-	-
2	530.5	-	-
3	524	624.5	2.47
4	520	650	2.75
5	515	666	2.92
6	511	735	3.65
7	512	750	3.81
8	521	705.5	3.34

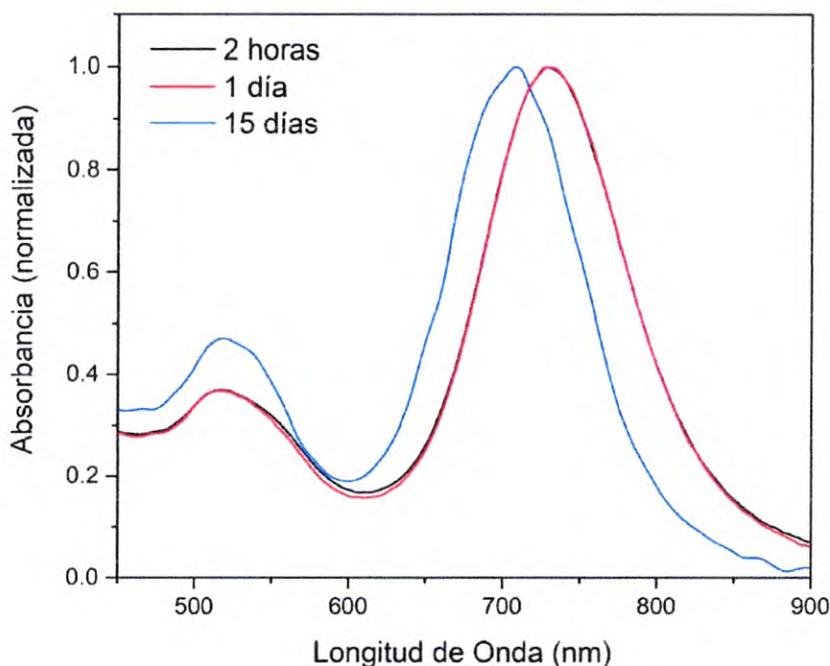
El aumento en la concentración de iones de plata no siempre lleva a un aumento de la relación de aspecto de los nanocilindros. En la **Figura 33** se observa que al aumentar la concentración de  $\text{AgNO}_3$  por encima de 0.00012 M (300  $\mu\text{L}$  de 0.004 M) la longitud de los nanocilindros comienza a disminuir. Este fenómeno de saturación ocurre en nanocilindros con relación de aspecto de entre 4 y 5, y su efecto se atribuye a interacciones de los iones de plata con el surfactante [Kim et al., 2002, Nikoobakht y El-Sayed, 2003, Zhu et al., 2010].



**Figura 33** Corrimiento del plasmón longitudinal al aumentar la concentración de iones de plata.

Al añadir las semillas en la solución de crecimiento, los nanocilindros comienzan a crecer hasta llegar a un estado metaestable. De la **Figura 34** podemos concluir que, a las dos horas de haber añadido las semillas en la solución de crecimiento, los nanocilindros han dejado de crecer; Sin embargo, después de 15 días se observa un corrimiento de la banda del plasmón longitudinal hacia el azul. Este comportamiento es atribuido a una reacción de desorción de las moléculas de Ag-Br-CTA que cubren la superficie de los nanocilindros. La velocidad de este proceso depende de la temperatura y en menor medida de la relación de aspecto inicial [Ng

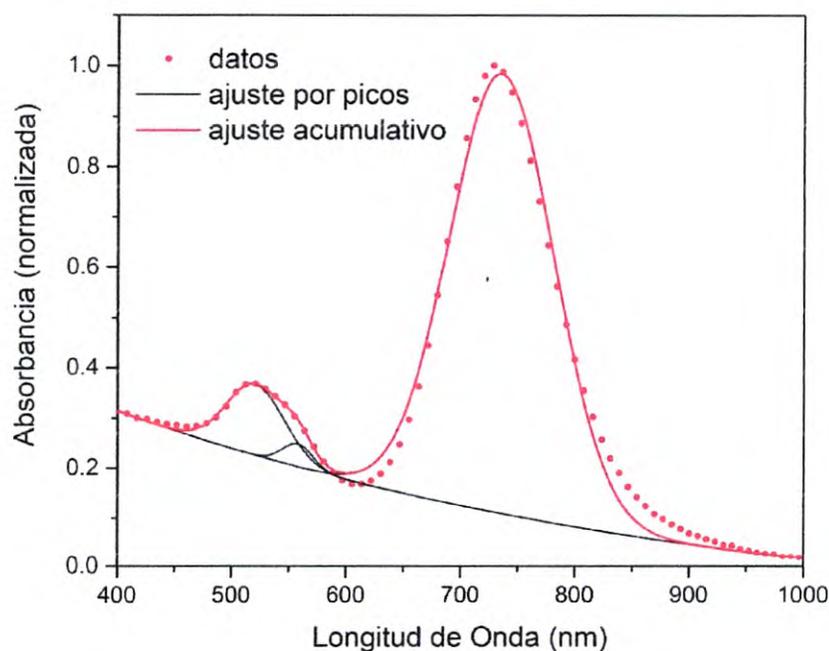
y Cheng, 2012]. El corrimiento al azul a sido relacionado con una pérdida de anisotropía de los nanocilindros posiblemente debido a que el crecimiento en dirección longitudinal alcanza un máximo mientras el diámetro del nanocilindro aún sigue creciendo, por lo que la proporción de aspecto disminuye [Almada et al., 2016].



**Figura 34** Espectro de ultravioleta-visible de nanocilindros de oro después de 2 horas, 1 día y 15 días de añadir las semillas en la solución de crecimiento.

En general, las soluciones de crecimiento se prepararon con una concentración de ácido ascórbico de 0.00063 M (80  $\mu$ L de 0.0788 M), sin embargo, la solución de crecimiento número 8 se preparó con una concentración de 0.00079 M (100  $\mu$ L de 0.0788 M), ligeramente mayor. Es conocido que la concentración del ácido ascórbico tiene una influencia importante en las propiedades ópticas de los nanocilindros de oro. Cuando la proporción molar AA/Au<sup>3+</sup> es menor a 1, la cantidad de ácido ascórbico no es suficiente para reducir el Au<sup>1+</sup> en Au<sup>0</sup> y los nanocilindros no se forman. Por otro lado, al aumentar la concentración de ácido ascórbico sobre un cierto valor, los productos no deseados aumentan y comienza a aparecer una

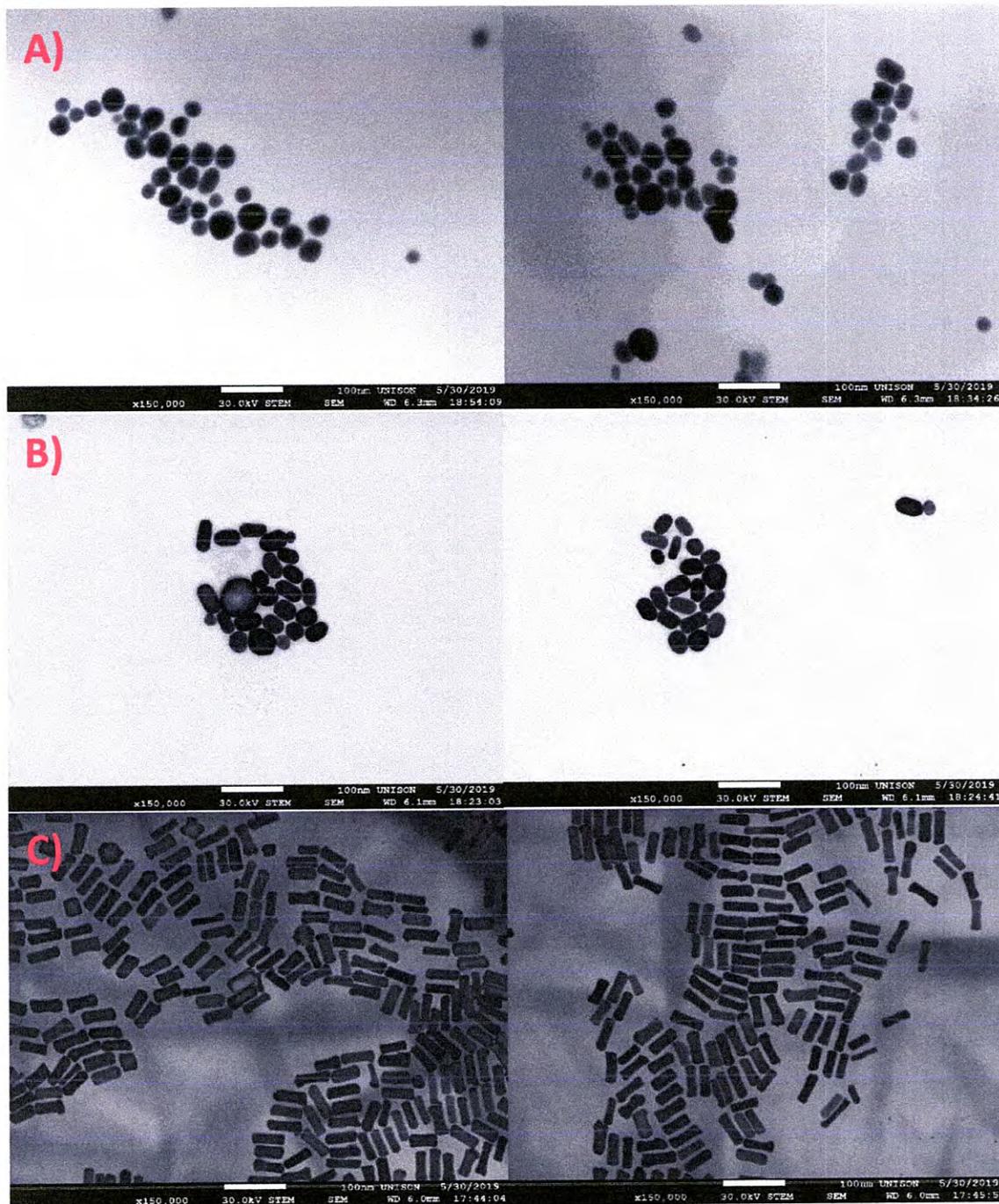
banda alrededor de 570 nm [Almada et al., 2016]. En la **Figura 35** se muestra el espectro de absorción de la solución de crecimiento número 8, donde puede notarse una banda del plasmón transversal ligeramente aplanada no observada en las demás soluciones de crecimiento. Después de hacer una deconvolución, se observa la presencia de una banda alrededor de 560 nm. Lo anterior puede ser confirmado con las imágenes de microscopía electrónica de barrido en la **Figura 36**, donde se observan una gran cantidad de productos no deseados en la muestra número 8.



**Figura 35** Deconvolución del espectro de absorción de la muestra 8.

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido en la **Figura 36** confirman la presencia de nanopartículas esféricas en la muestra número 8, mientras que en la muestra número 7 se observa una población casi totalmente compuesta por nanocilindros. La muestra número 3 contiene nanopartículas de diferentes tamaños y morfologías donde es notable la presencia de nanocilindros

de baja proporción de aspecto. Finalmente, en la muestra número 2 no se observa la presencia de nanocilindros, lo cual concuerda con los espectros de absorción de la **Figura 32**.





**Figura 36** Micrográficas de nanocilindros de oro. (A) muestra 2, (B) muestra 3, (C) muestra 7 y (D) muestra 8.

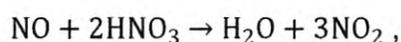
En la **Tabla 13** se muestran las dimensiones promedio de los nanocilindros de las muestras 2, 3, 7 y 8 medidas a partir de las micrográficas obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido. La relación de aspecto que se obtiene es menor a la obtenida con la aproximación dipolar a partir de los espectros de absorción. Esto está en acuerdo con lo observado en los espectros UV-Vis de la **Figura 34**, lo que sugiere una disminución de la proporción de aspecto, ya que las micrográficas fueron tomadas tres semanas después de la síntesis

**Tabla 13** Dimensiones promedio de nanocilindros obtenidas a partir de las imágenes de microscopía electrónica de barrido.

Muestra	Largo (nm)	Ancho (nm)	AR
2	$34.6 \pm 7.0$	-	-
3	$40.8 \pm 5.5$	$23.8 \pm 3.1$	$1.7 \pm 0.3$
7	$50.1 \pm 3.5$	$15.4 \pm 2.3$	$3.3 \pm 0.5$
8	$41.5 \pm 3.5$	$14.1 \pm 1.8$	$3.0 \pm 0.5$

## 4.2 Monolitos

Una de las principales características que pudo observarse es el hecho de que la composición química del catalizador puede jugar un papel importante en las características del vidrio sintetizado. A pesar de que los catalizadores utilizados fueron ácidos, en el caso del HCl se obtuvieron vidrios transparentes, mientras que al usar HNO<sub>3</sub> el resultado fue vidrios con un color ligeramente amarillento que va oscureciendo con el paso del tiempo (véase la **Figura 37**). Este fenómeno podría atribuirse a una descomposición del ácido nítrico en dióxido de nitrógeno:



Es importante mencionar que mientras el NO es un gas incoloro, el NO<sub>2</sub> es de color marrón-amarillento.

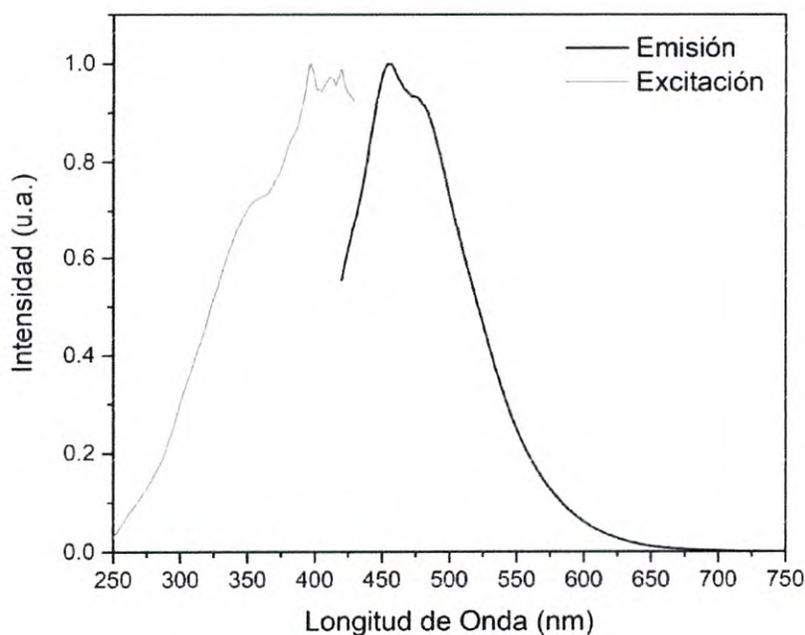


**Figura 37** Matrices de SiO<sub>2</sub> sintetizadas con HCl (izquierda) y HNO<sub>3</sub> (derecha)

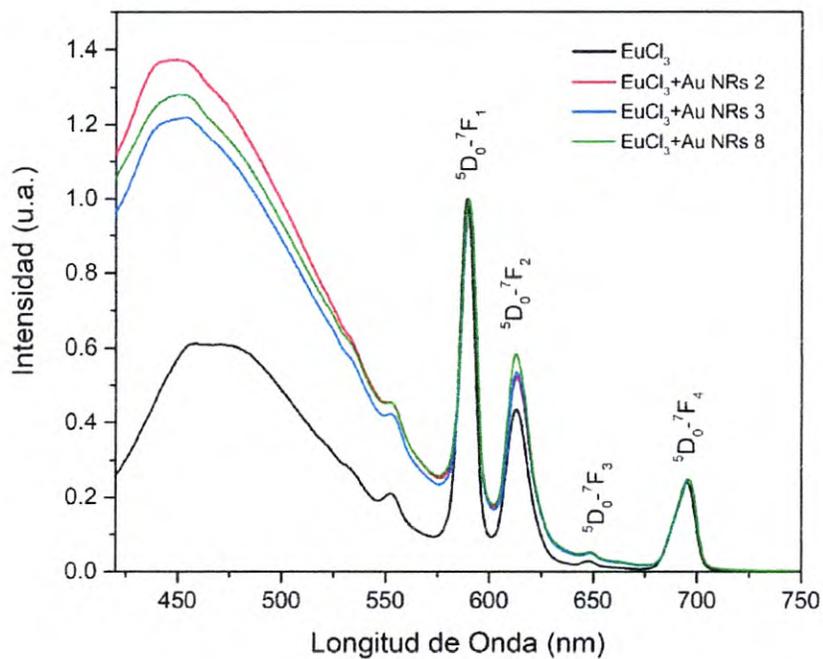
Con el fin de poder comparar las mediciones de los vidrios dopados con tierras raras y nanopartículas metálicas, se tomó primero el espectro de foto-luminiscencia y excitación de una matriz de SiO<sub>2</sub> sin dopar (**Figura 38**). El espectro de foto-luminiscencia fue obtenido con una longitud de onda de excitación de 392 nm, y el espectro de excitación se tomó monitoreado la banda de emisión en 453nm.

En las **Figuras 39-44** se pueden observar los espectros de emisión de los vidrios dopados con europio y nanopartículas de oro con diferentes longitudes de onda de excitación. Las bandas observadas en 560-720nm corresponden a las transiciones  ${}^5D_0$ - ${}^7F_J$  (0, 1, 2, 3, 4) características del  $\text{Eu}^{3+}$ . Además, se observa una banda amplia de emisión entre 420 y 575 nm la cual corresponde a la emisión de la matriz de  $\text{SiO}_2$  (véase **Figura 38**).

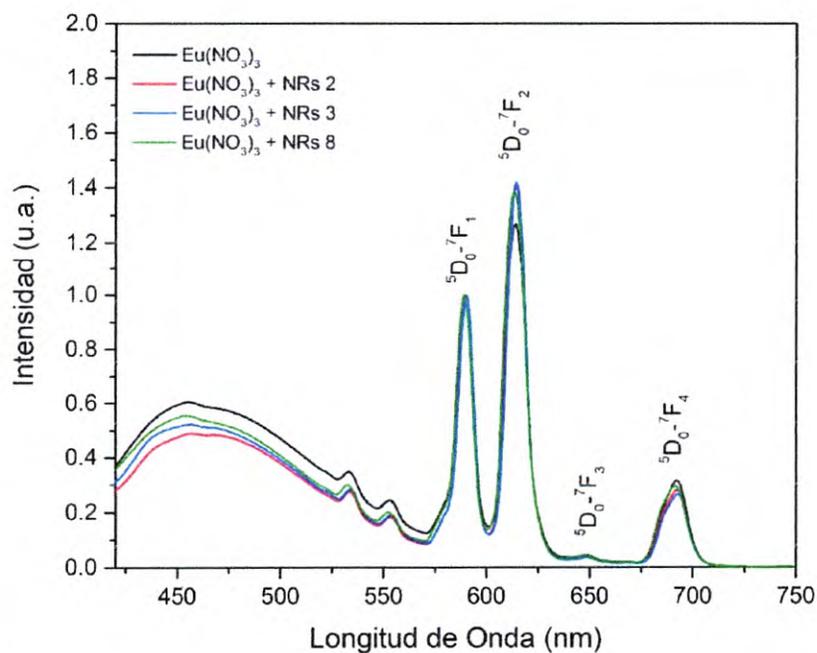
La transición  ${}^5D_0$ - ${}^7F_1$ , que se encuentra alrededor de 590 nm, es de carácter dipolar magnético y su intensidad no es sensible al campo eléctrico local, por lo que sólo depende de la concentración de iones  $\text{Eu}^{3+}$ . Por esta razón, la intensidad de esta banda es utilizada como una referencia para normalizar y comparar los diferentes espectros de foto-luminiscencia. La transición  ${}^5D_0$ - ${}^7F_2$ , por otro lado, es de carácter dipolar eléctrico y su intensidad usualmente es utilizada como una medida de la asimetría de los alrededores del ion  $\text{Eu}^{3+}$ , además de que es altamente sensible a los cambios en el campo eléctrico local [Binnemans, 2015, Fneich, 2018].



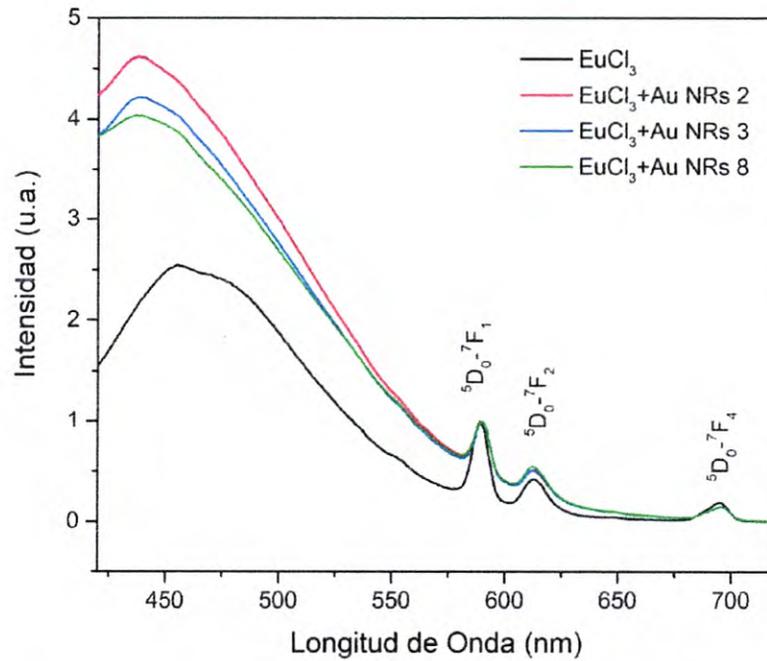
**Figura 38** Espectro de excitación para emisión en 543 nm y espectro de emisión con longitud de onda de excitación de 392 nm de matriz.



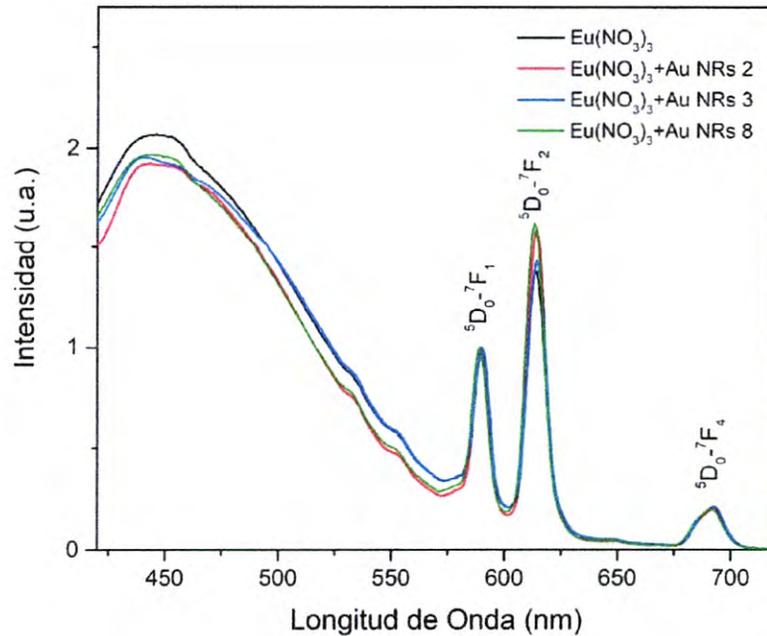
**Figura 39** Espectro de emisión de vidrios dopados con  $\text{EuCl}_3$  y nanopartículas de oro ( $\lambda_{\text{ex}}=394\text{nm}$ ).



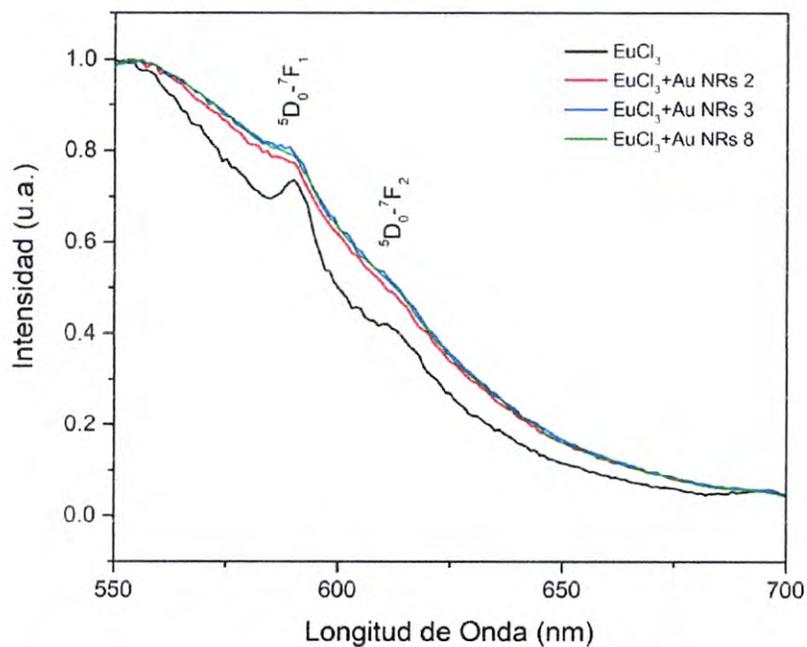
**Figura 40** Espectro de emisión de vidrios dopados con  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  y nanopartículas de oro ( $\lambda_{\text{ex}}=394\text{nm}$ ).



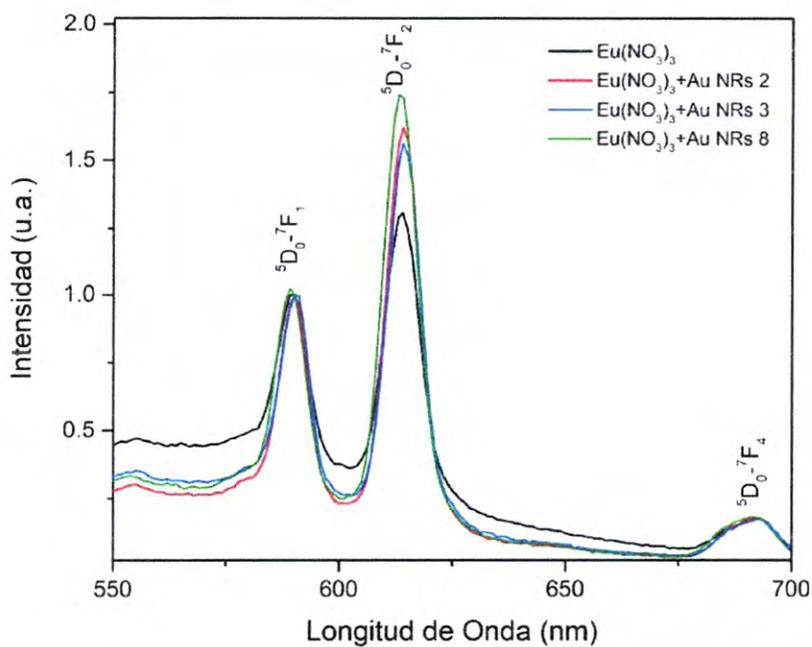
**Figura 41** Espectro de emisión de vidrios dopados con  $\text{EuCl}_3$  y nanopartículas de oro ( $\lambda_{\text{ex}}=380\text{nm}$ ).



**Figura 42** Espectro de emisión de vidrios dopados con  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  y nanopartículas de oro ( $\lambda_{\text{ex}}=380\text{nm}$ ).



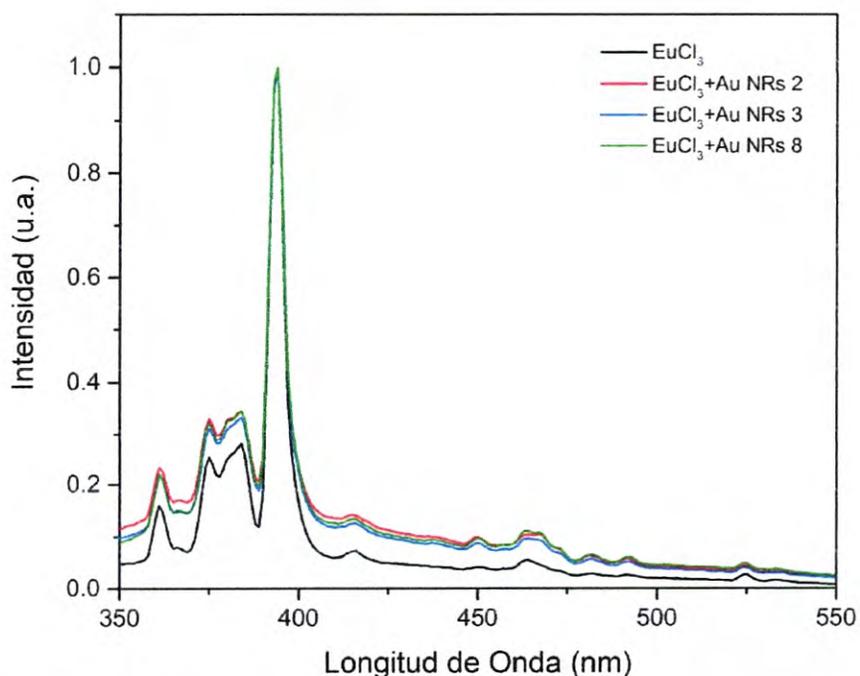
**Figura 43** Espectro de emisión de vidrios dopados con  $\text{EuCl}_3$  y nanopartículas de oro ( $\lambda_{\text{ex}}=532\text{nm}$ ).



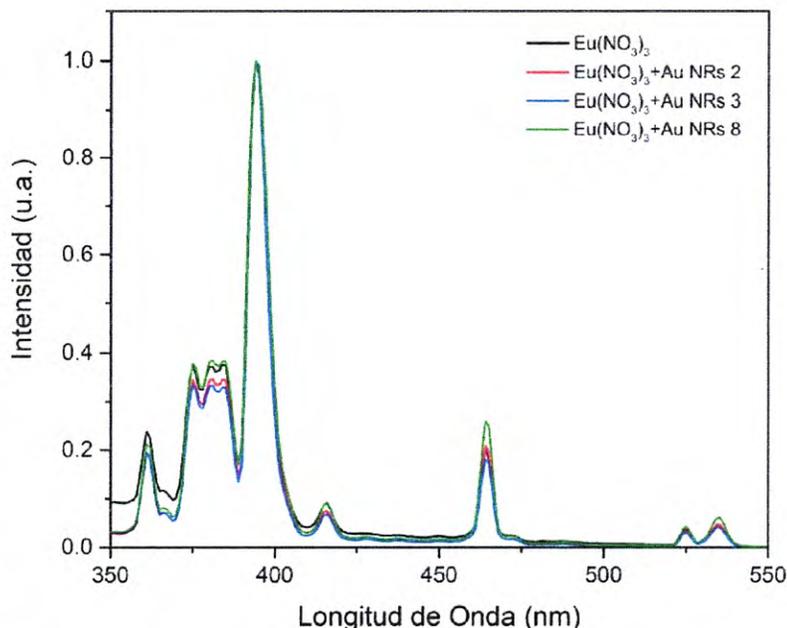
**Figura 44** Espectro de emisión de vidrios dopados con  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  y nanopartículas de oro ( $\lambda_{\text{ex}}=532\text{nm}$ ).

De los espectros de fotoluminiscencia puede observarse un carácter centrosimétrico en los vidrios con  $\text{EuCl}_3$  y de baja simetría en los vidrios con  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . Debido a que este comportamiento se sigue observando aún después de la adición de nanopartículas de oro, se sugiere que no hay cambios en la estructura de los complejos de lantánidos presentes en la red. Sin embargo, en todos los casos se observa un aumento en la intensidad de la banda  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ .

Para estudiar la influencia de las nanopartículas metálicas en la emisión  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  se tomaron los espectros de excitación monitoreando dicha banda (**Figura 45 y 46**). En los dos casos se normalizó respecto al máximo.



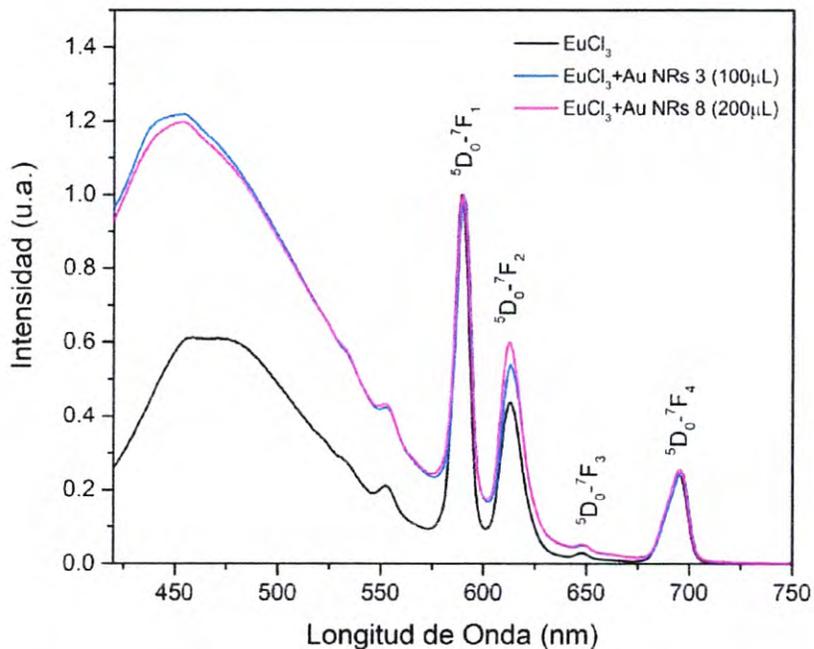
**Figura 45** Espectro de excitación de vidrios dopados con  $\text{EuCl}_3$  y nanopartículas de oro.



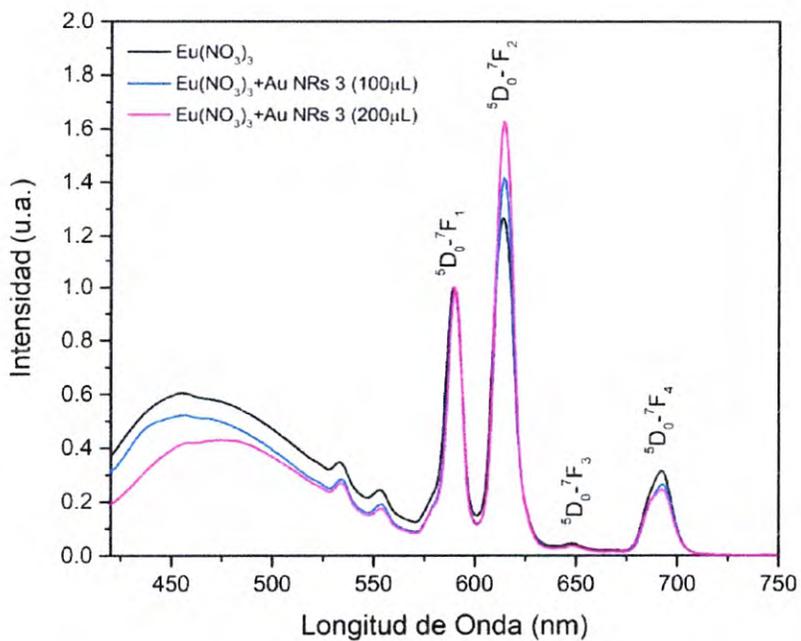
**Figura 46** Espectro de excitación de vidrios dopados con  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  y nanopartículas de oro.

Ambos espectros de excitación se caracterizan por un máximo alrededor de 394 nm que corresponde a la transición  ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{L}_6$ . De ambas gráficas podemos notar que no existen cambios en el número de bandas que aparecen en ambos espectros ( $\text{EuCl}_3$  y  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ), pero sí en la intensidad de algunas de ellas, particularmente en las bandas  ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_2$  (464 nm) y  ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_1$  (534 nm) observadas en el espectro de los vidrios con  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . La excitación en 380 nm, que corresponde a la longitud de onda de excitación de LEDs comerciales, en general es menor para los vidrios con  $\text{EuCl}_3$ , lo cual podría explicar la baja intensidad en la emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  en la **Figura 41**. Por otro lado, la banda alrededor de 530 nm, que corresponde a la transición  ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{D}_1$ , no está presente en el espectro de excitación del  $\text{EuCl}_3$  lo cual podría explicar el comportamiento observado en la **Figura 43**.

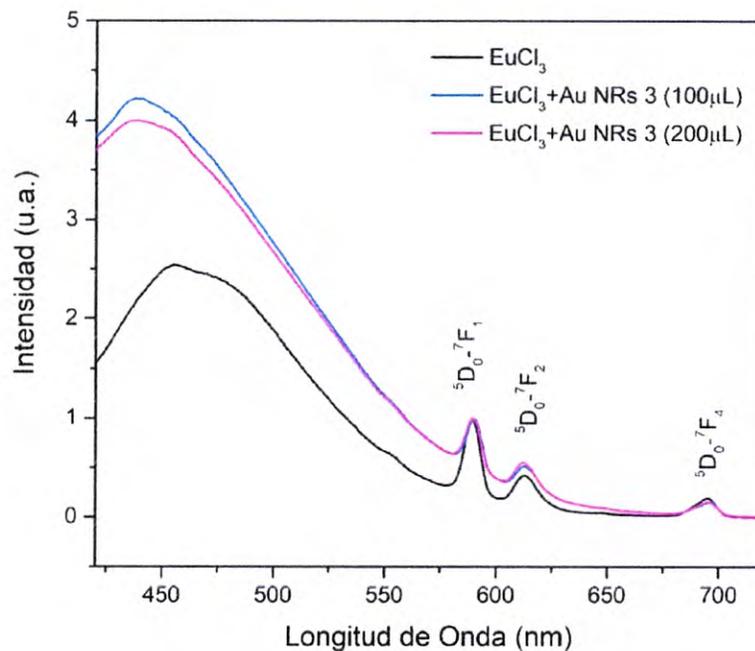
Para estudiar la influencia de la concentración de nanopartículas, se tomaron los espectros de emisión de vidrios en los cuales se agregó diferentes volúmenes de la misma muestra de nanopartículas. Los espectros de emisión se muestran en las **Figuras 47 - 52**.



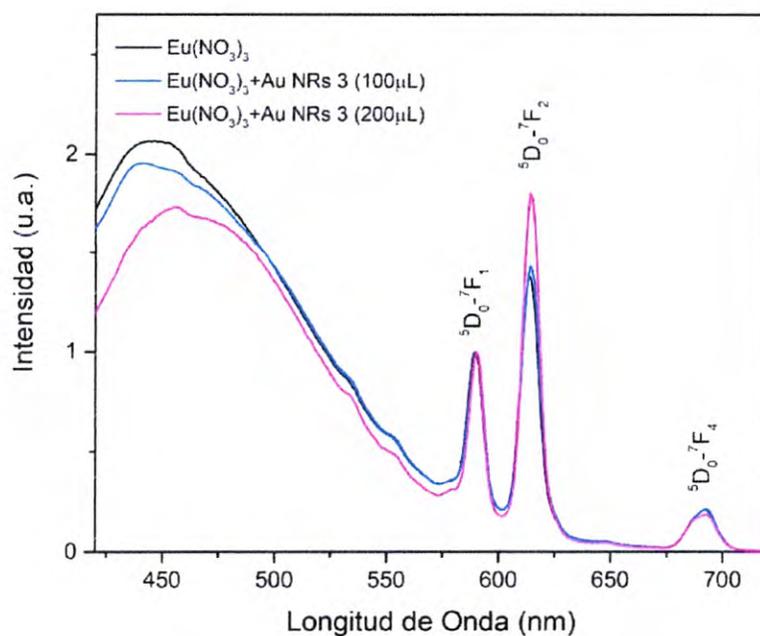
**Figura 47** Espectro de emisión de vidrios dopados con  $\text{EuCl}_3$  y diferentes concentraciones de nanopartículas de oro ( $\lambda_{\text{ex}}=394\text{nm}$ ).



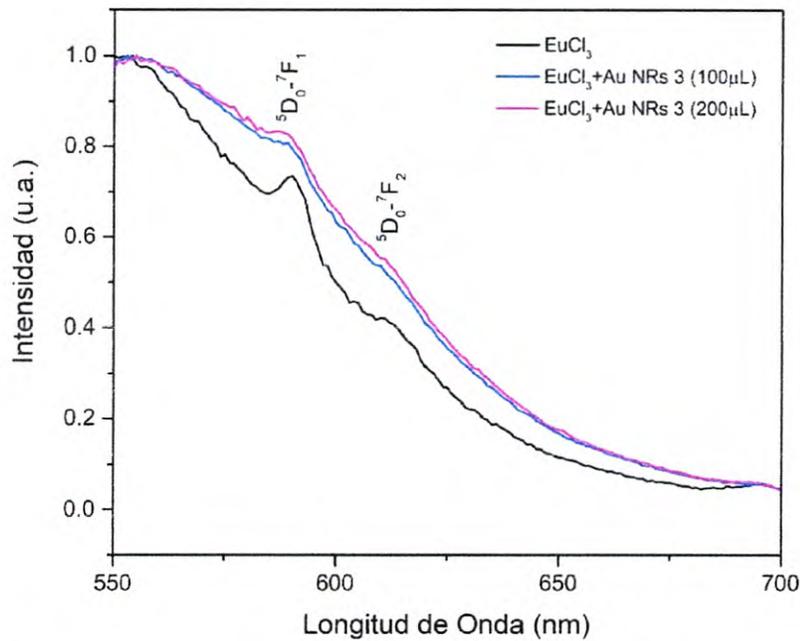
**Figura 48** Espectro de emisión de vidrios dopados con  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  y diferentes concentraciones de nanopartículas de oro ( $\lambda_{\text{ex}}=394\text{nm}$ ).



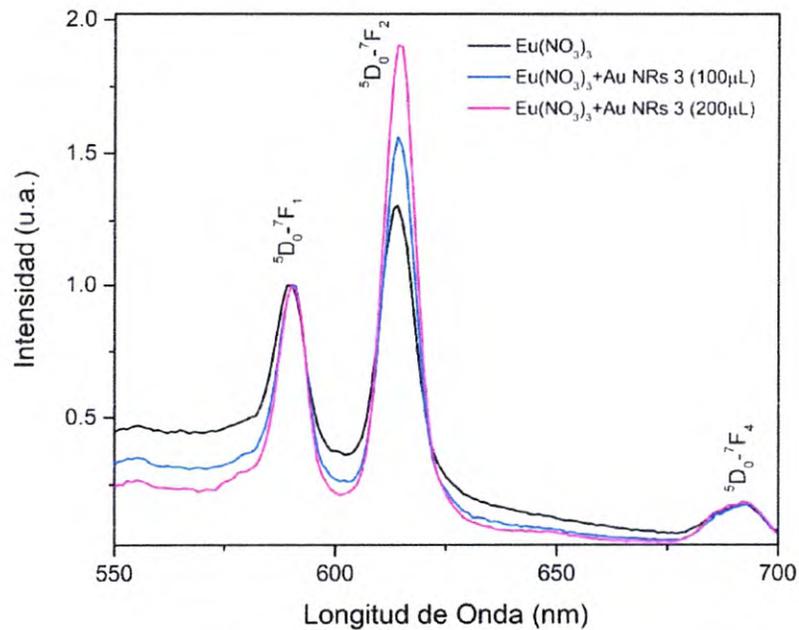
**Figura 49** Espectro de emisión de vidrios dopados con  $\text{EuCl}_3$  y diferentes concentraciones de nanopartículas de oro ( $\lambda_{\text{ex}}=380\text{nm}$ ).



**Figura 50** Espectro de emisión de vidrios dopados con  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  y diferentes concentraciones de nanopartículas de oro ( $\lambda_{\text{ex}}=380\text{nm}$ ).



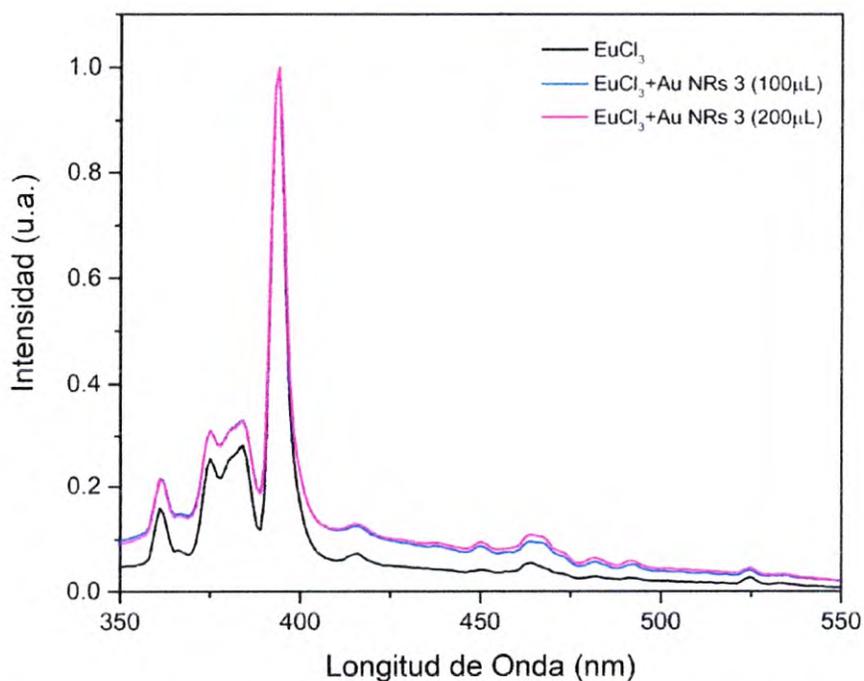
**Figura 51** Espectro de emisión de vidrios dopados con  $\text{EuCl}_3$  y diferentes concentraciones de nanopartículas de oro ( $\lambda_{\text{ex}}=532\text{nm}$ ).



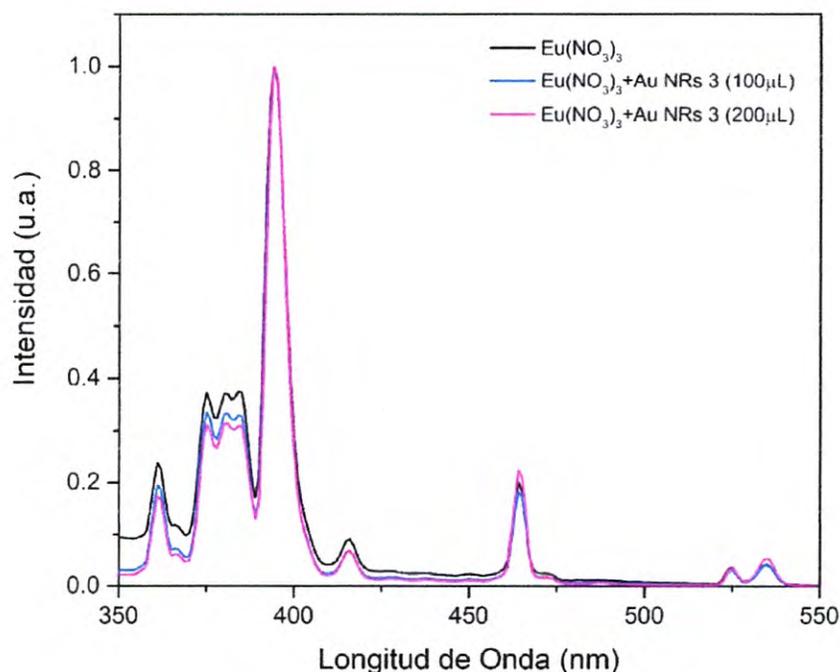
**Figura 52** Espectro de emisión de vidrios dopados con  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  y diferentes concentraciones de nanopartículas de oro ( $\lambda_{\text{ex}}=532\text{nm}$ ).

En general, existe un aumento en la intensidad de la banda  ${}^5D_0-{}^7F_2$  para los vidrios con  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  al aumentar la concentración de nanopartículas, sin embargo, en el caso del  $\text{EuCl}_3$  no existen cambios significativos. Los espectros de excitación (**Figuras 53 y 54**) no presentan variaciones notorias al cambiar la concentración de nanopartículas.

Para cuantificar la influencia de las nanopartículas en la intensidad de la banda  ${}^5D_0-{}^7F_2$ , se midió la proporción de intensidades de las transiciones  ${}^5D_0-{}^7F_2 / {}^5D_0-{}^7F_1$  para las diferentes muestras fabricadas. Los resultados son mostrados en la **Tabla 14** para los vidrios con  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  y en la **Tabla 15** para los vidrios con  $\text{EuCl}_3$ .



**Figura 53** Espectro de excitación de vidrios dopados con  $\text{EuCl}_3$  y diferentes concentraciones de nanopartículas de oro.



**Figura 54** Espectro de excitación de vidrios dopados con  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  y diferentes concentraciones de nanopartículas de oro.

**Tabla 14** Relación de intensidades de las transiciones  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$  /  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$  en muestras fabricadas con  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  según la longitud de onda de excitación.

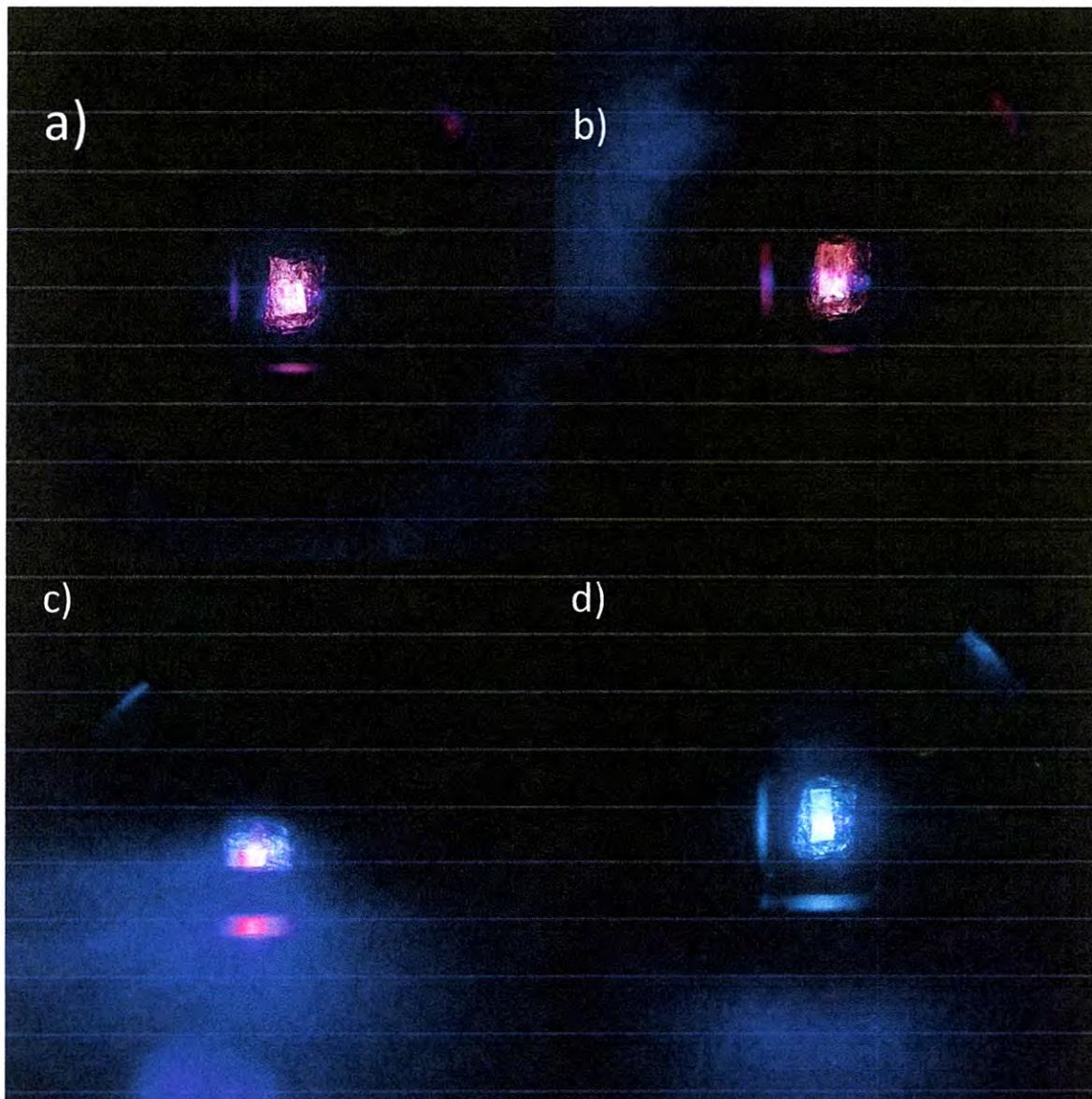
Muestra	394 nm	380 nm	532 nm
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	1.27	1.38	1.31
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ + NR 2 (100 $\mu\text{L}$ )	1.41	1.60	1.62
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ + NR 3 (100 $\mu\text{L}$ )	1.42	1.43	1.56
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ + NR 8 (100 $\mu\text{L}$ )	1.38	1.63	1.74
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ + NR 3 (200 $\mu\text{L}$ )	1.63	1.81	1.90

**Tabla 15** Relación de intensidades de las transiciones  ${}^5D_0-{}^7F_2$  /  ${}^5D_0-{}^7F_1$  en muestras fabricadas con  $\text{EuCl}_3$  según la longitud de onda de excitación.

Muestra	394 nm	380 nm
$\text{EuCl}_3$	0.44	0.42
$\text{EuCl}_3 + \text{NR 2 (100}\mu\text{L)}$	0.53	0.51
$\text{EuCl}_3 + \text{NR 3 (100}\mu\text{L)}$	0.54	0.52
$\text{EuCl}_3 + \text{NR 8 (100}\mu\text{L)}$	0.59	0.55
$\text{EuCl}_3 + \text{NR 3 (200}\mu\text{L)}$	0.60	0.55

Los resultados obtenidos muestran que al incorporar nanopartículas de oro dentro de las matrices dopadas con europio, existe en todos los casos un aumento en la relación de intensidades de las bandas de transición  ${}^5D_0-{}^7F_2$  /  ${}^5D_0-{}^7F_1$ . Esto podría sugerir que existe una intensificación en el campo eléctrico local [Wang et al., 2016]. Por otro lado, las variaciones en la intensidad del espectro de excitación sugieren que existe una mayor absorción por parte del complejo de lantánido, lo cual podría deberse tanto a una intensificación en el campo eléctrico como a la dispersión de luz desde las nanopartículas metálicas [Levchenko, 2018]. Además, el hecho de que los espectros de excitación mantengan la misma forma, sugiere que no existe una transferencia de energía desde las nanopartículas hacia los iones de europio [Zhao et al., 2014], lo cual podría deberse a que la distancia entre los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y las nanopartículas es muy grande como para permitir interacciones multipolares, para lo cual se requieren distancias del orden de 25 nm [Karmakar, 2016]. De lo anterior se sigue que existe una concentración de nanopartículas por debajo del valor óptimo, que pudiera dar lugar a mecanismos de quenching [Wang et al., 2016]. Esto podría explicar el comportamiento observado en las muestras fabricadas con  $\text{EuCl}_3$ , sin embargo, dicho comportamiento pudiera deberse a una interacción con la matriz.

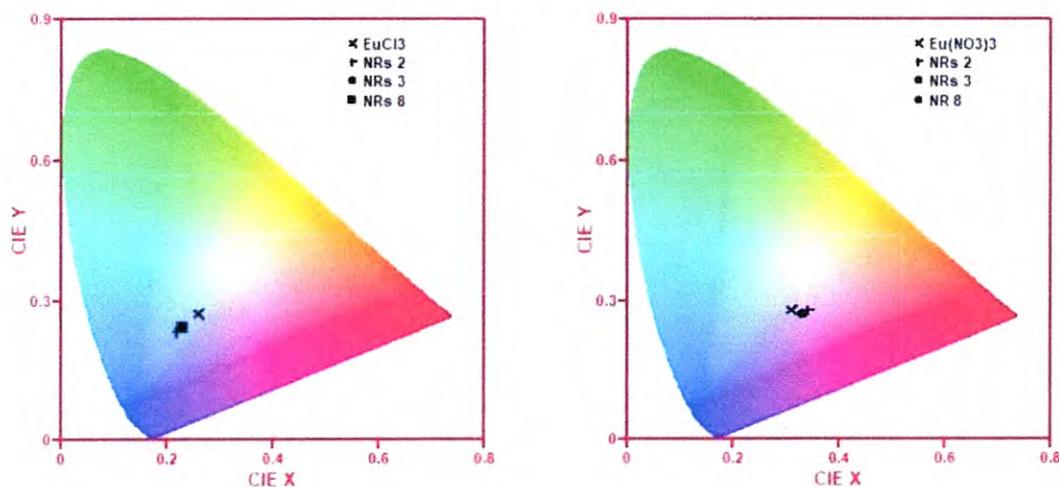
A simple vista, los vidrios dopados con nanopartículas de oro presentan un color azul más intenso en el caso del  $\text{EuCl}_3$ , y un rojo intenso en el caso del  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ , en comparación con los vidrios sin nanopartículas (**Figura 55**).



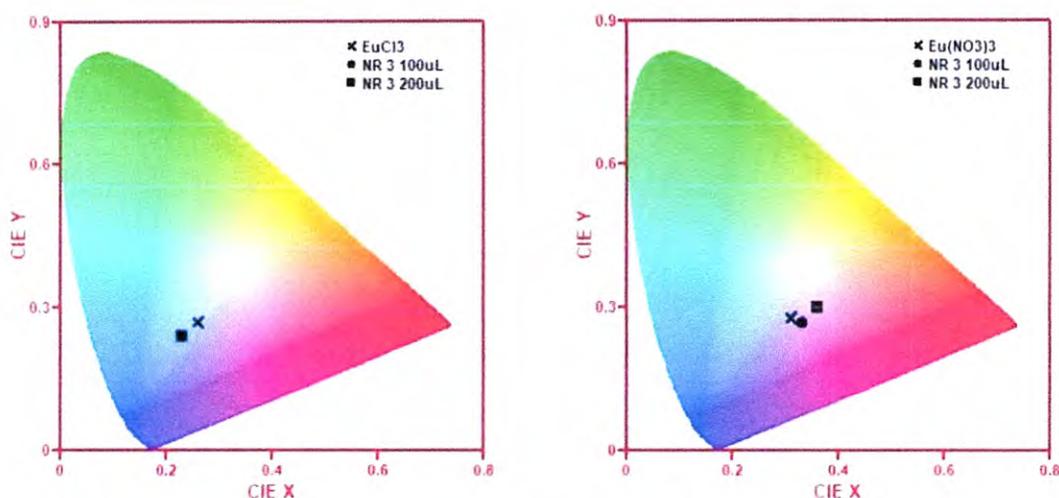
**Figura 55** Vidrios sintetizados dopados con europio con y sin nanopartículas de oro: a) matriz con  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ , (b) matriz con  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  y nanopartículas, (c) matriz con  $\text{EuCl}_3$ , (d) matriz con  $\text{EuCl}_3$  y nanopartículas.

Para cuantificar la variación en el color es necesario un análisis de colorimetría, por lo que es conveniente utilizar el sistema de color CIE (1931), el cual incluye todos los colores perceptibles por el ojo humano y se basa en el hecho de que el ojo humano tiene tres tipos diferentes de células receptoras de color, con lo que la respuesta al color se describe en términos de tres valores triestímulos. Sin embargo, utilizando una relación de normalización entre estos tres valores es posible expresar cualquier color en términos de dos coordenadas “x” y “y”, y construir un diagrama de coordenadas de cromaticidad en términos de estas variables [Ropp, 2004].

En las **Figuras 56** y **57** se muestran los diagramas de cromaticidad de las diferentes muestras fabricadas, obtenidas a partir de los espectros de fotoluminiscencia con una longitud de onda de excitación de 394 nm.



**Figura 56** Coordenadas de cromaticidad para vidrios dopados con  $\text{EuCl}_3$  (izquierda),  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  (derecha) y nanopartículas de oro.



**Figura 57** Coordenadas de cromaticidad de vidrios dopados con  $\text{EuCl}_3$  (izquierda),  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  (derecha) y diferentes concentraciones de nanopartículas de oro.

Las fuentes con coordenadas de cromaticidad cercanas a las presentadas por la radiación de Planck, pueden ser descritas por la temperatura del color (CT). En caso contrario, puede asignarse una correlación de temperatura de color (CCT) [Arturas et al., 2001]. En las **Tablas 16** y **17** se muestran las coordenadas de cromaticidad y la correlación de temperatura del color calculada a partir de la aproximación de McCamy [Lee y Romero, 1999].

**Tabla 16** Coordenadas CIE y CCT de vidrios fabricadas con  $\text{EuCl}_3$

Muestra	CIE x	CIE y	CCT (K)
$\text{EuCl}_3$	0.26	0.27	14,290
$\text{EuCl}_3 + \text{NR 2 (100}\mu\text{L)}$	0.22	0.23	53,134
$\text{EuCl}_3 + \text{NR 3 (100}\mu\text{L)}$	0.23	0.24	34,095
$\text{EuCl}_3 + \text{NR 8 (100}\mu\text{L)}$	0.23	0.24	34,095
$\text{EuCl}_3 + \text{NR 3 (200}\mu\text{L)}$	0.23	0.24	34,095

**Tabla 17** Coordenadas CIE y CCT de vidrios fabricados con  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ .

Muestra	CIE x	CIE y	CCT (K)
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	0.31	0.28	7,321
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ + NR 2 (100 $\mu\text{L}$ )	0.34	0.28	4,960
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ + NR 3 (100 $\mu\text{L}$ )	0.33	0.27	5,682
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ + NR 8 (100 $\mu\text{L}$ )	0.33	0.27	5,682
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ + NR 3 (200 $\mu\text{L}$ )	0.36	0.30	4,045

De los resultados anteriores, se observa un corrimiento hacia el color rojo en las muestras fabricadas con  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  y hacia el azul en las muestras fabricadas con  $\text{EuCl}_3$ . En el caso de las muestras con  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ , el corrimiento al rojo se debe a el aumento en la relación de intensidades de las bandas de transición  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  /  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$  [Binnemans, 2015], sin embargo, en el caso de las muestras con  $\text{EuCl}_3$ , si bien la relación de intensidades de las bandas anteriormente mencionadas también aumenta, la luminiscencia de la matriz juega un papel más importante que la de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  (véase las **Figuras 39 y 47**).

## 5. CONCLUSIONES

- Utilizando el método del sol-gel se pudieron sintetizar matrices vítreas de SiO<sub>2</sub> de una manera relativamente simple. Las características de los vidrios obtenidos fueron buenas a la vista, donde cabe mencionar la importancia del tiempo de secado en la calidad de los vidrios; tiempos de secado cortos, por lo general, generan vidrios con microfracturas visibles, mientras que para tiempos de secado prolongados se generan vidrios con un menor número de fracturas.
- De acuerdo con los espectros de foto-luminiscencia, fue posible dopar con éxito los vidrios con los compuestos EuCl<sub>3</sub> y Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Por otra parte, cabe mencionar que las muestras dopadas con Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mostraron un color amarillento que se torna más intenso con el tiempo. Esto debido a una reacción de descomposición del NO<sub>3</sub> en NO<sub>2</sub>.
- Fue posible sintetizar nanopartículas de oro a partir del método de crecimiento de semillas mediado, variando las características del plasmón superficial longitudinal al utilizar diferentes concentraciones de iones de plata en la solución de crecimiento. Los resultados fueron confirmados con los espectros de absorción ultravioleta-visible. Además, se calculó la proporción de aspecto utilizando una aproximación dipolar, obteniendo valores que después fueron confirmados utilizando microscopía electrónica de barrido.
- La ruta de sol-gel permitió aparentemente la incorporación de nanopartículas de oro en los vidrios. Al monitorear las propiedades foto-luminiscentes de los vidrios sintetizados con y sin nanopartículas de oro se observaron cambios en la relación de intensidad  ${}^5D_0-{}^7F_2/{}^5D_0-{}^7F_1$ , además, al aumentar la concentración de nanopartículas, se produjo una intensificación de la banda  ${}^5D_0-{}^7F_2$ .
- Las coordenadas de cromaticidad de las diferentes muestras indican un corrimiento al rojo en el caso del Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y al azul en el caso del EuCl<sub>3</sub> al incorporar nanopartículas de oro.

## 6. RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO

- Una de las principales conclusiones a las que se llegó en el presente trabajo es el hecho de que las concentraciones de nanopartículas dentro de las matrices dopadas con europio podrían estar muy por debajo de su valor óptimo, por lo que se propone experimentar con concentraciones más altas.
- A diferencia de las nanopartículas esféricas que pueden ser sintetizadas dentro de la matriz durante el proceso de sol-gel, la incorporación de nanopartículas isotrópicas dentro de matrices sólidas suele ser complicada. Por ello se optó por incorporar las nanopartículas de oro directamente de la solución de crecimiento, ya que al ser sometidas a un proceso de lavado no se podría conseguir una dispersión uniforme de nanopartículas. Sin embargo, ya que la solución de crecimiento contiene CTAB, si bien al ser un surfactante catiónico no es probable que interaccione con los iones  $\text{Eu}^{3+}$ , sí podría tener un efecto en la matriz. Por ello se propone utilizar un recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  en las nanopartículas de oro para conseguir dispersiones uniformes dentro de la matriz sin necesidad de recurrir al CTAB.
- Ya que se busca evaluar la posible aplicación en dispositivos de iluminación, es necesario hacer pruebas ambientales.
- Con el fin de profundizar en los mecanismos que dan lugar al comportamiento de la emisión de los vidrios al añadir nanopartículas metálicas, es importante medir los tiempos de vida de fluorescencia para poder determinar si existe transferencia de energía.
- Para obtener información sobre el entorno cristalino de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  se propone hacer pruebas de foto-luminiscencia a bajas temperaturas.
- Es necesario observar las matrices con NPs de Au mediante microscopía electrónica (SEM) para comprobar que las NPs estén dentro de la matriz, así como observar su distribución.

## 7. REFERENCIAS

- Ali, M. E., Hashim, U., Mustafa, S., Che Man, Y. B. e Islam, Kh. N. (2012). Gold nanoparticle sensor for the visual detection of pork adulteration in meatball formulation. *Journal of Nanomaterials*, 2012.
- Alkilany, A. M. y Murphy, C. J. (2010). Toxicity and cellular uptake of gold nanoparticles: that we have learned so far? *Journal of Nanoparticle Research*, 12(7), 2313-2333.
- Almada, M., Ruiz, E. D., Ibarra-Hurtado, J., Hassan, N., Kogan, M. J., Cadena-Nava, R. D.,... Juárez, J. (2016). Growth kinetics of gold nanorods synthesized by a seed-mediated method under pH acidic conditions. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16, 7707-7714.
- Anger, P., Bharadwaj, P. y Novotny, L. (2006). Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Physical Review Letters*, 96, 113002.
- Arturas, Z., Shur, M. y Gaska, R. (2001). *Introduction to solid-state lighting*. Wiley-Interscience.
- Atkins, P., Jones, L. y Laverman, L. (2013). *Chemical principles: the quest for insight*. Nueva York, Estados Unidos: W. H. Freeman.
- Atwater, H. A. y Polman, A. (2010). Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*, 9, 205-2013.
- Atwood, D. A. (Ed.). (2012). *The rare earth elements: fundamentals and applications*. West Sussex, Reino Unido: John Wiley & Sons Ltd.
- Avella, J. M., Souza, T. y Silveira, J. L. (2015). A comparative analysis between fluorescent and LED illumination for improve energy efficiency at IPBEN building. *The XI Latin-American Congress Electricity Generation and Transmission-CLAGTEE*.
- Binnemans, K. (2015). Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 1-45.
- Binns, C. (2010). *Introduction to nanoscience and nanotechnology*. Nueva Jersey, Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc.
- Bréchnignac, C., Houdy, P. y Lahmani, M. (Eds.). (2007). *Nanomaterials and nanochemistry*. Nueva York, Estados Unidos: Springer.
- Brinker, C. J. y Scherer, G. W. (1990). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego, Estados Unidos: Academic Press, Inc.

- Brioude, A., Jiang, X. C. y Pileni, M. P. (2005). Optical properties of gold nanorods: DDA simulations supported by experiments. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 13138-13142.
- Brongersma, M. L. y Kik, P. G. (Eds). (2007). *Surface plasmon nanophotonics*. Dordrecht, Países Bajos: Springer.
- Campostrini, R. y Carturan, G. (1992). Luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  ions during thermal densification of  $\text{SiO}_2$  gel. *Journal of Materials Research*, 7(3), 745-753.
- Carnall, W. T. y Fields, P. R. (1967). Lanthanide and actinide absorption spectra in solution. En P. R. Fields y T. Moeller (Eds.), *Lanthanide/actinide chemistry*. Washington D. C., Estados Unidos: American Chemical Society.
- Castor, B. y Hedrick, B. (2006). Rare earth elements. En J. E. Kogel, N. C. Trivedi y J. M. Barker (Eds.), *Industrial minerals and rocks* (pp. 769-792). Englewood, Estados Unidos: Society for Mining, Metallurgy and Exploration.
- Catchpole, K. R. y Polman, A. (2008). Plasmonic solar cells. *Optics Express*, 16(26), 21793.
- Chang, R. y College, W. (2002). *Química*. México, México: McGraw-Hill Interamericana Editores, S. A. de C. V., séptima edición.
- Chen, H., Shao, L., Li, Q. y Wang, J. (2013). Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chemical Society Reviews*, 42(7), 2679-2724.
- Chen, X., Liu, Y. y Tu, D. (2014). *Lanthanide-doped luminescent nanomaterials: from fundamentals to bioapplications*. Heidelberg, Alemania: Springer-Verlag.
- Connelly, N. G., Damhus, T., Hartshorn, R. M. y Hutton, A. T. (2005). *Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005*. Cambridge, Reino Unido, RSC Publishing.
- Corriu, R. y Anh, N. T. (2009). *Molecular chemistry of sol-gel derived nanomaterials*. West Sussex, Reino Unido: John Wiley & Sons, Ltd.
- Cotton, S. (2005). Establishing coordination numbers for the lanthanides in simple complexes. *Comptes Rendus Chimie*, 8(2), 129-145.
- Cotton, S. (2006). *Lanthanide and actinide chemistry*. West Sussex, Reino Unido: John Wiley & Sons Ltd.
- Dannybalanta. (2018). *Diagrama de configuración electrónica*. Licencia CC BY-SA 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0>).
- De Wild, J., Meijerink, A., Rath, J. K., van Sark, W. G. J. H. M. y Schropp, R. E. I. (2011). Upconverter solar cells: materials and applications. *Energy & Environmental Science*, 4, 4835.
- Devine, R. A. B. (Eds.). (1987). *The physics and technology of amorphous  $\text{SiO}_2$* . Las Arcas, Francia: Plenum Press.

- Dos Santos-García, A. J., Alario-Franco, M. A. y Sáez-Puche, R. (2012). *Lanthanides: superconducting materials*. West Sussex, Reino Unido: John Wiley & Sons Ltd.
- Dreaden, E. C., Alkilany, A. M., Huang, X., Murphy, C. J. y El-Sayed, M. A. (2012). The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chemical Society Reviews*, 41(7), 2740-2779.
- Dreaden, E. C., Mackey, M. A., Huang, X., Kangy, B. y El-Sayed, M. A. (2018). Beating cancer in multiple ways using nanogold. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3391-3404.
- Drude, P. (1900). Zur elektronentheorie der metalle. *Annalen der Physik*, 300(3), 566-613.
- Duffy, J. A. y Macphee, D. E. (2007). The coordination number of silicon in silicon-oxygen compounds: the special case of 6-fold coordination in thaumasite. *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 8740-8745.
- Eichelbaum, M. y Rademann, K. (2009). Plasmonic enhancement or energy transfer? On the luminescence of gold-, silver-, and lanthanide-doped silicate glasses and its potential for light-emitting devices. *Advanced Functional Materials*, 19, 2045-2052.
- Energy Saver. Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, U.S. Department of Energy. Recuperado de: <https://www.energy.gov/energysaver/save-electricity-and-fuel/lighting-choices-save-you-money/led-lighting>.
- Faraday, M. (1857). Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147, 145-171.
- Fneich, H., Gaumer, N., Chaussedent, S., Blanc, W. y Mehdi, A. (2018). Europium-doped sol-gel SiO<sub>2</sub>-based glasses: effect of the europium source and content, magnesium addition and thermal treatment on their photoluminescence properties. *Molecules*, 23, 1768.
- Gangadharan, D. T., Xu, Z., Liu, Y., Izquierdo, R. y Ma, D. (2016). Recent advancements in plasmon-enhanced promising third-generation solar cells. *Nanophotonics*, 6(1), 0111.
- Gans, R. (1915). Über die form ultramikroskopischer goldteilchen. *Annalen der Physik*, 37, 881-900.
- García, J. y Allen, M. J. (2012). Developments in the coordination chemistry of europium (II). *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012(29), 4550-4563.
- García, M. A. (2011). Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(28), 283001.

- Gonçalves, M. C., Santos, L. F. y Almeida, R. M. (2002). Rare-earth-doped transparent glass ceramics. *Comptes Rendus Chimie*, 5, 845-854.
- González-Hernández, J., Pérez-Robles, J. F., Ruiz, F. y Martínez, J. R. (2000). Vidrios SiO<sub>2</sub> nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión. *Superficies y Vacío*, 11, 1-16.
- Grzelczak, M., Pérez, J., Mulvaney, P. y Liz, L. M. (2008). Shape control in gold nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews*, 37(9), 1783-1791.
- Gu, Y., Huang, L., Martin, O. J. F. y Gong, Q. (2010). Resonance fluorescence of single molecules assisted by a plasmonic structure. *Physical Review B*, 81, 193103.
- Hanzawa, K., Iimura, S., Hiramatsu, H. y Hosono, H. (2019). Material design of green-light-emitting semiconductors: perovskite-type sulfide SrHfS<sub>3</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, 141, 5343-5349.
- Hayakawa, T., Selvan, S. T. y Nogami, M. (1998). Field enhancement effect of small Ag particles on the fluorescence from Eu<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub> glass. *Applied Physics Letters*, 74, 1513.
- Holleman, A. F. y Wiberg, E. (2001). *Inorganic Chemistry*. Nueva York, Estados Unidos: Academic Press.
- Hsiao, Y., Charan, S., Wu, F., Chien, F., Chu, C., Chen, P. y Chen, F. (2012). Improving the light trapping efficiency of plasmonic polymer solar cells through photon management. *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 20731-20737.
- Huang, C. (Ed.). (2010). *Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications*. Singapur, Singapur: John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.
- Huang, D., Liao, F., Molesa, S., Redinger, D. y Subramanian, V. (2003). Plastic-compatible low resistance printable gold nanoparticle conductors for flexible electronics. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(7), G412-G417.
- Huang, X. y El-Sayed, M. A. (2010). Gold Nanoparticles: optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. *Journal of Advanced Research*, 1(1), 13-28.
- Huang, X., El-Sayed, I. H., Qian, W. y El-Sayed, M. A. (2006). Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 128(6), 2115-2120.
- Huskowska, E., Turowska-Tyrk, I., Legendziewicz, J. y Glowiak, T. (1998). Two high and low symmetry europium complexes with L-proline: spectroscopy and structure. *Journal of Allowys and Compounds*, 275, 852-858.
- Iler, R. K. (1979). *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. Nueva Jersey, Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc.

- IUPAC. (1997) Compendium of chemical terminology. En *the gold book*. Oxford, Reino Unido: Blackwell Scientific Publications.
- Jana, N. R., Gearheart, L. y Murphy, C. J. (2001). Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(19), 4065-4067.
- Jones, R. W. (1989). *Fundamental principles of sol-gel technology*. Londres, Reino Unido: The Institute of Metals.
- Jutzi, P. y Schubert, U. (Eds.). (2003). *Silicon chemistry: from the atom to extended systems*. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Kabashin, A. V., Evans, P., Pastkovsky, S., Hendren, W., Wurtz, G. A., Atkinson, R.,...Zayats, A. V. (2009). Plasmonic nanorods metamaterials for biosensing. *Nature Materials*, 8, 867-871.
- Karmakar, B., Rademann, K. y Stepanov, A. L. (Eds.). (2016). *Glass nanocomposites*. Cambridge, Estados Unidos: Elsevier, Inc.
- Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L. y Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: the influence in size, shape and dielectric environment. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 668-677.
- Kenyon, A. J. (2002). Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. *Progress in Quantum Electronics*, 26, 225-284.
- Khan, A., Rashid, R., Murtaza, G. y Zahra, A. (2012). Gold nanoparticles: synthesis and applications in drug delivery, Trop. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 13(7), 1169-1177.
- Kim, F., Song, J. H. y Yang, P. (2002). Photochemical synthesis of gold nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 124(48), 14317.
- Kim, N. H., Jeong, J. y Chae, H. (2016). White light emission with quantum dots: a review. *Applied Science and Convergence Technology*, 25(1), 1-6.
- Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics*. Nueva York, Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc.
- Klabunde, K. J. y Richard, R. M. (Eds.). (2009). *Nanoscale materials in chemistry*. Nueva Jersey, Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc., segunda edición.
- Konda, R. B., Mundle, R., Mustafa, H., Bamiduro, O., Pradhan, A. K., Roy, U. N.,...Burger, A. (2007). Surface plasmon excitation via Au nanoparticles in n-CdSe/p-Si heterojunction diodes. *Applied Physics Letters*, 91(19), 191111.
- Lee, R. L. y Romero, J. (1999). Calculating correlated color temperatures across the entire gamut of daylight and skylight chromaticities. *Applied Optics*, 38(27).

- Levchenko, V. (2018). Luminiscence of europium complex enhanced by surface plasmons of gold nanoparticles for posible application in luminiscent solar concentrators. *Journal of Luminiscence*, 193, 5-9.
- Li, H., Yang, J., Deng, Q., Dou, S., Zhao, W., Lin, C. y Liu, X. (2018). Au NP @silica@europium coordination polymer nanocomposites for enhanced fluorecence and more sensitive monitoring reactive oxygen species. *Science China Materials*, 61(3), 401-408.
- Lofton, C. y Sigmund, W. (2005). Mechanisms controlling cristal habits of gold and silver colloids. *Advanced Functional Materials*, 15(7), 1197-1208.
- Lohse, S. E. y Murphy, C. J. (2013). The quest for shape control: a history of gold nanorod synthesis. *Chemistry of Materials*, 25(8), 1250-1261.
- Long, K. R., Van Gosen, B. S., Foley, N. K. y Cordier, D. (2010). The principal rare earth elements deposits of the united states – a summary of domestic deposits and global perspective: *U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010-5220*, 96 p. Recuperado de <http://pubs.usgs.gov/sir/2010/5220/>.
- Luque, A. y Hegedus, S. (Eds.). (2003). *Handbook of photovoltaic science and engineering*, West Sussex, Reino Unido: John Wiley & Sons, Ltd.
- Ma, Z., Sonar, P. y Chen, Z. (2010). Recent progress in fluorescent blue light-emitting materials. *Current Organic Chemistry*, 14(18).
- Maak, C., Strobel, P., Weiler, V., Schmidt, P. J. y Schnick, W. (2018). Unprecedented Deep-red Ce<sup>3+</sup> luminescence of the nitridolithosilicates Li<sub>38.7</sub>RE<sub>3.3</sub>Ca<sub>5.7</sub>[Li<sub>2</sub>Si<sub>30</sub>N<sub>59</sub>]O<sub>2</sub>F (RE = La, Ce, Y). *Chemistry of Materials*, 30, 5500-5506.
- Maier, S. A. (2007). *Plasmonics: fundamentals and applications*. Nueva York, Estados Unidos: Springer.
- Matthews, L. R. y Knobbe, E. T. (1993). Luminiscence behavior of europium complexes in sol-gel derived host materials. *Chemistry of Materials*, 5, 1697-1700.
- Mehmood, M. (2018). Rare earth elements – a review. *Journal of Ecology & Natural Resources*, 2(2), 000128.
- Mie, G. (1908). Beiträge zur Optik trüber Medien, speaiell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 25(2), 377.
- Moeller, T. (1975). The chemistry of the lanthanides. En J. C. Bailar, H. J. Emelissus, R. Nyholm y A. F. Trotman-Dickenson (Eds.), *Comprehensive inorganic chemistry*. Nueva York, Estados Unidos: Pergamon Press.

- Mukherjee, S. y Thilagar, P. (2014). Organic White-light emitting materials. *Dyes and Pigments*, 110, 2-27.
- Newell, J. (2009). *Essentials of modern materials science and engineering*. Nueva Jersey, Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc.
- Ng, K. C. y Cheng, W. (2012). Fine-tuning longitudinal plasmon resonances of nanorods by thermal reshaping in aqueous media. *Nanotechnology*, 23, 105602.
- Nikoobakht, B. y El-Sayed, M. A. (2003). Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chemistry of Materials*, 15(10), 1957-1962.
- Park, J., Cha, S., Cho, S. y Park, Y. (2016). Green synthesis of gold and silver nanoparticles using gallic acid: catalytic activity and conversion yield toward the 4-nitrophenol reductin reaction. *Journal of Nanoparticle Research*, 18, 166.
- Pereira, L. F. R. (2012). *Organic light emitting diodes: the use of rare earth and transition metals*. Boca Raton, Estados Unidos: Taylor & Francis Group.
- Pitarke, J. M., Silkin, V. M., Chulkov, E. V. y Echenique, P. M. (2007). Theory of Surface plasmons and Surface-plasmon polaritons. *Reports on Progress in Physics*, 70(1), 1-87.
- Pope, E. J. A. y Mackenzie, J. D. (1986). Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 87, 185.
- Pyykko, P. (1988). Relativistic effects in structural chemistry. *Chemical Reviews*, 88(3), 563-594.
- Ramachandra, C. N., Kulkarni, G. U., Thomas, P. J. y Edwards, P. P. (2000). Metal nanoparticles and their assemblies. *Chemical Society Reviews*, 29(1), 27-35.
- Rebohle, L. y Skorupa, W. (2010). *Rare-earth implanted MOS devices for silicon photonics: microstructural, electrical and optoelectronic properties*. Heidelberg, Alemania: Springer-Verlag.
- Reisfeld, R. y Jørgensen, C. K. (1977). *Lasers and excited states of rare earths*. Heidelberg, Alemania: Springer-Verlag.
- Resnick, R. y Eisberg, R. (1985). *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei and particles*. Nueva York. Estados Unidos: John Wiley & Sons.
- Rodríguez, B., Burrows, A., Watanabe, M., Kiely, C. J. y Liz, L. M. (2005). Multishell bimetallic AuAg nanoparticles: synthesis, structure and optical properties. *Journal of Materials Chemistry*, 15(17), 1755-1759.

- Ropp, R. C. (2004). *Luminescence and the solid state*. Ámsterdam, Países Bajos: Elsevier B. V.
- Schasfoort, R. B. M. y Tudos, A. J. (2008). *Handbook of Surface plasmon resonance*. Enschede, Países Bajos: The Royal Society of Chemistry.
- Schláfer, H. L. y Gliemann, G. (1969). *Basic principles of ligand field theory*. Londres, Reino Unido: Wiley-Interscience.
- Schultz, D. A. (2003). Plasmon resonant particles for biological detection. *Current Opinion in Biotechnology*, 14(1), 13-22.
- Seiler, O., Burschka, C., Fenske, T., Troegel, D. y Tacke, R. (2007). Neutral Hexa- and pentacoordinate silicon (IV) complexes with  $\text{SiO}_6$  and  $\text{SiO}_4\text{N}$  skeletons. *Inorganic Chemistry*, 46, 5419-5424.
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A32, 751.
- Shavaleev, N. M., Eliseeva, S. V., Scopelliti, R. y Bünzli, J. C. (2015). Influence of symmetry on the luminescence and radiative lifetime of nine-coordinate europium complexes. *Inorganic Chemistry*, 54(18), 9166-9173.
- Slater, J. C. (1930). Atomic Shielding Constants. *Physics Reviews*, 36(1), 57-64.
- Tan, H. y Chen, Y. (2012). Silver nanoparticle enhanced fluorescence of europium (III) for detection of tetracycline in milk. *Sensors and Actuators B*, 173, 262-267.
- Tang, J. y Zhang, P. (2015). *Lanthanide single molecule magnets*. Heidelberg, Alemania: Springer-Verlag.
- Tao, A. R., Habas, S. y Yang, P. (2008). Shape control of colloidal metal nanocrystals, *Small*, 4(3), 310-325.
- Valeur, B. (2001). *Molecular fluorescence: principles and applications*. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Van der Zande, B. M. I., Böhmer, M. R., Fokkink, L. G. J. y Schönenberger, C. (2000). Colloidal dispersions of gold rods: synthesis and optical properties. *Langmuir*, 16, 451-458.
- Vashishtha, P., Ng, M., Shivarudraiah, S. B. y Halpert, J. E. (2019). High efficiency blue and green light-emitting diodes using ruddlesden-popper inorganic mixed halide perovskites with butylammonium interlayers. *Chemistry of Materials*, 31, 83-89.
- Voncken, J. H. L. (2016). *The rare earth elements: an introduction*. Nueva York, Estados Unidos: Springer.

- Wang, Q., Shi, Q., Li, S., Zhang, D. y Wang, W. (2016). Influence of fluorescence of  $\text{Eu}(\text{dbm})_3$ phen doped films by gold nanorods. *Journal of Luminescence*, 177, 295-298.
- Wang, S., Xi, W., Cai, F., Zhao, X., Xu, Z., Qian, J. y He, S. (2015). Three photon luminescence of gold nanorods and its applications for high contrast tissue and Deep in vivo brain imaging. *Theranostics*, 5(3), 251-266.
- Wang, X., Qu, Y., Zhao, Y. y Chu, H. (2018). Effect of the composition of lanthanide complexes on their luminescence enhancement by  $\text{Ag}@\text{SiO}_2$  core-shell nanoparticles. *Nanomaterials*, 8, 98.
- Weinhold, F. y West, R. (2011). The nature of the silicon-oxygen bond. *Organometallics*, 30, 5815-5824.
- Yan, B., Yang, Y. y Wang, Y. (2003). Comment on "Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant". *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 9159.
- Yang, H. y Sheng, P. (Eds.). (2000). *Physics and chemistry of nanostructured materials*. Londres, Reino Unido: Taylor & Francis.
- Zhang, J., Fu, Y., Ray, K., Wang, Y. y Lakowicz, J. R. (2013). Luminescent properties of  $\text{Eu}(\text{III})$  chelates on metal nanorods. *Journal of Physical Chemistry*, 117, 9372-9380.
- Zhao, H., Song, F., Wang, F., Liu, J., Liu, Y., Zhang, J., Chen, G. y Liu, S. (2014). The role of silver and gold nanoparticles in enhancing luminescence of europium complexes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14, 4357-4362.
- Zhou, X., Chen, L., Feng, Z., Jiang, S., Lin, J., Pang, Y.,...Xiang, G. (2018). Color tunable emisión and low-temperature luminescent sensing of europium and terbium carboxylic acid complexes. *Inorgánica Chimica Acta*, 469, 576-582.
- Zhu, J., Yong, K., Roy, I., Hu, R., Ding, H., Zhao, L.,...Prasad, P. N. (2010). Additive controlled synthesis of gold nanorods (GNRs) for two-photon luminescence imaging of cancer cells. *Nanotechnology*, 21, 285106.