

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño



---

Fabricación y caracterización del nanomaterial  
luminiscente  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{RE}^{3+}$

---

Tesis

Para cubrir los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

**Nayeli Reyes Moreno**

Directores de tesis

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores

Dra. Eunice Vargas Viveros

Ensenada, Baja California, México

Junio de 2019

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño

**Fabricación y caracterización del nanomaterial luminiscente  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{RE}^{3+}$**

Tesis

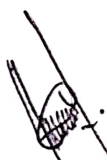
Para cubrir los requisitos necesarios para obtener el título de

**Ingeniero en Nanotecnología**

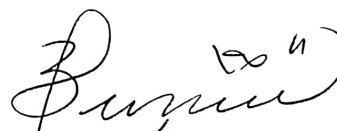
Presenta:

**Nayeli Reyes Moreno**

Aprobada por:



Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores  
Director de tesis



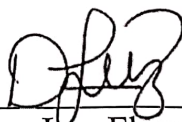
Dra. Eunice Vargas Viveros  
Co-directora de tesis



Dr. David Cervantes Vásquez  
Miembro del comité



Dr. Franklin David Muñoz Muñoz  
Miembro del comité



Dra. Dora Luz Flores Gutiérrez  
Miembro del comité

Ensenada, Baja California, México. Junio de 2019

## Resumen

---

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización de nanopartículas luminiscentes de óxido de galio dopado con distintas concentraciones de europio, terbio y tulio. Se empleó el método de síntesis de sol-gel asistido por ácido tartárico, seguido de un tratamiento térmico en aire a 1100°C por 3 horas. Se obtuvieron nanopartículas cuasiesféricas de tamaño entre 100 y 200 nm. Las muestras obtenidas presentaron la estructura monoclinica del óxido de galio, adicionalmente, se identificó en algunas de ellas la presencia de  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  en menor proporción. La incorporación de los iones lantánidos en la red anfitriona fue corroborada por medio de espectroscopía de difracción de energía. Todos los materiales exhibieron catodoluminiscencia en la región ultravioleta-azul, debido a vacancias de oxígeno en el material, así como en el infrarrojo cercano, esta emisión fue atribuida a la presencia de nitrógeno en las muestras causada por el uso de ácido nítrico durante la síntesis. Adicionalmente, tanto en catodoluminiscencia como en fotoluminiscencia fue posible observar emisiones en el rojo y el verde para los materiales dopados con europio y terbio, respectivamente, mientras que las muestras dopadas con tulio no exhibieron picos adicionales a los originados por la red anfitriona. Las emisiones encontradas fueron asociadas a las transiciones electrónicas del ion lantánido correspondiente. Los porcentajes óptimos de dopaje fueron 2% para el europio y 1% en el caso del terbio.

**Palabras clave:** Luminiscencia, iones lantánidos, óxido de galio, sol-gel.

## Abstract

---

In the present thesis, the synthesis and characterization of luminescent gallium oxide nanoparticles doped separately with europium, terbium and thulium at different concentrations is reported. The tartaric acid-assisted sol-gel synthesis was employed, followed by annealing in air at 1100°C for 3 hours. The resulting nanoparticles exhibited a quasi-spherical morphology and a size between 100 and 200 nm. The obtained samples showed the monoclinic structure of gallium oxide, additionally, the presence of the  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase was identified in some of the materials. The incorporation of the lanthanide ion on the host was confirmed through energy dispersive spectroscopy. All the samples exhibited cathodoluminescence on the UV-blue region, due to the oxygen vacancies on the material, as well as on the near infrared region, this emission was attributed to the presence of nitrogen on the samples due to the utilization of nitric acid during the synthesis. Additionally, red and green emissions caused by the presence of europium and terbium, respectively, were observed both in cathodoluminescence and photoluminescence, while the samples doped with thulium exhibited no additional peaks to those of the host. The emissions found were associated to the electronic transitions of the corresponding lanthanide ion. The optimal doping concentrations were found to be 2% for europium and 1% for terbium.

**Keywords:** Luminescence, lanthanide ions, gallium oxide, sol-gel.

## **Dedicatoria**

---

Con todo mi cariño dedico esta tesis a mis padres, Jorge Reyes y Margarita Moreno, y a mi hermana, Lucía Reyes Moreno, quienes son los responsables de todos mis logros.

## **Agradecimientos**

---

A mi alma máter, la Universidad Autónoma de Baja California que a través de la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño me brindó una formación de excelencia para ejercer como Ingeniero en Nanotecnología.

Al Dr. Gustavo Hirata Flores por permitirme desarrollarme en el ámbito de los materiales luminiscentes, por sus enseñanzas y observaciones que fueron cruciales durante el desarrollo de este trabajo.

A mi tutora, la Dra. Eunice Vargas Viveros, por el invaluable papel que ha desempeñado a lo largo de toda mi formación universitaria, particularmente por todo el apoyo y orientación que me brindó para la realización de esta tesis.

A mis sinodales, la Dra. Dora Luz Flores Gutiérrez, el Dr. David Cervantes Vásquez y el Dr. Franklin David Muñoz Muñoz, quienes me han transmitido sus conocimientos y experiencia, aportando enormemente a mi formación y a este trabajo.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México por proporcionarme la infraestructura y recursos necesarios para el desarrollo de este proyecto. A la DGAPA-UNAM por el financiamiento del proyecto PAPIIT No. 111017 y al CoNaCyT por el proyecto No. 284548. Se agradece enormemente el apoyo técnico de Francisco Ruiz, Jaime Mendoza, Israel Gradilla y Santino Zapiain.

A la Ing. Claudia Alcira Espinoza González por sus enseñanzas, su tiempo, su paciencia y su orientación durante la realización de mis prácticas profesionales y de la presente tesis.

A todos mis amigos y compañeros que han creído en mí y me han motivado a lo largo de mi formación académica, todos ellos son partícipes de este logro.

## Tabla de contenido

---

Resumen .....	ii
Abstract .....	iii
Dedicatoria .....	iv
Agradecimientos.....	v
Tabla de contenido .....	vi
Lista de figuras .....	viii
Lista de tablas.....	x
Introducción .....	1
Marco teórico .....	3
2.1 Luminiscencia .....	3
2.1.1 Materiales luminiscentes.....	4
2.1.2 Luminiscencia de iones lantánidos.....	5
2.2 Óxido de galio.....	6
2.3 Método de síntesis por sol-gel.....	8
Antecedentes .....	9
3.1 Óxido de galio.....	9
3.1.1 Óxido de galio dopado con europio.....	9
3.1.2 Óxido de galio dopado con terbio .....	10
3.1.3 Óxido de galio dopado con tulio .....	10
3.2 Aplicaciones de materiales luminiscentes .....	11
3.2.1 Optoelectrónica .....	11
3.2.2 Guías de onda .....	12
3.2.3 Biomarcadores.....	14

<b>Hipótesis .....</b>	<b>19</b>
<b>Objetivos .....</b>	<b>19</b>
<b>5.1 Objetivo general.....</b>	<b>19</b>
<b>5.2 Objetivos específicos .....</b>	<b>19</b>
<b>Materiales y métodos .....</b>	<b>21</b>
<b>6.1 Síntesis de materiales de óxido de galio dopado con lantánidos.....</b>	<b>21</b>
<b>6.2 Caracterización de los materiales luminiscentes .....</b>	<b>24</b>
<b>6.2.1 Microscopía electrónica de transmisión.....</b>	<b>24</b>
<b>6.2.2 Difracción de rayos X .....</b>	<b>25</b>
<b>6.2.3 Catodoluminiscencia.....</b>	<b>27</b>
<b>6.2.4 Espectroscopía de Fotoluminiscencia .....</b>	<b>27</b>
<b>6.2.5 Espectroscopía de dispersión de energía .....</b>	<b>29</b>
<b>6.2.6 Espectroscopía de correlación de fotones .....</b>	<b>30</b>
<b>Resultados y discusiones .....</b>	<b>32</b>
<b>7.1 Morfología y tamaño .....</b>	<b>32</b>
<b>7.2 Propiedades estructurales .....</b>	<b>34</b>
<b>7.3 Composición química.....</b>	<b>35</b>
<b>7.4 Propiedades ópticas .....</b>	<b>37</b>
<b>7.4.1 Catodoluminiscencia.....</b>	<b>37</b>
<b>7.4.2 Fotoluminiscencia.....</b>	<b>39</b>
<b>Conclusiones .....</b>	<b>43</b>
<b>Trabajo a Futuro .....</b>	<b>45</b>
<b>Citas y referencias.....</b>	<b>46</b>

## Lista de figuras

---

<b>Figura 1.</b> Esquematación del proceso general de fotoluminiscencia..	4
<b>Figura 2.</b> Variación en la intensidad de la luminiscencia respecto a la concentración de impurezas. (Benz et al., 2014).	6
<b>Figura 3.</b> Estructura cristalina del $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , indicando lo distintos átomos de galio presentes (tetraédrico y octaédrico). (Pearson et al., 2018).	7
<b>Figura 4.</b> Esquema general del proceso de sol-gel y los posibles materiales que pueden obtenerse mediante esta técnica. (Brinker et al., 1990).	8
<b>Figura 5.</b> Diagrama de la estructura del dispositivo electroluminiscente de Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> (A). Dispositivo en funcionamiento (B). (Wellenius et al., 2007)	12
<b>Figura 6.</b> Esquematación y principio de funcionamiento de un concentrador solar luminiscente. (Moraitis et al., 2018).	13
<b>Figura 7.</b> Imagen óptica de un nanocable de Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cr (a). Microfotoluminiscencia al ser excitado con una longitud de onda de 436 nm en el extremo inferior, se observa como la luz es guiada hasta el otro extremo. (Nogales et al., 2009).	14
<b>Figura 8.</b> Número de artículos científicos publicados anualmente en el área de nanomateriales luminiscentes y bioimágenes en el periodo comprendido entre 1998 y 2014. (Jaque et al., 2016).	15
<b>Figura 9.</b> Se muestran las micrografías ópticas de células de glioma humano (obtenidas en el modo de transmisión) (a y d), las micrografías obtenidas por barrido de láser confocal (b y e) y la superposición de ambas (c y f). (Shang et al., 2014)	16
<b>Figura 10.</b> Viabilidad celular de las líneas celulares L929, Hela y HaCat tras ser tratadas con suspensiones de óxido de galio a distintas concentraciones. (Yan et al., 2009)	18
<b>Figura 11.</b> Síntesis por la técnica de sol-gel asistida por ácido tartárico	23
<b>Figura 12.</b> Incidencia de dos ondas en planos cristalinos consecutivos, se presenta la diferencia entre el camino óptico de ambas en función del ángulo de incidencia. (Atkins, 2010).	26

<b>Figura 13.</b> Diagrama general de un espectrofotómetro, se ilustran sus componentes y su funcionamiento. Tomado y modificado de <a href="https://www.edinst.com/blog/what-is-a-spectrometer/">https://www.edinst.com/blog/what-is-a-spectrometer/</a> . .....	29
<b>Figura 14.</b> Esquematación del proceso que da origen a la emisión de rayos X en la técnica de EDS. Tomado de <a href="http://www.charfac.umn.edu/instruments/eds_on_sem_primer.pdf">http://www.charfac.umn.edu/instruments/eds_on_sem_primer.pdf</a> .....	30
<b>Figura 15.</b> Micrografías TEM de las muestras L1D2 (A y B), L2D3 (C y D) y L3D3 (E y F). .....	32
<b>Figura 16.</b> Distribución de tamaños de L1D1 obtenida mediante la técnica de PCS. ....	33
<b>Figura 17.</b> Distribución de tamaños de la muestra L2D2 obtenida por medio de PCS.....	34
<b>Figura 18.</b> Distribución de tamaños de la muestra L3D3 determinada por medio de PCS.....	34
<b>Figura 19.</b> Patrones de XRD de óxido de galio dopado individualmente con europio, terbio y tulio en distintos porcentajes.....	35
<b>Figura 20.</b> Espectro de EDS de las muestras L1D3 (A), L2D3 (B) y L3D3 (C). ....	36
<b>Figura 21.</b> Espectro de catodoluminiscencia de las nanopartículas de Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> . ....	38
<b>Figura 22.</b> Espectro de catodoluminiscencia de las nanopartículas de Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tb <sup>3+</sup> . ....	38
<b>Figura 23.</b> Espectro de catodoluminiscencia de las nanopartículas de Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm <sup>3+</sup> . ....	39
<b>Figura 24.</b> Espectros de excitación y emisión de fotoluminiscencia de las muestras L1D1, L1D2 y L1D3.....	40
<b>Figura 25.</b> Espectros de excitación (A) y emisión (B) de las muestras L2D1, L2D2 y L2D3.....	41
<b>Figura 26.</b> Espectros de excitación (A) y emisión (B) de las muestras L3D1, L3D2 y L3D3.....	42

## Lista de tablas

---

<b>Tabla 1.</b> Precursores utilizados en la síntesis de $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{RE}^{3+}$ .....	21
<b>Tabla 2.</b> Concentraciones de dopaje para cada una de las tierras raras utilizadas.....	22

## Introducción

---

La nanociencia es la rama del conocimiento que estudia la manipulación de los materiales a nivel atómico, molecular y supramolecular. Por su parte, la nanoingeniería busca diseñar, caracterizar, producir y aplicar estructuras, dispositivos y sistemas por medio del control de su forma y tamaño en la nanoescala, a fin de aprovechar al máximo sus propiedades. El interés surge ya que los materiales dentro de esta escala presentan propiedades distintas o potenciadas respecto a aquellos de mayores dimensiones.

Las principales razones para estos cambios son el aumento en el área superficial y la relevancia que los efectos cuánticos tienen a esta escala. A una mayor área superficial por unidad de masa se tiene también un aumento en la reactividad química, haciendo que algunos nanomateriales sean interesantes, por ejemplo, como catalizadores. Por otro lado, en los materiales que poseen dimensiones menores o iguales a algunas decenas de nanómetros, los efectos cuánticos juegan un papel importante, pudiendo cambiar sus propiedades eléctricas, magnéticas u ópticas.

Las propiedades ópticas de los materiales son aquellas que nos describen la forma en que éstos interactúan con la luz. Dentro de éstas destaca la capacidad que tienen algunos materiales de emitir radiación electromagnética tras ser excitados por alguna fuente de energía. A este fenómeno se le conoce como luminiscencia (Bünzli y Eliseeva, 2010).

Los materiales luminiscentes son de gran interés ya que pueden aplicarse en varias ramas de la fotónica y biofotónica, tales como el desarrollo de pantallas electroluminiscentes de capas delgadas (Watanabe et al., 2019), lámparas de estado sólido (Sinha y Patra, 2009), concentradores para celdas solares (Correia et al., 2014), sistemas de sondeo para la detección de contaminantes (Sarkar et al.,

2015), biomarcadores para la generación de imágenes *in vitro* e *in vivo* (Llano-Suárez et al., 2019) y terapia fotodinámica (Chatterjee y Yong, 2008), entre otros.

Existen distintos tipos de materiales luminiscentes, tales como tintes orgánicos, puntos cuánticos y fósforos a base de lantánidos, entre otros. Si bien todos estos materiales son muy prometedores, los últimos resultan particularmente atractivos ya que presentan mayor estabilidad independientemente del medio en que se encuentren, poseen un espectro de emisión definido, sus propiedades luminiscentes no dependen drásticamente de su tamaño, presentan baja toxicidad, y un largo tiempo de decaimiento. Sin embargo, existen retos que superar en el desarrollo de estos fósforos ya que presentan menor eficiencia que sus contrapartes (Sharma et al., 2016).

Los fósforos a base de lantánidos consisten en una red anfitriona que es dopada con iones de tierras raras. Es en estos iones donde ocurren las transiciones electrónicas que resultan en la emisión de fotones. Se sabe que la eficiencia de la luminiscencia de los materiales dopados con iones lantánidos puede mejorar si se incrementa el valor de la banda prohibida o brecha energética de la red anfitriona. Así mismo, se ha encontrado que los efectos de extinción causados por la temperatura, que aquejan a los iones de tierras raras en semiconductores, son inversamente proporcionales a la brecha energética de la red anfitriona (Gollakota et al., 2006).

El óxido de galio es un material semiconductor que cuenta con una brecha energética ( $E_g$ ) de 4.9 eV, mayor a la de compuestos usualmente empleados en fósforos comerciales, como el GaN o el ZnO cuyo  $E_g$  es alrededor de 3.4 eV para ambos. Adicionalmente posee una gran estabilidad tanto física como química, por lo que tiene un gran potencial como material anfitrión para el desarrollo de materiales luminiscentes (Guo et al., 2017).

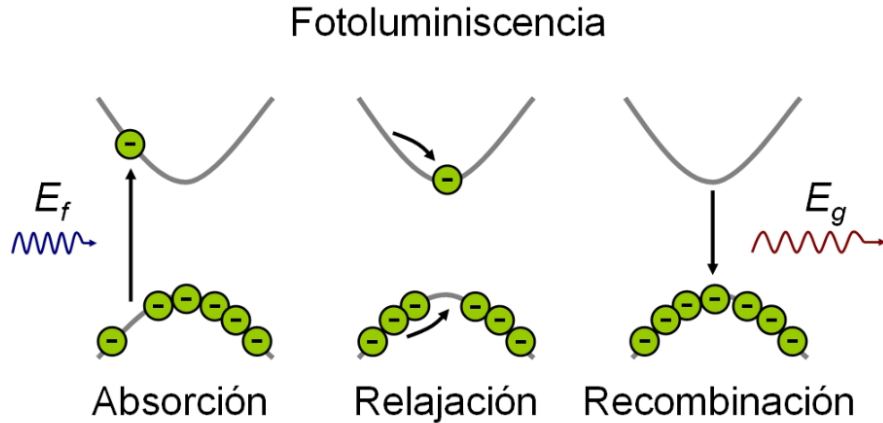
## Marco teórico

---

### 2.1 Luminiscencia

Se conoce como luminiscencia a cualquier emisión de luz que no es debida a una temperatura elevada, a diferencia de la incandescencia en la que se liberan grandes cantidades de calor, es por esto que también se le conoce como “luz fría”. Los materiales luminiscentes, también llamados fósforos, son sólidos que tiene la capacidad de convertir ciertos tipos de energía en radiación electromagnética. Usualmente la radiación electromagnética emitida por un material luminiscente pertenece al espectro visible, pero también puede encontrarse en otras regiones espectrales, como el ultravioleta o el infrarrojo. Existen varios tipos de luminiscencia de acuerdo al tipo de energía de excitación. Por ejemplo, la catodoluminiscencia es excitada mediante un haz de electrones energéticos, la electroluminiscencia a través de un campo eléctrico, la triboluminiscencia por medio de energía mecánica, la quimioluminiscencia debido a la energía de reacciones químicas y la fotoluminiscencia es excitada por radiación electromagnética (comúnmente ultravioleta) (Blasse et al., 1994).

En un material semiconductor el proceso de fotoluminiscencia consta de tres procesos (Figura 1). En primer lugar, la absorción de un fotón promueve a un electrón de la banda de valencia (estado basal) a la banda de conducción (estado excitado), esto es un estado con mayor energía. Posteriormente ocurre el proceso de relajación en el cual el electrón pasa a subestados de menor energía dentro del estado excitado. Finalmente, en el decaimiento, el electrón regresa a su estado basal liberando la energía por medio de la emisión de un fotón con una energía equivalente al  $E_g$ .



**Figura 1.** Esquematación del proceso general de fotoluminiscencia. (The Túzaro, 2012)

### 2.1.1 Materiales luminiscentes

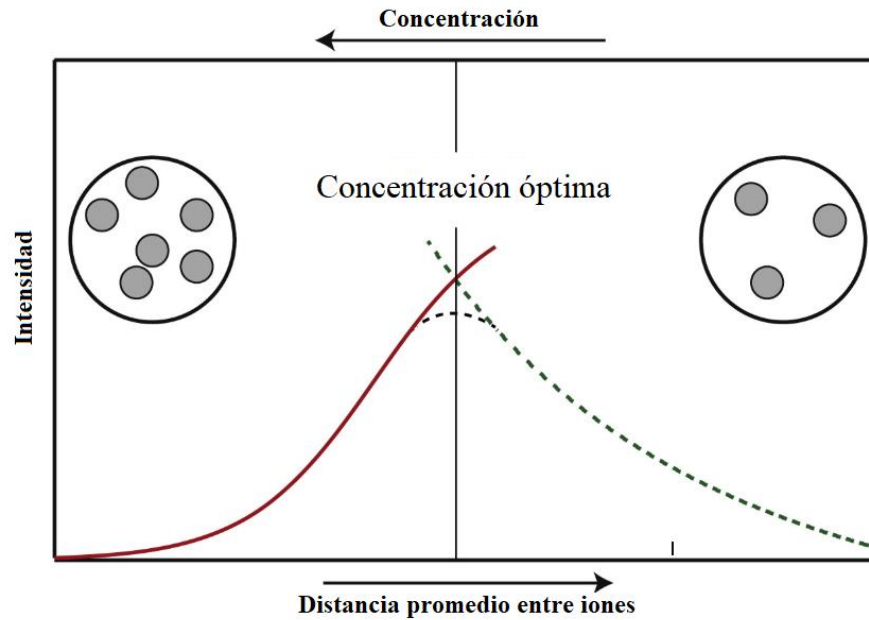
Los materiales luminiscentes generalmente consisten en una red anfitriona (e.g. óxido de itrio) dopada con impurezas. La absorción de la energía, utilizada para excitar el proceso de luminiscencia, toma lugar ya sea en la red anfitriona o en las impurezas con las que dicha red suele ser intencionalmente dopada. En la mayoría de los casos, la emisión ocurre en los iones de las impurezas, también llamados iones activadores. En este caso, el proceso de relajación ocurre por medio de vibraciones (proceso no radiativo). A causa de esto el electrón pasa a subestados de menor energía dentro del estado excitado. Finalmente, en el decaimiento, el electrón regresa a su estado basal liberando la energía por medio de la emisión de un fotón.

Cuando los iones activadores presentan una absorción muy baja puede añadirse un segundo tipo de impurezas, llamados sensibilizadores, que absorben la energía y subsecuentemente la transfieren a los iones activadores. Este proceso involucra el transporte de energía a través del material luminiscente. Cabe mencionar que el entorno químico en que se encuentra un ion activador difícilmente tiene influencia en el espectro de emisión del mismo, ya que éste está dado por las diferencias entre los estados de energía del ion activador. Esto es especialmente cierto para muchos de los iones de tierras raras (Ronda, 2008).

### 2.1.2 Luminiscencia de iones lantánidos

Los semiconductores que son dopados con lantánidos o bien comúnmente llamado “tierras raras” (RE por sus siglas en inglés) presentan líneas de emisión bastante estrechas. Esto es debido a que en estos iones se da un efecto de apantallamiento, ya que las transiciones electrónicas que dan pie a la luminiscencia ocurren en los orbitales 4f, mientras que los orbitales 5s y 5p se encuentran llenos en una capa más externa de manera que el entorno no afecta en la emisión del material. (Bünzli y Eliseeva, 2011).

Es importante destacar que, aunque la luminiscencia se origine en los iones activadores, el aumento de la concentración de impurezas en el material anfitrión no necesariamente implica un aumento en la intensidad de la luminiscencia, ya que ésta encuentra su límite en la llamada concentración de extinción (conocido como *quenching*). En concentraciones mayores la intensidad de la luminiscencia disminuye drásticamente (Figura 2). El motivo de esto es que a estas concentraciones se incrementa la probabilidad de transferencia de energía entre los iones de lantánidos, lo que conlleva a una mayor posibilidad de alcanzar una ruta de decaimiento no radiativo. Por otro lado, a bajas concentraciones de dopaje, la intensidad de la luminiscencia aumenta al aumentar la concentración (Benz et al., 2014).



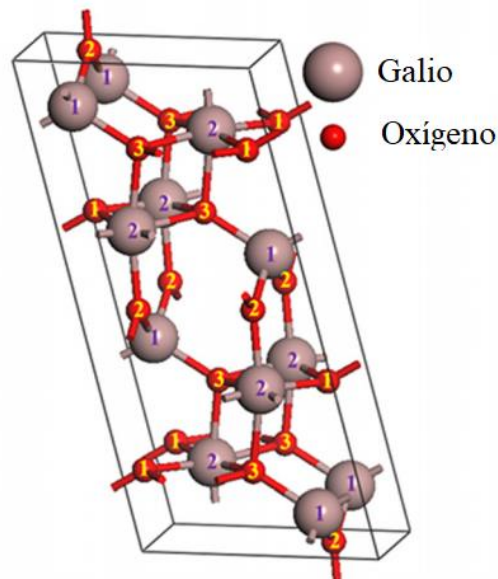
**Figura 2.** Variación en la intensidad de la luminiscencia respecto a la concentración de impurezas. (Tomado y modificado de Benz et al., 2014)

## 2.2 Óxido de galio

El óxido de galio es un compuesto inorgánico con la fórmula  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Se han identificado cinco polimorfismos de este compuesto, conocidos como corundo ( $\alpha$ ), monoclínico ( $\beta$ ), espinela defectuosa ( $\gamma$ ) y ortorrómbica ( $\epsilon$ ), la fase  $\delta$  es comúnmente aceptada como una forma de la fase ortorrómbica. Dentro de estas distintas fases del óxido de galio, la estructura monoclínica, también conocida como fase  $\beta$ - o  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (Figura 3) es la única estable sobre todo el rango de temperatura hasta el punto de ebullición, mientras que los otros polimorfismos son metaestables y transicionan a  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  a temperaturas mayores a  $800^\circ\text{C}$  (Stepanov et al., 2016). Debido a esto y a sus propiedades semiconductoras, la fase monoclínica del óxido de galio ha sido la más ampliamente estudiada. Se trata de un material con una brecha energética de 4.9 eV por lo que intrínsecamente es un aislante. Sin embargo, cuando se sintetiza bajo condiciones reductoras exhibe buena conductividad. Su comportamiento de semiconductor tipo p es usualmente atribuido a vacancias de oxígeno que forman donadores.

El óxido de galio puede exhibir hasta tres diferentes emisiones, en el UV entre 340 y 390 nm, en el azul entre 410 y 450 nm y en el verde a 515 nm . La emisión en el UV es independiente del método de preparación de la muestra o la presencia de impurezas y usualmente es atribuida a la recombinación de electrones libres y huecos atrapados. Por su parte, la intensidad de la luminiscencia en el azul mantiene una correlación con la resistividad de los cristales de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto indica que las vacancias de oxígeno, presuntamente responsables de la conductividad tipo p, también desempeñan un papel en el proceso de emisión en el azul. Mientras tanto, la luminiscencia en el verde se observa sólo tras dopar la muestra con elementos como germanio, berilio o estaño. (Stepanov et al., 2016).

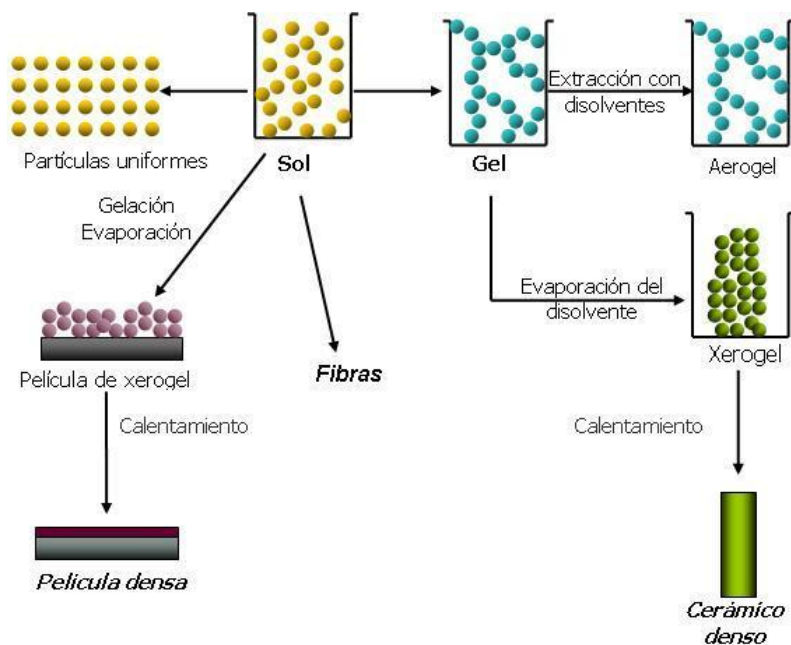
Debido a estas propiedades luminiscentes y de conducción el óxido de galio ha llamado la atención recientemente ya que tiene posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos como: fotodetectores UV insensibles al sol, fotocatalizadores, sensores de gas, celdas solares, fósforos y películas conductoras transparentes para electrodos en una variedad de dispositivos optoelectrónicos (Pearton et al., 2018).



**Figura 3.** Estructura cristalina del  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicando lo distintos átomos de galio presentes (tetraédrico y octaédrico). (Pearton et al., 2018)

## 2.3 Método de síntesis por sol-gel

La técnica de sol-gel es considerada uno de los métodos húmedos de la química, esto es porque se realiza en una solución donde se forma un coloide de los precursores y posteriormente se forma una red tridimensional denominada gel (Figura 4). Esta técnica presenta la ventaja de no requerir altas temperaturas, además de la obtención de una morfología uniforme y menos defectos superficiales que las técnicas de estado sólido. Puede usarse tanto para la fabricación de nanopartículas como para material en bulto o recubrimientos. La diversidad de materiales que pueden ser obtenidos por este método lo ha convertido en una ruta de síntesis de gran importancia en varias áreas de investigación, incluyendo: óptica, electrónica, semi-/super-conductores y biomateriales (Owens et al., 2016).



**Figura 4.** Esquema general del proceso de sol-gel y los posibles materiales que pueden obtenerse mediante esta técnica. (Brinker et al., 1990).

## Antecedentes

---

### 3.1 Óxido de galio

#### 3.1.1 Óxido de galio dopado con europio

El óxido de galio dopado con europio trivalente ha sido ampliamente estudiado debido a su emisión en el rojo (alrededor de los 615 nm) que se atribuye a las transiciones electrónicas del ion  $\text{Eu}^{3+}$ . En 2004 se reportó la síntesis de este material tanto por medio de reacciones de estado sólido, resultando en partículas de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ , como por el método de sol-gel, obteniendo nanopartículas con un tamaño promedio de 80 nm. Al realizar comparación entre las propiedades de ambos materiales, se encontró que el óxido de galio nanoestructurado presentaba mayor pureza de color además de tener una concentración de extinción mayor a la del material en bulto siendo estas 1.2 y 1.8%, respectivamente (Kim et al., 2004).

Siguiendo el estudio de la síntesis de este material por sol-gel se ha reportado la optimización de varios parámetros, encontrando la luminiscencia de mayor intensidad cuando el porcentaje atómico de europio es 2%, la temperatura de recocimiento es 850°C y el pH de la reacción es 7 (Chun et al., 2007) (Kim et al., 2007).

Se ha estudiado también el efecto del pH en la síntesis hidrotermal de dioxidano de galio ( $\text{GaOOH}$ ), y se reporta que en condiciones ácidas se obtienen nanopartículas con morfología elíptica, mientras que en ambientes básicos se promueve la obtención de nanopartículas en forma de varilla. Cabe destacar que al someter estas nanopartículas a tratamiento térmico se obtienen materiales de óxido de galio que conservan la morfología, enfatizando que las varillas poseen mejores propiedades luminiscentes (Xie et al., 2007) (Liu et al., 2008).

Se han realizado comparaciones entre las propiedades luminiscentes al dopar con europio nanopartículas de óxido de galio en sus fases  $\alpha$  y  $\beta$  y de GaOOH (Hong et al., 2019) (Quan et al., 2010) (Xie et al., 2007), sin embargo, los resultados son algo inconsistentes siendo que tanto Hong et al. como Quan et al. reportan que el dioxidano de galio presenta luminiscencia de mayor intensidad respecto al  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que a su vez es mejor que el  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mientras que Xie et al. manifiestan que la fase monoclinica posee mejores propiedades luminiscentes que el corundo.

### **3.1.2 Óxido de galio dopado con terbio**

Se ha reportado la síntesis de diversos nanomateriales de óxido de galio dopado con terbio, como nanofibras, películas delgadas y nanopartículas, por medio de electrohilado, depósito fotoquímico y ruta solvotermal, respectivamente (Zhao et al., 2011) (Cabello et al., 2013) (Sinha y Patra, 2009). En todos estos estudios se menciona una emisión verde y el espectro es asociado con las transiciones electrónicas del terbio.

Cabello et al. reportan los efectos del codopaje con metales de transición (manganeso y cromo) que resulta en una disminución de la luminiscencia, por su parte Sinha y Patra obtuvieron emisión blanca al codopar el material con europio. Cabe destacar que Zhao et al. son los únicos en analizar el efecto de distintas concentraciones de terbio en el material, reportando un 3% atómico como la concentración óptima.

### **3.1.3 Óxido de galio dopado con tulio**

En lo que respecta al óxido de galio dopado con tulio, se ha reportado la síntesis de películas delgadas por medio de spray pirólisis y depósito por láser pulsado (Hao y Cocivera, 2002) (Guo et al., 2017). Las películas reportadas por Guo et al. tienen una estructura monoclinica y contienen distintos porcentajes de tulio, siendo 0.5% el que presenta luminiscencia más intensa, dentro del espectro de emisión se

distinguen tres picos en los 460, 650 y 800 nm que son asociados con las transiciones internas del tulio.

Por su parte, Hao y Cocivera reportan películas amorfas y policristalinas de óxido de galio dopadas con un 1% atómico de tulio, si bien el espectro de emisión de estas películas sólo presenta un pico menor en los 817 nm, se reporta que la presencia de este ion aumenta la intensidad de la luminiscencia en la región entre los 350 y 650 nm con respecto al  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  sin dopar, con tres componentes centradas en 424, 497 y 526 nm.

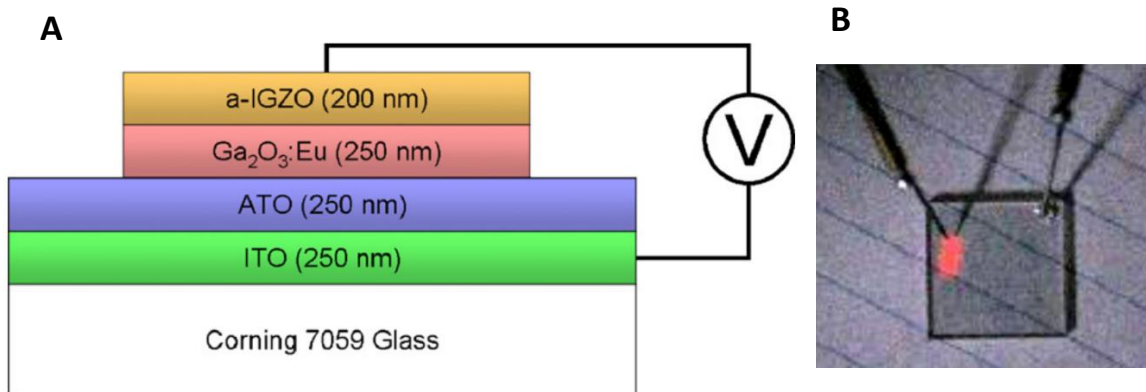
## **3.2 Aplicaciones de materiales luminiscentes**

### **3.2.1 Optoelectrónica**

Las propiedades luminiscentes de los fósforos de óxido de galio dopado con tierras raras pueden emplearse en dispositivos electroluminiscentes, tales como pantallas planas de televisión. Convencionalmente, para estas aplicaciones se emplean fósforos basados en sulfuros, sin embargo, éstos presentan varias desventajas ya que no se tiene emisión de colores primarios y son materiales muy inestables químicamente. Por su parte, el óxido de galio puede emitir en los colores primarios si se utilizan los iones activadores adecuados, como europio para el rojo, cerio para el amarillo, terbio o manganeso para el verde, tulio para el azul entre otras posibilidades. Cabe destacar que el óxido de galio posee una gran estabilidad tanto física como química. Además, debido a su gran fuerza eléctrica es posible aplicar voltajes mayores en los sistemas electroluminiscentes de óxido de galio (Stepanov et al., 2016).

Wellenius et al. emplearon el óxido de galio dopado con europio en la síntesis de un dispositivo electroluminiscente de capas delgadas sintetizado por depósito pulsado por láser. Este dispositivo prácticamente transparente en el espectro visible empleaba un sustrato comercial de óxido de indio y óxido de aluminio y titanio, una capa de óxido de galio dopado con 2.4% de europio como fósforo y una capa de

óxido de indio, galio y zinc como contacto superior (Figura 5 A). La electroluminiscencia de color rojo se aprecia en la Figura 5 B. La emisión más intensa se reportó en los 611 nm, coincidiendo con las mediciones de fotoluminiscencia y catodoluminiscencia. El umbral del voltaje aplicado para obtener emisión se encuentra entre los 40 y 45 volts de corriente alterna. Se encontró que el brillo de la emisión depende substancialmente de la frecuencia aplicada, siendo 2 kHz el valor óptimo (Wellenius et al., 2007).



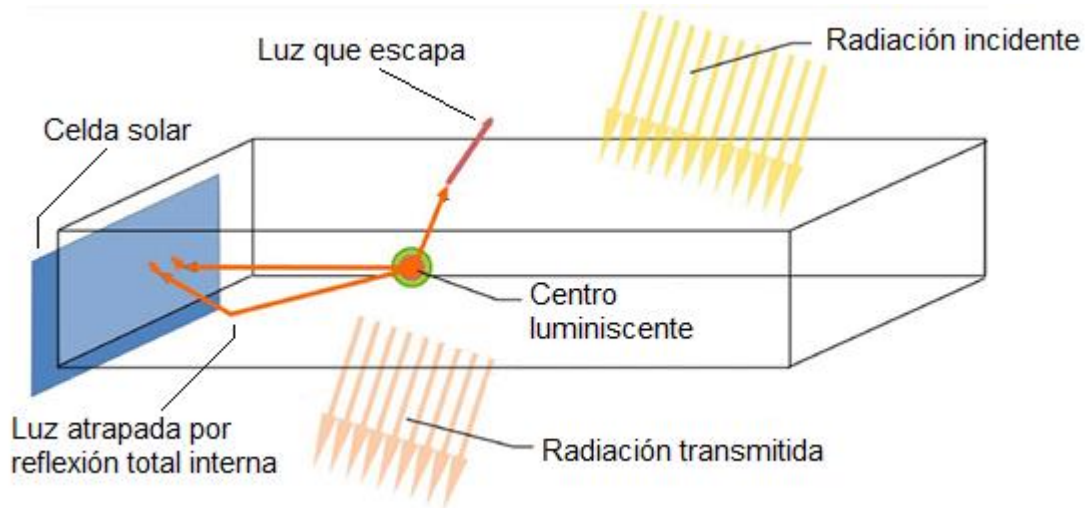
**Figura 5.** Diagrama de la estructura del dispositivo electroluminiscente de  $Ga_2O_3:Eu^{3+}$  (A). Dispositivo en funcionamiento (B). (Wellenius et al., 2007)

### 3.2.2 Guías de onda

El óxido de galio tiene un índice de refracción de alrededor de 1.9 en el espectro visible, esta propiedad lo hace un material atractivo para el desarrollo de guías de onda. Esta característica sumada a la posibilidad de dopar el óxido de galio con iones ópticamente activos podría aplicarse en concentradores solares luminiscentes.

Un concentrador solar luminiscente consiste en un panel que actúa como guía de onda dentro del cual se dispersan partículas luminiscentes (Figura 6). Una porción de la luz del sol que penetra el material es absorbida por los centros luminiscentes y posteriormente reemitida a una longitud de onda mayor. La luminiscencia emitida es guiada hacia el perímetro del panel por medio de reflexión interna total. Celdas

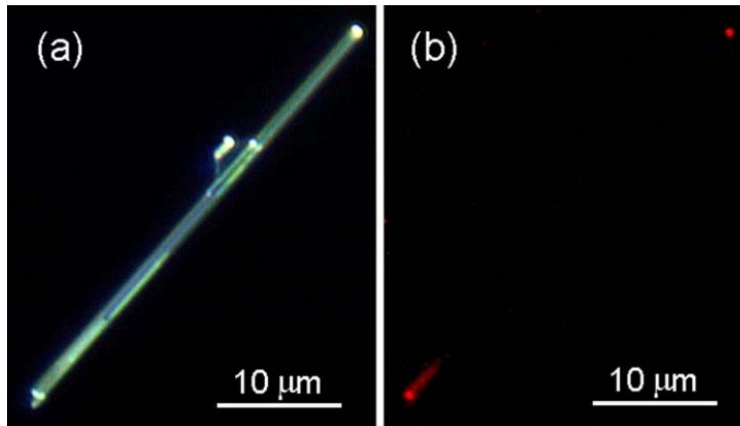
fotovoltaicas son colocadas en el contorno del panel para convertir la luz en electricidad (Moraitis et al., 2018).



**Figura 6.** Esquematización y principio de funcionamiento de un concentrador solar luminiscente. (Moraitis et al., 2018).

Nogales et al. han explorado la capacidad de nanocables de óxido de galio sin dopar y dopado con cromo, erbio y europio para actuar como guías de onda (Nogales et al., 2009). La síntesis de estos materiales se realizó mediante la técnica de evaporación térmica bajo flujo de argón. La capacidad de los materiales como guía de ondas fue analizada utilizando distintas longitudes de onda, evaluando así la capacidad de guiar tanto la señal interna de fotoluminiscencia asociada a los iones activadores como otras longitudes de onda.

Los materiales sintetizados fueron capaces de guiar la luminiscencia del ion dopante a través del nanocable como se observa en la Figura 7. Se encontró una dependencia entre el espectro de emisión de la luz propagada y las dimensiones del nanocable analizado. Los nanocables fueron capaces también de fungir como guías de onda para luz roja, verde y azul de energías que no corresponden a la excitación de los centros ópticos empleados (Nogales et al., 2009).

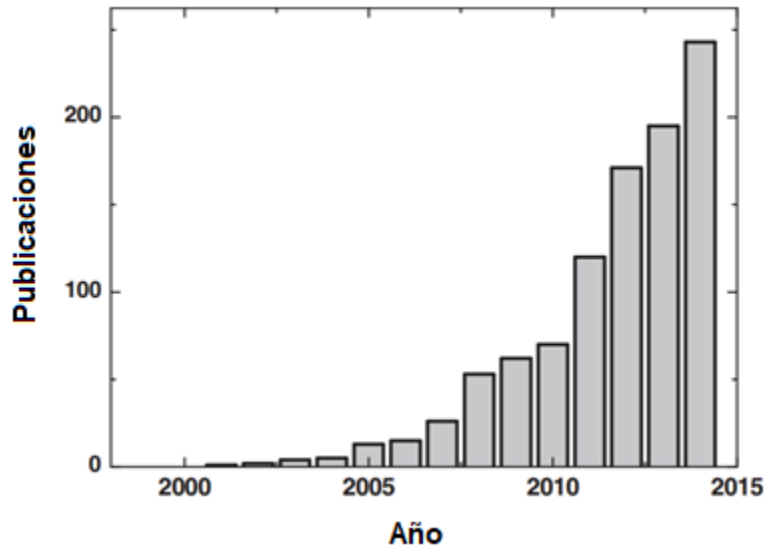


**Figura 7.** Imagen óptica de un nanocable de  $Ga_2O_3:Cr$  (a). Microfotoluminiscencia al ser excitado con una radiación de una longitud de onda de 436 nm (b) en el extremo inferior, se observa como la luz es guiada hasta el otro extremo. (Nogales et al., 2009).

### 3.2.3 Biomarcadores

Las nanopartículas luminiscentes cuentan con excelentes propiedades para su aplicación en la generación de imágenes médicas y biológicas. Su función es generar un contraste en la fluorescencia necesario para visualizar componentes celulares específicos y tejidos. Además, con el desarrollo de tratamientos que emplean nanopartículas, la búsqueda de métodos apropiados para estudiar la biodistribución y bioacumulación de estos materiales en los organismos se ha vuelto de primera prioridad en los últimos años (Figura 8) (Jaque et al., 2016).

Se han propuesto diversos materiales luminiscentes para su aplicación en la generación de bioimágenes y biosondeo, tales como puntos cuánticos, nanopartículas de oro, nanoestructuras marcadas con tintes orgánicos y nanopartículas dopadas con iones de tierras raras. Dentro de estas, las nanopartículas dopadas con iones lantánidos destacan por su largo tiempo de decaimiento, gran rendimiento cuántico, picos estrechos de emisión, buena resistencia al fotoblanqueo (*photobleaching*) y la capacidad de seleccionar el color de emisión dependiendo del activador utilizado (Gómez-Morales et al., 2018).

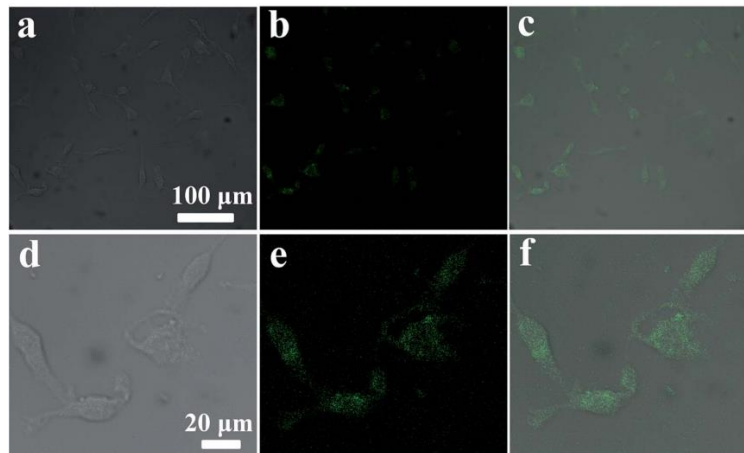


**Figura 8.** Número de artículos científicos publicados anualmente en el área de nanomateriales luminiscentes y bioimágenes en el periodo comprendido entre 1998 y 2014. (Jaque et al., 2016).

Shang et al. reportaron la síntesis, caracterización y viabilidad celular *in vitro* de nanopartículas de fosfato de calcio dopado con terbio para su utilización como biomarcadores y como portadores de fármacos. En su estudio la síntesis de los nanofósforos se llevó a cabo en solución, asistida por micelas poliméricas autoensambladas que fungieron como templete para las nanopartículas. Por este método se obtuvo una morfología en forma de vesícula con diámetros entre los 10 y 30 nm. Las nanopartículas dopadas con un 5% atómico de terbio con respecto al calcio exhibieron buenas propiedades fotoluminiscentes con un máximo de emisión en los 544 nm. Esto se refleja en la imagen obtenida al aplicar las nanopartículas a células de glioma humano cultivadas *in vitro* (Figura 9).

Adicionalmente, se estudió la capacidad de carga y liberación del fármaco anti-cáncer docetaxel de las nanopartículas, encontrándose una capacidad de carga relativamente alta (95 mg de fármaco por gramo de acarreador) y una liberación del fármaco dependiente del pH, siendo que en medios más ácidos la liberación era más rápida. Los estudios de viabilidad celular demostraron que las nanopartículas de fosfato de calcio dopadas con terbio no presentan una toxicidad apreciable al estar presentes en el cultivo de células U87 en concentraciones de hasta 150 µg/ml.

Mientras que las nanopartículas cargadas con docetaxel exhibieron un efecto terapéutico en las células de glioma cultivadas in vitro (Shang et al., 2014).



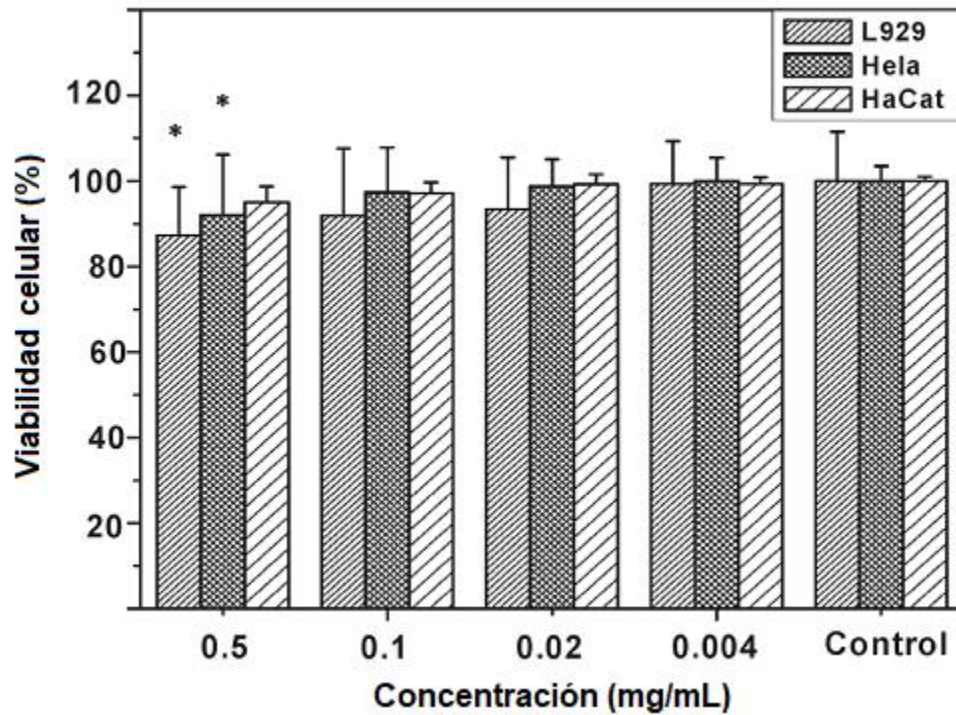
**Figura 9.** Se muestran las micrografías ópticas de células de glioma humano (obtenidas en el modo de transmisión) (a y d), las micrografías obtenidas por barrido de láser confocal (b y e) y la superposición de ambas (c y f) (Shang et al., 2014).

Otros sistemas de nanomateriales dopados con tierras raras han sido reportados para aplicarse en el área de bioimágenes, tales como apatita dopada con europio, fosfato de calcio dopado con europio y oxisulfuro de gadolinio dopado con terbio, por mencionar algunos. Todos estos materiales presentan picos de emisión intensos y estrechos característicos del ion lantánido correspondiente. Los estudios de estos materiales para aplicaciones biomédicas se enfocan principalmente, además de en la caracterización óptica, en la citotoxicidad de estos materiales (Gómez-Morales et al., 2018) (Roy, 2016) (Hernández-Adame et al., 2017).

Por su parte, existen estudios que demuestran que es posible obtener óxido de galio biocompatible. Yan et al. obtuvieron varillas monodispersas de oxihidróxido de galio por medio de un proceso de biomineralización a temperatura ambiente, en el que utilizaron péptidos de fibroína de seda como catalizadores. Estas varillas presentaban estructura laminar y un recubrimiento de cadenas peptídicas de fibroína de seda. A partir de éstas se obtuvo óxido de galio en sus fases alfa y beta

por medio de un tratamiento térmico durante 30 minutos a 600°C y 800°C, respectivamente. Cabe mencionar que las varillas de óxido de galio también contaban con un recubrimiento amorfo debido a los péptidos de fibroína carbonizados, como fue revelado por el análisis por microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier y termogravimetría (Yan et al., 2009).

Se realizó un ensayo de viabilidad celular de estos materiales en tres líneas celulares distintas; fibroblastos L929, HeLa y queratinocitos HaCat. Las células fueron tratadas por 24 horas con suspensiones de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a distintas concentraciones. Los resultados se ilustran en la Figura 10 e indican que la suspensión de partículas con concentración de 0.5 mg/ml tiene un efecto significativo en la restricción de la proliferación celular en las líneas L929 y HeLa, sin embargo, no presenta mayor efecto en las células HaCat. La suspensión con concentración de 0.1 mg/ml parece restringir ligeramente la proliferación celular en todas las líneas celulares, sin embargo, los efectos no son suficientemente significativos para llegar a una conclusión. Por su parte, los tratamientos con concentraciones menores (0.02 y 0.004 mg/ml) resultaron prácticamente inocuos para todas las líneas celulares, siendo que la viabilidad celular de dichos grupos fue cercana al 100% de supervivencia (Yan et al., 2009).



**Figura 10.** Viabilidad celular de las líneas celulares L929, HeLa y HaCat tras ser tratadas con suspensiones de óxido de galio a distintas concentraciones. (Yan et al., 2009)

Por lo expuesto anteriormente y debido a las excelentes propiedades del óxido de galio como red anfitriona para la incorporación de tierras raras para la obtención de materiales luminiscentes, se propone la síntesis por sol-gel de nanopartículas de óxido de galio dopado individualmente con europio, terbio y tulio y el análisis de sus propiedades ópticas para su potencial aplicación como biomarcador y se formula la hipótesis como sigue en la sección cuatro.

## **Hipótesis**

---

Se generan nanopartículas luminiscentes de óxido de galio dopado con iones de tierras raras con morfología esférica mediante el método de sol-gel asistido con ácido tartárico.

## **Objetivos**

---

### **5.1 Objetivo general**

Fabricación y caracterización de nanopartículas luminiscentes de óxido de galio dopado con iones de tierras raras.

### **5.2 Objetivos específicos**

1. Sintetizar nanopartículas de óxido de galio dopado con diferentes iones de lantánidos mediante el método de sol-gel.
2. Caracterización de la estructura cristalina y la morfología por difracción de rayos-X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), respectivamente.
3. Determinar el tamaño de las nanopartículas sintetizadas por medio de TEM y espectroscopía de correlación de fotones (PCS).
4. Estudios de las propiedades ópticas de las nanopartículas mediante el espectrofluorómetro y catodoluminiscencia.

5. Caracterización química por medio de espectroscopía de dispersión de energía.

## Materiales y métodos

---

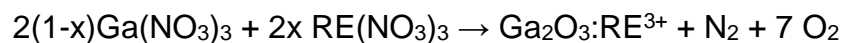
### 6.1 Síntesis de materiales de óxido de galio dopado con lantánidos

Los precursores empleados en la síntesis fueron utilizados sin purificación adicional, sus características se enlistan en la Tabla 1.

Tabla 1. Precursores utilizados en la síntesis de  $Ga_2O_3:RE^{3+}$

Nombre	Fórmula	Pureza	Empresa
Nitrato de galio	$Ga(NO_3)_3$	99.9%	Sigma-Aldrich
Nitrato de europio	$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.9%	Sigma-Aldrich
Nitrato de terbio	$Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.9%	Sigma-Aldrich
Nitrato de tulio	$Tm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.9%	Sigma-Aldrich
Ácido tartárico	$C_4H_6O_6$	90%	Costabella
Ácido nítrico	$HNO_3$	70%	Fermont

La ecuación utilizada para realizar los cálculos estequiométricos fue:



donde x representa el porcentaje de dopaje del lantánido, se calcularon las cantidades de precursores necesarias para sintetizar 1.5 g de material dopado ( $Ga_2O_3:RE^{3+}$ ). En la Tabla 2 se presentan los dopajes sintetizados para cada tierra rara, así como la nomenclatura que se emplea para referirse a cada muestra a lo largo de este texto.

**Tabla 2.** Concentraciones de dopaje para cada una de las tierras raras utilizadas

<b>Ion lantánido</b>	<b>Porcentaje atómico de dopaje</b>	<b>Nomenclatura</b>
Europio	2	L1D1
	3	L1D2
	4	L1D3
Terbio	0.5	L2D1
	1	L2D2
	2	L2D3
Tulio	0.5	L3D1
	1	L3D2
	2	L3D3

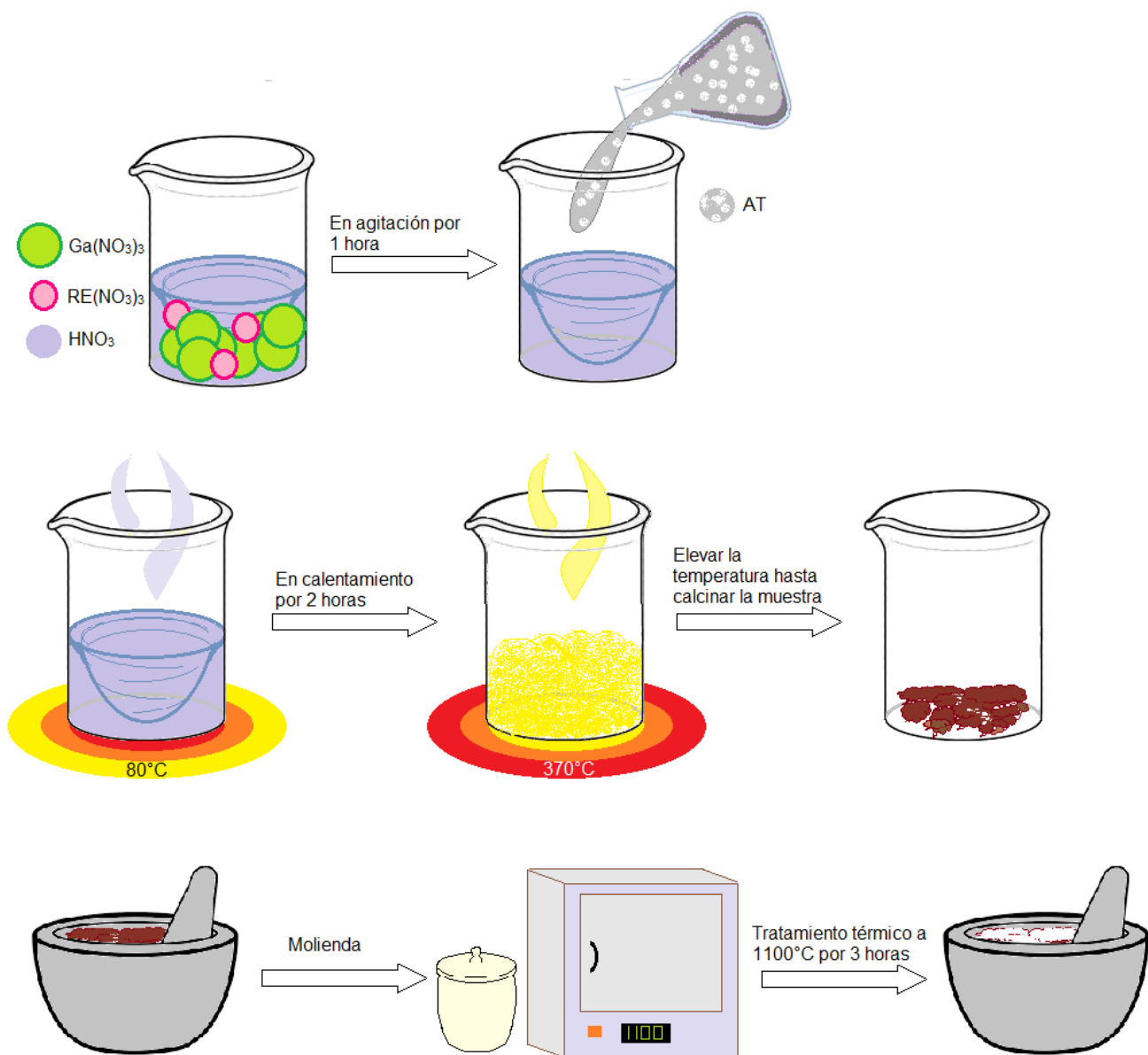
Se empleó el método de síntesis vía sol-gel asistido con ácido tartárico reportado por Taxak et al., este proceso se esquematiza en la Figura 11 y se describe a continuación:

Se colocaron los nitratos de galio y del lantánido correspondiente en un vaso de precipitado de 250 ml, se adicionaron 50 ml de ácido nítrico y se dejó en agitación magnética durante una hora, posteriormente, para obtener una razón molar de 1:2 entre los iones metálicos y el ácido tartárico se añadieron 3.28 g de este último disuelto en 15 ml de agua destilada y se dejó en agitación magnética durante 24 horas.

Concluidas las 24 horas se aumentó la temperatura y se mantuvo constante a 80°C durante 2 horas, al terminar este periodo se elevó la temperatura a 370°C, se calcinó la muestra y se preparó para la molienda (Taxak et al., 2009).

La muestra calcinada fue triturada en un mortero de ágata, posteriormente se colocó en un crisol de porcelana para darle un tratamiento térmico en aire a 1100°C por 3

horas, terminado el tratamiento térmico se molió una vez más la muestra, finalmente se trasladó a su contenedor y se etiquetó.



**Figura 11.** Síntesis por la técnica de sol-gel asistida por ácido tartárico

## **6.2 Caracterización de los materiales luminiscentes**

Una vez obtenidas las nanopartículas se determinaron sus propiedades empleando diversas técnicas de caracterización:

### **6.2.1 Microscopía electrónica de transmisión**

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que permite analizar el tamaño y la morfología de los nanomateriales, esto es posible ya que las longitudes de onda asociadas a los electrones empleados para el análisis de la muestra son mucho menores a las longitudes de onda de la luz visible que es empleada en los microscopios ópticos.

En los microscopios electrónicos de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) se manipula la trayectoria de los electrones por medio de campos electrostáticos y magnéticos, análogamente a como los lentes de cristal refractan las ondas de luz en los microscopios ópticos. La interacción de los electrones con la muestra (que se coloca en una cámara de vacío para evitar la atenuación del haz de electrones al interactuar con moléculas de aire) permite una resolución espacial de la escala de nanómetros.

Los electrones son emitidos por un filamento que es calentado y sometido a un alto voltaje, posteriormente son acelerados hacia una rejilla positiva por medio de campos electrostáticos y magnéticos hasta un objetivo. El material a analizar es colocado sobre una película muy delgada para minimizar la dispersión de los electrones. Al atravesar la muestra, el haz de electrones experimenta distintas atenuaciones dependiendo del grosor y composición del objeto, es por medio de

esta disminución en la energía cinética de los electrones que se obtiene la imagen del material analizado. El haz atraviesa dos lentes más antes de generar la imagen por medio de una pantalla luminiscente. (Clarke, 2002)

Para el análisis de las muestras en este trabajo se empleó un microscopio JEOL™ JEM 2010 a 200 keV. Para la preparación de la muestra se realizó una solución diluida de nanopartículas en alcohol isopropílico, misma que se sonicó por 10 minutos, posteriormente se depositaron algunas gotas sobre una rejilla de carbono y cobre tipo Lacey.

### **6.2.2 Difracción de rayos X**

Es una técnica experimental para analizar la estructura cristalina de materiales. Se basa en el fenómeno de difracción (en este caso de rayos X) y puede ocurrir si se tiene un arreglo periódico de centros de dispersión separados por distancias similares a la longitud de onda de la radiación.

Las estructuras cristalinas presentan un arreglo periódico de átomos que forman planos con orientaciones y separaciones definidas. Típicamente, las distancias interatómicas en sólidos son del orden de los angstroms ( $10^{-10}$  cm). Por lo tanto, para poder evaluar la estructura interna de un sólido es necesario emplear radiación con longitudes de onda semejantes. Es por esto que se utilizan rayos X en esta técnica de caracterización (Ashcroft, 1976).

En una medición de difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) se monitorea la intensidad de la radiación dispersada por el material en función del ángulo de incidencia del haz de rayos X sobre la muestra. La gráfica que ilustra esta relación es conocida como difractograma y permite visualizar en qué ángulos se tiene una interferencia constructiva (que se manifiesta como picos de mayor intensidad). A partir de estos datos es posible obtener las distancias interplanares dentro del cristal por medio de la ley de Bragg. Cabe destacar que el patrón de

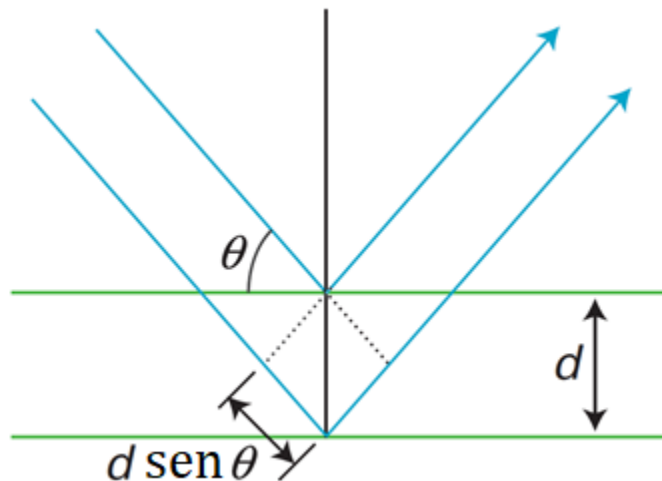
difracción obtenido es característico de las posiciones y tipos (en cuanto a cantidad de electrones) de los átomos presentes en el compuesto cristalino. De esta manera, la medición de la intensidad y los ángulos de la difracción de los rayos X provee información estructural. (Atkins et al., 2010)

La ley de Bragg se deriva de considerar que un cristal está compuesto por planos paralelos de iones, separados entre sí por una distancia  $d$ . De este modo, las condiciones para picos estrechos en la intensidad de la radiación dispersada son:

- 1) Que los rayos sean reflejados por los planos de iones de manera especular.
- 2) Que los rayos reflejados por planos sucesivos interfieran de forma constructiva.

En la Figura 12 se ilustra la interacción entre los rayos X y los planos cristalinos. Se observa que la diferencia entre el camino de ambas ondas es de  $2d\sin\theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia. Por lo tanto, para que las ondas interfieran de forma constructiva es necesario que la distancia adicional que recorre la segunda onda sea un múltiplo entero de la longitud de onda. Esto es expresado en la Ley de Bragg como:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$



**Figura 12.** Incidencia de dos ondas en planos cristalinos consecutivos, se presenta la diferencia entre el camino óptico de ambas en función del ángulo de incidencia. (Atkins et al., 2010).

En este trabajo la medición realizada para la determinación de la estructura cristalina de la muestra se llevó a cabo en el intervalo entre  $10^\circ$  y  $80^\circ$ , con un incremento de  $0.02^\circ$  entre mediciones y un tiempo de captura de 0.2 segundos en un equipo Bruker™ D2 Phaser. El difractograma obtenido fue comparado con la base de datos JCPDS.

### **6.2.3 Catodoluminiscencia**

El proceso de catodoluminiscencia en un fósforo consiste en la creación de pares electrón-hueco debido a la incidencia de un haz de electrones energéticos, posteriormente estos acarreadores de carga se desplazan a defectos generados por el ión activador, a partir de este punto se recombinan liberando un fotón en el proceso. También es posible que la excitación se de directamente en los niveles de energía del ion lantánido, sin embargo, esto ocurre en menor medida y usualmente acontece el proceso indirecto previamente descrito.

El análisis de catodoluminiscencia usualmente se realiza en un sistema acoplado donde un microscopio electrónico funge como fuente de electrones, la señal emitida por la muestra es dirigida a un espectrógrafo por medio de espejos parabólicos. Dentro del espectrógrafo la señal es separada en sus distintas longitudes de onda por medio de un monocromador, de esta forma se puede registrar la intensidad de la emisión para cada longitud de onda.

El análisis de catodoluminiscencia se llevó a cabo por medio de un monocromador Gatan MonoCL4 acoplado a un microscopio electrónico de barrido JEOL™ JSM-5300. Se analizó el intervalo entre los 300 nm y los 800 nm.

### **6.2.4 Espectroscopía de Fotoluminiscencia**

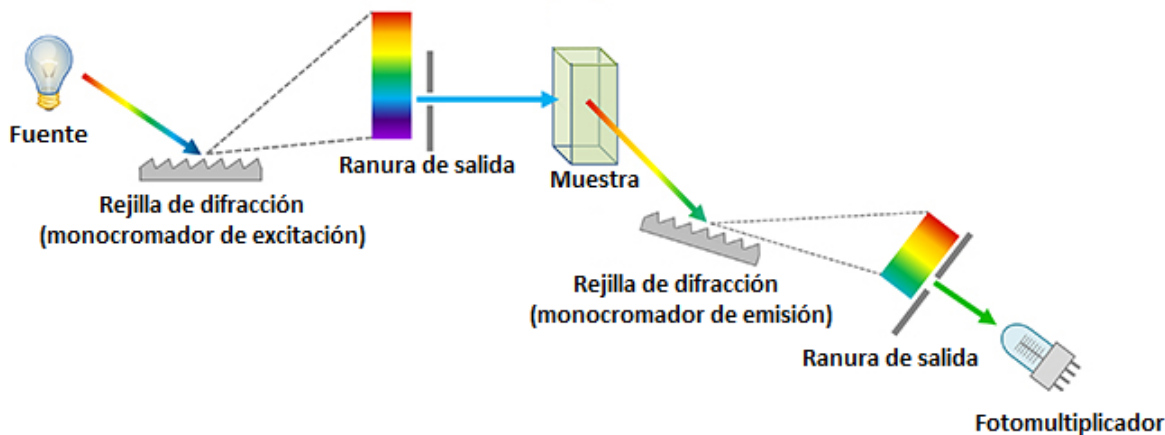
La fotoluminiscencia se origina al incidir fotones de luz ultravioleta (UV) sobre la superficie de un material luminiscente provocando la transición de electrones desde estados de alta energía a estados menos energéticos por medio de la emisión de

fotones. La diferencia de energía entre ambos estados es conocida como energía de transición y es específica para cada material.

Uno de los procedimientos más relevantes dentro de la espectroscopía es el de la determinación de las energías de transición del centro óptico. Estas energías de transición son comúnmente expresadas en unidades de energía (eV), longitud de onda (nm), frecuencia ( $s^{-1}$ ), o número de onda ( $cm^{-1}$ ). En dicho proceso se mide la intensidad de la emisión electromagnética en función de la energía del fotón emitido o bien el utilizado para excitar la fotoluminiscencia. Esta relación entre la intensidad y la energía es ilustrada en gráficas a las que se les conoce como espectros. Los picos en el espectro revelan la cantidad de energía involucrada en las transiciones ópticas. (Ronda, 2008)

Generalmente se busca obtener tanto el espectro de emisión como el de excitación. En el espectro de emisión la longitud de onda de excitación permanece constante mientras que se mide la intensidad de la fotoluminiscencia para cada longitud de onda de emisión. Por su parte, en espectro de excitación se mide la dependencia de la intensidad de emisión a una longitud de onda fija al variar la longitud de onda de excitación. (Lakowicz, 2006)

En la Figura 13 se ilustra el esquema general de un espectrofotómetro. En estos equipos se utiliza una fuente de luz policromática, es decir compuesta por varias longitudes de onda. Esta radiación es captada por el monocromador de excitación, que por medio de rejillas de difracción separa las distintas longitudes de onda que integran el haz inicial, de esta manera la muestra interactúa con una sola longitud de onda a la vez. Posteriormente, la radiación emitida por la muestra atraviesa un segundo monocromador (monocromador de emisión) permitiendo que sólo los fotones de determinada longitud de onda alcancen el detector.



**Figura 13.** Diagrama general de un espectrofotómetro, se ilustran sus componentes y su funcionamiento (Edinburgh Instruments, s.f.).

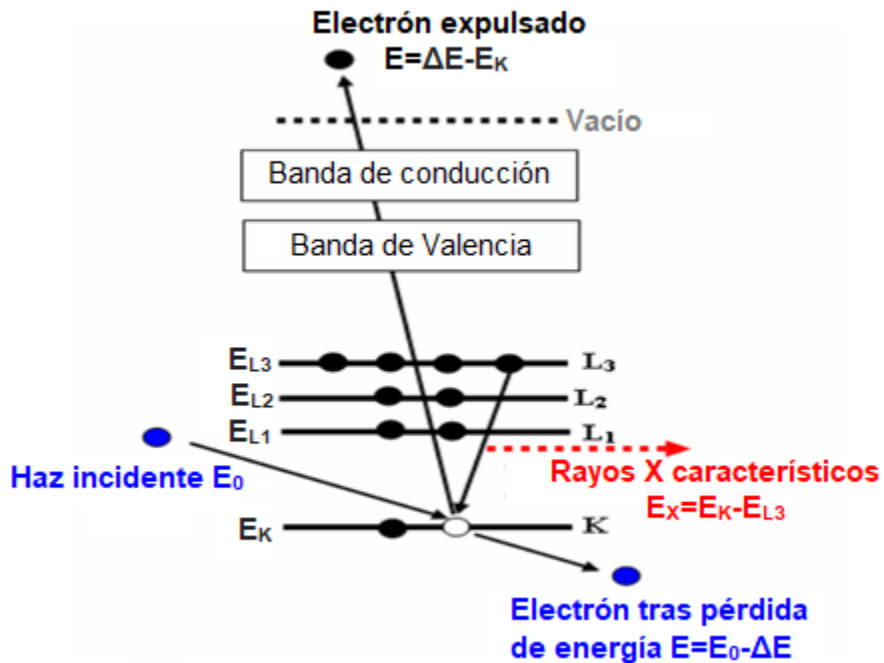
En este trabajo el espectro de excitación y de emisión de cada material se obtuvo por medio del espectrofluorómetro Hitachi F-7000. Para obtener el espectro de excitación en los materiales dopados con europio y terbio se empleó la longitud de onda de emisión obtenida en el análisis de catodoluminiscencia, en el caso del tulio dicho dato se consultó en la literatura. Todos los espectros de excitación se realizaron en el rango de 200 a 400 nm. A partir de los espectros de excitación se determinó la longitud de onda de excitación empleada en las mediciones del espectro de emisión. Todos los espectros de emisión se realizaron en el rango entre 400 y 800 nm.

### 6.2.5 Espectroscopía de dispersión de energía

La espectroscopía de dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis químico, es decir, permite identificar los elementos presentes en el material analizado. Para este fin se emplea el espectro de rayos X emitido por un sólido tras ser bombardeado por un haz enfocado de electrones.

La incidencia del haz de electrones genera, entre otros fenómenos, vacancias en las órbitas internas de los átomos que conforman la muestra, posteriormente, un electrón decae desde una órbita superior emitiendo energía en el proceso (Figura 14). Al tratarse de transiciones entre las órbitas internas del átomo, la energía

expedida se presentará en forma de rayos X. Por este medio es posible identificar la composición química de la muestra dado que la diferencia energética entre las distintas órbitas de un átomo es característica para cada elemento.



**Figura 14.** Esquematzación del proceso que da origen a la emisión de rayos X en la técnica de EDS (Hafner, 2006).

El espectro de dispersión de energía, que revela la composición química de la muestra, fue obtenido por medio de un sistema compuesto por el microscopio electrónico de barrido JEOL™ JSM-5300 y el detector de rayos X de la marca Oxford Instruments (Modelo X-Max).

### 6.2.6 Espectroscopía de correlación de fotones

Las técnicas de dispersión dinámica de la luz son conocidas también como técnicas “hidrodinámicas” dado que miden directamente propiedades hidrodinámicas (usualmente el coeficiente traslacional o rotacional de difusión) que posteriormente se relacionan con la forma y tamaño de las partículas por medio de principios teóricos.

En la espectroscopía de correlación de fotones (PCS por sus siglas en inglés) se monitorean las fluctuaciones en el tiempo de la intensidad de la luz esparcida por la dispersión de partículas. En dispersiones diluidas de nanopartículas esféricas se utiliza la velocidad del decaimiento de la función de autocorrelación en el tiempo de estas fluctuaciones de intensidad para medir el coeficiente traslacional de la partícula. A partir de este dato se obtiene el radio hidrodinámico de la partícula, en partículas esféricas este es el mismo que el radio geométrico. La técnica de PCS es una de las más usadas para la determinación del radio de partículas submicrométricas dispersas en un líquido. (Pecora, 2000)

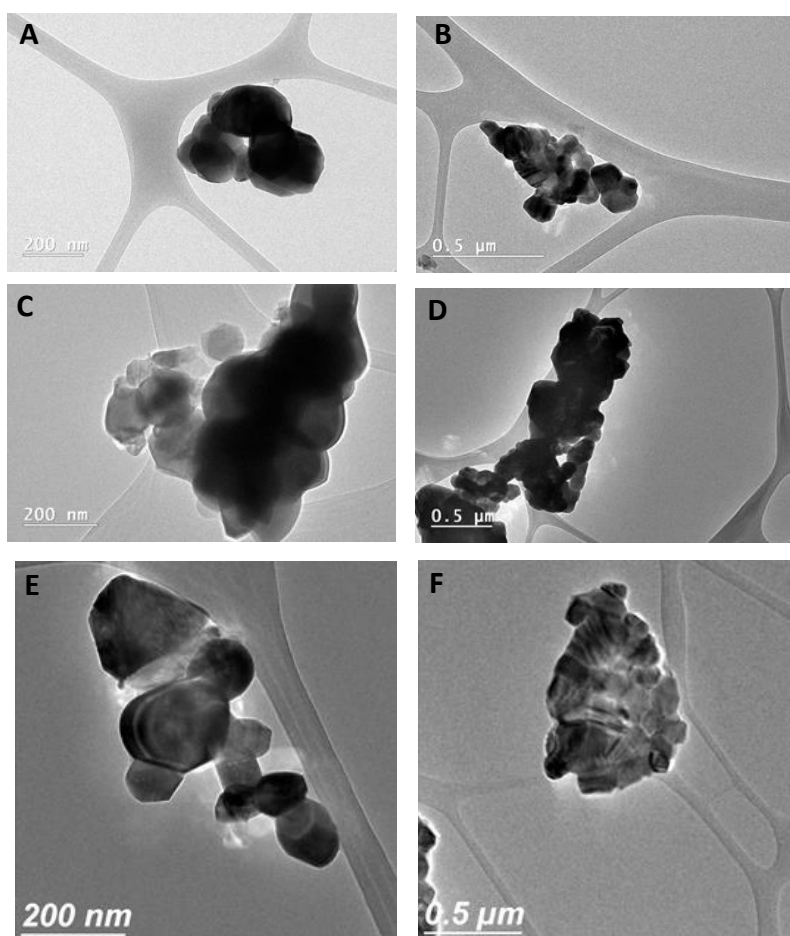
En este trabajo, la preparación de la muestra se realizó por medio de una solución sobresaturada de nanopartículas en agua, de la cual se extrajeron 10  $\mu\text{l}$  del sobrenadante y se diluyeron en 90  $\mu\text{l}$  de agua. La disolución fue depositada en una celda ZEN y la medición se realizó en el equipo Malvern™ Nano ZS considerando un índice de difracción de 1.9 y un coeficiente de absorción de 0.

## Resultados y discusiones

---

### 7.1 Morfología y tamaño

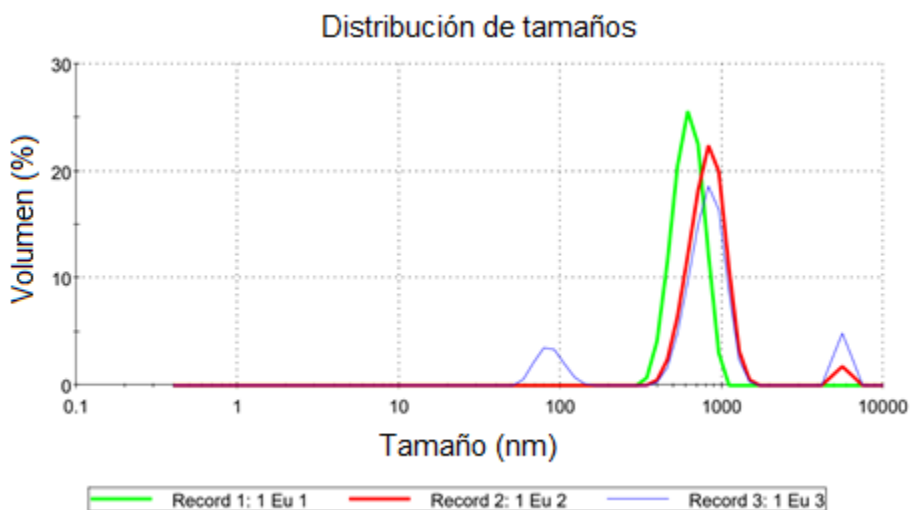
En la Figura 15 se presentan las micrográficas de las muestras L1D2, L2D3 y L3D3 en distintas escalas. En las imágenes con mayor amplificación (Figura 15 A, C y E) es posible distinguir nanopartículas cuasiesféricas con tamaños entre 100 y 200 nm. Sin embargo, éstas se encuentran aglomeradas en cúmulos que pueden alcanzar tamaños superiores a una micra, como se observa en la Figura 15 B, D y F.



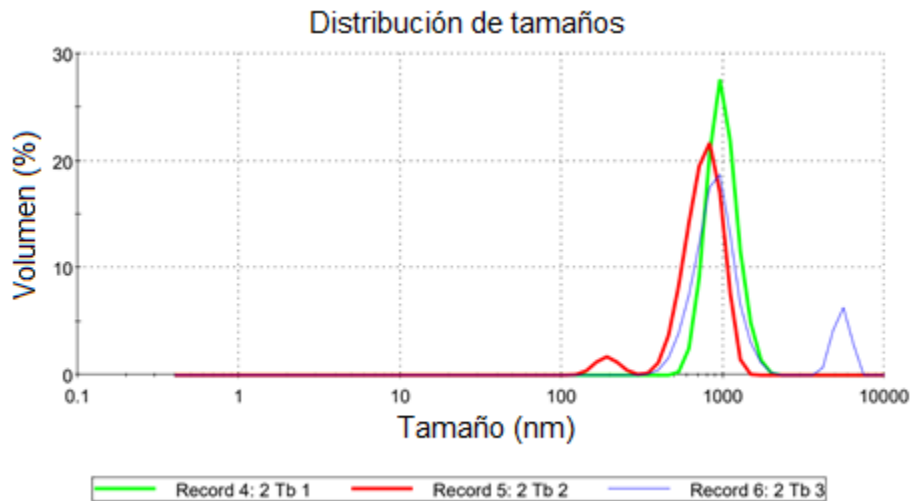
**Figura 15.** Micrográficas TEM de las muestras L1D2 (A y B), L2D3 (C y D) y L3D3 (E y F).

En las

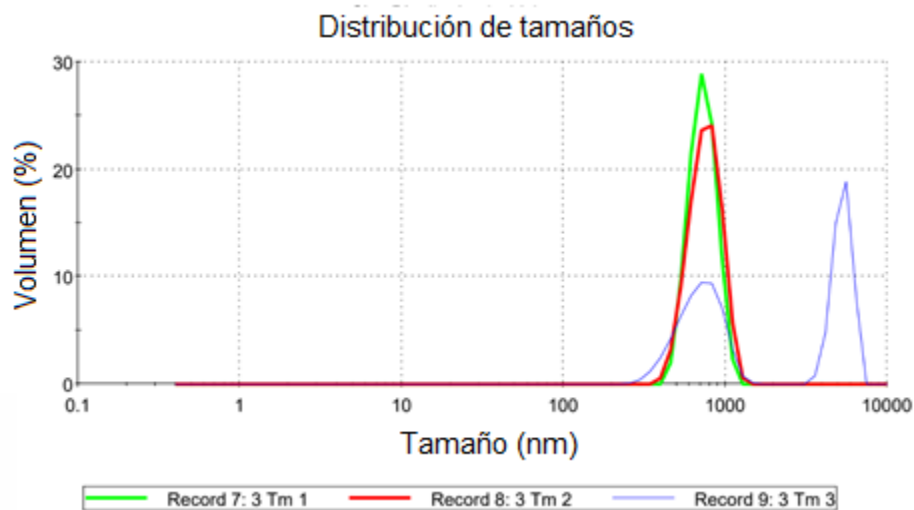
Figura 16, 17, y 18 se observa la distribución de tamaños de los materiales de óxido de galio dopado con europio, terbio y tulio, respectivamente, obtenida mediante espectroscopía de correlación de fotones. Este análisis arroja que la mayoría de los entes medidos tienen un radio hidrodinámico de entre 700 y 900 nm, reportando también dos contribuciones con menor presencia, una alrededor de las 5 micras y otra cercana a los 100 nm. Esto aunado a las imágenes de TEM presentadas en la Figura 15 sugiere que las nanopartículas se encuentran aglomeradas.



**Figura 16.** Distribución de tamaños de L1D1 obtenida mediante la técnica de PCS.



**Figura 17.** Distribución de tamaños de la muestra L2D2 obtenida por medio de PCS.

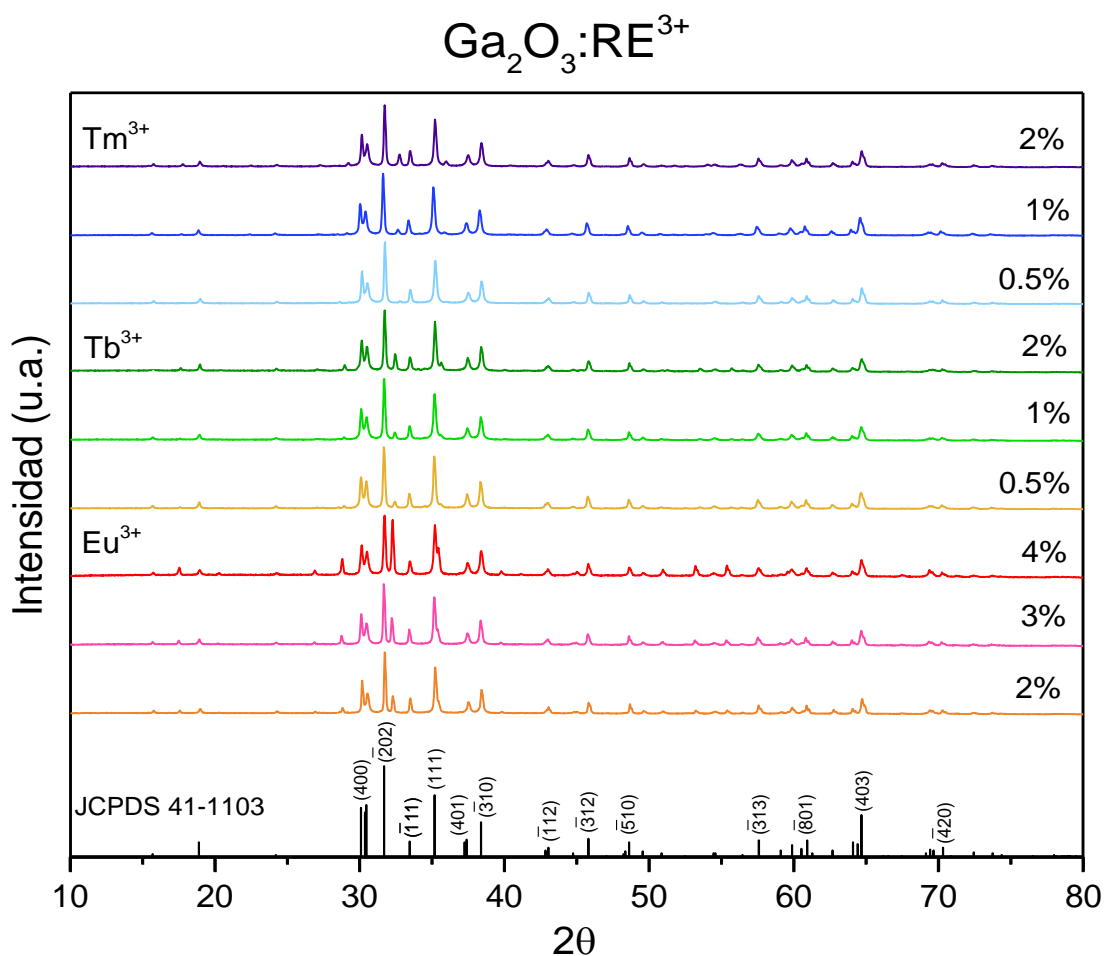


**Figura 18.** Distribución de tamaños de la muestra L3D3 determinada por medio de PCS.

## 7.2 Propiedades estructurales

En la Figura 19 se aprecian los difractogramas de todas las muestras sintetizadas, así mismo se incluye la ficha número 41-1103 de la base de datos JCPDS, correspondiente a la fase monoclinica del óxido de galio. De estos resultados se

observa que dicha estructura predomina en todas las muestras, sin embargo, tanto las nanopartículas dopadas con europio como las dopadas con terbio presentan algunos picos adicionales de menor intensidad que indican la presencia de una fase secundaria que se ha identificado como  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en conformidad con la ficha JCPDS 06-0503.

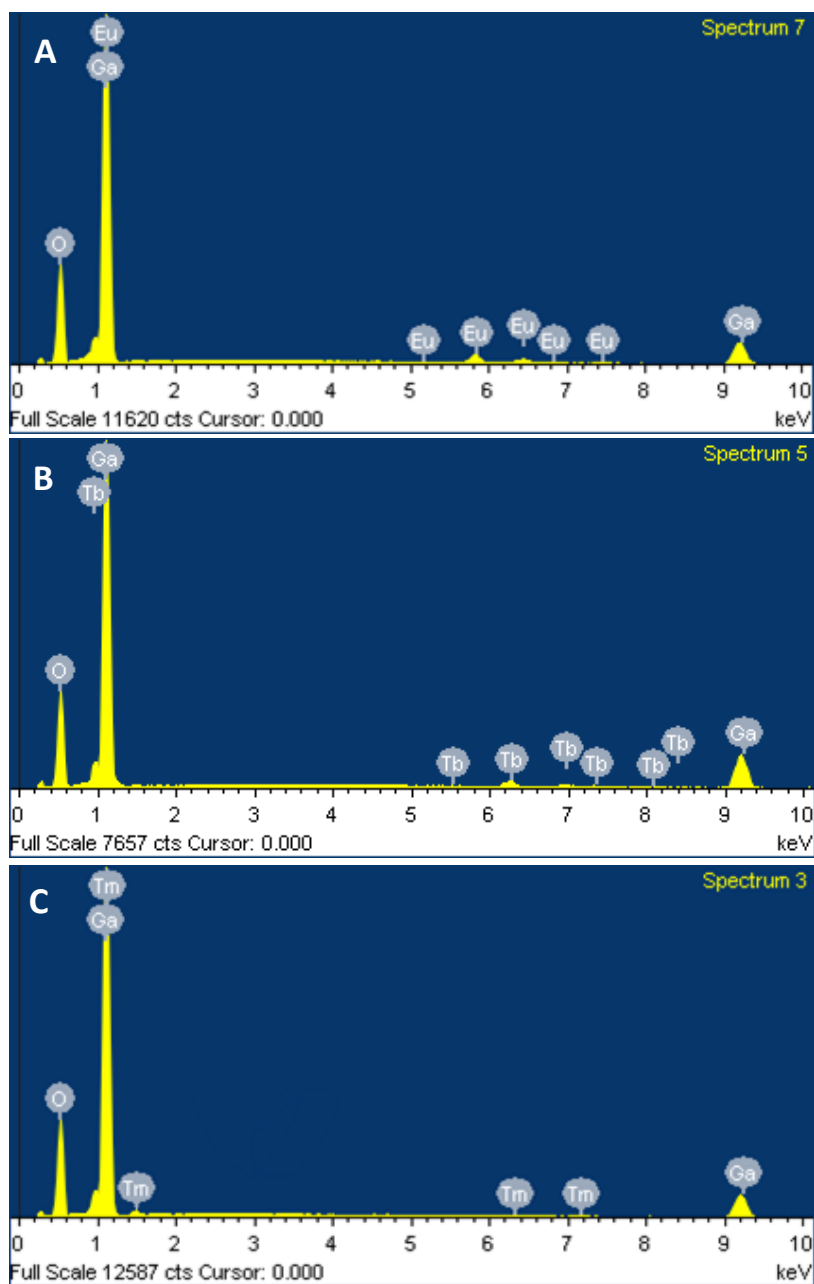


**Figura 19.** Patrones de XRD de óxido de galio dopado individualmente con europio, terbio y tulio en distintos porcentajes.

### 7.3 Composición química

En la Figura 20 se presentan los espectros EDS de las muestras (A) L1D3, (B) L2D3 y (C) L3D3. Como es de esperarse, en todos los espectros destaca la presencia de

galio y oxígeno, dado que estos son los elementos que conforman la red anfitriona. Adicionalmente, en cada espectro es posible observar algunos de los picos característicos del ion lantánido empleado en el dopaje del material, lo que confirma su presencia en la muestra respectiva.



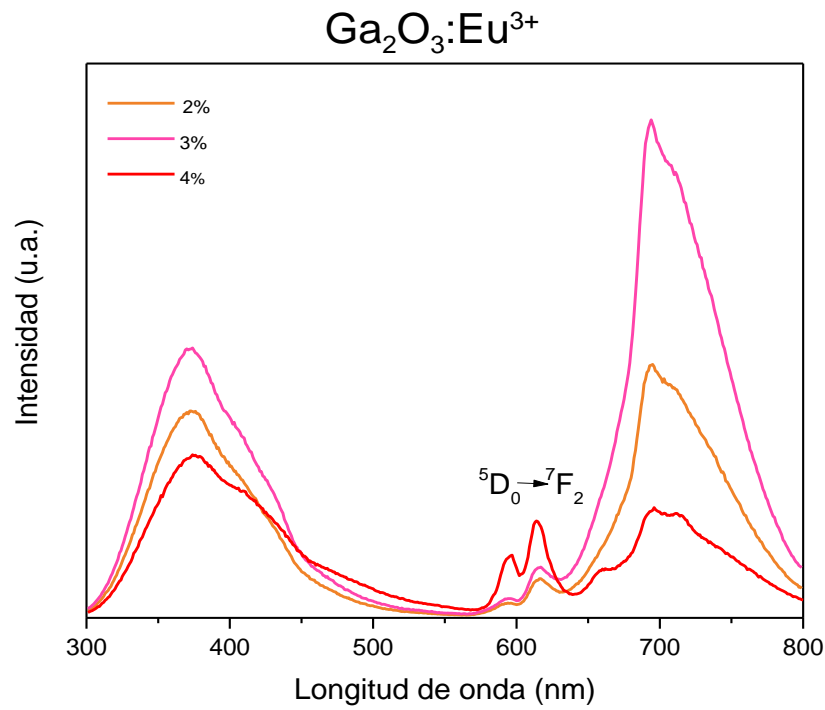
**Figura 20.** Espectro de EDS de las muestras L1D3 (A), L2D3 (B) y L3D3 (C).

## 7.4 Propiedades ópticas

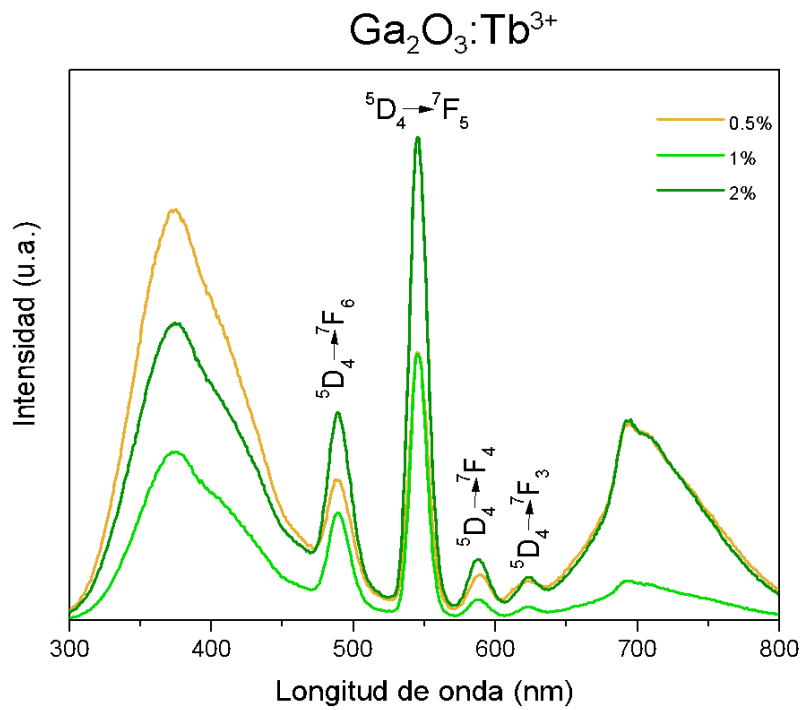
### 7.4.1 Catodoluminiscencia

Los espectros de catodoluminiscencia de los materiales de óxido de galio dopado con distintos porcentajes de europio, terbio y tulio se ilustran en las Figura 21, 22 y 23, respectivamente. En los tres espectros es posible observar amplias emisiones en la región ultravioleta-azul y en el infrarrojo cercano. La primera de éstas se conforma por una componente en los 380 nm y otra en los 415 nm, estas emisiones son adjudicadas a vacancias de oxígeno en la red anfitriona (Pearson et al., 2018) (Dong et al., 2017). Similarmente, la emisión en el infrarrojo está integrada por una componente centrada en los 698 nm y otra en los 710 nm, estas emisiones han sido reportadas en óxido de galio dopado con nitrógeno (Song et al., 2004) (Chang et al., 2011) (Ho et al., 2012). A pesar de que los materiales sintetizados en este trabajo no fueron intencionalmente dopados con nitrógeno es posible que posean impurezas de este elemento, debido a que la reacción de sol-gel se realizó en ácido nítrico.

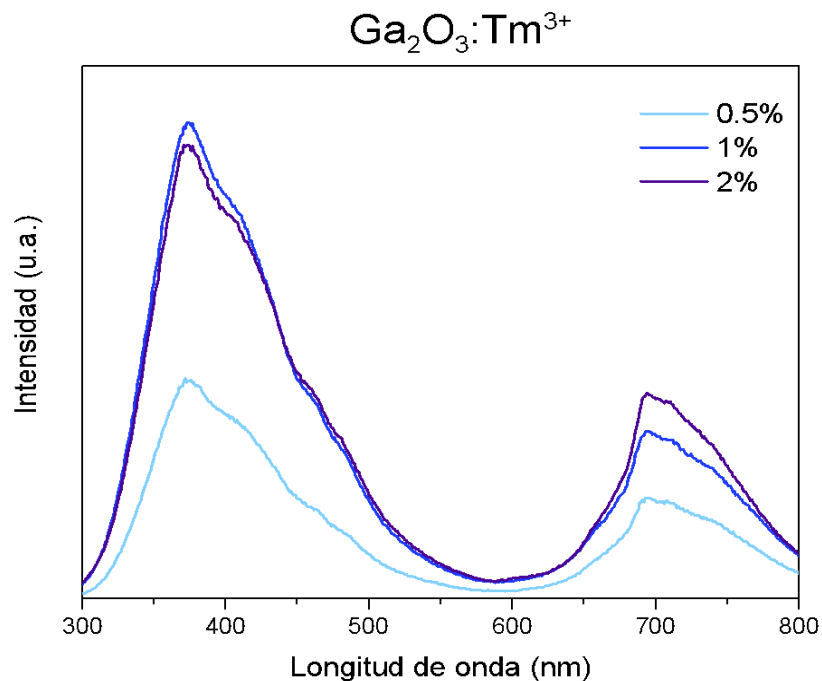
Adicional a esto, en los espectros de las muestras que contienen europio y terbio es posible identificar picos de emisión situados en las longitudes de onda (energías) características de las transiciones electrónicas de cada uno de estos iones, siendo éstas 616 nm (2.01 eV) y 595 nm (2.08 eV) para el europio y 488 nm (2.54 eV), 545 nm (2.27 eV), 589 nm (2.10 eV) y 624 nm (1.99 eV) para el terbio. En el caso del espectro de las muestras dopadas con tulio no es posible apreciar picos adicionales a los discutidos en el párrafo anterior. Esto puede deberse a que su longitud de onda de emisión (452 y 465 nm de acuerdo con la literatura) se encuentra dentro del espectro de emisión del óxido de galio en la región azul (Guo et al., 2017) (Bünzli et al., 2011).



**Figura 21.** Espectro de catodoluminiscencia de las nanopartículas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura 22.** Espectro de catodoluminiscencia de las nanopartículas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ .

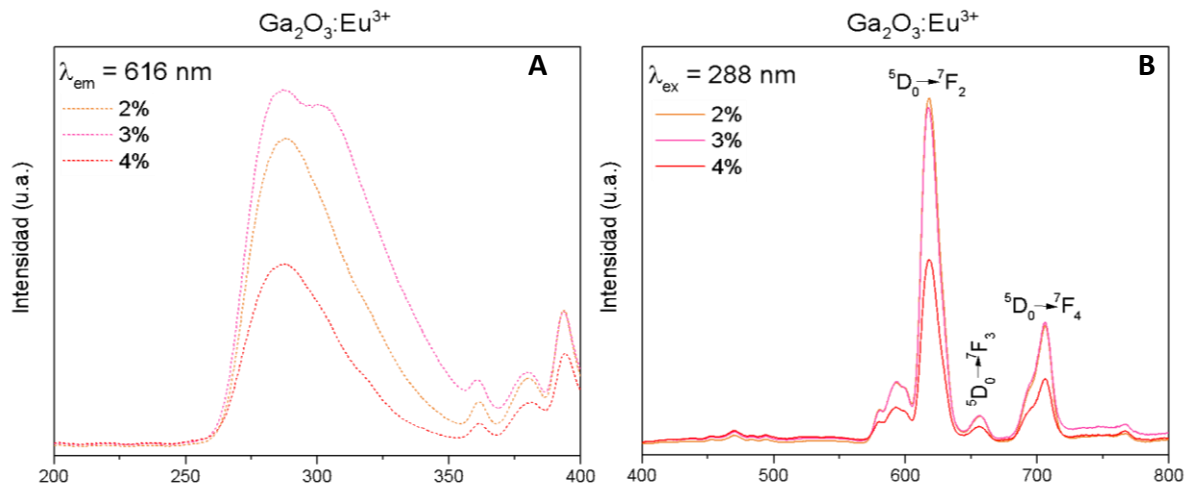


**Figura 23.** Espectro de catodoluminiscencia de las nanopartículas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$ .

#### 7.4.2 Fotoluminiscencia

En la Figura 24 A se muestra el espectro de excitación del  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  al monitorear la emisión en 616 nm. Se observa que para todos los porcentajes de dopaje se obtiene el máximo en los 288 nm. En la Figura 24 B se presenta el espectro de emisión al aplicar una radiación de excitación con longitud de onda de 288 nm. Es posible observar varios picos de emisión a partir de los cuales se han identificado las siguientes transiciones electrónicas en conformidad con lo reportado por Bünzli y Eliseeva:  ${}^6\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  (581 nm),  ${}^6\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (593 nm),  ${}^6\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (616 nm),  ${}^6\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  (656 nm) y  ${}^6\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  (706 nm).

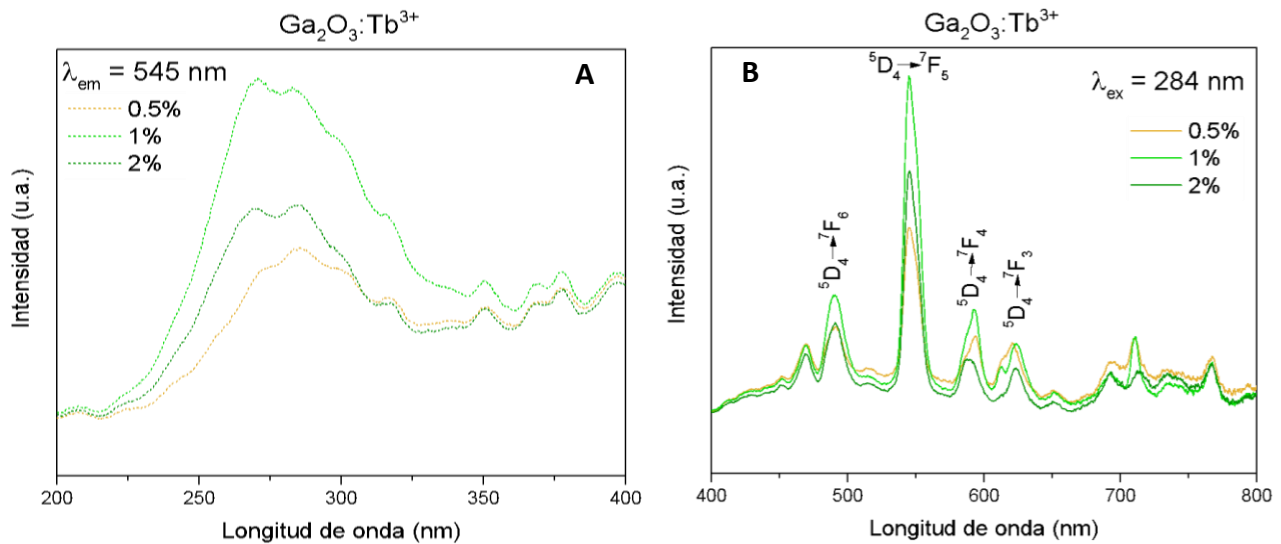
Cabe destacar que la muestra L1D1 presenta mayor intensidad de emisión, L1D2 exhibe valor ligeramente menor, mientras que con el aumento de la concentración de dopaje en la muestra L1D3 la intensidad decae notablemente siendo un indicativo de que el porcentaje óptimo de dopaje de europio en óxido de galio sintetizado por la técnica sol-gel es menor o igual que el 2% atómico.



**Figura 24.** Espectros de excitación y emisión de fotoluminiscencia de las muestras L1D1, L1D2 y L1D3.

En la Figura 25 A se observa el espectro de excitación del  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$  evaluado en una longitud de onda de emisión de 545 nm. Se distingue un hombro amplio compuesto por varias curvas. Las dos componentes que presentan mayor intensidad están centradas en los 271 y 284 nm. Los materiales L2D1 y L2D3 exhiben una intensidad máxima al ser excitados con una radiación con longitud de onda de 284 nm, por su parte la muestra L2D2 encuentra su máximo de emisión al ser excitada con una radiación de longitud de onda de 271 nm. En la Figura 25 B se presenta el espectro de emisión bajo una excitación de 284 nm, en éste se observan picos de emisión en los 491 nm, 545 nm, 592 nm y 623 nm que, de acuerdo a lo reportado por Cabello et al. en 2013, corresponden a las transiciones  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$  y  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ , respectivamente. Se observan también algunos picos adicionales en el infrarrojo cercano, mismos que son atribuidos a las impurezas de nitrógeno presentes en los polvos.

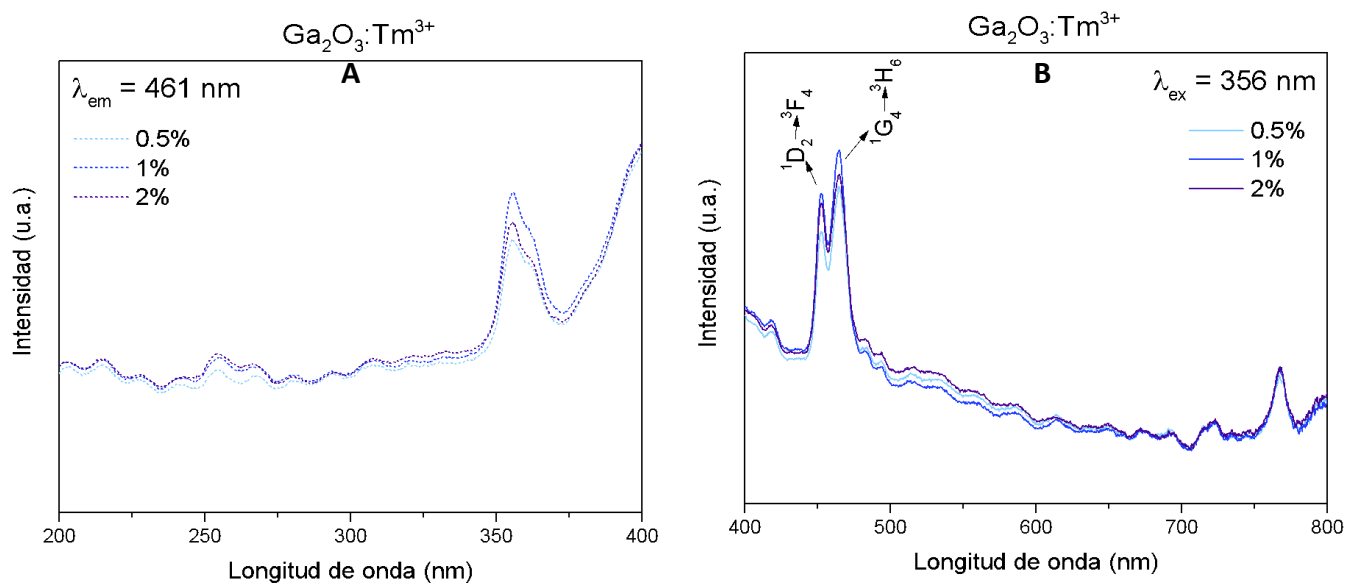
Entre los distintos porcentajes de terbio analizados en este trabajo, destaca el 1% atómico que presenta una intensidad de emisión superior a los otros dopajes utilizados. Esto delimita el valor del contenido óptimo de terbio para el sistema estudiado, sabiendo que éste se encuentra entre el 0.5% y 2% atómico.



**Figura 25.** Espectros de excitación (A) y emisión (B) de las muestras L2D1, L2D2 y L2D3.

En la Figura 26 A se presenta el espectro de excitación de las muestras de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup>. Se decidió monitorear su emisión en los 461 nm ya que, a pesar de que no fue posible identificar picos de emisión en el espectro de catodoluminiscencia, en la literatura se reportan transiciones electrónicas del tulio a dicha longitud de onda (Bünzli y Eliseeva, 2010) (Guo et al., 2017). En el espectro de excitación es posible identificar un pico en los 356 nm. En longitudes de onda superiores a 378 nm se observa un pronunciado aumento que llega a superar el valor del máximo local centrado en los 356 nm, sin embargo, este incremento se atribuye a la cercanía entre la longitud de onda de excitación y la de emisión, por lo que se ubica la longitud de onda óptima de excitación en los 356 nm. En la Figura 26 B se observa el espectro de emisión de los materiales de óxido de galio dopado con tulio al ser excitados con una longitud de onda de 356 nm. Se presentan dos picos centrados en los 452 y 465 nm. Estos valores coinciden con transiciones del tulio reportadas en la literatura (Bünzli y Eliseeva, año) (Guo et al., 2017). Sin

embargo, estas emisiones también están presentes en las muestras que no contienen tulio, por lo que es posible que se deba a la red anfitriona y no al ion  $\text{Tm}^{3+}$ . En la literatura existe registro de materiales de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  que a pesar de estar dopados con tulio exhiben un espectro de catodoluminiscencia casi idéntico al del material sin dopar (Hao y Cocivera, 2002). Cabe destacar que en las demás muestras los picos se encuentran centrados en 452 y 470 nm, mientras que en los materiales dopados con terbio el segundo pico está centrado en los 465 nm, exhibiendo un ligero corrimiento hacia el azul.



**Figura 26.** Espectros de excitación (A) y emisión (B) de las muestras L3D1, L3D2 y L3D3.

## Conclusiones

---

- En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas luminiscentes de óxido de galio dopado con tierras raras en distintas concentraciones atómicas, mediante de la técnica de sol-gel asistida con ácido tartárico.
- Las nanopartículas obtenidas presentaron una morfología cuasiesférica con dimensiones cercanas a los 150 nm, de acuerdo a lo observado en las micrografías de TEM. Por su parte, el análisis de PCS arrojó un tamaño promedio de 800 nm, esto es debido a la baja dispersión del material en el medio.
- La fase monoclinica del óxido de galio fue predominante en todas las muestras, como se observó en el análisis por difracción de rayos X. Algunas muestras presentaron en menor medida picos correspondientes a la estructura del corundo ( $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- La incorporación de los iones lantánidos en la estructura del óxido de galio fue exitosa, ya que se detectó su presencia en la caracterización química mediante espectroscopía de dispersión de energía.
- Todas las muestras exhibieron catodoluminiscencia en la región ultravioleta-azul debido a las vacancias de oxígeno en la red anfitriona. Se observó también emisión en el infrarrojo cercano, esto sugiere la presencia de nitrógeno en las muestras. Adicionalmente, las muestras impurificadas con europio y terbio emitieron en el rojo y el verde, respectivamente, mientras que en los óxidos dopados con tulio no fue posible identificar la contribución luminiscente del ion activador, es decir picos de emisión adicionales a los de la red anfitriona.
- Las muestras dopadas con europio y terbio exhibieron emisión fotoluminiscente correspondiente a las energías de las transiciones

electrónicas correspondientes a cada ion. Dentro de los porcentajes de dopaje analizados destacan el 2% para el europio y el 1% para el terbio por su mayor intensidad de emisión. Por su parte, las nanopartículas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$  no presentaron fotoluminiscencia.

- Las propiedades luminiscentes, resultantes de la presencia de iones lantánidos, aunadas a las características de la red anfitriona, hacen del  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{RE}^{3+}$  un material de interés para el desarrollo dispositivos optoelectrónicos, biomarcadores, sondas fluorescentes, entre otras aplicaciones relevantes.

## Trabajo a Futuro

---

Para dar continuidad a este proyecto se proponen las siguientes actividades:

- Determinar el rendimiento cuántico de cada uno de los materiales para tener un parámetro sobre la eficiencia de los materiales luminiscentes, a partir del cual hacer comparaciones objetivas.
- Recubrir la superficie de las nanopartículas con materiales biocompatibles como sílica, moléculas de azúcar, proteínas, etc.
- Analizar el efecto de los recubrimientos en las propiedades ópticas de los materiales.
- Realizar un análisis de viabilidad celular para corroborar la inocuidad de las nanopartículas en sistemas biológicos.

## Citas y referencias

---

Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid state physics*. New York: Holt, Rinehart and Winston.

Benz, F., Gonser, A., Völker, R., Walther, T., Mosebach, J. T., Schwanda, B., ... & Strunk, H. P. (2014). Concentration quenching of the luminescence from trivalent thulium, terbium, and erbium ions embedded in an AlN matrix. *Journal of Luminescence*, *145*, 855-858.

Blasse, G., & Grabmaier, B. C. (1994). A general introduction to luminescent materials. In *Luminescent materials* (pp. 1-9). Springer, Berlin, Heidelberg.

Bünzli, J. C. G., & Eliseeva, S. V. (2010). Basics of lanthanide photophysics. In *Lanthanide Luminescence* (pp. 1-45). Springer, Berlin, Heidelberg.

Cabello, G., Lillo, L., Caro, C., Soto-Arriaza, M. A., Chornik, B., & Buono-Core, G. E. (2013). Evaluation on the optical properties of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-x thin films co-doped with Tb<sup>3+</sup> and transition metals (Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>) prepared by a photochemical route. *Ceramics International*, *39*(3), 2443-2450.

Chang, L. W., Lu, T. Y., Chen, Y. L., Yeh, J. W., & Shih, H. C. (2011). Effect of the doped nitrogen on the optical properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires. *Materials Letters*, *65*(14), 2281-2283.

Chatterjee, D. K., & Yong, Z. (2008). Upconverting nanoparticles as nanotransducers for photodynamic therapy in cancer cells.

Chun, Y., Zhang, J., Xue, D., Wang, X., & Wang, T. (2007). Red-Emitting Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> Powder Derived by Sol-Gel Processing. *Journal of Rare Earths*, *25*, Suppl., 90-93.

Clarke, A. R., & Eberhardt, C. N. (2002). *Microscopy techniques for materials science*. Boca Raton, FL: CRC Press.

Correia, S. F., de Zea Bermudez, V., Ribeiro, S. J., André, P. S., Ferreira, R. A., & Carlos, L. D. (2014). Luminescent solar concentrators: challenges for lanthanide-based organic–inorganic hybrid materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(16), 5580-5596.

Corriu, R., & Nguyễn, T. A. (2009). *Molecular chemistry of sol-gel derived nanomaterials*. Chichester, West Sussex, U.K: Wiley.

Dong, L., Jia, R., Xin, B., Peng, B., & Zhang, Y. (2017). Effects of oxygen vacancies on the structural and optical properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Scientific reports*, 7, 40160.

Edinburgh Instruments (s.f.). What is a Spectrometer?. Recuperado el 26 de abril de 2019 de <https://www.edinst.com/blog/what-is-a-spectrometer/>.

Gollakota, P., Dhawan, A., Wellenius, P., Lunardi, L. M., Muth, J. F., Saripalli, Y. N., & Everitt, H. O. (2006). Optical characterization of Eu-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. *Applied physics letters*, 88(22), 221906.

Gómez-Morales, J., Verdugo-Escamilla, C., Fernández-Penas, R., Parra-Milla, C. M., Drouet, C., Maube-Bosc, F., ... & Fernández-Sánchez, J. F. (2018). Luminescent biomimetic citrate-coated europium-doped carbonated apatite nanoparticles for use in bioimaging: physico-chemistry and cytocompatibility. *RSC Advances*, 8(5), 2385-2397.

Guo, Q., Nishihagi, K., Chen, Z., Saito, K., & Tanaka, T. (2017). Characteristics of thulium doped gallium oxide films grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 639, 123-126.

Hafner, B. (2006). Energy dispersive spectroscopy on the SEM: a primer. *Characterization Facility, University of Minnesota*, 1-26.

Hao, J., & Cocivera, M. (2002). Optical and luminescent properties of undoped and rare-earth-doped Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited by spray pyrolysis. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(5), 433.

Hernandez-Adame, L., Cortez-Espinosa, N., Portales-Pérez, D. P., Castillo, C., Zhao, W., Juarez, Z. N., ... & Palestino, G. (2017). Toxicity evaluation of high-

fluorescent rare-earth metal nanoparticles for bioimaging applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 105(3), 605-615.

Ho, C. H., Tien, L. C., & Ho, Y. Y. (2012). Nitrogen doping effect on optical property of gallium oxide nanowires. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 1(2), P78-P81.

Hong, S., Rhee, C. K., & Sohn, Y. (2019). Photoluminescence, electro-and thermal catalytic properties of bare and Eu (III)-doped GaOOH,  $\alpha$ -and  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods. *Journal of Alloys and Compounds*, 774, 11-17.

Jaque, D., Richard, C., Viana, B., Soga, K., Liu, X., & Solé, J. G. (2016). Inorganic nanoparticles for optical bioimaging. *Advances in Optics and Photonics*, 8(1), 1-103.

Kim, J. S., Kim, H. E., Park, H. L., & Kim, G. C. (2004). Luminescence intensity and color purity enhancement in nanostructured  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> phosphors. *Solid state communications*, 132(7), 459-463.

Kim, J. S., Kim, H. E., Kwon, A. K., Park, H. L., & Kim, G. C. (2007). Effect of initial pH on nanophosphor  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> prepared through sol-gel process. *Journal of luminescence*, 122, 710-713.

Lakowicz, J. R. (2006). *Principles of fluorescence spectroscopy*. New York: Springer.

Liu, G., Duan, X., Li, H., & Liang, D. (2008). Preparation and photoluminescence properties of Eu-doped Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods. *Materials Chemistry and Physics*, 110(2-3), 206-211.

Llano-Suárez, P., García-Cortés, M., Fernández-Argüelles, M. T., Encinar, J. R., Valledor, M., Ferrero, F. J., ... & Costa-Fernández, J. M. (2018). Functionalized phosphorescent nanoparticles in (bio) chemical sensing and imaging—A review. *Analytica chimica acta*.

Miyata, T., Nakatani, T., & Minami, T. (2000). Gallium oxide as host material for multicolor emitting phosphors. *Journal of Luminescence*, 87, 1183-1185.

- Moraitis, P., Schropp, R. E. I., & van Sark, W. G. J. H. M. (2018). Nanoparticles for luminescent solar concentrators-A review. *Optical Materials*, *84*, 636-645.
- Nogales, E., Méndez, B., Piqueras, J., & García, J. A. (2009). Europium doped gallium oxide nanostructures for room temperature luminescent photonic devices. *Nanotechnology*, *20*(11), 115201.
- Owens, G. J., Singh, R. K., Foroutan, F., Alqaysi, M., Han, C. M., Mahapatra, C., ... & Knowles, J. C. (2016). Sol-gel based materials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*, *77*, 1-79.
- Pearton, S. J., Yang, J., Cary IV, P. H., Ren, F., Kim, J., Tadjer, M. J., & Mastro, M. A. (2018). A review of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials, processing, and devices. *Applied Physics Reviews*, *5*(1), 011301.
- Pecora, R. (2000). Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids. *Journal of nanoparticle research*, *2*(2), 123-131.
- Quan, Y., Liu, S. Q., Huang, K. L., Fang, D., Zhang, X. Y., & Hou, H. W. (2010). Hydrothermal synthesis and characterization of Eu-doped GaOOH/ $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *20*(8), 1458-1462.
- Ronda, C. R. (Ed.). (2008). *Luminescence: from theory to applications*. John Wiley & Sons.
- Roy, I. (2016). Europium doped nanophosphors and applications in in vitro optical bioimaging. *Journal of Integrated Science and Technology*, *4*(2), 46-50.
- Sarkar, S., Chatti, M., Adusumalli, V. N., & Mahalingam, V. (2015). Highly selective and sensitive detection of Cu<sup>2+</sup> ions using Ce (III)/Tb (III)-doped SrF<sub>2</sub> nanocrystals as fluorescent probe. *ACS applied materials & interfaces*, *7*(46), 25702-25708.
- Shang, H. B., Chen, F., Wu, J., Qi, C., Lu, B. Q., Chen, X., & Zhu, Y. J. (2014). Multifunctional biodegradable terbium-doped calcium phosphate nanoparticles: facile preparation, pH-sensitive drug release and in vitro bioimaging. *RSC Advances*, *4*(95), 53122-53129.

Sharma, R. K., Mudring, A. V., & Ghosh, P. (2017). Recent trends in binary and ternary rare-earth fluoride nanophosphors: How structural and physical properties influence optical behavior. *Journal of Luminescence*, 189, 44-63.

Shriver, D. F., Atkins, P. W., & Langford, C. H. (2010). *Inorganic chemistry*. Oxford: Oxford University Press.

Sinha, G., & Patra, A. (2009). Generation of green, red and white light from rare-earth doped Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 473(1-3), 151-154.

Song, Y. P., Zhang, H. Z., Lin, C., Zhu, Y. W., Li, G. H., Yang, F. H., & Yu, D. P. (2004). Luminescence emission originating from nitrogen doping of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires. *Physical Review B*, 69(7), 075304.

Stepanov, S. I., Nikolaev, V. I., Bougrov, V. E., & Romanov, A. E. (2016). GALLIUM OXIDE: PROPERTIES AND APPLICA 498 A REVIEW. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 44, 63-86.

Taxak, V. B., Khatkar, S. P., Han, S. D., Kumar, R., & Kumar, M. (2009). Tartaric acid-assisted sol-gel synthesis of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 469(1-2), 224-228.

The Túzaro (6 de marzo de 2012). Algunas técnicas experimentales: fotoluminiscencia [Entrada en un blog]. Recuperado el 15 de mayo de 2019 de: <https://thetuzaro.wordpress.com/2012/03/06/algunas-tecnicas-experimentales-fotoluminiscencia/>

Watanabe, N., Ide, K., Kim, J., Katase, T., Hiramatsu, H., Hosono, H., & Kamiya, T. (2019). Multiple Color Inorganic Thin-Film Phosphor, RE-Doped Amorphous Gallium Oxide (RE= Rare Earth: Pr, Sm, Tb, and Dy), Deposited at Room Temperature. *physica status solidi (a)*, 216(5), 1700833.

Wellenius, P., Suresh, A., Foreman, J. V., Everitt, H. O., & Muth, J. F. (2008). A visible transparent electroluminescent europium doped gallium oxide device. *Materials Science and Engineering: B*, 146(1-3), 252-255.

Xie, H., Chen, L., Liu, Y., & Huang, K. (2007). Preparation and photoluminescence properties of Eu-doped  $\alpha$ - and  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphors. *Solid state communications*, 141(1), 12-16.

Yan, D., Yin, G., Huang, Z., Liao, X., Kang, Y., Yao, Y., ... & Han, D. (2009). Biomineralization of uniform gallium oxide rods with cellular compatibility. *Inorganic chemistry*, 48(14), 6471-6479.

Zhao, J., Zhang, W., Xie, E., Liu, Z., Feng, J., & Liu, Z. (2011). Photoluminescence properties of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Tb<sup>3+</sup> nanofibers prepared by electrospinning. *Materials Science and Engineering: B*, 176(12), 932-936.