

Análisis estructural y luminiscente de redes metal orgánicas de tenoltrifluoroacetona tridopadas con tierras raras

Pérez Carrasco Christian, Medina Velázquez Dulce Yolotzin, Garfias García Elizabeth, Colín Luna José Antonio, Barrón Meza Miguel Angel, Reyes Miranda Joan

Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: christianpc_esc@hotmail.com

Recibido:

25/febrero/2020

Aceptado:

29/octubre/2020

Palabras clave:

Luminiscencia,
lantánidos,
tenoltrifluoroacetona

Keywords:

Luminescence,
lanthanides,
thenoyltrifluoroacetone

RESUMEN

Los iones lantánidos unidos con ligandos orgánicos como el Tenoltrifluoroacetona (TTA) ofrecen un gran potencial en el área óptica, sin embargo, la investigación en síntesis y propiedades del lantánido, las estructuras luminiscentes de metal orgánico (LMOF) se limitan a un solo ión de tierras raras lo cual limita sus propiedades y rendimiento a la emisión monocromática. En este trabajo se reportan los resultados de DRX, MEB y EDS, y luminiscencia de las síntesis exitosas de Tenoltrifluoroacetona dopado con tierras raras de Europio, Terbio y Disprobio a la misma red metal orgánica a temperatura ambiente haciendo una reacción en un recipiente con los nitratos de los lantánidos y precursores de Tenoltrifluoroacetona. También se realizó la comparación entre las síntesis dopadas individualmente con los centros de tierras raras como centros activadores luminiscentes al ligando orgánico TTA y la síntesis dopada con los tres centros metálicos. A partir de los estudios de DRX, se encontró que las estructuras cristalinas son similares para cada una de las síntesis.

ABSTRACT

Lanthanide ions with organic ligands such as Thenoyltrifluoroacetone (TTA) offer great potential in the optical area; however, research on synthesis and properties of lanthanides, luminescent structures of organic metals (LMOF) is limited to a single rare earth ion which limits its properties and performance to monochromatic emission. In this work the results of XRD, SEM and EDS, and the luminescence of the successful synthesis of Thenoyltrifluoroacetone doped with rare earths of europium, terbium and dysprosium are reported to the same network of organic metals at room temperature making a reaction in a container with lanthanide nitrates and Thenoyltrifluoroacetone precursors. The comparison between the synthesis doped individually with the rare earth centers as luminescent activating centers for the organic ligand TTA and the synthesis doped with the three metal centers was also presented.

Introducción

Luminiscencia es el nombre que se le da a la emisión de luz por parte de un material, debido a la prevención de la energía de absorción y no por el desarrollo térmico, razón por la cual, en la actualidad los materiales luminiscentes se han utilizado ampliamente en la industria optoelectrónica. Tal como se ha visto en el desarrollo de la tecnología en dispositivos optoelectrónicos, sistemas de iluminación, diodos emisores de luz (LED) (Aldabergenova, et al. 2002; Bünzli & Eliseeva, 2011; Cavalcante, 2007).

Recientemente, el estudio de los compuestos luminiscentes ha crecido debido a la gran cantidad de áreas en las que se pueden aplicar estos materiales (óptica, medicina, electrónica, etc.). Se presta especial atención a los materiales dopados con lantánidos debido a su alto rendimiento cuántico, su escasa emisión espectral y su larga vida útil, que dependen del huésped y del campo de cristal que rodea los iones lantánidos. Para el diseño de nuevos materiales luminiscentes, los sistemas con centros de activación de tierras raras han presentado las mejores eficiencias, debido a su estrecha banda de absorción y emisión originada por las transiciones electrónicas intraconfiguracionales del tipo $4f \rightarrow 4f$ y por estar perfectamente separados y multipletes localizados (Buijs, et al., 1987; Medina 2018)

Las redes metálicos-orgánicas con iones de lantánidos ofrecen un gran potencial en el área óptica porque pueden proporcionar propiedades de flexibilidad, baja densidad, síntesis de métodos de bajo costo e insolubilidad en el agua, lo que les da ventaja sobre los materiales a base de fósforos tradicionales (Konstantin et al., 2019).

Sin embargo, es importante tener en cuenta que los procesos electrónicos asociados con la luminiscencia están directamente relacionados con la cristalinidad de la matriz, lo que lleva a la temperatura de síntesis en materiales inorgánicos para obtener buenas eficiencias cuánticas entre 700 y 1100 ° C, lo que aumenta los costos de estos materiales.

A partir de estos materiales, el Tenoltrifluoroacetona (TTA) es un material orgánico luminiscente muy prometedor, que muestra excelentes propiedades de fluorescencia sobre la base de la transferencia de energía del ligando orgánico a los iones de las tierras raras centrales (Konstantin et al., 2019).

Las aplicaciones potenciales de los compuestos de coordinación de lantánidos en diversos campos de la ciencia y la tecnología tales como dispositivos de electrónica molecular, sensores para especies químicas y biológicas, sensores de daños mecánicos, materiales de

conversión de luz y materiales magnéticos moleculares, requieren la optimización de sus principales características. Una de ellas es un alto rendimiento cuántico de luminiscencia. Las estrategias para el diseño de compuestos de lantánidos altamente luminiscentes incluyen pasos que suprimen los mecanismos de la degradación de la energía de excitación causada por la relajación y migración de varios tonos, la transferencia de energía desde los estados $Ln^{3+} 4f$ hasta el triplete de ligando, apagando a través del ligando de baja energía; tal como se definen a los estados de transferencia de carga de metal (LMCT) (Tetonio, et al., 2010)

El gran interés en la investigación sobre los compuestos de coordinación luminiscentes basados en los iones lantánidos trivalentes, Ln (II), como los centros emisores, se debe principalmente a las propiedades fotofísicas únicas presentadas por este tipo de iones metálicos, incluidas las estrechas bandas de descomposición de las emisiones que surgen. A partir de las transiciones intraconfiguracionales $4f \rightarrow 4f$ y el triple tiempo de vida excitado prolongado (en el orden de milisegundos). Las situaciones: las estrechas bandas de emisión de los iones Ln (II) son necesarias para conferir niveles puros (o colores altamente monocromáticos) para aplicaciones en pantallas de energía, mientras que sus largas vidas proporcionan considerables intensidades para aplicaciones prácticas en el tiempo (Rocha, et al., (2004).

Las tierras raras están constituidas por un grupo de 17 elementos de la tabla periódica (escandio, itrio y la serie de lantánidos). La serie de los metales lantánidos está formada en el bloque f por 14 elementos (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) considerados conjuntamente con los actínidos como metales de transición interna. Las tierras raras tienen propiedades que se encuentran estrechamente relacionadas con sus configuraciones electrónicas $[Xe]4f^n$, que son orbitales con gran poder de penetración que se encuentran apantallados por los orbitales más externos $5s_2$ y $5p_6$, y por consecuencia presentan el efecto del campo del cristal sumamente bajo, resultado de la interacción con los iones circundantes (Medina et al., 2015), que justifica las propiedades ópticas y magnéticas características que presentan estos elementos, así como los compuestos de los que forman parte. Los átomos de los lantánidos pueden ser ionizados removiendo electrones sucesivamente; en la primera etapa se remueve un electrón de la capa $6s_2$. En la segunda etapa de ionización es removido el último electrón de la capa $6s_2$ y en su forma trivalente uno de los electrones de la capa $4f$ es adicionalmente removido (Medina et al., 2018). Los iones Ln^{3+} (lantánidos o tierras raras) presentan transiciones ópticas relativamente eficientes dentro del nivel $4f$, el cual es insensible a la influencia de los alrededores debido al efecto de apantallamiento. La mayoría de los

Ln^{3+} producen luminiscencia eficiente con espectros compuestos por líneas asociadas con la transición $4f n^* \rightarrow 4f n$ en la región visible a infrarroja.

El comportamiento de los iones lantánidos, tales como Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} entre otros, depositados en matrices sólidas, en particular, vidrios a base de fosfatos y de boratos, fueron estudiados e investigados por Messaddeq Y. y col., debido a su uso potencial en dispositivos ópticos de alta eficiencia (Hadjichristov et al., 2009). Estudios realizados han demostrado que el ion Tb^{3+} es uno de los iones más eficientes para la generación de emisión de luz verde.

Metodología

Para la formación de polvos de Tenoltrifluoroacetona dopados con iones Eu, Tb y Dy, se utilizaron como precursores cloruro de europio, nitrato de terbio, nitrato de disprosio, como ligando orgánico el compuesto 2-tenoltrifluoroacetona y como disolventes etanol y agua des-ionizada.

Para la obtención de polvos de las redes metal-orgánicas, fue necesario pesar las cantidades estequiométricas de los precursores, a fin de obtener 5g de polvo. Para homogeneizar, estos precursores fueron disueltos en agua des-ionizada y el ligando orgánico en etanol colocados en agitación constante, después mezclar ambas soluciones, agregar bicarbonato de sodio de tal forma que el pH se regulara a 7, centrifugar y recoger el polvo para introducirlo a una estufa a 80°C durante 24h, con el fin de eliminar el exceso de agua.

Las propiedades fotoluminiscentes de los vidrios, obtenidos con un espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon Fluorolog con una lámpara de Xenón de 450W. Los perfiles de tiempo de decaimiento fueron registrados en el modo fosforescencia utilizando un tiempo de retraso de 0.01ms.

Para la caracterización por Difracción de Rayos-X, se utilizó un difractómetro X'Pert Pro de la marca Phillips en un rango de $3.8-80$ de 2θ a un voltaje de aceleración de 45Kv y un amperaje de 40 Ma, con una longitud de onda de $(\text{CuK}\alpha=1.5418)$. Todos los difractogramas obtenidos se registraron con un tamaño de paso de 0.02 θ y 0.4 s, respectivamente.

Para el análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia por Dispersión de Energía, se utilizó un microscopio electrónico de barrido modelo Supra 55 PV de la marca Zeiss, con el software Oxford Instruments. Se empleó cobre como elemento de optimización. Las muestras se analizaron sin recibir algún tratamiento previo.

Resultados y discusión

El MOF de TTA-Eu, Tb, Dy fue caracterizado por espectroscopia luminiscente, obteniendo el espectro de excitación en la figura 1.

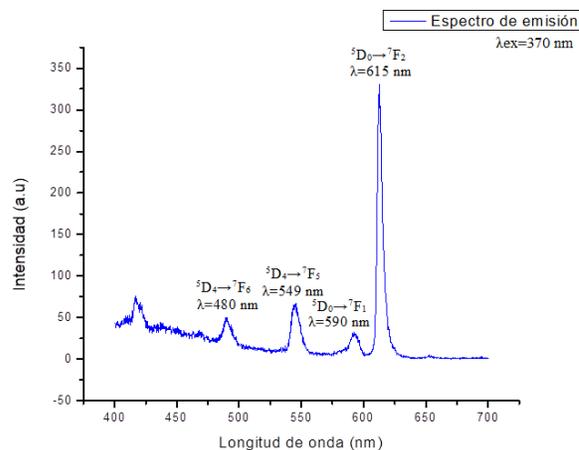


Figura 1. Espectro de excitación (con λ_{em} : 615nm) y emisión (con λ_{ex} : 370nm), del MOF TTA-Eu, Tb, Dy.

El espectro de excitación se realizó en un rango de 200-400nm, donde la mayor excitación se obtiene a 370nm, para una emisión en $\lambda_{\text{em}}=615\text{nm}$.

El espectro de emisión de la síntesis de TTA impurificada con los tres iones metálicos de Europio, Terbio y Disprosio, donde se puede observar que en el espectro de emisión se dieron las transiciones correspondientes a los iones de Terbio y Europio.

La banda más intensa se encontró bajo ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ a $\lambda = 615\text{ nm}$, proporcionando una intensidad relativa muy intensa, que se le atribuye al Europio ya que al momento de colocar el polvo bajo luz UV el color que emite es rojo que es característico de ese ion metálico. También se encontró una banda menos intensa en ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ a $\lambda=590\text{ nm}$. Para las transiciones características del Terbio, se encontró una banda intensa bajo ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ a $\lambda=549\text{ nm}$ y otra con menor intensidad en ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ a $\lambda=480\text{ nm}$. Además se observa una transición adicional en $\lambda=420\text{ nm}$ que se amerita al ión de disprosio. Todas las transiciones que se dieron en la emisión del polvo TTA-Eu, Tb, Dy, son correspondientes a una longitud de excitación de $\lambda_{\text{ex}}=370\text{ nm}$.

La emisión de este polvo fue de color naranja-rojizo y esto se amerita a que los iones de Tb^{3+} y Dy^{3+} ceden su energía al ion de Eu^{3+} .

Para la síntesis de TTA impurificada con el ion metálico de Europio, se puede observar en la figura 2, que la emisión con la banda más intensa se encontró bajo ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ a una transición del Europio a $\lambda=620\text{ nm}$;

proporcionando una intensidad relativa muy intensa. Otra banda menos intensa se dio en ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ a $\lambda=590$ nm; con una intensidad relativa intensa, ambas emisiones en correspondencia con una longitud de onda de excitación a $\lambda_{ex}=374$ nm.

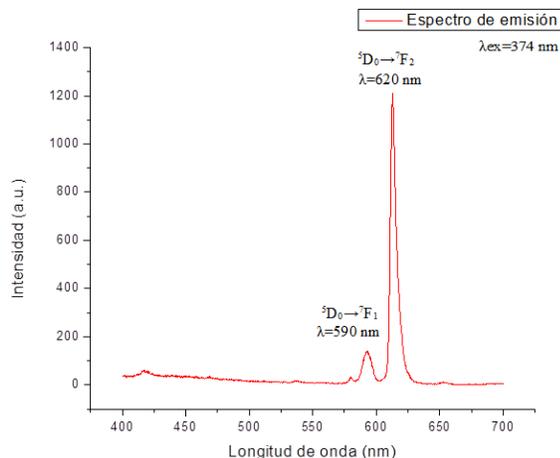


Figura 2. Espectro de excitación (con λ_{em} : 620nm) y emisión (con λ_{ex} : 374nm), del MOF TTA-Eu.

La figura 3 representa el espectro de emisión del MOF de TTA dopado con el ion metálico de terbio, donde se observa que que el espectro de emisión con la banda más intensa se encontró bajo ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ a una transición del terbio a $\lambda=549$ nm, proporcionando una intensidad relativa muy intensa en color verde. Otra banda menos intensa se dio en ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ a $\lambda=485$ nm y dos transiciones más con menor intensidad a las ya mencionadas, en ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (580nm) y ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (623 nm), respectivamente. Todas las transiciones corresponde a una longitud de onda de excitación de $\lambda_{ex}=233$ nm.

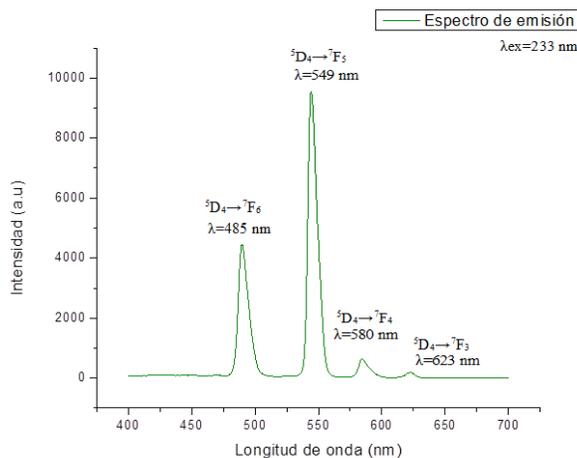


Figura 3. Espectro de excitación (con λ_{em} : 549nm) y emisión (con λ_{ex} : 233nm), del MOF TTA-Tb.

El espectro de emisión del MOF dopado con el ion metálico Dy^{3+} se observa en la figura 4 donde el espectro forma una banda ancha intensa que va de los 425 nm 650 nm. La transición que se dio se presentó en ${}^4F_{9,2} \rightarrow {}^6H_{15,2}$ en $\lambda=460$ nm, en correspondencia con una excitación de $\lambda_{ex}=330$ nm.

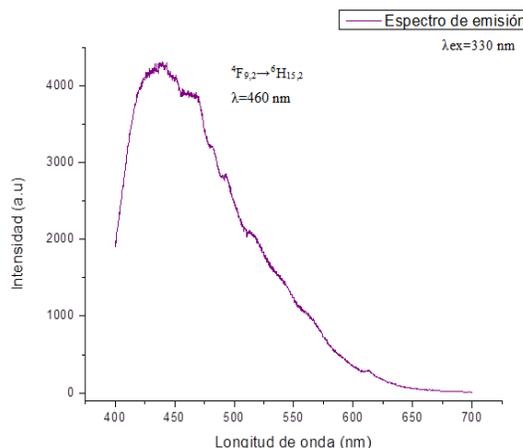


Figura 4. Espectro de excitación (con λ_{em} : 460nm) y emisión (con λ_{ex} : 330nm), del MOF TTA-Dy.

La emisión global del polvo fue caracterizada por su diagrama de cromaticidad CIE con la intensidad de emisión obteniendo el diagrama de la figura 5, donde cada punto corresponde a la emisión de cada uno de los MOF sintetizados.

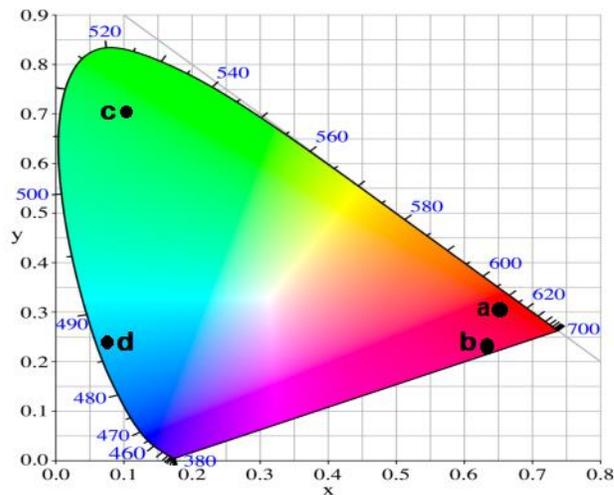


Figura 5. Diagrama de cromaticidad CIE para los sistemas de los MOF sintetizados con TTA tridopado e individuales.

El punto “a” corresponde al sistema TTA, Eu, Tb, Dy su color de emisión es muy cercano a una emisión en la región roja debido a que el ion que predominó en esta síntesis fue el Eu^{3+} .

El punto "b" corresponde a las coordenadas del sistema TTA-Eu, se puede observar una mayor pureza en la región del color rojo bastante intenso muy pegado a la región en el color rosa, comprobando que el centro activador se incorporó de una manera exitosa al MOF. Los valores de las coordenadas CIE calculadas, CP (pureza de color) se enumeran en la Tabla 1. El porcentaje del CP es muy alto del 95.14%, respectivamente, ya que el color que emite este polvo es muy definido.

El punto "c" corresponde al sistema TTA-Tb, se puede observar una mayor pureza en la región del color verde brillante intenso, comprobando que el centro activador Tb se incorporó de una manera exitosa al MOF.

El punto "d" corresponde al sistema TTA-Dy las coordenadas de cromaticidad CIE se encuentran en la región de azul claro, lo cual resulta muy interesante para la aplicación en un futuro en la electrónica de hacer LED's con luz blanca-azul de un valor alto de pureza de color.

Posteriormente se determinó la pureza del color de emisión en cada uno de los sistemas, los resultados se muestran en la tabla 1:

Tabla 1. % de pureza en cada sistema de TTA dopado con Eu^{3+} , Tb^{3+} y Dy^{3+} .

Sistema	(xi, yi)	%pureza
TTA, Eu, Tb, Dy	(0.6545, 0.3000)	90.74
TTA, Eu	(0.6344, 0.2184)	95.14
TTA, Tb	(0.1048, 0.06929)	76.22
TTA, Dy	(0.0757, 0.2300)	81.83

En la tabla 1 se observa que el sistema TTA, Eu, que emite luz de un color más puro, con 95.14 % de pureza; esto puede ser comprobado, ya que es la emisión que más se acerca a los bordes del diagrama CIE, además de que su espectro de emisión abarca menor cantidad de longitudes de onda; sin embargo, el polvo con mayor intensidad de emisión (TTA, Eu, Tb, Dy), de manera similar emite luz con una pureza alta, debido a que es el más cercano a una emisión de roja combinada con luz naranja, esto debido a que los iones de Tb y Dy ceden su energía al ion Eu.

Se realizó microscopía electrónica de barrido y espectroscopia por dispersión de energía para determinar la morfología del material y composición mediante el análisis químico elemental.

La cuantificación del porcentaje atómico de cada uno de los elementos presentes en los polvos de la red metal orgánica de TTA-Eu, Tb, Dy, se llevó a cabo por medio de Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS). En la figura 6, se muestra un espectro del polvo en la que se confirma la presencia de los iones metálicos de Eu, Tb y Dy dentro de la síntesis realizada.

Todos los espectros siguieron el mismo patrón, solo cambiando la composición de los elementos correspondiente para cada polvo obtenido.

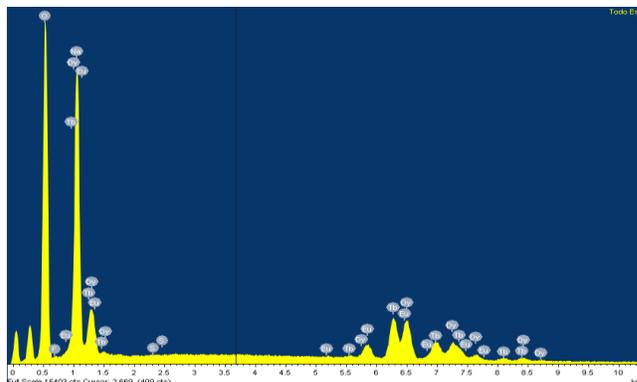


Figura 6. Espectro obtenido por EDS para el MOF sintetizado.

En el espectro se confirma la presencia de los elementos de los centros metálicos Eu, Tb, Dy así como O, F, Na y S, que se ameritan al compuesto que se usó como ligando orgánico (TTA).

Tabla 2. Resultados del análisis químico elemental, EDS, Promedio del porcentaje en peso para: Oxígeno, Flúor, Sodio, Azufre, Europio, Terbio y Disprobio de las cuatro síntesis.

Sistema	TTA, Eu, Tb, Dy	TTA, Eu	TTA, Tb	TTA, Dy
Elemento	(%wt)	(%wt)	(%wt)	(%wt)
Oxígeno	43.43	37.17	33.82	34.36
Flúor	0.165	1.025	3.475	19.37
Sodio	18.35	18.36	3.55	19.695
Azufre	0	0.22	0.41	5.95
Europio	4.89	43.23	-	-
Terbio	17.38	-	59	-
Disprobio	15.85	-	-	20.62
Total	100	100	100	100

En la tabla, se muestran los resultados del promedio de los porcentajes en peso (%wt) mediante el análisis de EDS de cada una de las muestras realizadas en la cual se puede observar que para la síntesis de TTA-Eu, Tb, Dy se confirma la presencia de las tres tierras raras dando porcentajes similares para Tb y Dy de 17.38% y 15.85%, respectivamente; mientras que para el Eu solo fue de 4.89% debido a que para esta síntesis la cantidad que se agregó del precursor fue mucho menor.

Analizando los MOF monodopados individualmente con los iones Eu, Tb y Dy, se presentó un porcentaje mayor en el polvo de TTA-Tb que se amerita a que el ion terbio se incorporó mejor a los enlaces de coordinación ligados a los átomos de O del TTA.

Una vez analizada la estructura de la red huésped, determinada por EDS fue necesario conocer la morfología de la superficie de estos polvos para su posible aplicación, para ello se realizó una Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). De las cuales se obtuvieron micrografías de las MOF's de las diferentes tierras raras utilizados como centros metálicos

La naturaleza de la morfología tipo varilla del polvo TTA-Eu, Tb, Dy, se confirmó por MEB (figura 7) donde las imágenes revelan que las varillas tienen una longitud y un diámetro de 1µm y 3.4 mm, respectivamente. La forma cristalina del material de acuerdo con el mapeo que se le dio se presenta en forma de laminillas, palillos muy finos y hojuelas alrededor de estos.

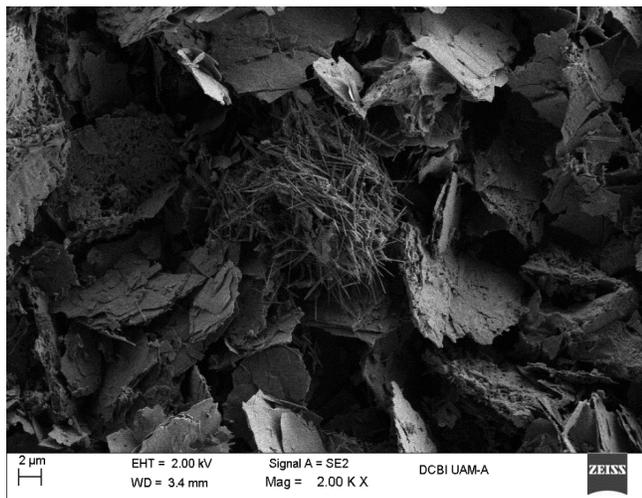


Figura 7. Micrografía de la muestra TTA- Eu, Tb y Dy, con una magnificación de 2000 aumentos y energía de 2kV.

En la figura 8 se muestra la micrografía para el MOF de TTA-Eu, donde la forma cristalina del material de acuerdo con el mapeo que se le dio se presenta en forma de láminas, fibras delgadas, pequeñas esferas y una cúpula con pequeños cristales amontonados. Se revela

que la magnificación es de 2000 aumentos y la longitud de 2µm.

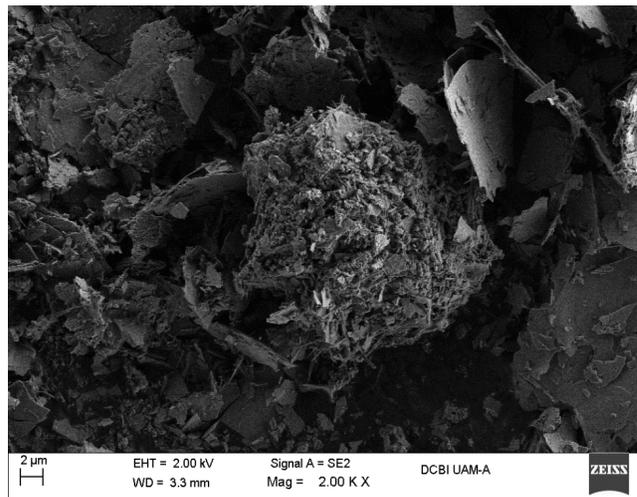


Figura 8. Micrografía de la muestra TTA- Eu con una magnificación de 2000 aumentos y energía de 2kV.

Para el MOF de TTA-Tb, se obtuvo una morfología en forma de láminas largas rectangulares bien definidas empalmadas una de la otra y desordenadas como se puede observar en la figura 9.

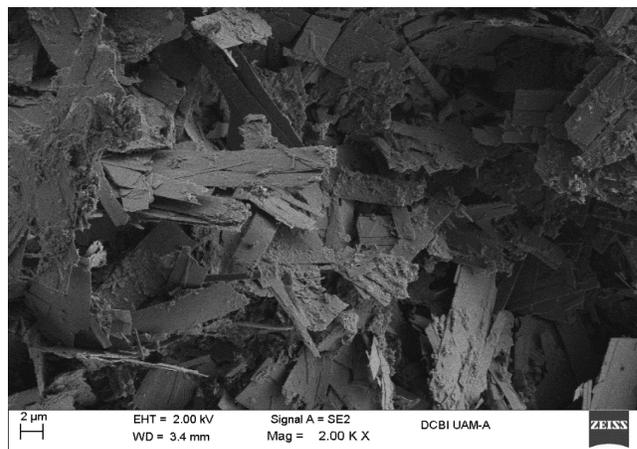


Figura 9. Micrografía de la muestra TTA- Eu con una magnificación de 2000 aumentos y energía de 2kV.

La micrografía para el MOF TTA-Dy, se muestra en la figura 10 en donde de acuerdo al mapeo que se le dio se encontró una morfología de hojuelas unidas perpendiculares en forma de flor y en otra región pequeñas esferas y placas cilíndricas.

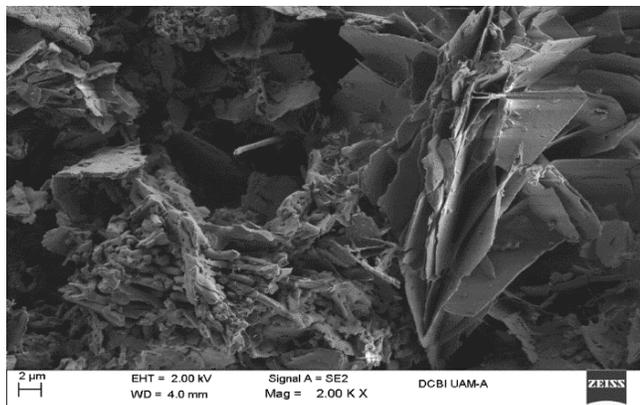


Figura 10. Micrografía de la muestra TTA- Dy con una magnificación de 2000 aumentos y energía de 2kV.

En la caracterización mediante Difracción de rayos-X (DRX), se obtuvieron los difractogramas correspondientes para cada una de los polvos sintetizados como indica la figura 11. Los espectros para las síntesis de TTA tridopada y TTA-Eu, siguen el mismo patrón debido a que el ion Eu^{3+} fue el que mejor se incorporó a los enlaces de coordinación de la red. Se revela que el material tiene poca cristalinidad a diferencia de los resultados que muestran los espectros para las síntesis de TTA dopado con Tb y Dy, en los cuales se puede observar picos de Bragg más definidos los cuales indican que el material es altamente cristalino (Figura 12).

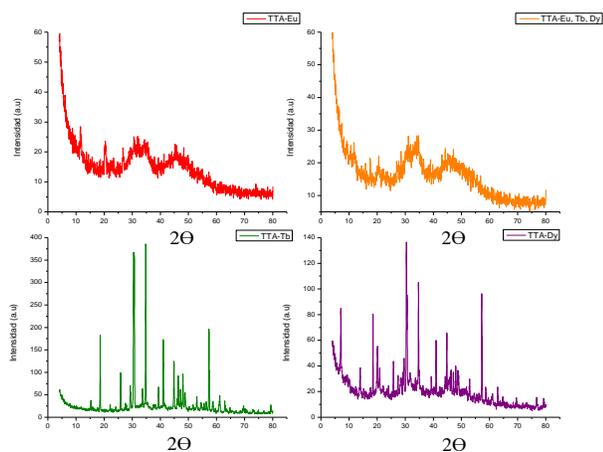


Figura 11. Difractogramas de DRX para los sistemas de los MOF sintetizados con TTA tridopado e individuales.

En la figura 13 se observa un espectro continuo que va desde 2-80 de 2θ , donde solo hay dos reflexiones de los planos cristalográficos con una intensidad muy parecida, pero no se ven tan bien definidos, esto se amerita a que el centro metálico del ion Europio no permite que la red tenga una alta cristalinidad.

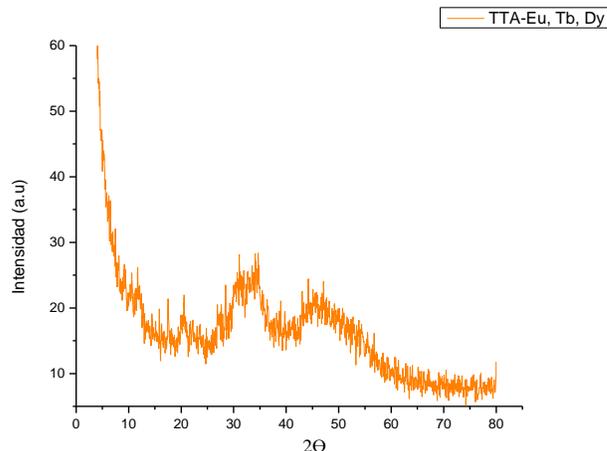


Figura 12. Difractograma de DRX para el MOF TTA tridopado.

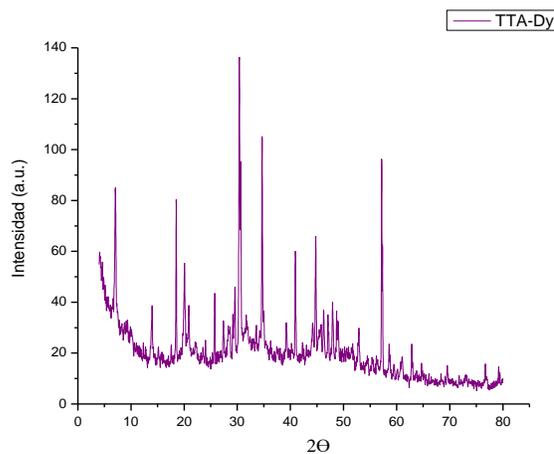


Figura 13. Difractograma de DRX para el MOF TTA-Dy

Conclusiones

Se comprobó que el ligando orgánico que se usó es una muy buena opción para la formación de este tipo de materiales debido a que acepta de una manera muy eficiente a los centros metálicos de las tierras raras.

El MOF del ligando de Tenoltrifluoroacetona impurificado con Europio, Terbio y Disproseo se sintetizó con éxito en una reacción, como se muestra en la caracterización de Fotoluminiscencia, este MOF emite luz a 615 nm (color rojo) y 590 nm (color rojo-naranja) en correspondencia con una excitación de 370 nm que lo convirtió en un buen candidato para los LED de emisión roja.

De acuerdo con la caracterización de DRX, las gráficas indican que los polvos para las síntesis de TTA con las tres tierras raras y TTA solo con el ion de Europio son

amorfos, en cambio para las síntesis de TTA con Terbio y con Disprobio son altamente cristalinas.

Para las síntesis de TTA impurificada con los tres centros metálicos, se piensa que los iones de Tb y Dy, cedieron su energía al ion de Eu, es por eso que la emisión de color es mucho más intensa pero menor pureza de color respecto a la de TTA-Eu.

En las micrografías obtenidas mediante MEB, para una magnificación de 2,000 aumentos la morfología del material se presenta en forma de láminas finas con escasas fibras delgadas.

La fabricación de nuevos materiales luminiscentes es muy importante para un buen desarrollo social, científico y económico.

Agradecimientos

A CONACYT, por el financiamiento otorgado a través del proyecto 254280 y del programa "Programa de Becas Nacionales".

Referencias

Aldabergenova S.B., A. Osvet, G. Frank, H.P. Strunk, P.C. Taylor A.A. Andreev. (2002), Blue, green and red emission from Ce Tb and Eu ions in amorphous GaN and AlN thin films, *Journal of NonCrystalline Solids*, vol. 209, 709-713.

Bünzli J. C., S. Eliseeva. (2011), Basics of Lanthanide Photophysics, in *Lanthanide Luminescence*, P. Hänninen and H. Härmä, Editors, Springer Berlin Heidelberg. p. 1-45.

Cavalcante L.S., M.F.C. Gurgel, E.C. Paris, A.Z. Simões, M.R. Joya, J.A. Varela, P.S. Pizani & E. Longo. (2007), Combined experimental and theoretical investigations of the photoluminescent behavior of Ba(Ti,Zr)O₃ thin films, *Acta Materialia*, 55, 6416-6426

Buijs M., A. Meyerink, G. Blasse. (1987), Energy transfer between Eu 3+ ions in a lattice with two different crystallographic sites: Y₂O₃: Eu³⁺, Gd₂O₃: Eu³⁺, and Eu₂O₃, *Journal of Luminescence*, vol. 37 9-20.

Hadjichristov G.B., Stefanov I.L., Stanimirov S.S., Petkov I.K. (2009), The luminescence response of Eu(III)-thenoyltrifluoroacetate complexes upon preresonant excitation with femtosecond laser pulses, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 75, 448-452.

Konstantin P.Z., Łukasz M., P. Gawryszewska, Vera I. Tsaryuk, Valentina A. Kudryashova. (2019), Europium and terbium pyrrole-2-carboxylates: Structures,

luminescence, and energy transfer, *Inorganica Chimica Acta*.

Medina Velazquez D.Y., L.A. Hernández Soto, Á. de J. Morales Ramirez, S. Carmona Téllez, E. Garfias-García, C. Falcony., A. García Murillo. (2015), White luminescence of bismuth and samarium codoped Y₂O₃ phosphors, *Ceramics International*, vol. 41, 8481-8487.

Medina D.Y., S. Orozco, I. Hernandez, R.T. Hernandez & C. Falcony. (2011), Characterization of europium doped lanthanum oxide films prepared by spray pyrolysis, *Journal of NonCrystalline Solids*, vol. 357, 3740-3743.

Medina Velazquez D.Y., Caldiño U., Morales Ramirez A., Reyes Miranda J., Lopez R. E., Escudero R., Ruiz Guerrero R., Morales Perez M. F. (2018), Synthesis of Luminescent terbium-thenoyltrifluoroacetone MOF nanorods for Green laser application, *Optical Materials*, vol. 87, 3-10.

Medina Velazquez D.Y. (2015), Diseño, síntesis y caracterización de redes metalorgánicas luminiscentes de tierras raras, Propuesta de Proyecto Convocatoria de Investigación Científica Básica, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

Morales Ramírez Á.J., Sarabia Domínguez F., Medina Velazquez D.Y., Jaramillo Viguera D., García Hernández M. & Dorantes Rosales H.J. (2014), Synthesis and photoluminescent properties of Y₂O₃:Eu³⁺ thin films prepared from F-127- containing solution, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 122, 701-707.

Morales Ramírez A., M. García Hernández, A. García Murillo, Medina Velazquez D. Y., Jota M.L.C. (2013), Structural and luminescence properties of Lu₂O₃:Eu³⁺ F127 tri-block copolymer modified thin films prepared by sol-gel method, *Journal of Materials Research*, vol. 6, 713-725.

Rocha J., L.D. Carlos, F.A.A. Paz., D. Ananias. (2004), Novel microporous luminescent europium (III) silicate, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 154, 3028-3035.

Tetonio E.E.S., Silva Jr F.A., Pereira D.K.S., Santo L.M., Brito H.F., Faustino W.M., Felinto M.C., Santos R.H., Funquen R.M., Kennedy A.R., Gilmore D. (2010), Luminescence enhancement of the Tb (III) ion with the thenoyltrifluoroacetate ligand acting as an efficient sensitizer, *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 13, 1391-1395.

Tetonio E.E.S., Silva Jr F. A., Pereira D.K.S., Santo L.M., Brito H.F., Faustino W.M., Felinto M.C., Santos R.H., Funquen R.M., Kennedy A.R., Gilmore D. (2010), Luminescence enhancement of the Tb (III) ion with the thenoyltrifluoroacetate ligand acting as an efficient sensitizer, *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 13, 1391-1395.