

Cerámicos sol-gel de $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtenidos por el método sol-gel de citrato

A. García Murillo*, L. E. Francisco Martínez, and F. de J. Carrillo Romo

*Instituto Politécnico Nacional CIITEC,
Cerrada de Cecati s/n, Azcapotzalco, Santa Catarina, CdMx, 02250, México.
e-mail: angarciam@ipn.mx

Received 11 April 2022; accepted 18 July 2022

Polvos cerámicos de Sm_2O_3 dopados y mezclados con europio se obtuvieron a partir de la formación de cloruros de europio y samario a través de la ruta sol-gel de citrato. Este trabajo reporta la influencia de los iones de europio en las propiedades estructurales y luminiscentes de las cerámicas $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (coordinadas CIE) variando el Eu^{3+} de 10 a 50 % mol. Las características químicas, estructurales y morfológicas fueron establecidas por FTIR y XRD, revelando la presencia de bandas vibratorias características Sm-O de estructura cúbica hasta 40 mol % Eu^{3+} y una mezcla de fases de Sm_2O_3 y Eu_2O_3 a partir de 50 mol % Eu^{3+} . Se establecieron los valores de las coordenadas CIE y la emisión de color para cerámicas $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (10, 20, 30, 40 y 50 % mol), tanto para muestras con una sola fase como para la mezcla de fases.

Descriptor: Sm_2O_3 ; Eu_2O_3 ; sol-gel; cerámicos; luminiscencia.

Europium doped and mixed with Sm_2O_3 ceramics were obtained from europium and samarium chlorides formation via citrate sol-gel route. This work reports the influence of the europium ions on the structural and luminescent properties of $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ceramics (CIE coordinates) by varying the Eu^{3+} from 10 to 50 mol %. Chemical, structural, and morphological characteristics were established by FTIR and XRD, revealing the presence of characteristics Sm-O vibrational bands of a cubic structure up to 40 mol % Eu^{3+} and a phase mixture of Sm_2O_3 and Eu_2O_3 from 50 mol % Eu^{3+} . The CIE coordinates values and color emission were established for $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (10, 20, 30, 40 y 50 mol %) ceramics, for both, samples with a single phase and the one with mixed phases

Keywords: Sm_2O_3 ; Eu_2O_3 sol-gel; ceramics; luminescence.

DOI: <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.69.021001>

1. Introducción

En los últimos años los materiales nanométricos que incorporan elementos de tierras raras presentan ventajas debido a las propiedades que exhiben las nanopartículas; promoviendo cambios físicos, químicos, estructurales y ópticos. Entre las aplicaciones que pueden tener las nanopartículas destaca la luminiscencia, pues es una de las áreas más importantes debido a que su uso se relaciona con diodos emisores de luz (LED) [1], dispositivos de visualización [2], láseres [3], dispositivos foto electrónicos [4], biomarcadores, acarreador de fármacos, etc. Estos materiales, a escala nanométrica, poseen, entre otros, la capacidad que, al ser excitados por fotones infrarrojos, UV, rayos X, etc. pueden emitir en los intervalos de más baja energía por ejemplo en la región visible [5,6]. En la actualidad el óxido de samario ha sido estudiado como ion luminiscente en su valencia III, para aplicaciones en sondas para fluoroimmunología [7] o en forma de óxido como imanes. En el caso del sistema dopado con iones europio, su interés se centra principalmente en generar el color rojo para su uso en televisores e incluso en fibras ópticas [8,9]. Sus aplicaciones se pueden extender haciéndose cada vez más prometedoras, como por ejemplo disponer de matrices luminiscentes de Sm_2O_3 de alta eficiencia luminiscente en determinadas coordenadas cromáticas, al incorporar el ion europio.

De acuerdo con nuestro conocimiento, hasta el momento no se tienen reportes en la literatura sobre la síntesis del sis-

tema Sm_2O_3 dopado con Eu^{3+} empleando la vía sol-gel en medio no acuoso en presencia de ácido cítrico. Este trabajo permitirá conocer cómo se encuentra incorporado este ion en la matriz y cómo influye en las propiedades químicas, estructurales y luminiscentes cuando se emplean distintas concentraciones del ion europio.

2. Síntesis

Los polvos cerámicos de $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ fueron sintetizados empleando concentraciones de 10, 20, 30, 40 y 50 % mol del Eu^{3+} . La síntesis utilizada fue el proceso sol-gel de citrato, empleando como precursores Sm_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.9 %), Eu_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.9 %), etanol (99.7 %, Fermont), ácido clorhídrico (35-38 % Fermont) en relaciones molares $\text{Sm}:\text{EtOH}:\text{HCl} = 1: 4.5 : 4.5$; el $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99 % J. T. Baker) fue empleado como agente complejante. La síntesis consistió en preparar dos soluciones (A y B). En la solución A se disolvió el ácido cítrico en presencia de etanol. La solución B consistió en mezclar los óxidos de samario y europio en etanol y HCl, manteniéndose en agitación a 80°C durante 5 min y esto para todas las concentraciones de Eu establecidas. Posteriormente 2.1 mL de la solución A se incorporan a la solución B y se mantiene a la misma temperatura en agitación constante. Finalmente, el sol fue sometido a un secado a 90°C por 24 h. Con el fin de promover la cristalización, los xerogeles fueron tratados térmicamente

a 700°C durante 24h obteniéndose los polvos cerámicos de $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (10, 20, 30, 40 y 50 % mol).

3. Técnicas experimentales

El análisis de los grupos funcionales mediante la técnica de infrarrojo (FTIR) se realizó mediante un equipo Perkin-Elmer modelo Spectrum 65 en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} y la técnica de empastillado (KBr). Las características estructurales de los polvos sintetizados fueron estudiadas utilizando un difractómetro Bruker modelo D8 Advance Eco con tubo de Cu (1.5418 Å) y detector de alta velocidad modelo SS160. El intervalo de análisis en 2θ se estableció de 20° a 80° con incrementos de 0.01° y un tiempo de barrido de 0.2 s. Las características morfológicas fueron elucidadas empleando un microscopio Hitachi modelo S-3500N con un voltaje de 5.0 kV. Finalmente, las propiedades luminiscentes se determinaron empleando un fluorómetro Hitachi modelo F-7000 que cuenta con una lámpara de xenón de 150 W y un tubo fotomultiplicador R928F.

4. Resultados y discusión

4.1. Análisis infrarrojo mediante FTIR

En la Fig. 1 se presentan los espectrogramas infrarrojos de los polvos cerámicos de Sm_2O_3 en presencia del ion Eu^{3+} . Las bandas observadas cerca de 3400 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento $\nu(\text{O-H})$ y deformación $\delta(\text{O-H})$. En la Fig. 1 también se presentan bandas en la región de 1605-1560 cm^{-1} relacionadas con las vibraciones de estiramiento de los grupos $\text{d}(\text{C-O})$ [10] asociados con las moléculas de CO_2 y que se encuentran adsorbidas en la superficie de las partículas de Sm_2O_3 . Jiang *et al.* revelaron la presencia de una banda vibracional asociada al enlace Sm-O situada en aproximadamente 788 cm^{-1} [11]; así mismo se presentan bandas vibracionales pertenecientes a los modos $\delta(\text{Sm-O})$ que se sitúan en 534.8 y 433.5 cm^{-1} [12-14].

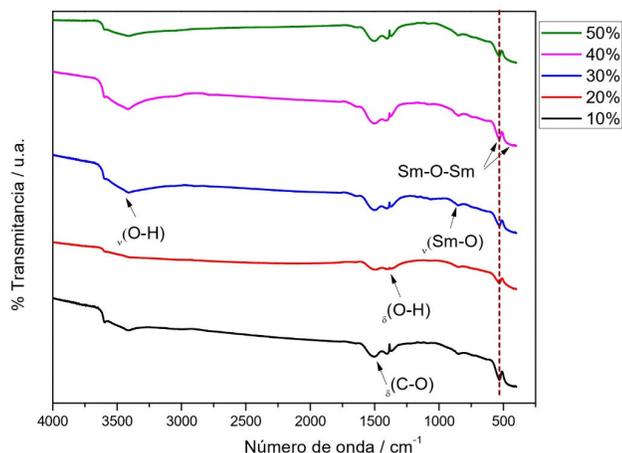


FIGURE 1. Espectrogramas de infrarrojo de polvos cerámicos de $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

En los polvos obtenidos para todos los sistemas sintetizados con distintos % mol de Eu^{3+} se observan las mismas bandas vibracionales del sistema óxido de samario sin que exista alguna influencia sobre éstas debido a las altas concentraciones del ion europeo.

4.2. Propiedades estructurales

Los difractogramas correspondientes a los polvos de $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (10, 20, 30, 40 y 50 % mol) y tratados térmicamente a 700°C se presentan en la Fig. 2(a-e). Para todos los sistemas se puede observar la presencia de reflexiones de Bragg que se asocian con la formación de estructuras cúbicas tanto para el óxido de europio (ICSD 98-004-0472) como para el de samario (ICSD 98-002-7741).

Los parámetros y el volumen de la celda de la estructura cúbica para el Sm_2O_3 con 30 % mol de Eu^{3+} se determinó mediante un refinamiento Rietveld. El tamaño de los dominios coherentes resulta de un refinamiento considerando el ancho a la mitad del máximo (FWHM), β , se derivó de los patrones ajustados con funciones pseudo-Voigt de acuerdo con la siguiente relación: $\beta^2 = IG/(\cos 2\theta)$. En la última relación, IG es una medida del efecto del tamaño isotrópico: $T = (180K\lambda)/(\pi\sqrt{IG})$ (T = tamaño [Å], λ = longitud de onda [Å] y K = constante de Scherrer = 4/3)[15].

Los datos cristalográficos del Sm_2O_3 son: estructura cristalina: cúbica, grupo espacial: (I 21 3); parámetros de red: $a = b = c = 10.93$ Å; el ángulo entre ejes: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; las posiciones de los átomos del óxido de samario en la celda unidad se muestran en la Tabla I.

Los datos cristalográficos del Eu_2O_3 son: estructura cristalina: cúbica, grupo espacial: (I a-3); parámetros de red: $a = b = c = 10.859$ Å; el ángulo entre ejes: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; las posiciones de los átomos del óxido de europio en la celda unidad se muestran en la Tabla II.

Para llevar a cabo el refinamiento del Sm_2O_3 con 30 % mol de Eu^{3+} se utilizó el software HighScorePlus y el primer paso es la identificación de las fases cristalinas presentes en el material. En los difractogramas mostrados en la Fig. 2(a-d)

TABLA I. Posiciones de los átomos del Sm_2O_3 en la celda unidad.

Átomo	Sitio	X	Y	Z
O1	O	0.14100	0.40500	0.40900
O2	O	0.10500	0.35000	0.15000
Sm1	Sm	0.27500	0.00000	0.25000
Sm2	Sm	0.80300	0.00000	0.25000
Sm3	Sm	0.00200	0.00200	0.00200

TABLA II. Posiciones de los átomos del Eu_2O_3 en la celda unidad.

Átomo	Sitio	X	Y	Z
O1	O	0.09830	0.35900	0.12440
Eu1	Eu	0.28241	0.25000	0.15000
Eu2	Eu	0.00000	0.00000	0.00000

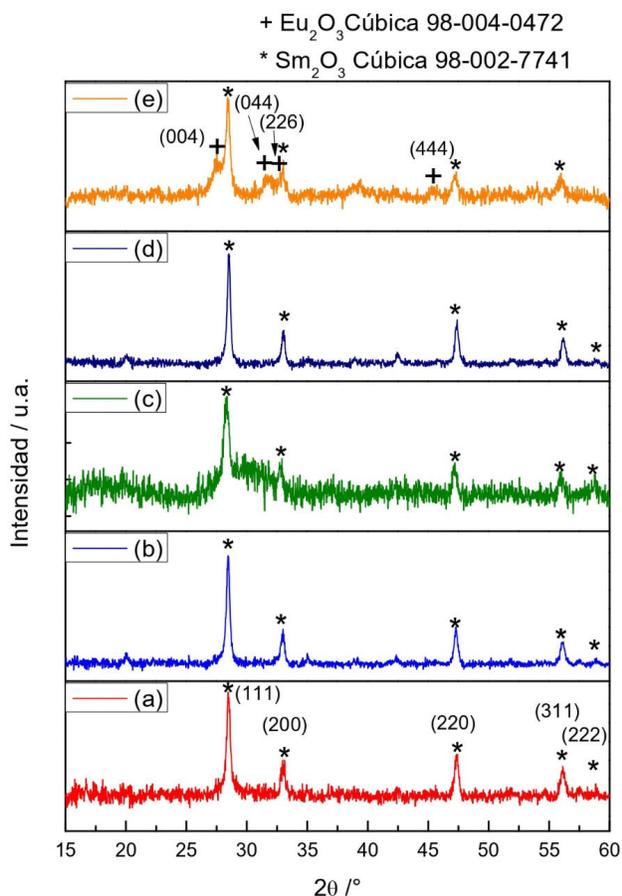


FIGURE 2. Difractogramas de polvos de Sm_2O_3 con distintos % mol de Eu^{3+} : a) 10, b) 20, c) 30, d) 40 y e) 50.

se identifican únicamente las reflexiones de bragg de la estructura del óxido de samario situadas en los ángulos 28.4, 32.9, 47.3, 56.2 y 58.9° correspondientes a los planos (222), (004), (044), (226) y (444). Esto indica que para los sistemas que contienen 10, 20, 30 y 40 % de Eu^{3+} no se observan mezcla de fases.

En segundo lugar, se utilizan los modelos iniciales correspondientes a las posiciones atómicas de las dos fases presentes en el sistema que contiene 30 % mol de Eu^{3+} . Los parámetros reticulares para las constantes a b y c , así como el volumen de la celda se muestran en la Tabla III, obteniéndose un índice de confianza $(GOF = R_{\text{exp}}/R_{\text{wp}})^2 = 1.913$.

En la Fig. 3 se muestra la representación gráfica de la estructura cristalina de la estructura de las nanopartículas Sm_2O_3 : 30 % Eu^{3+} , de acuerdo con lo obtenido en la Tabla III y creada con el programa Cortona.

Estos valores son congruentes para todos los sistemas que contienen del 10 al 40 % mol de Eu^{3+} . En el caso del sistema que contiene 50 % mol de europio, se comienza a observar una mezcla de fases asociadas a las estructuras del Sm_2O_3 y Eu_2O_3 .

En la Fig. 2e) se presentan además de las reflexiones del Eu_2O_3 , las reflexiones correspondientes a la estructura cúbica del Sm_2O_3 situadas en los ángulos 28.2, 31.5, 32.7 y 45.4 correspondientes a los planos (222), (132), (004) y (152). Pa-

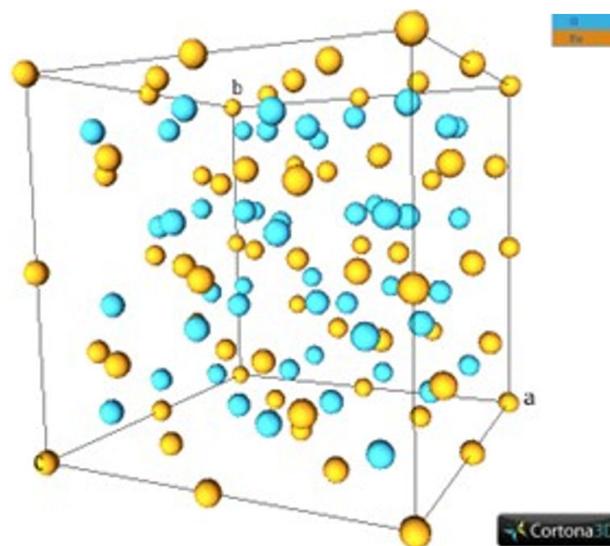


FIGURE 3. Estructura cristalina refinada de polvos de Sm_2O_3 : 30 % mol Eu^{3+} .

TABLA III. Datos obtenidos en el refinamiento Rietveld de la muestra $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Fase	Valor del parámetro refinado
Sm_2O_3	$a = 10.873 \text{ \AA}$
	$a = 10.873 \text{ \AA}$
	$a = 10.873 \text{ \AA}$
	$V = 1285 \text{ \AA}^3$
	% Peso 100

ra este sistema de la misma forma que se realizó el refinamiento del Sm_2O_3 : 30 % mol Eu^{3+} ; también fueron refinados los parámetros de la celda obteniéndose para el valor de $a = b = c = 10.925 \text{ \AA}$ para el Eu_2O_3 (I a-3) y de 11.284 \AA para la celda de Sm_2O_3 (I213). Los volúmenes de las celdas obtenidos fueron de 1437.81 \AA^3 y de 1304.127 \AA^3 . El índice de confianza $(GOF = R_{\text{exp}}/R_{\text{wp}})^2$ obtenido para este sistema fue de 1.20308. A partir de este porcentaje se obtiene una mezcla de fases formadas por 44.6 % mol de Eu_2O_3 y 55.4 % mol de Sm_2O_3 , generándose distorsiones en el parámetro de la estructura cuando los porcentajes son mayores al 40 % mol. Lo anterior verifica la presencia de dos fases cristalinas de tipo cúbico [16]. Adicionalmente se determinaron los tamaños de cristalito para cada concentración empleada, utilizando la ecuación de Scherrer (Tabla IV).

A partir de los resultados calculados del tamaño de cristalito, se observa que todos valores se sitúan alrededor de 20nm. Para el caso de los sistemas donde los contenidos de europio se incrementan (40 y 50 % Eu^{3+}), se tienen los valores de tamaño más pequeño. La ruta de síntesis sol-gel de citrato, permite tener ventajas sobre otras metodologías como es la disminución del tamaño del cristal y la temperatura de reacción (esto debido a que se obtiene hasta 800° sin la presencia de este agente complejante) provenientes de la homo-

TABLA IV. Tamaño de cristalito (nm) de polvos cerámicos de $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (10, 20, 30, 40 y 50 % mol).

	$\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$				
% mol Eu^{3+}	10	20	30	40	50
Tamaño de cristalito (nm)	21	24	25	17	12

geneidad de la solución precursora. El tamaño de cristalito se reduce en el sistema de óxido de samario con 50 % mol Eu^{3+} . De acuerdo con los resultados obtenidos de difracción de Rayos X, a partir de este porcentaje de europio, se presenta formación de la mezcla de dos fases cúbicas, a saber, de Sm_2O_3 y Eu_2O_3 . Este fenómeno se puede explicar por la distribución de tamaños durante la cristalización que refleja un balance entre la formación de nuevos cristales (los de Eu_2O_3) y el crecimiento de los ya existentes. El 50 % mol de Eu^{3+} contenido en los polvos se provoca la generación de cristales muy pequeños, lo que trae como consecuencia que el tamaño promedio del cristal sea pequeño (menor que cuando se tiene solo la fase del Sm_2O_3), presentándose por otra parte una más amplia distribución de tamaños de partícula [17].

4.3. Propiedades luminiscentes y coordenadas cromáticas

Espectro de excitación y emisión

En la Fig. 4 se muestran los espectros de excitación obtenidos para los polvos de $\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ (10, 20, 30, 40 y 50 % mol) en el intervalo de 200 a 590 nm y monitoreando la banda de 613 nm, debido a que corresponde a la de los niveles de transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ característica del Eu^{3+} . Se presentan diferentes picos a 397, 418, 467 y 532 nm, los que se asocian con las transiciones $^5\text{L}_6$, $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$ y $^5\text{D}_0$ del europio (III).

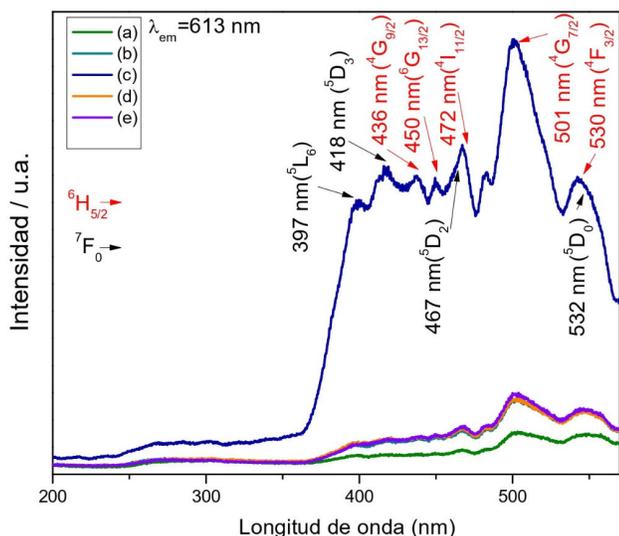


FIGURE 4. Espectro de excitación de polvos de Sm_2O_3 con distintos % mol Eu^{3+} : a) 10, b) 20, c) 30, d) 40 y e) 50.

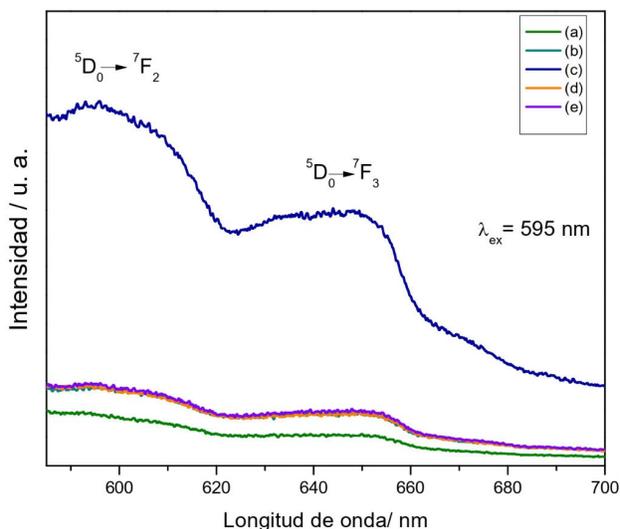


FIGURE 5. Espectro de emisión de polvos de Eu_2O_3 con distintos % mol Sm^{3+} : a) 10, b) 20, c) 30, d) 40 y e) 50.

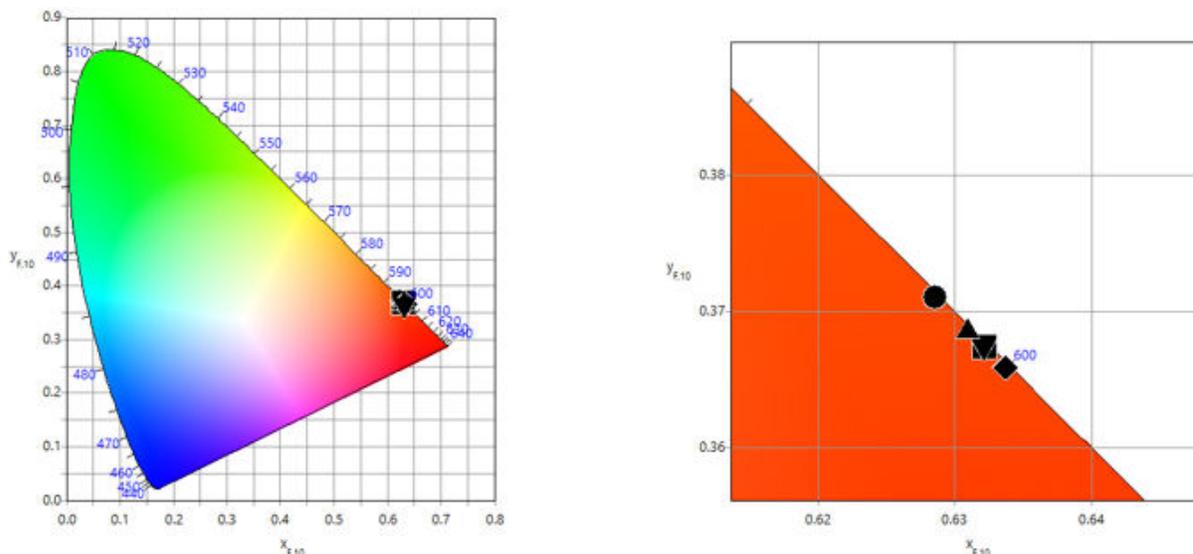
Adicionalmente en el espectro de excitación de los polvos de Sm_2O_3 con 30 % mol de Eu^{3+} se presenta una máxima absorción en 501 nm, la cual corresponde a la transición $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$; junto con esta banda de gran intensidad se pueden observar otras bandas correspondientes al ion Sm (III) situadas en 436, 450, 472, y 532 nm originadas por las transiciones $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{G}_{9/2}$, $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{G}_{13/2}$, $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, y $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$.

En la Fig. 5(a-e) se presentan los espectros de emisión de los polvos de $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (10, 20, 30, 40 y 50 % mol) y registrados en el intervalo de 590 a 700 nm empleando una longitud de onda de excitación de 595 nm.

En las bandas características de emisión presentes en los polvos de óxido de samario Fig. 5(a-e) se observa una máxima emisión situada en 605 nm, correspondiente a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, así mismo, también se presenta la emisión característica del ion europio en 655 nm asociada con la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$.

El espectro de excitación presenta una banda amplia y de baja intensidad situada en la región de 250 a 330 nm posiblemente del Eu_2O_3 proveniente de la banda CTB (charge-transfer-band) $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ [18]. Dado que la serie lantánida mantienen transiciones f-f de lantánidos trivalentes, estas no son afectadas por el medio que las rodea [19]. Algunas transiciones son sensibles al medio y se vuelven más intensas; estas son llamadas transiciones hipersensitivas.

La transición dipolo magnético ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) es muy poco sensible al sitio de simetría gracias a su paridad, pero la transición dipolo eléctrico $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ es hipersensitiva y la intensidad puede variar dependiendo del sitio local de simetría. El estado $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ es debida a una transición de dipolos magnéticos independiente del entorno químico que rodea al ion activo [18,21]. Finalmente, los iones de Eu^{3+} se encuentran localizados en sitios O_2 , dentro de la estructura cristalina cúbica, favoreciendo así la emisión proveniente de la transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ [21], misma que se debe a las fuerzas del dipolo eléctrico.

FIGURE 6. Coordenadas CIE de polvos cerámicos de Xerogel de $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.TABLA V. Coordenadas colorimétricas para CIE-2015 de polvos cerámicos de Xerogel en $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

$\text{Sm}_2\text{O}_3:$ Eu^{3+} %mol	X	Y	Muestra
10	0.6285	0.3710	●
20	0.6322	0.3674	■
30	0.6337	0.3659	◆
40	0.6309	0.3686	▲
50	0.6321	0.3675	▼

Coordenadas cromáticas

Con el fin de establecer el color para cada uno de los sistemas sintetizados de Sm_2O_3 empleando distintos % mol de Eu^{3+} , las coordenadas cromáticas fueron determinadas de acuerdo con los parámetros CIE (Commission International de l'Eclairage, 1931) (Fig. 6).

Considerando las bandas de emisión características del ion europeo, mismas que están situadas en 605 y 655 nm y que corresponden a las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, respectivamente, estas coordenadas son características de la emisión roja del ion Eu^{3+} .

En la Tabla V, se presentan los valores de acuerdo con la concentración empleada, estableciéndose que no existe un cambio significativo con respecto al % mol del ion Eu^{3+} . Los datos mostrados en la Tabla II se asocian con una coloración rojo-naranja.

5. Conclusión

Se sintetizaron polvos cerámicos de Sm_2O_3 con distintas concentraciones molares de Eu^{3+} a partir del método sol-gel de citrato. Todos los sistemas están conformados por partículas que se constituyen de cristalitas del orden de 20 nm. Los polvos de Sm_2O_3 dopados con Eu^{3+} desde 10 hasta 40 % mol y tratados térmicamente a 700°C cristalizan en la fase cúbica observándose únicamente el Sm_2O_3 . El sistema que Sm_2O_3 con 50 % mol Eu^{3+} se constituye de una mezcla de fases cúbicas formadas por 44.6 % mol de Eu_2O_3 y 55.4 % mol de Sm_2O_3 , la celda fue refinada mediante el método de Rietveld, obteniéndose un índice de confianza de 1.20308. Las bandas de emisión correspondientes a las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ características del ion Eu^{3+} permiten establecer las coordenadas cromáticas aproximadamente iguales en todos los sistemas estudiados ($X = 0.63$, $Y = 0.37$), no importando si hay una mezcla de fases (50 % mol Eu^{3+}). Estos resultados muestran sistemas prometedores para ser empleados en dispositivos ópticos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo otorgado para la realización de este trabajo a través de los proyectos SIP 20211265 and 20211548 y al proyecto Conacyt A1-S-28234. Luis Enrique Francisco Martínez agradece la beca de maestría otorgada por el Conacyt. Los autores agradecen el apoyo otorgado por el Laboratorio de Caracterización de Materiales (CREA) del CIITEC-IPN Azc.

1. O. Guillot-Noël, V. Mehta, B. Viana, D. Gourier, M. Boukhris, and S. Jandl, Evidence of ferromagnetically coupled ion pairs in weakly doped and crystals as revealed by high-resolution optical and EPR spectroscopies, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **61** (2000) 15338, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.15338>.
2. H. Wang, C. K. Lin, X. M. Liu, J. Lin, and M. Yu, Monodisperse spherical core-shell-structured phosphors obtained by functionalization of silica spheres with Y₂O₃: Eu³⁺ layers for field emission displays, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 1, <https://doi.org/10.1063/1.2123382>.
3. S. Nishihama, T. Hirai, and I. Komasa, The preparation of rare earth phosphate fine particles in an emulsion liquid membrane system, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 1053, <https://doi.org/10.1039/b105743j>.
4. W. Di, J. Chen, X. Wang, and B. Chen, *Investigations of Phase Structure Transformation and VUV Excitation of YPO₄:Tb Synthesized by Solution Precipitation Route*, **33** (2004) 1448, <https://doi.org/10.1246/CL.2004.1448>.
5. C. R. Ronda, *Luminescence[202F]: from theory to applications*. (Wiley-VCH, 2008).
6. M. Luna Cervantes, A. Báez Rodríguez, J. Hernández Torres, and L. Zamora Peredo, Growth of a TiO₂ nanotubular layer without presence of nanograss in a short time, *Rev. Mex. Fis.* **65** (2018) 49, <https://doi.org/10.31349/REVMEFIS.65.49>.
7. L. Armelao *et al.*, Review, *Coord. Chem. Rev.*, **5-6** (2010) 487, <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2009.07.025>.
8. J. Ignacio, M. Cortés, A. Viridiana, and D. V. Giles, Las tierras raras: un sector estratégico para el desarrollo tecnológico de China, (2014).
9. S. M. Franks, Rare earth minerals[202F]: policies and issues, p. 187, (2011).
10. A. García-Murillo, C. Le Luyer, C. Pedrini, and J. Mugnier, Synthesis and properties of Lu₂O₃ sol-gel films, *J. Alloys Compd.* **323-324** (2001) 6, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)00989-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)00989-6).
11. L. Jiang *et al.*, A Highly Sensitive and Selective Isobutyraldehyde Sensor Based on Nanosized Sm₂O₃ Particles, *J. Anal. Methods Chem.* **2020** (2020) <https://doi.org/10.1155/2020/5205724>.
12. A. S. Dezfuli, M. R. Ganjali, H. Jafari, and F. Faridbod, Samarium/reduced graphene oxide nanocomposites; sonochemical synthesis and electrochemical evaluation, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28** (2017) 6176, <https://doi.org/10.1007/S10854-016-6296-1>.
13. M. Rahimi-Nasrabadi, S. M. Pourmortazavi, M. Aghazadeh, M. R. Ganjali, M. Sadeghpour Karimi, and P. Novrouzi, Samarium carbonate and samarium oxide; synthesis, characterization and evaluation of the photo-catalytic behavior, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28** (2017) 5574, <https://doi.org/10.1007/S10854-016-6224-4>.
14. P. Liu, Y. Wang, X. Wang, C. Yang, and Y. Yi, Polypyrrole-coated samarium oxide nanobelts: fabrication, characterization, and application in supercapacitors, *J. Nanoparticle Res.* **14** (2012) 1232, <https://doi.org/10.1007/s11051-012-1232-7>.
15. R. Delhez, T. de Keijser, E. Mittemeijer, and J. Langford, Size and Strain Parameters from Peak Profiles: Sense and Nonsense, *Aust. J. Phys.* **41** (1988) 213, <https://doi.org/10.1071/PH880213>.
16. G. Cubillos, J. García, C. Delgado, and L. Giraldo, Estudio DRX en materiales catalizadores Cu-Ni-SiO₂ para hidrogenación de aceite de soya. Desarrollo de estructura cristalina y actividad catalítica, *Rev. Colomb. Quim.* **36** (2007).
17. A. Keller, M. Hikosaka, S. Rastogi, A. Toda, P. J. Barham, and G. Goldbeck-Wood, An approach to the formation and growth of new phases with application to polymer crystallization: effect of finite size, metastability, and Ostwald's rule of stages, *J. Mater. Sci.* **29** (1994) 2579, <https://doi.org/10.1007/BF00356806>.
18. D. J. Espinoza Pizarro, Estudio de celdas solares sensibilizadas por colorantes acopladas a fósforos inorgánicos, (Universidad de Chile, Chile, 2019).
19. M. Mayorga-Rojas, Luminiscencia up-convertida de iones TR³⁺, *Rev. Mex. Fis. E* **57** **114** (2011) 114.
20. B. C. G. G. Blasse, Luminescent Materials, *Springer Handbooks* (2007) 983, <https://doi.org/10.1007/978-0-387-29185-7.40>.
21. A. A. Kaminskii *et al.*, *Phosphor handbook*, (2nd ed. 2007).