

Caracterización estructural y morfológica de nano partículas de $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.025}Yb_{0.225}^{+3}$ y $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.015}Yb_{0.235}^{+3}$ preparadas por coprecipitación química para el estudio de sus propiedades luminiscentes antiStokes.

Moises García^{*1}, Ana Osorio² y Whualkuer Lozano¹

¹Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Departamento Académico de Física del Estado Sólido

²Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Departamento Académico de Química Inorgánica

Recibido 17 Oct 2023 – Aceptado 30 Nov 2023 – Publicado 05 Dic 2023

Resumen

Nano partículas de $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.025}Yb_{0.225}^{+3}$ y $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.015}Yb_{0.235}^{+3}$ fueron sintetizadas utilizando el método de coprecipitación química y sometidas a tratamiento térmico de 200 °C, 400 °C y 600 °C, respectivamente, durante 2 horas. La estructura de cada muestra fue analizada a través de la técnica de difracción de rayos X (DRX) y modelamiento RIETVELD por parámetros fundamentales usando el software TOPAS. El tamaño de los cristallitos se determinó a nivel nanométrico (entre 11.9 nm y 140.7 nm) y se verificó el aumento del tamaño a medida que la temperatura del tratamiento térmico se incrementaba. Se pudo verificar el cambio de estructura hexagonal a romboédrica para las muestras sometidas a 600 °C de temperatura y un aumento significativo en la cristalinidad de las muestras por efecto del tratamiento térmico. Las imágenes SEM-EDS muestran los efectos descritos y proporcionan una vía para corroborar el crecimiento de las partículas (entre los 538 nm y 778 nm), así como para obtener la composición elemental de las muestras. Finalmente, los espectros Raman muestran una baja energía fonónica de las muestras (entre 360 cm^{-1} y 608 cm^{-1}), asegurando así que la pérdida de las propiedades de emisión anti Stokes de los estados excitados de los iones lantánidos en las muestras por el efecto de quenching sea mínima.

Palabras clave: Estructura del LaF_3 , DRX, SEM-EDS, modelamiento Rietveld, espectro Raman.

Structural and morphological characterization of nanoparticles $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.025}Yb_{0.225}^{+3}$ and $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.015}Yb_{0.235}^{+3}$ prepared by chemical coprecipitation for the study of their antiStokes luminescent properties

Abstract

Nanoparticles of $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.025}Yb_{0.225}^{+3}$ and $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.015}Yb_{0.235}^{+3}$ were synthesized using the chemical coprecipitation method and subjected to thermal treatment of 200 °C, 400 °C and 600 °C respectively for 2 hours. The structure of the samples was analyzed through the X-ray diffraction (XRD) technique and RIETVELD modeling by fundamental parameters using the TOPAS software. The size of the crystallites was found to be at nanometric level (between and) and the increment in size of the crystallites was verified as the temperature of the heat treatment was increased. It was possible to verify the change from hexagonal to rhombohedral structure for the samples subjected to 600 °C and a significant increment in the crystallinity of the samples due to the effect of thermal treatment. The SEM-EDS images show the described effects and provide a way to corroborate the growth of the particles (between 538 nm and 778 nm), as well as to obtain the elemental composition of the samples. Finally, the Raman spectrum show a low phonon energy of the samples (between 360 cm^{-1} and 608 cm^{-1}), thus ensuring that the loss of the anti-Stokes emission properties of the excited states of the lanthanide ions in the samples due to the quenching effect be minimal.

Keywords: LaF_3 structure, XRD, SEM-EDS, Rietveld modeling, Raman spectrum.

* mgarcias@unmsm.edu.pe

© Los autores. Este es un artículo de acceso abierto, distribuido bajo los términos de la licencia Creative Commons Atribución 4.0 Internacional (CC BY 4.0) que permite el uso, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada de su fuente original.



Introducción

La búsqueda de materiales que exhiban propiedades luminiscentes tiene larga data. Dentro del grupo de matriz hospedera, quizás, el fluoruro de lantano (LaF_3), es uno de los más utilizados. Al ser dopados con tierras raras trivalentes, como Er^{3+} o Yb^{3+} , muestran propiedades luminiscentes anti Stokes o también conocida como luminiscencia por conversión ascendente de frecuencias (CAF). La idea general de un proceso CAF, es convertir radiación de baja energía en una de mayor energía a través de procesos de absorción de uno o más fotones. Las aplicaciones de estos materiales en diodos LED [1], imágenes biomédicas [2], láseres de estado sólido [3], comunicación por fibra óptica [4], tratamiento de enfermedades (drug delivery) [5], dispositivos de display [6], detectores de falsificaciones [7], etc., son muestras de su gran aplicación en la industria y de su importancia actual.

Dentro de la variedad de matrices hospederas inorgánicas con las que se trabaja actualmente los fluoruros de lantano reciben especial atención debido a la baja energía fonónica de la red [8], lo que posibilita un número bajo de probabilidad de procesos no radiativos mediante acoplamiento fonón – fotón. Esta baja probabilidad aumenta significativamente la eficiencia y la estabilidad térmica de los procesos luminiscentes por CAF [9]. Dentro de los FL conocidos, tenemos el (LaF_3), con una baja energía fonónica de 350 cm^{-1} [10]. Este material posee una alta ionicidad debido a los enlaces covalentes del La [11], los cuales podrían reducir la pérdida no radiativa y aumentar la eficiencia cuántica del material [12].

Aunque existe un número variado de métodos para preparar las muestras luminiscentes, el método de coprecipitación química es sencillo, de bajo costo, no requiere equipamiento complejo o condiciones especiales, además se han logrado obtener y reportar partículas por debajo de los 10 nm de tamaño por este método [13]. Sin embargo, debemos acotar que frecuentemente debemos realizar un tratamiento térmico de las muestras que permitan aumentar significativamente los procesos de CAF [14–16]. En este trabajo se han preparado muestras de nano partículas de $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.025}^{+3}Yb_{0.225}^{+3}$ y $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.015}^{+3}Yb_{0.235}^{+3}$ por coprecipitación química tratadas térmicamente a 200°C , 400°C y 600°C por 2 horas. Se procedió a estudiar la estructura cristalina de las muestras con y sin tratamiento térmico (ST) por análisis de DRX y modelamiento RIETVELD. La morfología de las partículas obtenidas fue caracterizada por SEM – EDS (Scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy). La energía fonónica de las muestras fue determinada a partir de los espectros Raman.

Detalle experimental

Los productos químicos utilizados para sintetizar las muestras fueron todos de grado analítico y se utilizaron en las condiciones que fueron recibidas, sin ningún proceso adicional de refinamiento. Se utilizó Cloruro de lantano $LaCl_3$ al 99.9%, fluoruro de amonio NH_4F al 99.9%, cloruro de erbio hexahidratado $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ al 99% y cloruro de iterbio hexahidratado $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ al 99.9% como insumos de la síntesis. Todos estos materiales se adquirieron de la empresa Sigma Aldrich. El procedimiento seguido para la síntesis fue por coprecipitación química y la metodología estándar, de modo similar al reportado en la literatura [14]. Los polvos obtenidos recibieron tratamiento térmico de 2 horas a diferentes temperaturas, obteniéndose los productos y cantidades detallados en la Tabla 1.

Muestra	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tiempo (h)	Cantidad (g)
$(LaF_3)_{0.75}Er_{0.025}^{+3}Yb_{0.225}^{+3}$	ST	0	0.2411
	200	2	0.2420
	400	2	0.2413
	600	2	0.2421
$(LaF_3)_{0.75}Er_{0.015}^{+3}Yb_{0.235}^{+3}$	ST	0	0.2391
	200	2	0.2386
	400	2	0.2414
	600	2	0.2403

Tabla 1: Relación de muestras obtenidas, temperatura y tiempo de tratamiento térmico conjuntamente con la cantidad del producto final.

Los difractogramas de rayos X fueron obtenidos con el difractómetro Bruker D8-Focus que utiliza como fuente de excitación la radiación K_α del Cu correspondiente a $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$ a 40 kV y 40 mA. Los patrones DRX semidieron en el rango de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, con un paso de 0.04 y tiempo de 2 s por paso. Para el modelamiento Rietveld de las muestras, por parámetros fundamentales se utilizó el software TOPAS de la empresa Bruker. La morfología y tamaño de las partículas de las muestras fueron caracterizadas utilizando el equipo SEM-EDS modelo Prisma E de la empresa Thermo Fisher Scientific. Se utilizó adicionalmente el software ImageJ para procesar las imágenes SEM y el software Origin Pro 2023 para el procesamiento de los datos. Los espectros Raman fueron obtenidos utilizando el equipo AvaRaman-XYZ-785 Bundle de la empresa Avantes con una fuente de excitación de $\lambda = 785\text{ nm}$.

Resultados y discusión

Los análisis estructurales de las muestras preparadas (Tabla 1) fueron abordadas mediante el uso de DRX. Las figuras 1 y 2 muestran los patrones DRX de las muestras debidamente indexadas. Como se observa, los patrones

de DRX corresponden a nano cristales con picos bien definidos. Los picos ensanchados correspondientes a las muestras ST y con tratamiento térmico a 200°C, corresponden a nano cristales de menor tamaño en relación a los picos más finos y angostos de las muestras tratadas térmicamente a 400°C y 600°C y , respectivamente. Los picos anchos corresponden a dimensiones más pequeñas y los picos más finos y angostos a dimensiones mayores de cristales. Esto ocurre porque el efecto del tratamiento térmico es aumentar la cristalinidad de la muestra y aumentar el tamaño de los cristalitas. La estructura inicial para las muestras tratadas a $0^\circ \leq T \leq 200^\circ\text{C}$ corresponden a una hexagonal y se ha identificado que corresponde al grupo espacial $P6_3\text{cm}$, según el número de PDF 76-1500, asignado a LaF_3 . Sin embargo, debemos mencionar que existen discrepancias en la literatura al analizar la estructura de la base LaF_3 en lo que corresponde a la determinación del grupo espacial [17]. Se señala que la estructura del LaF_3 puede pertenecer al grupo espacial $P3c1$ [18] [19]. Incluso se han realizado estudios teóricos usando la Teoría de la Funcional Densidad [20] en los que concluyen que el grupo espacial correspondería al $P3c1$. Sin embargo, debemos acotar que esta implicación teórica no es definitiva y por ello en este trabajo consideramos para nuestro análisis el grupo espacial $P6_3\text{cm}$. En todas las muestras, el efecto del dopaje del Er^{+3} y Yb^{+3} no se aprecia en los difractogramas porque estos elementos se han integrado completamente a la estructura base del LaF_3 [21]. Adicionalmente, se observa en los difractogramas que la síntesis del material no originó impurezas (no se observan picos extraños). La aparición de nuevos picos, a medida que la temperatura del tratamiento térmico aumenta, (para valores de $T \geq 400^\circ\text{C}$ son observadas en los difractogramas. Para un aumento de la temperatura en el tratamiento térmico se abre paso a una nueva estructura cristalina en las muestras, dejando atrás la estructura hexagonal en favor de una estructura romboédrica [16], la cual favorece notoriamente la eficiencia energética de la red. En los difractogramas presentados, para $T = 400^\circ\text{C}$, se han denotado con " * " los picos que no corresponden a la estructura hexagonal del LaF_3 y los difractogramas para $T = 600^\circ\text{C}$ no se indexaron porque hay un cambio de estructura y los picos ya no corresponden a la del LaF_3 . En las Tablas 2 y 3 se presentan los resultados del modelamiento Rietveld, que permitieron determinar los parámetros de la red, el tamaño de los cristalitas y el

volumen de la celda en cada caso.

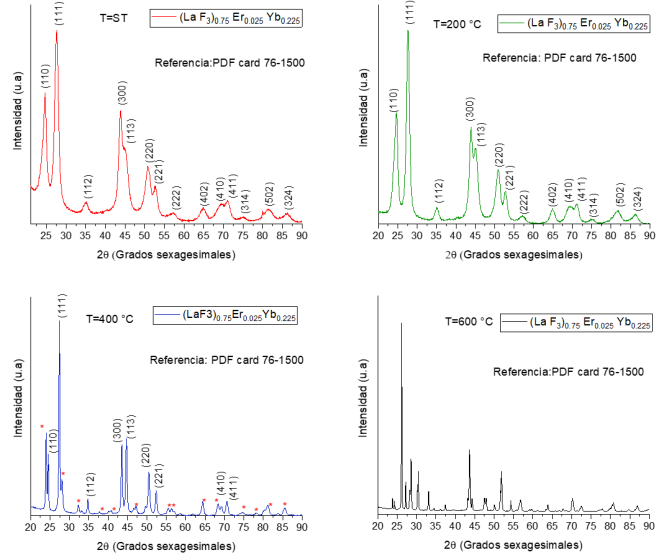


Figura 1: Difractogramas de la muestra $(\text{LaF}_3)_{0.75}\text{Er}^{+3}_{0.025}\text{Yb}^{+3}_{0.225}$ para diferentes temperaturas de tratamiento térmico. Se observa un cambio de estructura para $T = 600^\circ\text{C}$.

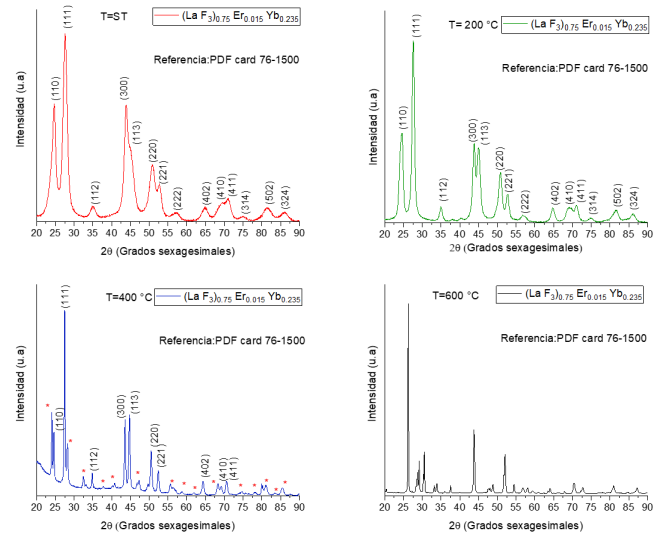


Figura 2: Difractogramas de la muestra $(\text{LaF}_3)_{0.75}\text{Er}^{+3}_{0.015}\text{Yb}^{+3}_{0.235}$ para diferentes temperaturas de tratamiento térmico. Se observa un cambio de estructura para $T = 600^\circ\text{C}$.

T (°C)	R_{wp} (%)	Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Fracción de peso (%)	Tamaño cristalino (nm)	Volumen de la celda (Å ³)	Densidad cristalito (g/cm ³)
ST	4.47	$P6_3\text{cm}$	7.083654	7.083654	7.1130268	92.499	14.1	309.10054	7.31
200	4.38	$P6_3\text{cm}$	7.0670987	7.0670987	7.1220765	89.495	17.8	308.04884	7.155
400	5.5	$P6_3\text{cm}$	7.1221729	7.1224729	7.2743243	88.278	54	319.58391	6.897
600	22.32	$P6_3\text{cm}$	7.0811626	7.0811626	6.6836176	92.576	140.7	290.23605	7.594

Tabla 2: Resultados del modelamiento Rietveld para la muestra $(LaF_3)_{0.75}Er^{+3}Yb^{+3}_{0.225}$

T (°C)	R_{wp} (%)	Grupo espacial	a Å	b Å	c Å	Fracción de peso (%)	Tamaño cristalino (nm)	Volumen de la celda (Å ³)	Densidad cristalito(g/cm ³)
ST	5.11	$P6_3cm$	7.088572	7.088572	7.0975649	91.684	11.9	308.85704	7.137
200	4.39	$P6_3cm$	7.0701247	7.0701247	7.1617468	85.843	20.4	310.03002	7.11
400	5.96	$P6_3cm$	7.1398337	7.1398337	7.2925423	88.679	71.8	321.94803	6.849
600	22.66	$P6_3cm$	5.9715695	5.9715695	6.077304	98.595	121.3	187.68	11.74

Tabla 3: Resultados del modelamiento Rietveld para la muestra $(LaF_3)_{0.75}Er^{+3}Yb^{+3}_{0.235}$

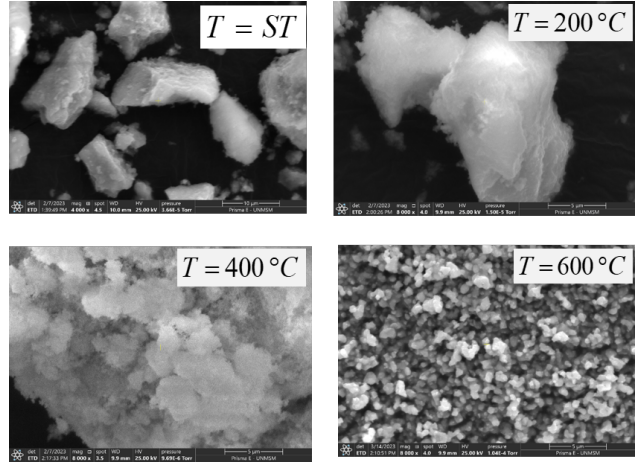
En las Tablas 2 y 3 es interesante notar el crecimiento del tamaño del cristalito conforme aumenta la temperatura en el tratamiento térmico. Además se corrobora que las dimensiones de los cristalitos son nanométricas, lo que confirma que el método de coprecipitación química, empleado en la síntesis, conduce a la formación de nanomateriales. Debemos señalar que el volumen de la celda aumenta con la temperatura del tratamiento térmico debido a que el Er^{+3} e Yb^{+3} se incorporan exitosamente a la red. De otro lado para las muestras tratadas a 600 °C hay una discrepancia con esta tendencia debido a que su estructura ya no corresponde a una hexagonal y su grupo espacial no corresponde en realidad al mostrado en las Tablas 2 y 3. La discrepancia de R_{wp} en las muestras tratadas a 600 °C obedece a que se modeló el refinamiento fijando el grupo espacial $P6_3cm$ (por lo expresado líneas arriba), aun sabiendo que la estructura que le corresponde es la romboédrica, debiendo corresponderle otro grupo espacial. Sin embargo, el modelamiento muestra un GOF (bondad del ajuste) de 11.93 para la muestra $(LaF_3)_{0.75}Er^{+3}Yb^{+3}_{0.225}$ tratada a 600°C y de 11.23 para la muestra $(LaF_3)_{0.75}Er^{+3}Yb^{+3}_{0.235}$ también tratada a 600 °C, consignando así valores aceptables del modelamiento. Los otros valores de GOF para las demás muestras se mantienen con valores por debajo de 3.8. En La tabla 4 se muestran los parámetros del refinamiento.

$(LaF_3)_{0.75}Er^{+3}Yb^{+3}_{0.225}$					$(LaF_3)_{0.75}Er^{+3}Yb^{+3}_{0.235}$				
T°C	R_{exp}	R_{wp}	R_p	GOF	T°C	R_{exp}	R_{wp}	R_p	GOF
ST	1.72	4.47	3.43	2.6	0	1.87	5.11	4	2.74
200	1.85	4.38	3.41	2.37	200	1.88	4.39	3.45	2.31
400	1.83	5.5	4.18	3	400	1.6	5.96	4.39	3.72
600	1.87	2.32	15.02	11.93	600	2.02	22.66	15	11.23

Tabla 4: Parámetros de bondad del modelamiento Rietveld para ambas muestras

Las Figuras 3 y 4 muestran las imágenes SEM de las muestras de $(LaF_3)_{0.75}Er^{+3}Yb^{+3}_{0.225}$ y $(LaF_3)_{0.75}Er^{+3}Yb^{+3}_{0.235}$. Se puede observar que en general casi todas las partículas son agregados de muchas otras de forma y tamaño irregular. El procesamiento de las imágenes con el software Imagej y el tratamiento de los datos con el Origin Pro 2023, permitieron determinar el tamaño de partícula y los resultados son presentados

en la Tabla 5. Las partículas tomadas para los resultados mostrados presentan una distribución de tamaño comprendida entre los 538 nm y 778 nm. Debemos señalar que las partículas de mayor tamaño, corresponden a los de las muestras tratadas a 400°C y 600°C, respectivamente, esto refuerza el hecho que el aumento de tamaño de las partículas guarda relación con el aumento de la temperatura en el tratamiento térmico a la que fueron sometidas las muestras.

**Figura 3:** Imágenes SEM de la muestra $(LaF_3)_{0.75}Er^{+3}Yb^{+3}_{0.225}$ para las diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

Se observa que para el caso de las muestras sin tratamiento térmico y las tratadas a 200 °C, los valores de tamaño de partícula son relativamente menores. De otro lado, se debe indicar que las imágenes SEM utilizadas para determinar el tamaño de las partículas fueron tomadas a una escala de 5 μm . Las imágenes muestran que para $T = 600^\circ C$, se observa un cambio morfológico bien diferenciado con relación a las muestras tratadas a menor temperatura. Es evidente que para esta temperatura existe la formación de aglomerados compactos de nano cristales. Según el modelo teórico de crecimiento de Ostwald [22] [23], este crecimiento se da a expensas de las partículas más pequeñas, que corresponden a las de menor tratamiento térmico.

De otro lado, los espectros de energía dispersiva EDS muestran que no existen elementos contaminantes y que tanto el erbio como el iterbio están contenidos en las muestras, lo que confirma que el dopaje se produjo con éxito. La presencia de carbono (C) y oxígeno (O) se debe a la cinta de grafito utilizada para la captura de imágenes SEM y los procesos de oxidación, respectivamente (aparecen con frecuencia en los espectros EDS). Las Figuras 5 y 6 muestran los espectros EDS para las muestras $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.025}^{+3}Yb_{0.225}^{+3}$ y $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.015}^{+3}Yb_{0.235}^{+3}$ con diferentes tratamientos térmicos.

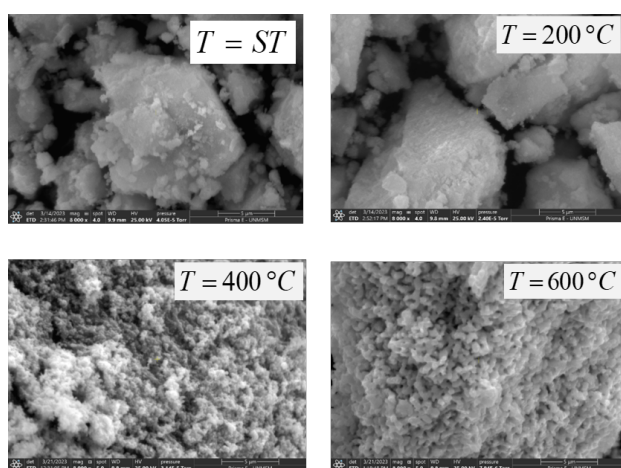


Figura 4: Imágenes SEM de la muestra $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.015}^{+3}Yb_{0.235}^{+3}$ para las diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

T (°C)	$(LaF_3)_{0.75}Er_{0.025}^{+3}Yb_{0.225}^{+3}$ (nm)	$(LaF_3)_{0.75}Er_{0.015}^{+3}Yb_{0.235}^{+3}$ (nm)
ST	538.67434	576.63561
200	555.17076	590.97359
400	576.95364	648.83721
600	750.66504	778.32865

Tabla 5: Resultados del modelamiento Rietveld para la muestra $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.025}^{+3}Yb_{0.225}^{+3}$

Los espectros Raman de las muestras fueron analizados en ciertas regiones específicas con el propósito de dar una estimación promedio de la energía fonónica de cada una de ellas. Las bandas donde se apreciaron líneas con una amplitud muy por encima de las referidas en la literatura [24] [25] fueron omitidas al ser atribuidas a una señal fuerte de luminiscencia del Er^{+3} [26]. En el análisis se consideraron los espectros hasta los 1200 cm^{-1} de corrimiento Raman (ver Figura 9). Debemos tener en cuenta para nuestro análisis que se han preparado las muestras buscando que mantengan una baja energía fonónica, lo que conlleva a minimizar las pérdidas de energía en las emisiones anti Stokes debido a decaimientos no radiativos. Es decir se espera que las muestras tengan

una mayor eficiencia de emisiones radiativas. Para ambas muestras se observa en la Figura 9 que la región de mayor actividad está entre los $60\text{ y }1150\text{ cm}^{-1}$ aproximadamente. La Tabla 6 resume las energías fonónicas para las muestras consideradas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

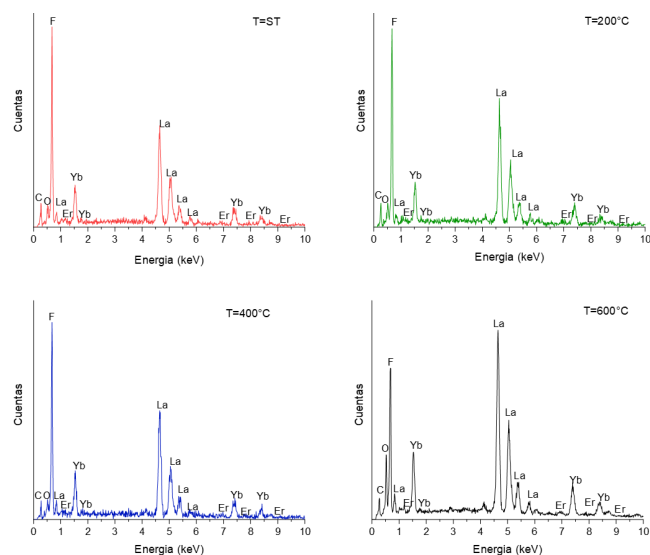


Figura 5: Gráficos de los espectros EDS de la muestra $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.025}^{+3}Yb_{0.225}^{+3}$ para diferentes tratamientos térmicos.

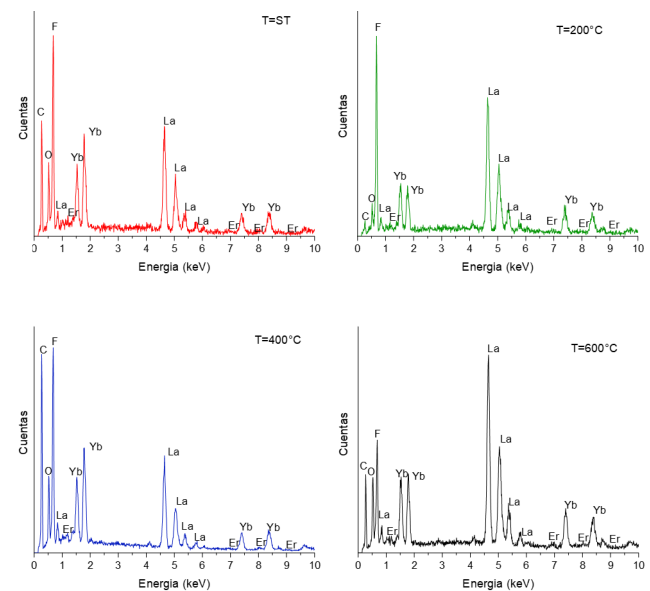


Figura 6: Gráficos de los espectros EDS de la muestra $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.015}^{+3}Yb_{0.235}^{+3}$ para diferentes tratamientos térmicos.

El reporte EDS específico (sin considerar el C y O) para las muestras analizadas se muestran en las Figuras

7 y 8 respectivamente.

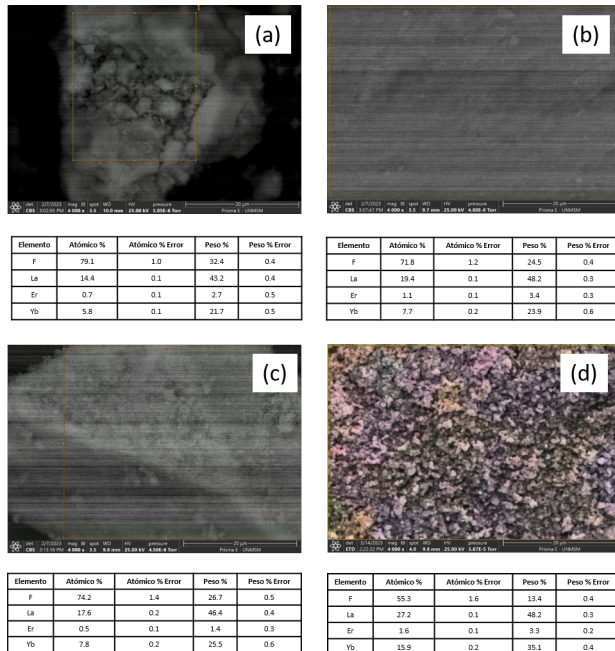


Figura 7: Reportes SEM de la muestra $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.025}Yb_{0.225}^{+3}$. a) T=ST, b) T=200°C, c) T=400°C y d) T=600°C.

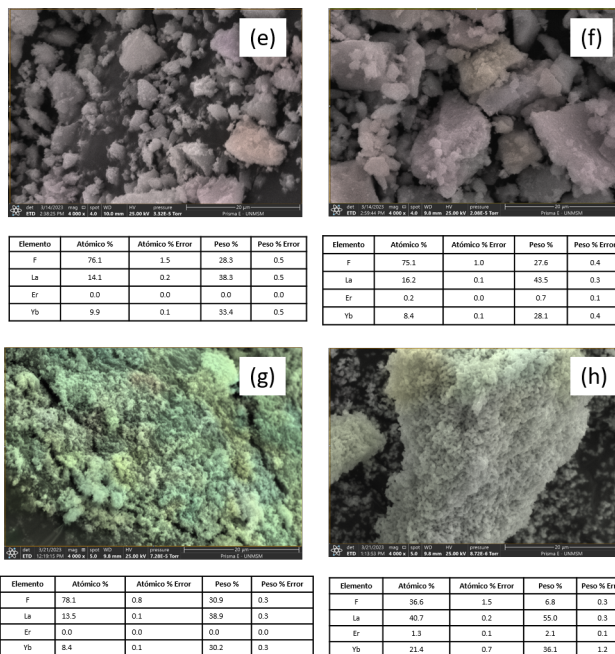


Figura 8: Reportes SEM de la muestra $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.015}Yb_{0.235}^{+3}$. e) T=ST, f) T=200°C, g) T=400°C y h) T=600°C.

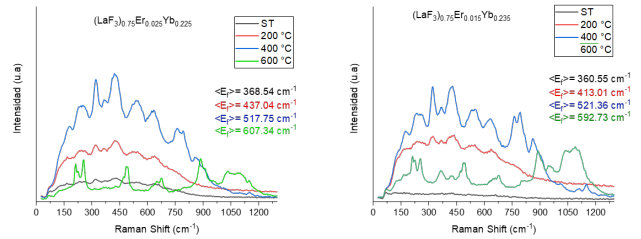


Figura 9: Espectros Raman de las muestras $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.025}Yb_{0.225}^{+3}$ y $(LaF_3)_{0.75}Er_{0.015}Yb_{0.235}^{+3}$ con tratamiento térmico (200°C, 400°C, 600°C) y sin tratamiento térmico (ST). En el gráfico se muestran las energías fonónicas promedio de cada muestra.

$(LaF_3)_{0.75}Er_{0.025}Yb_{0.225}^{+3}$				$(LaF_3)_{0.75}Er_{0.015}Yb_{0.235}^{+3}$			
ST	200°C	400°C	600°C	ST	200°C	400°C	600°C
(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)
368.54	437.04	517.75	607.34	360.55	413.01	521.36	592.73

Tabla 6: Valores de la energía fonónica para las muestras con diferente tratamiento térmico.

Como se sigue del análisis, estas energías fonónica son bajas y cercanas a la reportada en la literatura para la matriz huésped de LaF_3 , la cual tiene una energía fonónica de 350 cm⁻¹. Por otro lado, se aprecia en los espectros Raman que la energía fonónica aumenta con la temperatura del tratamiento térmico. Para los análisis se tomaron en cuenta los espectros Raman de las muestras ST, 200°C, 400°C y 600°C respectivamente.

Conclusiones

Muestras de nanomateriales fueron preparadas con éxito por coprecipitación química y caracterizadas estructural y morfológicamente utilizando DRX, SEM-EDS y Espectroscopia Raman. Se encontró que el tamaño de cristalito aumentaba con la temperatura del tratamiento térmico y que la base hexagonal de las muestras sufría un cambio a una romboédrica a los 600°C. El modelamiento Rietveld permitió determinar los parámetros de red, así como el volumen de la celda y el tamaño del cristalito. Se determinó que tanto el erbio como el iterbio fueron integrados completamente a la estructura. El análisis SEM estableció que las partículas formadas estaban a escala nanométrica y que su tamaño dependía directamente de la temperatura a la cual habían sido sometidas en el tratamiento térmico. Los espectros EDS mostraron que las muestras no presentaban impurezas. Las energías fonónicas de las muestras fueron estimadas a partir de los espectros Raman, determinándose que tenían un valor bajo lo que permite que los procesos no radiativos sean mínimos en las muestras, lo cual favorece sus propiedades luminiscentes anti Stokes.

Agradecimientos

Al Vicerrectorado de Investigación y Posgrado de la UNMSM por el financiamiento del estudio a través del PTPMAEST con código B18130095. A los laboratorios de la UNMSM de: Películas Delgadas y Sistemas Nano estructurados por el uso del SEM-EDS; Difracción de

Rayos X por los datos de difracción de RX y de Cerámicos y Nano materiales por la las medidas Raman de las muestras. Finalmente, un agradecimiento especial al Laboratorio de Nanotecnología e Innovación Tecnológica de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la UNMSM por prestar sus instalaciones para la preparación de las muestras.

Referencias

- [1] S. Sivakumar, F.C. van Veggel, & M. Raudsepp., Bright White light through up-conversion of a single NIR source from Sol-Gel-Derived thin film made with Ln³⁺-doped LaF₃ nanoparticles. *Journal of the American chemical Society*, 127(36), 12464-12465 (2005).
- [2] W. Gao, J. Dong, J. Liu, & X. Yan. Highly efficient red upconversion fluorescence emission in Yb³⁺/Ho³⁺/Ce³⁺ codoped LaF₃ nanocrystals. *Journal of Luminescence*, 179, 562-567 (2016).
- [3] R. Scheps. Upconversion laser processes. *Progress in Quantum Electronics*, 20(4), 271-358 (1996).
- [4] C. Liu, & D. Chen. Controlled synthesis of hexagon shaped lanthanide-doped LaF₃ nanoplates with multicolor upconversion fluorescence. *Journal of Materials Chemistry*, 17(37), 3875-3880 (2007).
- [5] J. Pichaandi, F. C. van Veggel., & M. Raudsepp. Effective control of the ratio of red to green emission in upconverting LaF₃ nanoparticles codoped with Yb³⁺ and Ho³⁺ ions embedded in a silica matrix. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(1), 157-164 (2010).
- [6] E. Downing, L. Hesselink, J. Ralston & R. Macfarlane. A three-color, solid-state, three-dimensional display. *Science*, 273(5279), 1185-1189 (1996).
- [7] H. Huang, J. Chen, Y. Liu, J. Lin, S. Wang, F. Huang, & D. Chen. Lanthanide-doped core@multishell nanoarchitectures: multimodal excitable upconverting/downshifting luminescence and high-level anti-counterfeiting. *Small*, 16(19), 2000708 (2020).
- [8] W. Yan, Q. I. N. Weiping, J. ZHANG, C. Chunyan, J. ZHANG & J. I. N Ye., Synthesis of colloidal LaF₃: 0.04 Yb³⁺, 0.01 Er³⁺ nanocrystals with green upconversion luminescence. *Journal of rare earths*, 26(1), 40-43 (2008).
- [9] S. S. Syamchand & S. George. The upconversion luminescence and magnetism in Yb³⁺/Ho³⁺ codoped LaF₃ nanocrystals for potential bimodal imaging. *Journal of Nanoparticle Research*, 18, 1-10 (2016).
- [10] A. Gulzar, J. Xu, P. Yang, F. He & L. Xu. Upconversion processes: versatile biological applications and biosafety. *Nanoscale*, 9(34), 12248-12282 (2017).
- [11] X. Huang. Synthesis, multicolour tuning, and emission enhancement of ultrasmall LaF₃: Yb³⁺/Ln³⁺ (Ln= Er, Tm, and Ho) upconversion nanoparticles. *Journal of materials science*, 51, 3490-3499 (2016).
- [12] A. A. Ansari, R. Yadav S. B. Rai. Influence of surface coating on structural, morphological and optical properties of upconversion-luminescent LaF₃: Yb/Er nanoparticles. *Applied Physics A*, 122, 1-7 (2016).
- [13] S. Tek, B. K. Vincent, L. C Mimun, A. N. Tran, B. Shrestha, L. Tang, & K. L. Nash. Lanthanum fluoride upconverting nanoparticles for photobiomodulation of cell function. In *Colloidal Nanoparticles for Biomedical Applications XII* (Vol. 10078, p. 1007804). SPIE (2017).
- [14] A. L. Acosta, R. Puga, H. Loro, K. S. Gómez, J. M. Hernández & D. Acosta. Synthesis of LaF₃ inorganic nanoparticles: Er³⁺, Yb³⁺ by the coprecipitation method and characterization by optical spectroscopy and electron microscopy. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1143, No. 1, p. 012026). IOP Publishing (2018).
- [15] H. Shen, F. Wang, X. Fan & M. Wang. Synthesis of LaF₃: Yb³⁺, Ln³⁺ nanoparticles with improved upconversion luminescence. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2(4), 303-311 (2007).
- [16] B. Tegze, G. Tolnai, D. Hessz, M. Kubinyi, J. Madarász, G. Sáfrán, & Z. Hórvölgyi. Effect of heat treatment temperature on the morphology and upconversion properties of LaF₃: Yb, Er nanoparticles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1-8 (2023).

- [17] B. O. R. I. S. Maximov & H. E. I. N. Z. Schulz. Space group, crystal structure and twinning of lanthanum trifluoride. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 41(2), 88-91 (1985).
- [18] P. R. W Hudson. The crystal structure of LaF₃: evidence from thermal conductivity. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 9(2), L39 (1976).
- [19] A. K. Cheetham, B. E. F. Fender, H. Fuess, & A. F. A. Wright powder neutron diffraction study of lanthanum and cerium trifluorides. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 32(1), 94-97 (1976).
- [20] A. S. Oreshonkov, E. M. Roginskii, A. S. Krylov, A. A. Ershov & V. N. Voronov. Structural, electronic and vibrational properties of LaF₃ according to density functional theory and Raman spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30(25), 255901 (2018).
- [21] H. Zhang, X. Dong., L. Jiang, Y. Yang, X. Cheng & H. Zhao. Comparative analysis of upconversion emission of LaF₃: Er/Yb and LaOF: Er/Yb for temperature sensing. *Journal of Molecular Structure*, 1206, 127665 (2020)
- [22] G. Madras & B. J. McCoy. Distribution kinetics theory of Ostwald ripening. *The Journal of Chemical Physics*, 115(14), 6699-6706 (2001).
- [23] C. E. Secu, E. Matei, C. Negrila & M. Secu. The influence of the nanocrystals size and surface on the Yb/Er doped LaF₃ luminescence properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 791, 1098-1104 (2019).
- [24] E. Liarokapis, E. Anastassakis & G. A. Kourouklis,. Raman study of phonon anharmonicity in LaF₃. *Physical Review B*, 32(12), 8346 (1985).
- [25] J. Hölsä, E. Säilynoja, H. Rahiala, & J. Valkonen. Characterization of the non-stoichiometry in lanthanum oxyfluoride by FT-IR absorption, Raman scattering, X-ray powder diffraction and thermal analysis. *Polyhedron*, 16(19), 3421-3427 (1997).
- [26] M. R. D. Sousa. Otimização do tempo de tratamento térmico de nanocristais core e core-shell de LaF₃ dopados com íons terra raras. 80 f. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) – Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, (2016).