



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS Y ESTUDIO DE NANOPARTÍCULAS LUMINISCENTES INORGÁNICAS PARA APLICACIÓN EN LEDS

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. RAFAEL BENJAMÍN CASANOVA SÁNCHEZ

DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Declaratoria

Este trabajo se realizó en el laboratorio de materiales cerámicos en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Campo 1 (FES-C1) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Parte de este trabajo fue presentado en el vigésimo séptimo Congreso Internacional de Investigación de Materiales de 2018 (XXVII International Materials Research Congress, IMRC 2018), con sede en Cancún, México, con el título “Luminescence properties of YCeAlGaO:Ce³⁺ nano-phosphors prepared by a combustion method”, en modalidad de póster, en el simposio de *Materiales nanoestructurados: Síntesis, Procesos y Teoría*. El congreso se realizó del 19 al 24 de agosto de 2018.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por otorgar el estímulo económico que hizo posible este trabajo, con número de becario 629485.

Al proyecto DGAPA PE102219 por el apoyo económico autorizado para realizar este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindar el apoyo necesario para formarme como profesionista y abrirme las puertas desde hace 11 años, enseñándome que la vida es una mezcla de ciencia, arte y pasión por ambas. Además, por mostrar compromiso con México para constituir un país capacitado.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por permitirme la superación profesional en la licenciatura y en la maestría.

Al sínodo, ya que sus observaciones y su tiempo dedicado han alimentado y mejorado la calidad del trabajo. El sínodo está comprendido por:

Dra. Silvia Elena Castillo Blum (presidente)

Dr. José Manuel Saniger Blesa (vocal)

Dra. América Rosalba Vázquez Olmos (vocal)

Dr. Gustavo Tavizón Alvarado (vocal)

Dr. Epifanio Cruz Zaragoza (secretario)

A la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio, tutora de este trabajo, pues tuvo la paciencia y el compromiso de transmitir el conocimiento necesario para construir juntos este trabajo, además de su compromiso diario de forjar alumnos con criterio en la FES Cuautitlán.

A mis padres Paty y Rafa, por enseñarme que lo único constante de la vida es el cambio y que ante el cambio, siempre hay que tener la mejor actitud; por enseñarme a tomar decisiones con inteligencia y a encontrar el equilibrio entre lo que quiero y lo que debo hacer, dándole equilibrio a mi interior para darle equilibrio a mi exterior; les agradezco su educación y el tiempo dedicado para demostrarme que cualquier cosa que haga, siempre se hace de la mejor manera posible, siempre superándome; por último, agradezco su amor, palabras y acciones, que sirvieron de construcción a la persona que actualmente soy.

Específicamente a mi mamá por impregnarme de su calidez e imparcialidad; específicamente a mi papá por impregnarme de comprensión y constante reflexión.

A mi hermano Omar, por demostrarme que en ciertos momentos hay que detenerse y disfrutar de la situación con una buena charla o un debate ameno entre bromas y risas; por aquellos momentos donde su labor como hermano mayor, me llevó al descubrimiento de conocimiento.

A mi esposa Sonia, por ser una escucha excelente soportando mis pláticas eternas sobre ciencia y mis escandalosos ensayos en la batería; por guiarme y por dejarse guiar, por cada carcajada que llevó hasta las lágrimas y por cada señal de amor que me sirvió de combustible para seguir avanzando; por el grado máximo de bienestar que provoca en el día a día; por todas las metas cumplidas y por todos los objetivos a realizar juntos; por su amor, su paciencia y apoyo incondicional.

A mi familia, por expresarme amor, apoyo y palabras de aliento en todo momento; porque me han enseñado que cuando estamos juntos, la vida puede pasar entre carcajadas, bromas, diversión, apoyo y consejos; porque los malos ratos pasan y hay que dejarlos ir; porque unidos podemos lograr muchas cosas; porque la sonrisa es primordial para contagiarnos felicidad. A los mayores, por enseñarme distintas perspectivas y darme la libertad de elegir mi camino; a los más pequeños, por recordarme que siempre hay un niño interior y siempre es necesario comunicarse con él.

A mis amigos, por hacer la estancia terrenal divertida, entretenida y simple; por dejarme aprender de sus puntos de vista, contagiarme de sus risas y mostrar disponibilidad en todo momento; por las pláticas interminables donde analizamos todo lo que conocemos y desconocemos. A Diego, por enseñarme a salir siempre de la zona de confort con una visión amena de las situaciones.

A nuestra banda de rock, que me hace dar un giro de 180° entre mi pensamiento científico (profesional) y mi pensamiento musical (pasatiempo).

En general, a todas las personas que no puedo enlistar, ya que habría más páginas de agradecimiento que de trabajo, pero que han estado en momentos importantes de mi desarrollo personal y profesional. A todos los que han estado para mí, deben saber que yo estaré para ustedes.

Índice

Resumen.....	1
Objetivos.....	2
Hipótesis.....	2
Capítulo 1: Marco teórico.....	3
1.1 Introducción.....	3
1.2 Luminiscencia.....	5
1.3 Transiciones electrónicas.....	9
1.4 Excitación y emisión en tierras raras.....	13
1.5 Tiempo de decaimiento.....	16
1.6 Transferencia de energía.....	17
1.7 Eficiencia cuántica y rendimiento cuántico.....	19
1.8 Estructuras anfitrionas.....	22
1.9 Soluciones sólidas.....	23
1.10 Métodos de preparación.....	25
1.11 Nanoestructuras.....	28
1.12 Estructura de un led.....	31
1.13 Diagrama CIE.....	37
1.14 Índice de reproducción cromática.....	39
1.15 Luminancia.....	39
Capítulo 2: Sistemas utilizados en este trabajo: YAGG:Ce ³⁺ , SYP:Dy ³⁺ y LYPO:Eu ³⁺	41
a) Sistema YAGG:Ce ³⁺	41
Estructura cristalina tipo granate.....	42
Transiciones electrónicas del ion Ce ³⁺	45
b) Sistema SYP:Dy ³⁺	46
Estructura cristalina tipo eulitita.....	47
Transiciones electrónicas del ion Dy ³⁺	49
c) Sistema LYPO:Eu ³⁺	50
Estructura cristalina tipo fosfato de metal alcalino-tierra rara.....	51
Transiciones electrónicas del ion Eu ³⁺	53

Capítulo 3 Síntesis y propiedades fotoluminiscentes de cada sistema.....	55
3.1 Sistema $Y_{3-x}Ce_xAl_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$	55
3.1.1 Experimental.....	55
3.1.2 Resultados y discusión de sistema YAGG:Ce ³⁺	58
a) Difracción de rayos X (método de polvos).....	58
b) Espectros de excitación.....	61
c) Espectros de emisión.....	63
d) Desplazamiento de Stokes.....	68
e) Tiempo de decaimiento.....	70
f) Microscopía electrónica de barrido.....	72
g) Rendimiento cuántico.....	74
3.2 Sistema $Sr_3Y_{1-x}Dy_x(PO_4)_3$	75
3.2.1 Experimental.....	75
3.2.2 Resultados y discusión de sistema SYP:Dy ³⁺	77
a) Difracción de rayos X (método de polvos).....	77
b) Espectros de excitación.....	80
c) Espectros de emisión.....	83
d) Desplazamiento de Stokes.....	86
e) Tiempo de decaimiento.....	88
f) Microscopía electrónica de barrido.....	89
g) Rendimiento cuántico.....	92
3.3 Sistema $LiY_{5-x}Eu_xP_2O_{13}$	93
3.3.1 Experimental.....	93
3.3.2 Resultados y discusión de sistema LYPO:Eu ³⁺	96
a) Difracción de rayos X (método de polvos).....	96
b) Espectros de excitación.....	99
c) Espectros de emisión.....	101
d) Desplazamiento de Stokes.....	104
e) Tiempo de decaimiento.....	106
f) Microscopía electrónica de barrido.....	108
g) Rendimiento cuántico.....	111
Conclusiones.....	112

Anexos

1.1 Esfera integradora.....	115
2.1. Metodología para encontrar la cantidad de urea óptima de síntesis del sistema YAGG:Ce ³⁺	117
2.2. Cálculos estequiométricos para la preparación del sistema Y _{3-x} Ce _x Al _{3.5} Ga _{1.5} O ₁₂	126
2.3. Tarjeta de datos cristalográficos de Y ₃ Al _{2.1} Ga _{2.9} O ₁₂	130
3.1. Cálculos estequiométricos para la preparación del sistema Sr ₃ Y _{1-x} Dy _x (PO ₄) ₃	131
3.2. Tarjeta de datos cristalográficos de Sr ₃ Y(PO ₄) ₃ y Sr ₃ (PO ₄) ₃	134
4.1 Cálculos estequiométricos para la preparación del sistema LiY _{5-x} Eu _x P ₂ O ₁₃	136
4.2. Tarjeta de datos cristalográficos de LiGd ₅ P ₂ O ₁₃	139
A Ecuación de Scherrer.....	142
B Material y equipo.....	144
C Abreviaciones.....	145
Referencias.....	146

Resumen

Actualmente, los leds son dispositivos utilizados en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas, desde pantallas e iluminación, hasta juguetes y decoración. Con el tiempo, se ha incrementado la variedad de aplicaciones gracias a la mejora en las propiedades que éstos presentan, tales como intensidad de emisión y color. Hoy en día, existen algunos problemas en la aplicación de leds que emitan luz blanca “cálida” e incluso las propiedades de los fósforos utilizados pueden ser optimizadas. Las propiedades de un led dependen del material fotoluminiscente utilizado, por lo que éste trabajo pretende buscar materiales que posean mejores propiedades que los actuales, para promover la emisión de luz blanca.

En éste trabajo de tesis se sintetizaron tres sistemas fotoluminiscentes:

1. Fosfato de ytrio y litio dopado con europio, $\text{LiY}_{5-x}\text{Eu}_x\text{P}_2\text{O}_{13}$ (LYPO:Eu³⁺), en concentraciones de $x=0, 0.04, 0.08$ y 0.1 , por el método de estado sólido.
2. Óxido de ytrio, galio y aluminio dopado con cerio $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$ (YAGG:Ce³⁺), en concentraciones de $x=0, 0.01, 0.03$ y 0.06 , por el método de combustión.
3. Fosfato de ytrio y estroncio dopado con disprosio, $\text{Sr}_3\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_3$ (SYP:Dy³⁺), en concentraciones de $x= 0, 0.02, 0.04$ y 0.06 , por el método de estado sólido.

La composición química de los sistemas, así como la determinación de sus estructuras cristalinas y el tamaño de partícula, se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X.

La morfología de los sistemas se estudió mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido.

Los espectros de excitación, de emisión y el tiempo de decaimiento se obtuvieron mediante la espectroscopia de fluorescencia.

El rendimiento cuántico se obtuvo mediante la espectroscopia de fluorescencia acoplada con esfera integradora.

Objetivo general

Sintetizar los sistemas LYPO:Eu^{3+} , SYP:Dy^{3+} y YAGG:Ce^{3+} para estudiar sus propiedades fotoluminiscentes y determinar su posible aplicación en leds de luz blanca.

Objetivos particulares

- Sintetizar el sistema $\text{LiY}_{5-x}\text{Eu}_x\text{P}_2\text{O}_{13}$ ($x=0, 0.04, 0.08$ y 0.1) empleando el método de reacción en estado sólido.
- Sintetizar el sistema $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0.01, 0.03$ y 0.06) empleando el método de combustión.
- Sintetizar el sistema $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0.01, 0.03$ y 0.06) empleando el método de combustión.
- Sintetizar el sistema $\text{Sr}_3\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x= 0, 0.02, 0.04$ y 0.06) empleando el método de reacción en estado sólido.
- Determinar la composición química, la estructura cristalina y el tamaño de partícula de cada sistema.
- Determinar las propiedades foto-luminiscentes de cada sistema.
- Estudiar la morfología de cada sistema.

Hipótesis

Si se obtienen nanopartículas fotoluminiscentes que presenten excitación en el intervalo de 390nm y 490nm de los sistemas LiYPO:Eu^{3+} , SYP:Dy^{3+} y YAGG:Ce^{3+} , entonces serán aplicables para leds de luz blancos.

Capítulo 1: Marco teórico

1.1. Introducción

La sociedad siempre ha requerido de la producción de luz, las formas en que se ha producido a través del tiempo son un ejemplo de cómo se ha incrementado nuestro entendimiento acerca de los procesos físicos y químicos que conducen a nuevos principios de generación de luz. La luminiscencia es un área de la ciencia que ha desempeñado uno de los papeles más importantes en cuestión de tecnología, para la humanidad.

La evolución de las fuentes de luz a través del tiempo, se dividen en 4 etapas, la primera se relaciona con fuego, quemando madera, queroseno, velas, etc. Es ineficiente porque solo una pequeña parte de energía se convierte en luz y el resto se disipa como calor. Sin embargo, actualmente quemar hidrocarburos es la manera más utilizada para producir electricidad en países desarrollados, transformándola en luz artificial [1, 2].

La segunda etapa de generación de luz se inició con los bulbos incandescentes descubiertos por T.A. Edison en 1879 [3] los cuales se usan cada vez menos.

La tercera etapa empezó con la introducción de tubos fluorescentes por General Electric en 1939 [4]. Éstos utilizan radiación UV emitida por un plasma de Hg a baja presión que excita una capa de fósforo dentro del tubo. Los tubos fluorescentes, actualmente son las fuentes de luz blanca más eficientes que existen. La cuarta etapa de fuentes de luz inició con la invención del led basado en InGaN que emite luz azul, descubierto por S. Nakamura en 1991 [5]. Con el paso de los años se inventaron más leds azules, los cuales fijaron las bases para la invención de leds blancos.

Con la invención del led azul, inició la era de fuentes de iluminación de estado sólido. Los leds blancos inevitablemente están reemplazando a las lámparas fluorescentes. Los leds blancos son ya una tecnología dominante para pantallas en teléfonos celulares, dispositivos de iluminación, monitores de computadoras y pantallas de televisión [6].

La iluminación en estado sólido, utiliza fósforos y nano-fósforos como fuente luminiscente para los diodos emisores de luz o leds. Un nano-fósforo es un nanomaterial (menor a 100nm de diámetro), el cuál es ópticamente luminiscente.

Los nano-fósforos son fuentes de luz bastante útiles debido a sus altas eficiencias cuánticas, facilidad de síntesis y variedad en su diseño. La iluminación en estado sólido es de alta eficiencia, hasta diez veces más eficiente que los bulbos incandescentes y dos veces más que la luz fluorescente. Estos dos últimos presentan grandes pérdidas de energía en forma de calor, especialmente los bulbos incandescentes. Además, la iluminación en estado sólido es menos tóxica que la luz fluorescente, pues los leds no contienen mercurio [7].

En Estados Unidos, la iluminación ocupa el 18% de toda la energía producida, sin embargo desde la introducción del led, ésta cifra ha disminuido. Se prevé que para el año 2030, el consumo de energía por iluminación disminuya hasta un 11% [8], influyendo positivamente para efectos ambientales, aumentando la calidad de vida y la salud del planeta.

Con el incremento en la eficiencia de los leds azules, nuevos materiales fotoluminiscentes que convierten la luz azul en verde, amarillo, naranja y rojo son necesarios para obtener luz blanca. El primer fósforo que se combinó con la luz del led para emitir luz blanca fue YAG:Ce. Sin embargo, debido a su deficiencia de intensidad en la región espectral roja, posee un bajo valor de índice de reproducción cromática (CRI) y alto color correlacionado a la temperatura (CCT), explicados más adelante, entonces la luz blanca generada en éstos parece una luz azulada [9]. Sin embargo, la gente usaba los bulbos incandescentes generando una luz de color blanco amarillento lo cual creaba un ambiente agradable y acogedor.

La motivación de éste trabajo fue encontrar nuevos y eficientes fósforos inorgánicos que puedan ser aplicados en leds azules para desarrollar fuentes de luz blanca de estado sólido.

Existen algunas formas de producir luz blanca utilizando el led azul. La más simple es aplicando solo el fósforo que emite en amarillo, como YAG:Ce en el tope del chip del led. Pero produce luz con altos CCT y bajo CRI debido a la falta del rojo. Otra manera es combinar dos fósforos que emitan luz de color amarillo y rojo, o verde y rojo que al combinarse con la luz azul emitida por el led generen una luz blanca de alta calidad. El utilizar dos fósforos en lugar de uno es mucho mejor porque los valores de CCT y de CRI pueden ser ajustados para las diferentes aplicaciones. En iluminación en calles CRI no es importante, sin embargo, en museos, el CRI debe estar muy cerca del 100% para reproducir el mejor color [10].

1.2 Luminiscencia

El término luminiscencia fue usado por primera vez por el físico alemán Eilhard Wiedemann, en 1888 que la definió como “todos los fenómenos de luz que no se asocian con un incremento de temperatura”. Actualmente, la luminiscencia se define como la propiedad que poseen algunos materiales para emitir espontáneamente radiación electromagnética ya que se encuentran excitados vibracional o electrónicamente [11]. Para que la luminiscencia ocurra, es necesario que ocurra una excitación de los electrones del material y posteriormente una emisión. Dependiendo de la naturaleza de la energía de excitación, la luminiscencia se puede clasificar en varios tipos:

- Fotoluminiscencia utiliza radiación electromagnética (Visible o UV)
- Electroluminiscencia utiliza un campo eléctrico
- Quimioluminiscencia utiliza energía de una reacción química
- Cátodoluminiscencia utiliza haz de electrones para promover la energía
- Bioluminiscencia utiliza energía derivada de reacciones bioquímicas
- Triboluminiscencia utiliza energía mecánica

Los materiales fotoluminiscentes, también llamados fósforos, pueden ser de naturaleza orgánica e inorgánica, siendo éstos últimos en su mayoría materiales sólidos que consisten de una estructura anfitriona, a la cual se le introducen impurezas de forma intencional.

Éste proceso, llamado dopaje [12], suele ser con cationes de metales de transición o de tierras raras. De ésta manera, los fósforos inorgánicos deben su propiedad de ser emisores de luz (luminiscencia) a la presencia de defectos (perturbación en la periodicidad de una red cristalina), ya sean algunos propios del cristal (intrínsecos) o generados por la incorporación de iones ajenos a la red (extrínsecos).

Es importante denotar que la palabra fósforo no se refiere al elemento fósforo (P), sino al material que es capaz de presentar algún tipo de fotoluminiscencia, pues la raíz de la palabra proviene del griego que significa “*que da luz*”. Existen fósforos orgánicos e inorgánicos, en este trabajo se abordan aquellos fósforos de tipo inorgánico, estudiando el fenómeno de fotoluminiscencia.

Cuando el intervalo de tiempo que transcurre entre la absorción y la emisión es menor a 10^{-8} s el fenómeno se conoce como fluorescencia, para un tiempo mayor (10^{-3} s – 10^0 s) se conoce como fosforescencia, pero ésta definición no es muy consistente porque los intervalos de tiempo son completamente dependientes de la naturaleza de los sistemas observados y varían considerablemente [13]. El proceso de fotoluminiscencia puede resumirse de la siguiente manera:



donde M^{n+} es algún ion metálico, hv es la energía de excitación, $(M^{n+})^*$ es el ion excitado y hv' es la energía de emisión.

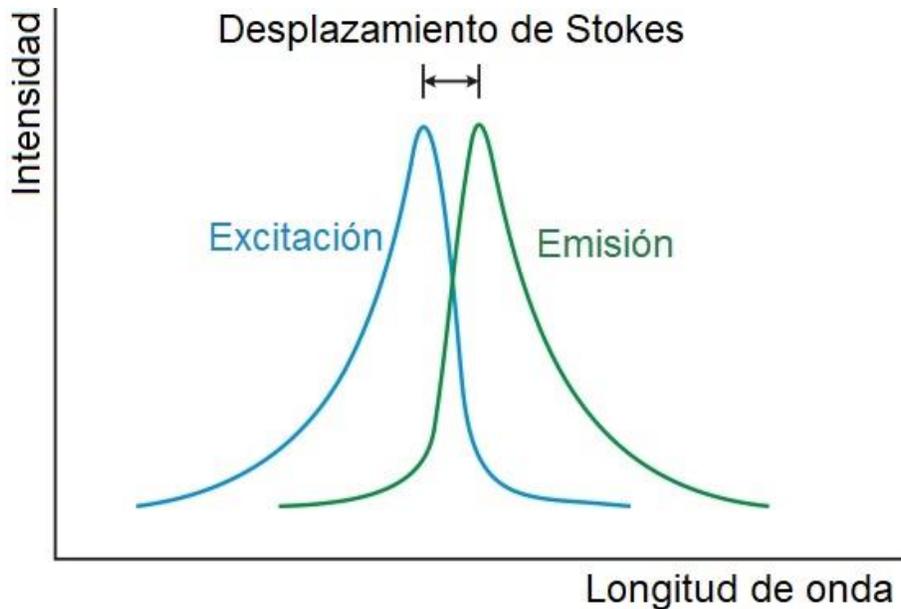


Figura 1.1. Representación del desplazamiento de Stokes.

El proceso de fotoluminiscencia consiste en la excitación de un electrón con un fotón y posteriormente se emite dicho fotón, sin embargo, en este proceso se pierde energía en forma de calor producido por vibración por lo que al medir sus respectivos espectros de excitación se observará una diferencia de longitud de onda, es decir, un desplazamiento del espectro de emisión hacia una longitud de onda mayor (figura 1.1). Éste desplazamiento es conocido como desplazamiento de Stokes [14] (figura 1.1.) y se mide como la diferencia entre el máximo de la longitud de onda de más baja energía de excitación y el máximo de la longitud de onda de la banda de más alta energía de emisión [15] (si la transición electrónica de excitación y emisión corresponde a la misma, se considera que el cálculo es más preciso).

La mayoría de los materiales fotoluminiscentes o fósforos, requieren una estructura anfitriona y un ion activador en concentraciones muy pequeñas (menores al 10% en mol). Existen casos donde se agrega un segundo ion a la estructura anfitriona, llamado sensibilizador, el cual favorece la absorción de energía y después realiza la transferencia de energía al ion activador (Figura 1.2.) [16].

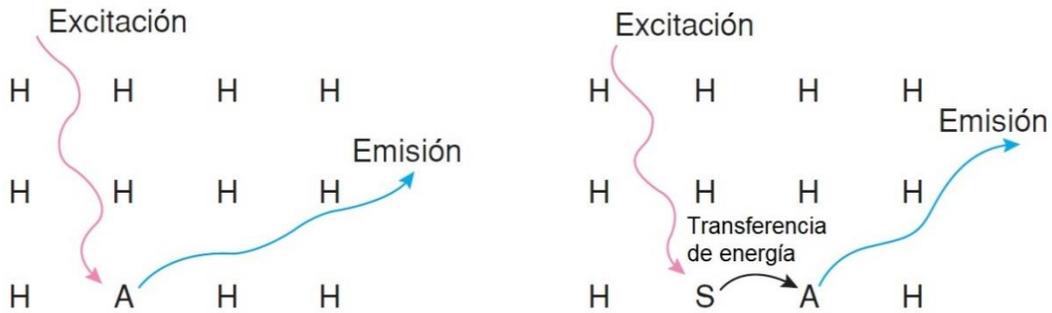


Figura 1.2. Estructura anfitriona de un fósforo (H) en el cual, se le puede agregar un ion impureza (A) y también un sensibilizador (S) para generar el proceso de fotoluminiscencia.

Transiciones radiativas y no radiativas

La energía de un fotón puede ser absorbida por un electrón y que éste e^- transite a un estado excitado (si hay orbitales vacíos). En el caso de los fósforos inorgánicos, al estar dopados de iones, siempre existirán orbitales vacíos a los que los electrones puedan transitar al absorber la energía de un fotón, pasando así a un estado excitado.

Durante la relajación, ocurren transiciones radiativas y no radiativas, del estado excitado al estado fundamental. Ambos tipos de transiciones son formas de relajación de un estado de mayor energía a uno de menor energía del sistema.

Las transiciones radiativas se caracterizan por la relajación en forma de emisión de fotones y las transiciones no radiativas se caracterizan por la relajación en forma de vibración, rotación y traslación de las partículas que participan en el proceso. Éste último proceso de relajación se puede generalizar como pérdida de energía en forma de calor o vibraciones (fonones) hacia los alrededores [17]. Ambos procesos compiten en la relajación, sin embargo se sabe que la mayoría de los procesos radiativos son más lentos que los procesos no radiativos [15]. Esto es porque la energía necesaria para relajarse de un estado excitado de mayor energía hacia otro excitado de menor energía es mínima, involucrando sólo la pérdida de energía en forma de calor.

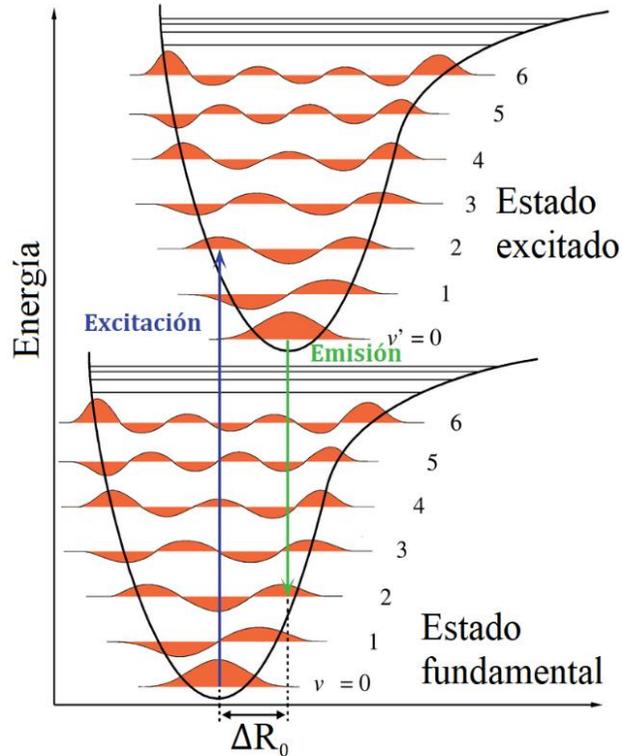


Figura 1.3. Diagrama de coordenada configuracional. Se esquematiza la excitación con azul, la emisión con verde. La relajación del estado $v'=2$ al estado $v'=0$ es una transición no radiativa [15].

Sin embargo, cuando se llega al estado excitado de menor energía por medio de procesos no radiativos, la energía necesaria para atravesar hacia el estado fundamental es mayor, por lo que se emite un fotón. Éste proceso se entiende mejor con el diagrama de coordenada configuracional (figura 1.3.).

1.3 Transiciones electrónicas

Como se ha mencionado, para que la fotoluminiscencia ocurra, es necesario un activador. Éstos activadores pueden ser iones con algún orbital vacío, de tal forma que pueda tener estados excitados. El proceso que atraviesa una molécula o ion de un estado electrónico basal a uno excitado se le conoce como transición electrónica.

Una transición electrónica lleva a un cambio en el estado cuántico de los electrones, para lo que es necesario tomar en cuenta a los microestados posibles. Estos microestados posibles, se resumen en las transiciones electrónicas posibles de acuerdo a las reglas de selección que están relacionadas con los términos espectroscópicos [18].

Hay que recordar que un término espectroscópico es una manera de resumir el estado cuántico de todos los electrones. Los términos derivan del acoplamiento spin-órbita, también llamado acoplamiento Russell-Saunders o acoplamiento L-S [19], en el cual, el término espectroscópico estará dado por:

$$^{2S+1}L_J,$$

donde $S = \sum s_i$, que es el momento angular de spin (suma de los momentos angulares de spin individuales), $L = \sum l_i$, que es el momento angular del orbital (suma de los momentos angulares de orbital individuales) y $J = (L+S), (L+S-1), (L+S-2) \dots |L-S|$, que es el acoplamiento de spin-órbita y es el momento angular total [20].

Algunas transiciones electrónicas son permitidas y otras prohibidas, por lo que surgen ciertas reglas de selección para distinguir las condiciones que llevan a especificar si una transición es permitida o no. Para que una transición electrónica sea permitida debe cumplir con la regla de spin y con la regla de paridad (Laporte), las cuales se esquematizan en la figura 1.4.

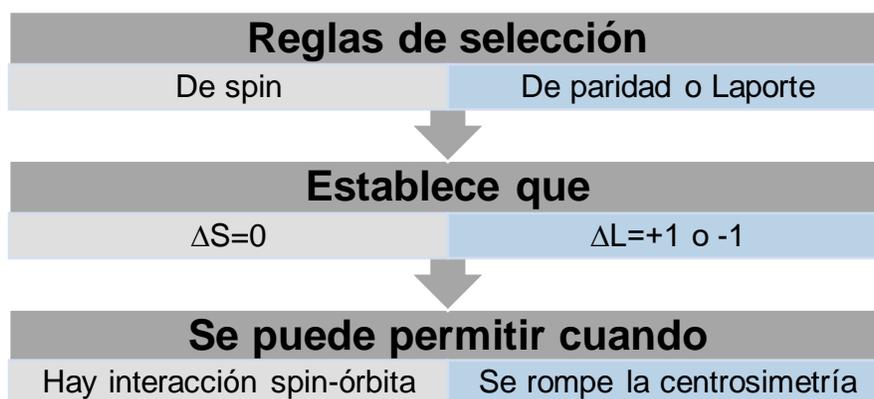


Figura 1.4. Esquema de Reglas de Selección.

En la regla de spin se especifica que $\Delta S=0$, indicando que la suma de los momentos angulares de spin no debe cambiar. La regla de paridad o Laporte, indica que en especies centrosimétricas, las transiciones entre orbitales del mismo subnivel (f-f y d-d) están prohibidas, es decir, la suma de los momentos angulares de orbital deben cambiar en una unidad ($\Delta L=+1$ o -1).

Es importante resaltar que una transición prohibida tiene cierta probabilidad de ocurrir, sin embargo, ésta probabilidad es mucho menor que las permitidas. En el caso de la regla de spin, se puede permitir cuando existe una interacción de spin-órbita. En el caso de la regla de Laporte, se ha observado que prohíbe transiciones f-f pero estas transiciones tienden a ocurrir en tierras raras debido a que éstas vibran hasta romper la centrosimetría, observando así este tipo de transiciones [21].

Para ayudar a comprender la fotoluminiscencia y en especial las transiciones electrónicas, podemos ayudarnos con el diagrama de coordenada configuracional (figura 1.3). En este diagrama de coordenada configuracional se esquematiza la solución mecano-cuántica del oscilador armónico. Ésta solución es $E_v=(v+1/2)h\nu$ donde v es un número entero positivo y describe la energía del nivel vibracional.

La curva para el estado fundamental es una parábola con un mínimo en R_0 . La forma parabólica se deriva del movimiento vibracional suponiendo un movimiento armónico. La fuerza restauradora F es proporcional al desplazamiento: $F= -k(R-R_0)$ y la energía potencial cuya dependencia también de R , es parabólica: $E= \frac{1}{2} k (R-R_0)^2$ [22]. El mínimo de la parábola R_0 corresponde a la distancia de equilibrio en el estado fundamental.

También el estado excitado tiene forma de parábola pero con diferencias en la distancia de equilibrio R_0' y la constante de fuerza k' [17]. Este diagrama esquematiza la razón del por qué las transiciones se permiten o no, con respecto a la coordinación entre los máximos y mínimos de las ondas en cada nivel v .

También explica cualitativamente la razón de que las transiciones no radiativas sean más rápidas que las radiativas en el mismo estado excitado. De ésta manera será más sencillo que el sistema se excite desde v_0 del estado fundamental a un nivel v' mayor a cero y posteriormente se relaje, por ejemplo de v_1' a v_0' antes de relajarse al estado fundamental.

Otro diagrama que ayuda a comprender las transiciones electrónicas es el diagrama de Dieke, sin embargo, éste se enfoca en las transiciones de tierras raras trivalentes (figura 1.5.).

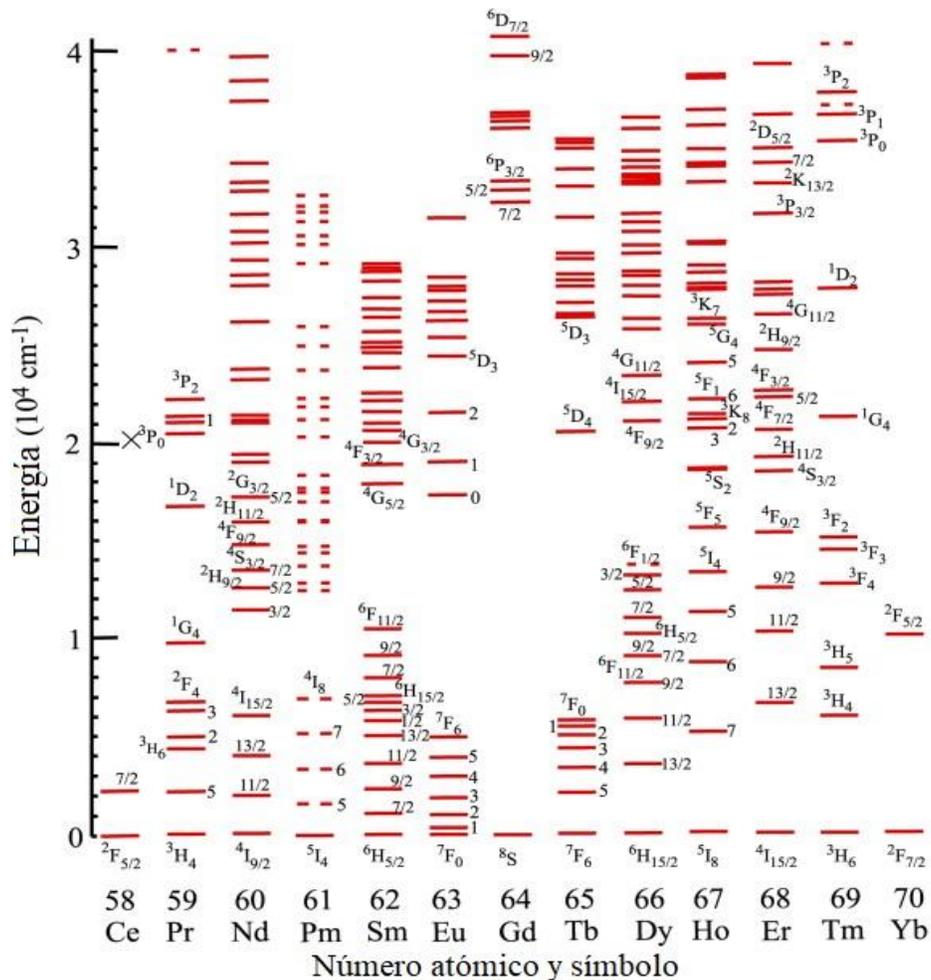


Figura 1.5. Diagrama de Dieke en elementos de tierras raras trivalentes

En el diagrama de Dieke las barras indican el orden de magnitud del desdoblamiento de campo cristalino, que es pequeño, mostrando la energía de los estados $^{2S+1}L_J$. Este diagrama es muy útil para la asignación de bandas de excitación y emisión, pero es necesario tomar en cuenta que éste diagrama fue calculado para cristales de $LnCl_3$, por lo que puede variar ligeramente dependiendo del cristal [23]. También, en algunos iones es posible observar a simple vista la separación de los niveles fundamentales y los niveles excitados, ya que la energía (eje y) entre niveles es mayor. En el eje x se colocan los iones ordenados por número atómico. Existe también el diagrama de Dieke para iones divalentes o tetravalentes pero, al no ser éstos objetos de estudio en el presente trabajo, no se muestran aquí.

1.4 Excitación y emisión en tierras raras

Se refiere como elementos de tierras raras al escandio (Sc), ytrio (Y), lantano (La) y a los 14 lantánidos (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) [24]. Las tierras raras son comúnmente aplicadas para materiales foto-luminiscentes, láseres o amplificadores. La excitación es la primera etapa en el proceso de fotoluminiscencia. Como se mencionó, la influencia de la estructura cristalina puede ser por la covalencia de ésta o por el efecto de campo cristalino. Los iones de tierras raras se caracterizan por tener los orbitales 4f incompletos ($4f^n$ con $n=1\dots 13$). Los orbitales 4f están rodeados de los orbitales llenos $5s^2$ y $5p^6$, por lo que la influencia del campo cristalino sobre la fotoluminiscencia de los iones de tierras raras se disminuye notablemente y los valores de energía encontrados para los términos espectroscópicos son casi independientes del efecto de campo cristalino [22].

El diagrama de Dieke es de gran ayuda para asignar las bandas de excitación y emisión. Es importante mencionar que la probabilidad de que un ion sea excitado por más de un fotón, es muy baja, ya que en cualquier aplicación que tengan los fósforos, siempre habrá mayor cantidad de iones que fotones.

La descripción de absorción de luz por iones lantánidos implica tres principales rutas que dependen de la naturaleza de las transiciones involucradas.

La primer ruta corresponde a una transferencia de carga, la segunda a transiciones intra-configuracionales 4f y la tercera al paso de un electrón del nivel 4f al 5d. En la primera, una transferencia de carga (TC), corresponde a transiciones permitidas de spin y paridad en la que hay una transferencia de un electrón de los ligantes a los iones Ln^{3+} , lo que promueve una banda ancha e intensa en el espectro de excitación.

En la segunda ruta, transferencias intra-configuracionales 4f, implicarían transiciones prohibidas por paridad y en ocasiones por spin, por lo que son débiles y usualmente tienen tiempo de vida largo ($10^{-3}\text{s} - 10^{-6}\text{s}$), sin embargo puede ocurrir a través de un mecanismo de dipolo eléctrico forzado, propuesto por la teoría de Judd-Ofelt, lo que promueve bandas poco intensas [17].

La tercer ruta corresponde a transiciones de un electrón $4f \rightarrow 5d$, las cuales son permitidas por paridad y spin, por lo que se observan bandas anchas e intensas también [25, 26].

Aunque se ha mencionado que el efecto de campo cristalino es poco significativo, existe cierta degeneración de orbitales 4f cuando hay interacción entre los electrones de éste nivel y los electrones de los ligantes. Si bien no es muy común observar ésta degeneración, existen casos donde hay un desdoblamiento de los niveles de energía por un campo magnético externo [27].

Los iones Ln^{3+} se excitan desde el estado de más baja energía del estado fundamental hacia el estado excitado. Como ya se mencionó, dependiendo de la naturaleza de la transición, será la intensidad y forma de la banda que se observe en el espectro de excitación. Observando el diagrama de coordenada configuracional, se puede apreciar que hay probabilidad de que se propicie más de una transición, desde el estado fundamental hacia cualquier estado v' del estado excitado.

La relajación del sistema puede ocurrir por varias vías: las transiciones radiativas, no radiativas (fonones) y la relajación cruzada. Las transiciones no radiativas (fonones), comúnmente son mucho más rápidas que las transiciones radiativas ($T_{NR}=10^{-15}s$, $T_R=10^{-9}s$), siendo es más probable que ocurran las transiciones hacia el estado excitado de más baja energía ($v'=0$, véase diagrama de coordenada configuracional, figura 1.3).

La relajación cruzada es otro tipo de relajación no radiativa de la que se hablará más adelante, sin embargo éstas tienen una relajación de rapidez intermedia ($T_{RC}=10^{-6}s\sim 10^{-14}s$) entre una transición no radiativa común (fonones) y una transición radiativa, dependiendo de la estructura anfitriona y la concentración del ion activador. Existen excepciones donde ocurre alguna transición radiativa más rápida que una no radiativa, pero son casos poco comunes a temperatura ambiente que se puede forzar su observación a muy bajas temperaturas.

Una vez que las transiciones no radiativas han tenido lugar, da paso a que las transiciones radiativas ocurran y es aquí donde sucede la emisión de un fotón de luz. En materiales fotoluminiscentes de tipo *down-conversion*, la energía del fotón emitido siempre será menor que la energía con la que se excitó, pues se ha perdido energía en las transiciones no radiativas. Por ésta razón, el espectro de emisión aparecerá a mayor longitud de onda que el de excitación y a la diferencia entre el máximo del espectro de excitación y el de emisión se le conoce como corrimiento de Stokes.

Con base en lo anteriormente mencionado, será lógico que la longitud de onda de excitación no sea importante para observar las transiciones mientras sea la energía necesaria para que ocurran. La longitud de onda de excitación sólo influye en la intensidad relativa que se observa en el espectro, pero no en las transiciones que ocurren, pues sea cual sea la longitud de onda de excitación, siempre se llegará a los estados excitados y éstos se relajarán, primero, en forma no radiativa hasta cierto estado v' para después relajarse de forma radiativa.

1.5 Tiempo de decaimiento

El tiempo de decaimiento se define como el tiempo que transcurre a partir de que se quita la fuente de excitación, en donde la intensidad es máxima, hasta que ésta disminuye a un valor de $1/e$ del valor máximo de la intensidad. El tiempo de decaimiento está en función de las transiciones radiativas y no radiativas [28]:

$$\tau = \frac{1}{k_R + k_{NR}}$$

En los fósforos inorgánicos se produce un tipo de decaimiento mono-exponencial o bi-exponencial. Las curvas de tipo mono-exponencial tienen una expresión de la siguiente forma [29]:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

En ésta expresión, I es la intensidad de fotoluminiscencia al tiempo t , I_0 es la intensidad de fotoluminiscencia al tiempo 0 y τ es el tiempo de decaimiento.

Las curvas de tipo multi-exponencial se definen como la suma de las fracciones de la aportación de cada ion que participa en la fotoluminiscencia, por lo que su forma será:

$$I(t) = \sum_j A_j e^{-t/\tau_j}$$

Y si queremos conocer el tiempo de decaimiento promedio, estará dado por la siguiente expresión [30]:

$$\tau = \frac{\sum_j A_j \tau_j^2}{\sum_j A_j \tau_j}$$

De ésta forma, para un decaimiento bi-exponencial, la expresión queda de la siguiente forma, donde A_j corresponde a la fracción de cada ion que participa en los procesos de decaimiento y τ_j es el tiempo de decaimiento de cada ion:

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$$

Y el tiempo de decaimiento promedio será:

$$\tau = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}$$

Es importante mencionar que aunque sólo sea un ion activador en la estructura anfitriona, es muy probable que el comportamiento sea bi-exponencial debido al proceso de relajación cruzada, del que más adelante se hablará.

1.6 Transferencia de energía

Cuando un sistema se encuentra en estado excitado, puede relajarse por transiciones radiativas, no radiativas (fonones) o por transferencia de energía. Ésta última, también es un tipo de relajación no radiativa, sin embargo se diferencia de los fonones porque en ésta hay interacción entre red anfitriona-ion activador, sensibilizador-ion activador o ion activador-ion activador.

En casos como el CaWO_4 , ésta estructura anfitriona absorberá energía y realizará una transferencia de energía al ion activador, de tal manera que también disminuye la intensidad de fotoluminiscencia. Éste tipo de transferencia de energía puede ser por fonones o por reabsorción de la estructura anfitriona.

Habrán casos donde exista un sensibilizador y éste realice la transferencia de energía al ion activador, sin embargo, el más común es la transferencia de energía entre iones activadores.

La transferencia de energía entre iones activadores, ocasiona una disminución en la intensidad de emisión y se le conoce como aniquilación de fotoluminiscencia [15]. La transferencia de energía puede ser por varias causas, ya sea temperatura, niveles de energía similares entre iones distintos o concentración. Cuando es por temperatura, la energía por vibración aumenta, aumentando la cantidad de fonones generados y por tanto disminuye la intensidad de emisión.

Cuando hay transferencia de energía por niveles de energía similares, es cuando existen dos o más iones activadores diferentes en una misma estructura anfitriona, de tal manera que ambos iones poseen una similitud entre sus estados excitados y ocurren transiciones no radiativas entre un estado excitado y otro [22] (figura 1.6.).

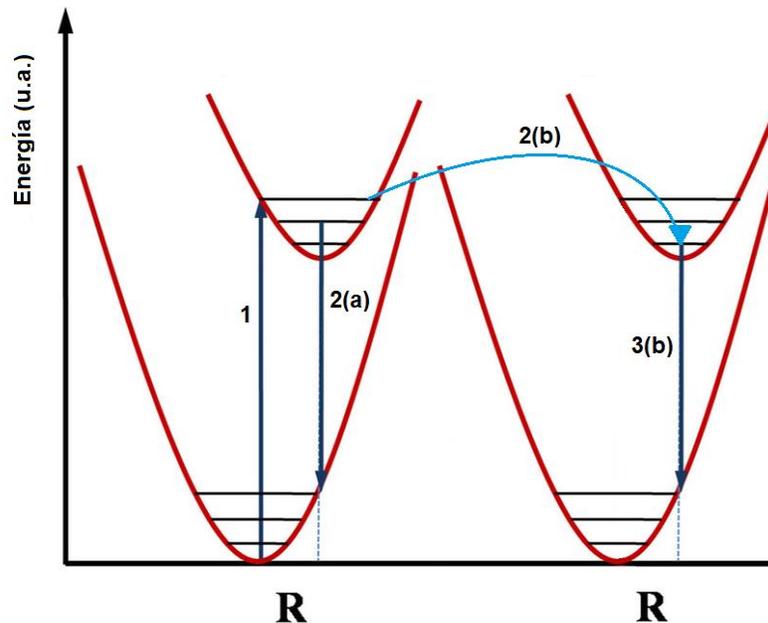


Figura 1.6. Transferencia de energía de un ion a otro. Primero ocurre la etapa de excitación (1), pero al estar en el estado excitado, puede tomar dos caminos diferentes de relajación: a) sólo emisión; b) transferencia de energía al otro ion y posterior emisión.

Sin embargo, la transferencia de energía más común es por concentración. Cuando es por concentración, implica que los iones activadores están en una concentración alta, causando que la distancia entre ellos sea lo suficientemente cercana para que exista una transferencia energética entre ellos. Esto se ha observado en diversos sistemas ocasionando que ciertas transiciones bajen su intensidad e incluso desaparezcan.

Esto explica que cuando se aumenta la concentración del ion activador, en un inicio la intensidad aumente, sin embargo, al seguir aumentando la concentración llegue un máximo de intensidad y posteriormente disminuya otra vez [15, 22] (Figura 1.7).

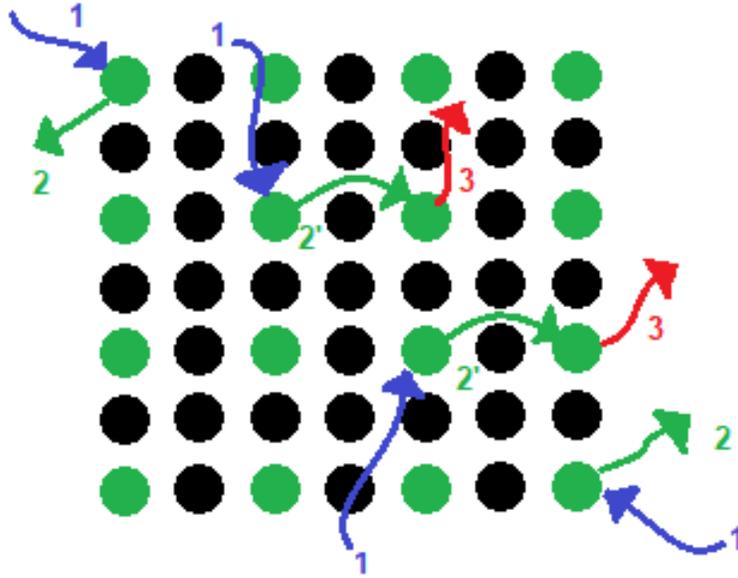


Figura 1.7. Esquema de excitación (1) y emisión (2), en el cual puede ocurrir una reabsorción por un ion cercano (2') y una reemisión (3). Es una transferencia de energía por concentración, también llamada aniquilación de fotoluminiscencia por concentración de iones activadores.

La distancia crítica para la aniquilación de fotoluminiscencia por concentración se puede estimar por la fórmula de Blasse [31]:

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{1/3}$$

donde R_c es la distancia crítica para la aniquilación de fotoluminiscencia por concentración, V es el volumen de la celda, N son los sitios disponibles para el ion activador y X_c es la concentración crítica del ion activador. Ésta es una expresión empírica, debido a que requiere la concentración crítica obtenida por medio de la repetición de experimentos del mismo sistema y además es aplicable únicamente para ese sistema.

1.7 Eficiencia cuántica y rendimiento cuántico

En este apartado se define a la Eficiencia Cuántica (QE por sus siglas en inglés, Quantum Efficiency) y al Rendimiento Cuántico (QY por sus siglas en inglés, Quantum Yield).

Al momento de que interaccionan los fotones de la fuente con el material, existen 2 procesos sucesivos:

1. Existe una interacción de los fotones que inciden con el material. Unos fotones son reflejados, otros absorbidos para su posterior emisión.
2. De los fotones emitidos, una parte se reabsorbe y la energía de éstos se pierde en forma de calor.

En la primera etapa, se llevan a cabo todos los procesos radiativos y no radiativos comunes (fonones), en la segunda etapa, con la reabsorción, se llevan a cabo procesos de transferencia de energía en la que hay una cantidad de energía que se pierde en forma de calor. En la práctica, se puede medir el proceso completo, de tal manera que se pueden hacer 3 mediciones [32]:

- a) El **total de fotones que inciden** en la muestra en la primera etapa (espectro de excitación de la esfera de integración vacía, sin muestra).
- b) El **total de fotones que se absorben** en la primera etapa (espectro de excitación de la muestra)
- c) El **total de fotones emitidos** en la segunda etapa (espectro de emisión).

Esto nos lleva a plantear un proceso externo y otro interno, siendo el proceso externo el que se puede medir y el interno el que no. El proceso externo se puede definir de la siguiente manera:

$$Externo = \frac{N_{emitidos}}{N_{incidos}}$$

Si éste mismo proceso externo se intentara medir desde los espectros de emisión y excitación, sabremos que los fotones emitidos se observan en el espectro de emisión, mientras que los fotones incididos son todos los fotones que salen de la fuente y se miden en el espectro de excitación de la esfera de integración vacía (sin muestra). Por tanto, al integrar el área bajo la curva de cada espectro y realizando su cociente, se obtiene la medida del proceso externo.

Esto es lo que en algunos artículos se conoce como eficiencia cuántica externa o rendimiento cuántico externo [32, 33, 34], por lo que se podría definir de ésta manera, lo que se conoce como rendimiento cuántico (QY):

$$\text{Eficiencia cuántica externa} = \text{Rendimiento cuántico (QY)} = \frac{\int Em_{muestra}}{\int Ex_{vacío}} = \frac{N_{emitidos}}{N_{incididos}}$$

donde Em es el espectro de emisión y Ex el espectro de excitación.

Ahora, para entender el proceso interno, es necesario que se mida la relación entre la cantidad de fotones emitidos y la cantidad de fotones que no son absorbidos, así se sabrá cuantos fotones se emiten por cada fotón que no es aprovechado. Ésta es una medida indirecta para entender el proceso interno, pues si en un sistema hay mayor cantidad de fotones emitidos por cada fotón no aprovechado, indicaría que el proceso interno es más eficiente en un sistema que en otro.

Si se busca por medio de los espectros, la cantidad de fotones que no son aprovechados, será la diferencia total de fotones incididos menos los fotones que realmente está absorbiendo la muestra. Así, se obtiene el proceso interno, también llamado eficiencia cuántica interna o sólo eficiencia cuántica [32, 33, 35]:

$$\text{Eficiencia cuántica interna} = \text{Eficiencia cuántica (QE)} = \frac{\int Em_{muestra}}{\int Ex_{vacío} - \int Ex_{muestra}}$$

Contrario al sentido común, si se midiera el cociente del espectro de emisión y el de excitación, sólo se medirían los fotones absorbidos, sin incluir a los fotones que están siendo reflejados por la misma muestra, por lo que no estaría la información completa sobre lo que realmente sucede en el sistema.

Con todo lo anterior, se puede decir que la eficiencia cuántica mide la cantidad de fotones emitidos con respecto a los fotones no aprovechados y el rendimiento cuántico mide la cantidad de fotones emitidos con respecto a los fotones que inciden sobre la muestra.

Éste trabajo se enfocará en el rendimiento cuántico (QY) debido a que es la medición que se realiza. El rendimiento cuántico es una consecuencia de todos los procesos por los que atraviesa la luz, desde su interacción con el material hasta su emisión, de tal manera que dependiendo de ciertas propiedades como el corrimiento de Stokes, las transiciones no radiativas y las transferencias de energía, habrá una posible predicción cualitativa al rendimiento cuántico.

Es importante denotar que no hay una dependencia entre el desplazamiento de Stokes y QY, pues puede existir el caso donde haya $QY \approx 1$, pero haya desplazamiento de Stokes (aunque puede haber relación). Esto puede ser porque la cantidad de fotones emitidos sea la misma que la cantidad de fotones incididos, pero todos correspondan a menor energía [15, 22]. La técnica involucrada en la medición de QY utilizando una esfera de integración, se describe en el anexo 1.1.

1.8 Estructuras anfitrionas

Aunque el color de emisión de los iones activadores en algunas estructuras anfitrionas es algo conocido, éste puede variar dependiendo de la simetría del sitio cristalino y del ambiente en el que se encuentre. Aquí es donde la estructura anfitriona adquiere importancia ya que si se comprende como dependen las propiedades fotoluminiscentes de alguna red anfitriona específica, será factible poder predecir el comportamiento fotoluminiscente. Entre los factores más relevantes de la influencia de la estructura anfitriona sobre los iones activadores, está la covalencia y el efecto de campo cristalino.

Por un lado, se ha observado que a mayor covalencia, se requiere menor energía para las transferencias de carga, ya que los electrones tienen menos interacción que aquellos con menor carácter covalente, es decir, a menor carácter covalente se requiere mayor energía para realizar transferencias de carga.

También, el efecto de campo cristalino es de suma importancia para las transiciones electrónicas, pues dependiendo de la estructura anfitriona, cambiará el campo cristalino y el desdoblamiento de los orbitales. De ésta manera, dopando con un cierto ion, es posible observar bandas de excitación o emisión en cierta estructura anfitriona, mientras que en otras estructuras anfitrionas no.

Estructuralmente, dependiendo del tamaño de los iones se modificará el efecto de campo cristalino que aplica sobre ellos, aunque también existen redes cristalinas en las que el ion activador puede ocupar dos o más sitios cristalinos donde se observarán bandas de emisión correspondiente a una transición electrónica específica pero en diferente longitud de onda [22].

La estructura $Y_3Al_5O_{12}$ o YAG, ha sido una estructura utilizada ampliamente para la producción de fósforos inorgánicos, así como el ortovanadato de ytrio (YVO_4), por su capacidad para sustituir elementos de tierras raras. También, existen estructuras anfitrionas que absorben energía sin la necesidad de un ion activador. Tal, es el caso del $CaWO_4$, en cual, WO_4^{2-} es el centro activador. Éste material fue utilizado en rayos X por más de medio siglo y para ser encontrado por los mineros se utilizaban lámparas con luz UV [22].

1.9 Soluciones sólidas

Básicamente, una solución sólida se define una fase cristalina que tiene composición variable. Por ejemplo, en la estructura $(Al_{2-x}Cr_x)O_3$ con $0 \leq x \leq 2$, el ion aluminio y el ion cromo están distribuidos aleatoriamente. Las soluciones sólidas pueden ser definidas por el sitio que ocupa la impureza: intersticial o sustitucional [16]. Lo que diferencia al sitio que puede ocupar la impureza es el tamaño de los átomos o iones que están interactuando. Por ejemplo, el carbono ocupa sitios intersticiales entre el hierro para formar el acero (figura 1.8.a) ($R_{\text{atóm Fe}}=1.26\text{nm}$, $R_{\text{atóm C}}=0.7\text{nm}$), en el que los átomos de carbono caben en el espacio intersticial.

En cambio, en el latón (figura 1.8.b), al comprenderse de cobre ($R_{\text{atómico}}=1.28\text{nm}$) y zinc ($R_{\text{atómico}}=1.39\text{nm}$), éstos tienen un tamaño similar que permite una sustitución del zinc por el cobre [36].

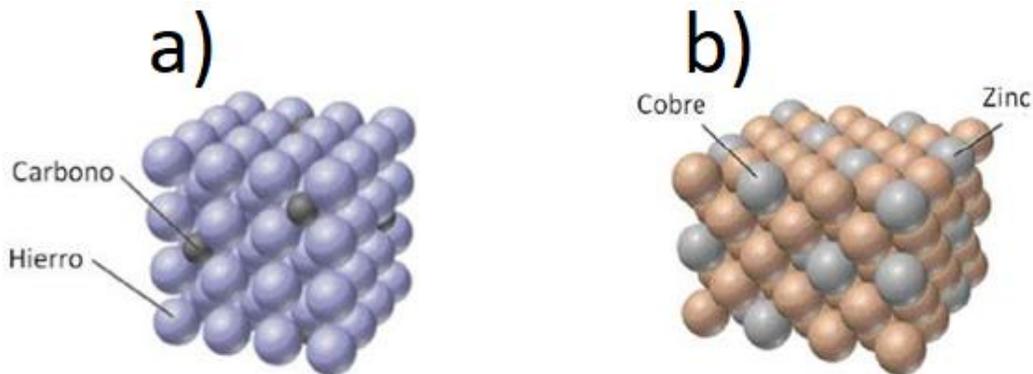


Figura 1.8. Soluciones sólidas. A la izquierda acero (intersticial) y a la derecha latón (sustitucional).

Como ya se mencionó, el tamaño de los iones activadores con respecto a los iones de la estructura anfitriona, es el factor del que se determinará si una solución intersticial es favorable o no, por lo que los átomos que forman soluciones **intersticiales** son H, N, O, B y C. La estructura cristalina más apta para formar soluciones intersticiales es la cúbica centrada en caras, pues éstas son las que tienen huecos intersticiales más amplios, mientras que la cúbica centrada en cuerpo es la menos apta debido al poco espacio intersticial (figura 1.9).

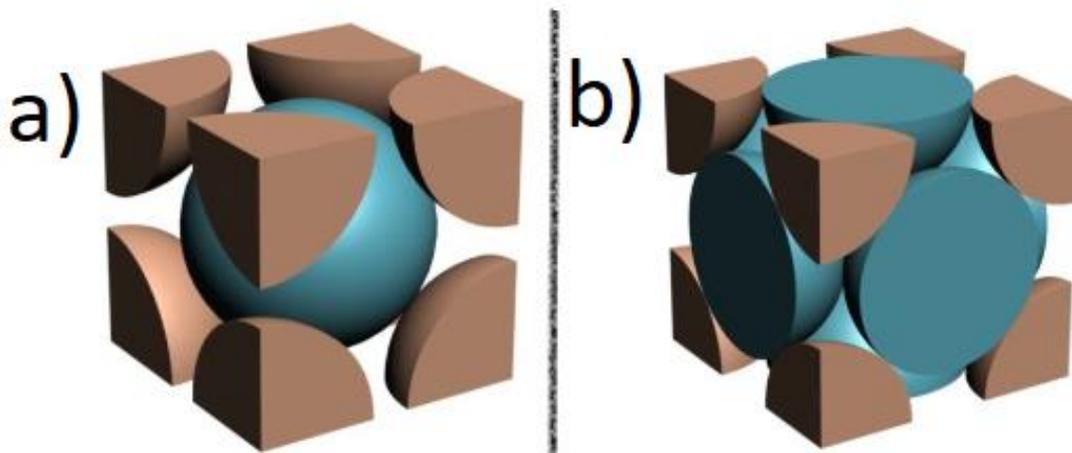


Figura 1.9. a) Cúbica centrada en cuerpo (ccb); b) Cúbica centrada en caras (ccf). (Imagen: West, Anthony R. (2014) *Solid state chemistry and its applications*). [31]

Debido a que en las soluciones sólidas **sustitucionales** puede producirse alta o baja afinidad, existen reglas que ayudan a conocer que tan favorable es la formación de una solución sustitucional. Estas reglas son conocidas como reglas Hume-Rothery [37]:

La primera es sobre el **tamaño atómico o iónico**, estableciendo que no puede existir diferencia de diámetros iónicos entre ion activador y ion desplazado, mayor al 14%. Todas aquellas que sean mayores al 14% serán no afines, sin embargo todas aquellas que estén dentro del intervalo establecido pero cerca del límite, no habrá afirmaciones seguras sobre su afinidad.

La segunda es sobre la **valencia**, es decir, el número de electrones externos. La afinidad estará favorecida en cuanto más igual sea la valencia entre los iones activadores y los de la estructura anfitriona.

La tercera es el factor **electroquímico**, es decir, a mayor atracción entre los iones activadores y de la estructura anfitriona, se favorecerá la formación de compuestos intermetálicos (fase intermedia entre ambos componentes) y no soluciones sólidas.

1.10 Métodos de preparación

Para sintetizar fósforos fotoluminiscentes, existen distintos métodos de preparación, entre los que destacan el método de reacción en estado sólido, combustión co-precipitación, sol-gel e hidrotermal.

El método hidrotermal se basa en la formación de estructuras cristalinas en solución acuosa a temperaturas relativamente altas (600°C) y elevadas presiones (1000atm). El método de sol-gel es un método de formación de redes cristalinas a partir de un precursor de la red en forma de coloide que contendrá a los iones activadores. El método de co-precipitación está basado en la formación de hidróxidos de metales, debido a su baja solubilidad, de tal forma que se forman los hidróxidos del metal y el producto correspondiente.

En éste trabajo se utilizan el método de reacción en estado sólido y el método de combustión, que aquí se detallan.

Método de reacción en estado sólido

Es el método más antiguo para provocar la reacción de compuestos sólidos, es de los métodos más lentos y aunque es considerado como el método menos sofisticado, es de los más eficientes. El método consiste en pulverizar los reactivos sólidos, mezclarlos y someterlos a temperaturas altas.

Las consideraciones necesarias para aplicar éste método son las siguientes:

- Los reactivos deben ser termodinámicamente estables, de tal manera que al ser expuestos a temperaturas altas no presenten procesos como oxidación o carbonización.
- Los reactivos deben presentar facilidad de difusión entre ellos, es decir, que los radios atómicos sean similares.
- Que los reactivos no tengan puntos de ebullición bajos, pues la evaporación previa a la reacción causaría una enorme pérdida de reactivo.
- La reactividad hacia el contenedor debe ser nula, pues esto ocasionaría que el producto deseado contenga impurezas ocasionadas por el contenedor.
- La pureza de los reactivos debe ser alta, ya que las impurezas no pueden ser removidas [16].

La pulverización es un paso muy importante, debido que a mayor pulverización mayor será la superficie de contacto. Por otra parte, el calentamiento promueve la difusión de los átomos entre las redes cristalinas.

La mezcla de los reactivos puede ser con mortero y pistilo, siempre cuidando que los reactivos permanezcan sin contaminar, además que la porcelana no es porosa.

Existen distintos contenedores que deben resistir altas temperaturas y además evitar la reactividad con la mezcla. Entre los principales contenedores están los de platino (resisten hasta 1800°C), los de oro (punto de fusión en 1063°C), los de alta alúmina (resisten hasta 1400°C y en ocasiones puede contaminar la muestra) y porcelana (resiste hasta 1200°C) [38].

Método de reacción por combustión

El método de reacción por combustión es un método efectivo para la síntesis de materiales en escala nanométrica y ha sido utilizada para la producción de varios polvos cerámicos. Éste método se realiza con la combinación de los respectivos nitratos de los metales y un combustible. La glicina y la urea son los combustibles más adecuados, pues en solución pueden complejar al ion metálico y al mismo tiempo sirven como combustibles en la síntesis de óxidos metálicos nanocristalinos. Una vez mezclados en solución, se procede a elevar la temperatura entre 400°C y 600°C por un periodo corto de tiempo (menor a una hora). Una vez iniciado el calentamiento, ocurre una reacción exotérmica que se auto-mantiene por cierto intervalo de tiempo [39]. Debido a que la reacción es un proceso que se propaga por sí mismo y tiene una tasa de calentamiento muy alta, es necesario tomar precauciones extremas ya que puede ser explosiva.

Aunque éste procedimiento produce el producto final, sin embargo, en ocasiones es necesario un tratamiento posterior a temperatura alta, también conocido como calcinación. Éste tratamiento posterior es para generar la fase deseada. Las propiedades como la estructura final (amorfa o cristalina), el tamaño de cristalito, el tamaño de partícula, la pureza o el área superficial específica dependen fuertemente de los parámetros y condiciones de la reacción de combustión, sin embargo, aún falta determinar el cómo afecta cada uno de estos parámetros a cada propiedad.

Se sabe que la influencia de la proporción combustible-comburente es de suma importancia, y se sabe que está asociada con la entalpía, la temperatura de la flama que

se genera y el número de moles de gas generado. Todos estos parámetros tienen relación con el tamaño de cristalito y área superficial, sin embargo no está definido el mecanismo de cómo se relacionan.

Este método ha sido implementado para reacciones que tardarían horas por otros métodos (como reacción en estado sólido), debido a que la ignición que se genera, provoca temperaturas muy altas en el seno de la reacción [40].

1.11 Nanoestructuras

Un material nano-estructurado, es un material que se encuentra entre la escala microscópica y la escala molecular. Éstos materiales presentan efectos variados y distintos con respecto a los materiales microscópicos [41]. Entre las propiedades que tienen diferentes efectos en escala micrométrica y nanométrica, son las propiedades fotoluminiscentes, objeto de estudio de éste trabajo.

En una descripción mecano-cuántica, el proceso de absorción y emisión de luz involucra los estados cuánticos de un sistema (átomos o moléculas), por lo que la transición entre éstos estados puede cambiar dependiendo el tamaño de la partícula, aunque se trate de la misma composición química.

La propagación de la luz en el material y su interacción con el campo eléctrico del sistema puede hacer un tratamiento teórico muy complicado debido a que un sistema cuántico presenta multi-polos en toda la estructura. Si se considera al sistema como momentos dipolares generados sólo al momento de la transición óptica, se produce una aproximación que ayuda a la resolución del problema.

En materiales inorgánicos semiconductores, la interacción de la luz con el material en escala nanométrica puede generar excitones, los cuales se definen como una atracción Coulómbica entre un electrón y un hueco. Éste excitón se conoce como excitón de

Wannier-Mott y ayuda a la resolución del problema mecano-cuántico del modelo de electrón libre (figura 1.10)

Los excitones tienen gran importancia debido a que con ellos se puede explicar el efecto de la brecha óptica en una absorción de luz, pues la banda de conducción de un material se verá afectada por el tamaño del excitón. A mayor tamaño del excitón (mayor fuerza de atracción entre electrón y hueco), mayor será la deformación de la banda de conducción por lo que la brecha óptica se modificará (figura 1.11) [42].

Con esto, también se puede inferir que a menor tamaño del material, mayor importancia adquirirán los excitones al interactuar con la luz.

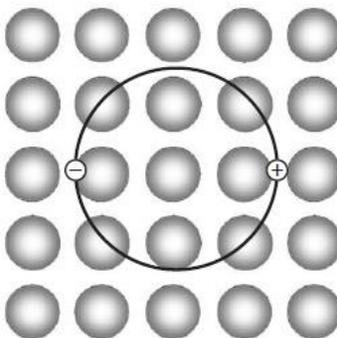


Figura 1.10. Excitón Wannier-Mott en un cristal inorgánico. Se observa la atracción Coulómbica entre un hueco (+) y un electrón (-) del sistema.

Por otro lado, tenemos el efecto de la dispersión de la luz en la que el modelo más conocido es el modelo de Lorentz, el cual supone que los electrones están atados a los núcleos atómicos, de tal forma que a la interacción con la luz, se genera un movimiento oscilatorio. Cuando el material es nanométrico, la interacción con la luz tiene un comportamiento diferente debido a que la luz visible y ultravioleta está entre los 150nm y los 800nm, siendo de mayor tamaño la longitud de onda que el material.

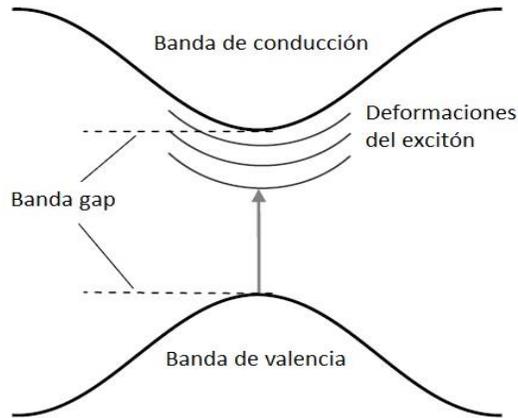


Figura 1.11. Ilustración de la deformación de la brecha óptica causada por el excitón Wannier-Mott.

En escala microscópica, la luz se propaga en el material para ser absorbida o reflejada, sin embargo, en escala nanométrica la luz propagada en el material y la luz dispersada (dispersión de Rayleigh) están en competencia, aumentando la interacción del campo electromagnético con el material.

Éstos efectos mencionados, ayudan a comprender la manera en la que interacciona la luz con el material, aunque no existe una manera clara de relacionar el tamaño con la intensidad de emisión o excitación, debido a que se han reportado materiales en los que la intensidad aumenta o disminuye, al disminuir el tamaño del material a escala nanométrica.

Además, existe la posibilidad de formación de puntos cuánticos en nanomateriales. Los puntos cuánticos son trampas electrones que están completamente cuantizados en las tres dimensiones espaciales, donde la energía permitida para cada electrón depende de sus respectivos números cuánticos l , m y n . De ésta forma, los electrones en puntos cuánticos pueden absorber energía de un estado excitado y hay solapamiento de los estados basales y excitados. Esto implica que la pérdida de energía es muy baja en forma de transiciones no radiativas y la emisión de luz es muy intensa y con gran eficiencia. Sin embargo, ésta generación de puntos cuánticos no siempre ocurre [42].

Para complementar lo antes descrito, se ejemplifica el comportamiento de varios materiales fotoluminiscentes en diferentes tamaños de partícula. El fósforo $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ en escala micrométrica, ha sido estudiado ampliamente con resultados de alto rendimiento cuántico (hasta 70%), mientras que en escala nanométrica se obtuvieron resultados de bajo rendimiento cuántico (sólo un 15%) [15].

Esto se atribuye a la cantidad de grupos OH en la superficie, ya que se sabe que éstos grupos son aniquiladores de fotoluminiscencia, de tal forma que al estar en escala nanométrica, la cantidad de grupos OH superficiales es muy superior comparado con el que está en escala micrométrica.

Éste problema se arregló lavando con D_2O , aumentando hasta 30% el rendimiento cuántico [15]. Por otro lado, se encontró que las transiciones ópticas del fósforo $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$ preparado por un método no acuoso, no dependen del tamaño de partícula, pero las transiciones no radiativas sí. Debe existir transferencia de carga del ion Ce^{3+} al ion Tb^{3+} para que éste último emita energía, por lo que al disminuir el tamaño de partícula se disminuye la distancia entre el ion y la superficie, aumentando el rendimiento cuántico, comparado con el mismo material en escala micrométrica.

Como se puede inferir, el tamaño de partícula tendrá una repercusión en el comportamiento del sistema, sin embargo, la predicción se hace compleja por la cantidad de factores que pueden influenciar en él [15].

1.12 Estructura de un led

Los diodos emisores de luz (LED, por su acrónimo en inglés, “light emitting diodes”), conocidos como led o leds, son una fuente de luz en estado sólido, altamente utilizados en iluminación. Actualmente, los leds se han convertido en la fuente de iluminación más estudiada y utilizada, debido a sus múltiples ventajas, entre las que destacan la flexibilidad de diseño, tamaños menores a 1cm x 1cm e incluso cuando son desarrollados de manera apropiada, ofrecen alta eficiencia y bajo consumo energético, además de

largo tiempo de vida comparado con lámparas convencionales [43]. La alta eficiencia de los leds es una de las principales características que han llevado la investigación de materiales fotoluminiscentes para su aplicación en estos dispositivos, pues la comparación de eficacia luminosa entre lámparas incandescentes es de 12-18lm/W y para leds es de 40-250lm/W [37, 44].

Los leds se pueden clasificar en 2, dependiendo el color de salida: los leds de tipo RGB y los leds blancos. Los leds RGB utilizan un led rojo, uno verde y uno azul en forma de paquete, de tal manera que al combinar éstos 3 colores en ciertas proporciones, es producido el color blanco. Por otro lado, los leds blancos son generados por un fósforo de cualquier color que contiene impurezas introducidas intencionalmente, además de un led azul/UV, que en conjunto generan luz blanca.

En general, ambos parten de la necesidad de un pequeño bloque de un material semiconductor, ya sea GaN, SiC, GaAs o Si, además de colocarse una pequeña capa (a veces llamada epicapa, del griego *epi-*, sobre o encima) de InGaN o AlGaN [37]. Ésta capa es una unión de tipo p-n (positivo con huecos y negativo con electrones), de tal manera que la recombinación de los huecos (h^+) y los electrones (e^-) es causada por una corriente eléctrica. La recombinación de h^+ y e^- provoca la emisión de un fotón.

En la siguiente figura (figura 1.12) se observa la estructura de un led.

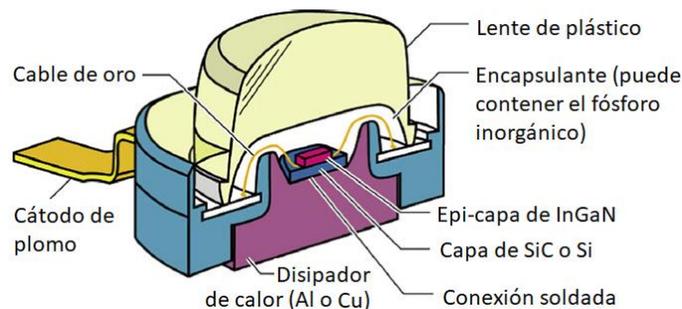


Figura 1.12. Estructura de un led [43].

Está compuesto por un molde en el que se coloca el bloque de algún material semiconductor y la epi-capas antes mencionados. Se colocan los cables que cierran el circuito para permitir la recombinación del material tipo p-n y todo se cubre con un encapsulante. El color de emisión del led, dependerá del fósforo que se coloque en el encapsulante para excitarse con la luz del material p-n y emitir en longitudes de onda que, al mezclarse con la luz azul del material p-n, produzcan el color deseado.

El fósforo que se coloque en el encapsulante, debe excitarse con la luz azul-UV que emite el material p-n, por eso la importancia de buscar un fósforo que además de emitir en el color deseado, se excite en el espectro de luz mencionado [43].

Otro aspecto importante de los fósforos que se coloquen en el encapsulante, es que la transferencia de energía generada por temperatura, sea mínima, pues el sistema genera calor y existe una variedad de fósforos que presentan éste tipo de transferencia de energía [44].

También es necesario que sean estables a temperaturas altas [45]. Los materiales utilizados para encapsular el led son principalmente resina epóxicas u otro tipo de polímeros como el polimetilmetacrilato (PMMA). Estos polímeros están elegidos de acuerdo a ciertas características como evitar las fracturas con la exposición al calor por largos periodos de tiempo, además de tener bajo coeficiente de dilatación.

Generalmente, el tipo de cable utilizado en el led (figura 1.12.) es de oro, ya que así se permite utilizar menor cantidad de material para garantizar una buena conducción e incluso realizar leds más pequeños. Por último, en la parte más externa se coloca un lente de plástico que pueda darle soporte al led completo, además funcionando como disipador de calor.

Fósforos utilizados para la formación de leds

Al inicio, se mencionó que un led necesita un fósforo con una unión tipo p-n (epi-capa) que emita en el espectro de luz azul y uno o varios fósforos que se exciten con la luz emitida por el fósforo de la epi-capa. El fósforo más utilizado para la formación de uniones tipo p-n es el nitruro de galio e indio, InGaN. Éste fósforo es electroluminiscente, ya que se excita por medio de energía eléctrica.

Ésta energía eléctrica fomenta la recombinación de h^+ y e^- para la emisión de fotones en el espectro visible entre 400nm y 500nm. En la siguiente figura 1.13 se ilustra la recombinación de huecos y electrones [45].

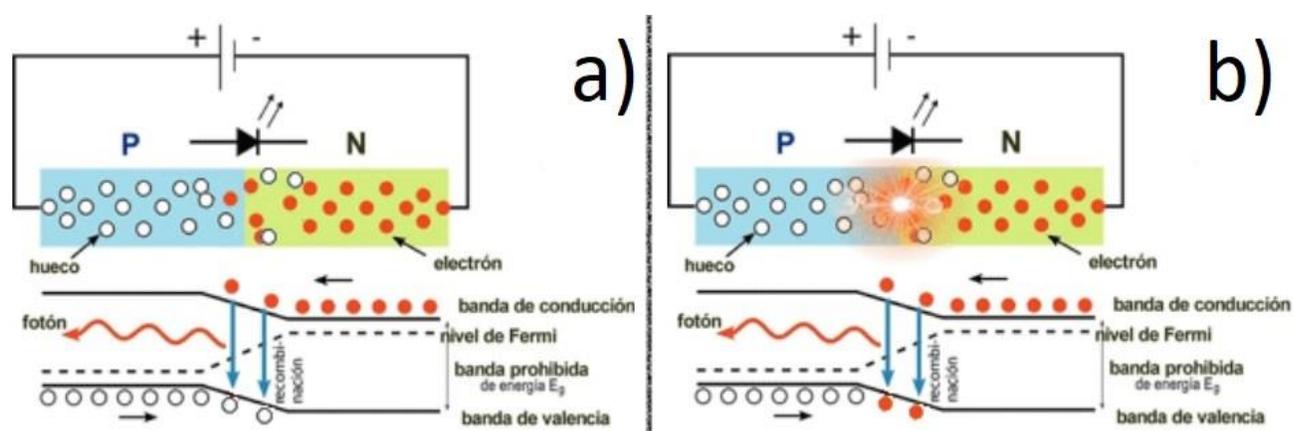


Figura 1.13. Ilustración de la recombinación de huecos y electrones; a) se observa antes de la recombinación; b) el momento de la recombinación.

Como se observa en la figura 1.13, antes de la recombinación (a), los electrones y los huecos están desplazándose aleatoriamente en el material, hasta que se encuentran y se produce la recombinación de éstos (b), emitiendo un fotón.

Debajo de la ilustración del material, se observan las bandas de conducción y de valencia, ubicando a los electrones en la banda de conducción y a los huecos en la banda de valencia, por lo que se necesita que los electrones atraviesen la brecha óptica del material para que se produzca un fotón.

El nivel de Fermi es el nivel más alto que puede ocupar un sistema cuántico a 0K, de tal forma que se coloca en ésta figura para denotar el punto en el que el pozo cuántico propicia la recombinación (cuando el nivel de Fermi vale $\frac{1}{2}$ de la brecha óptica) [45].

Una vez que el fotón ha sido emitido, al tener una longitud de onda entre 400nm y 500nm, será absorbido por otro fósforo, pero ahora éste fósforo será foto-luminiscente debido a que se excita con luz visible (la que emite el fósforo electroluminiscente) [37], por el cual sucederán todos los mecanismos antes mencionados (transiciones radiativas, no radiativas, transferencias de energía, etc).

La cantidad de fósforos fotoluminiscentes que se excitan con luz azul es variada, sin embargo, uno de los más comunes es YAG:Ce³⁺. Éste fósforo se excita en el espectro azul y emite en color verde-amarillo. A su vez, éste fósforo es combinado con fósforos que emitan en rojo y la mezcla de la emisión de la luz sea blanca [46]. Sin embargo, éstos leds pueden mejorar, debido a que aún no se alcanzan altos rendimientos cuánticos (a pesar de esto, ya hay muchos leds que son comercializables), o no se encuentran leds blancos con tonalidades cálidas [43, 45].

Se han buscado diversos tipos de fósforos que logren el objetivo de un rendimiento cuántico alto y un color muy cercano al blanco, tales como Y_{3-x}Lu_xAl₃MgSiO₁₂:Ce³⁺ [47], (Sr_{1-x-y}Eu_xNd_y)₂Si₅N₈ [48], BaAl₂Si₂O₈: Bi³⁺, Tb³⁺ [49] o K₂Ge₄O₉:Mn⁴⁺ [50], pero hay bajos rendimientos cuánticos o un espectro de emisión con mucha componente en rojo o amarillo. El chip azul de InGaN emite entre 390nm y 490nm, lo que supone una búsqueda de fósforos que absorban en éste intervalo.

La tabla 1.1 muestra algunos fósforos que son usados para la emisión de colores específicos [22]:

Color de emisión	Aplicaciones				
	Tubo de rayos catódicos	Paneles de plasma	Lámparas fluorescentes	Detectores de rayos X	En leds
UV			Ba ₂ SiO ₅ :Pb ²⁺ CeMgAl ₁₁ O ₁₉ LaPO ₄ :Ce ³⁺ SrB ₄ O ₇ :Eu ²⁺		Diamante (C)
Azul	ZnS:Ag ⁺ , Cl ⁻ ZnS:Ag ⁺ , Al ³⁺	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ Sr ₅ (PO ₄) ₃ Cl:Eu ²⁺	NaI:Tl ⁺ Ba(F,Br):Eu ²⁺ LaBr ₃ :Ce ³⁺ Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ Gd ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ Lu ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ LuAlO ₃ :Ce ³⁺ YTaO ₄ :Nb ⁵⁺	ZnSe InGaN SiC
Verde	ZnS:Cu ⁺ , Au ⁺ , Al ³⁺ ZnS:Cu ⁺ , Al ³⁺ Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ + Y ₂ SiO ₅ :Tb ³⁺ InBO ₃ :Tb ³⁺ LaOCl:Tb ³⁺	(Y,Gd)BO ₃ :Tb ³⁺ BaAl ₁₂ O ₁₉ :Mn ²⁺ Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ , Mn ²⁺	GdMgB ₅ O ₁₀ :Ce ³⁺ , Tb ³⁺ LaPO ₄ :Ce ³⁺ , Tb ³⁺ CeMgAl ₁₁ O ₁₉ :Tb ³⁺ Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺	CsI:Tl ⁺ Gd ₂ O ₂ S:Tb ³⁺ Gd ₂ O ₂ S:Pr ³⁺	GaP GaN
Amarillo			Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺		(Y,Gd) ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺
Rojo	Y ₂ O ₂ S:Eu ³⁺ Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (Y,Gd)(P,V)O ₄ :Eu ³⁺ +	Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	(Y,Gd) ₂ O ₃ :Eu ³⁺ , Pr ³⁺	CaS:Eu AlGaAs GaAsP
Blanco	ZnS:Ag ⁺ + (Zn,Cd)S:Ag +		Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl):Sb ³⁺ , Mn ²⁺		

Los principales puntos a tomar en cuenta para el diseño de un fósforo fotoluminiscente, son:

1. La combinación del espectro de emisión del fósforo junto con la emisión de los otros componentes del led (el chip azul y otros fósforos) debe dar una emisión blanca con un CRI y CCT específicos.
2. La absorción del fósforo debe sobreponerse con la emisión del chip azul de led.
3. Temperaturas muy altas de aniquilación de fotoluminiscencia.
4. Eficiencia cuántica alta.
5. Excelente estabilidad térmica y química.
6. Tiempo de decaimiento específico, en el orden de milisegundos para leds y de fotoluminiscencia persistente para otras aplicaciones.

1.13 Diagrama CIE

La Comisión Internacional de Iluminación (CIE, por sus siglas en francés "*Commission Internationale de l'Eclairage*") es la autoridad internacional para definir lo respectivo a la relación entre iluminación, color, luz y espacios de color.

Un espacio de color es una forma de organizar los colores en las que se les representa desde un perfil analógico y digital. Un espacio de color puede ser arbitrario pero generalmente es una construcción matemática como base para definirlo. El espacio de color más utilizado actualmente es el que se conoce como "*CIE 1931*" (creado por la CIE en 1931) y está fundamentado en experimentos realizados por David Wright y John Guild en 1920. Con éste diagrama se definió con precisión a los tres colores primarios, a partir de los cuales pueden crearse todos los demás por medio de una síntesis aditiva de color [51]. Posteriormente se han realizado revisiones en éste diagrama en 1960 y 1976, sin embargo, el de 1931 es el que sigue utilizándose mayoritariamente.

En la siguiente figura 1.14, se puede observar un diagrama CIE 1931, siendo el borde el color definido por la longitud de onda en nanómetros. Es común encontrar dentro del diagrama CIE, una curva con valores de temperatura en Kelvin, siendo éste el color que se observaría de un cuerpo negro emitiendo a cierta temperatura (figura 1.15).

De manera no intuitiva, a mayor temperatura se observan colores considerados como “colores fríos” y viceversa, a menor temperatura se observan colores llamados “colores cálidos” [52].

Para encontrar la temperatura de color correlacionada en el diagrama CIE, es por ley de Wien, donde $\lambda_{m\acute{a}x}$ es la longitud de onda del pico de emisi3n en metros y T es la temperatura en Kelvin. A mayor temperatura del cuerpo negro, habr3a menor longitud de onda:

$$\lambda_{m\acute{a}x} = \frac{0.0028976 \text{ m K}}{T}$$

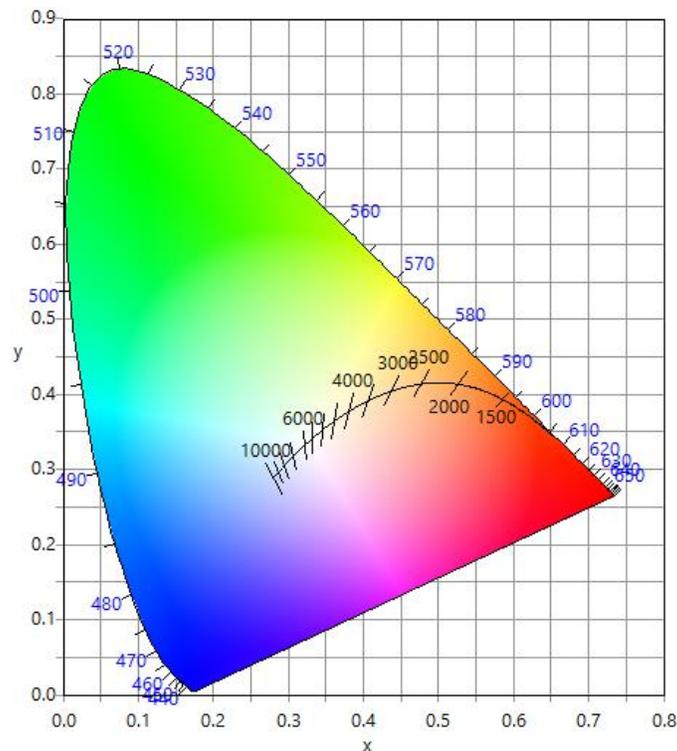


Figura 1.14. Diagrama CIE 1931, espacio que ubica a un color en un sistema de coordenadas.

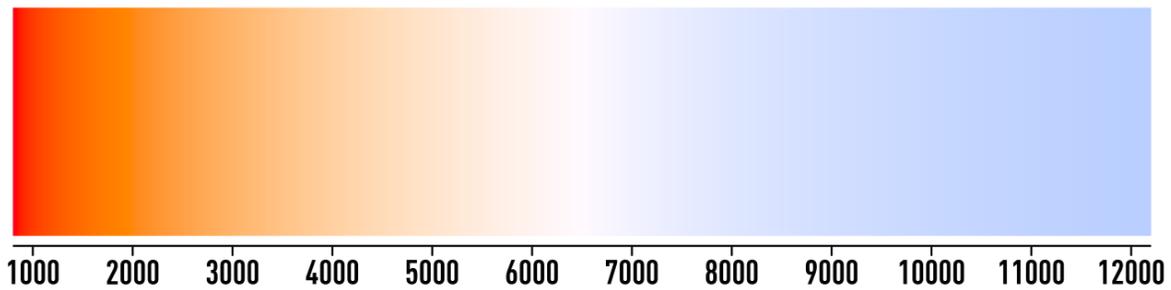


Figura 1.15. Temperatura de cuerpo negro correlacionada con el color de emisión. El eje representa la temperatura en Kelvin.

1.14 Índice de reproducción cromática

El índice de reproducción cromática (CRI, por sus siglas en inglés Color Rendering Index) es una medida utilizada para determinar la capacidad de una fuente de luz para mostrar el color real de un objeto.

Los valores van de 0 a 100, donde 100 es el valor máximo producido por la luz solar. Para realizar la medición, se realiza la comparación con respecto a una fuente que emita un color correlacionado a la temperatura de unos 5000K, en la que primero se calculan ciertos parámetros calibrando con colores establecidos por CIE, para posteriormente compararlos en un espacio de color. La medición del CRI es una medida de gran importancia para la aplicación en leds, debido a que sirve como calificativo para la determinar la calidad de la luz que emite el led, es decir, a mayor CRI, mejor calidad de luz será el led [53].

1.15 Luminancia

La luminancia, también conocida como brillo fotométrico, es la cantidad de flujo luminoso que incide en una superficie y dirección determinada. El ojo humano se puede adaptar a distintos grados de luminancia, pero requiere de cierto tiempo para adaptarse a cada variación. Es más sencillo que el ojo humano se adapte al aumento de luminancia que a la disminución de ésta.

La luminancia se mide en **cd/m^2** (*candela por metro cuadrado*) y es necesario que la fuente de luz tenga una luminancia alta para producir una mejor calidad de rendimiento visual. La luminancia está relacionada con el CRI, pues a mayor luminancia, mejor CRI ofrecerá la fuente de iluminación [54].

Con los aspectos de la luminancia y el CRI, se pretende mejorar y sustituir la iluminación incandescente que ya existía, pues la cantidad de energía que ocupan los leds es considerablemente menor a la que ocupa la iluminación incandescente. Por esto, se buscan fósforos que presenten propiedades como el rendimiento cuántico alto y colores específicos en un diagrama CIE, para que en conjunto se logre una mejora en la iluminación. Éste trabajo se centra en la búsqueda de fósforos con alto rendimiento cuántico y con colores de emisión específicos en el rojo y verde, para que la combinación con un led de emisión en azul, forme luz blanca.

Capítulo 2: Sistemas utilizados en éste trabajo: YAGG:Ce³⁺, SYP:Dy³⁺ y LYPO:Eu³⁺

Los iones activadores, llamados centros activadores de fotoluminiscencia, son generalmente iones de metales de transición, de tierras raras o iones de configuración $5s^2$ (Bi³⁺, Pb⁴⁺). Un centro activador es un sitio cristalino conformado por el ion activador y sus ligantes [55]. Dependiendo del tipo de ion activador será el tipo de fotoluminiscencia que exhibirá el material. Esto es debido a la naturaleza del ion, específicamente a la configuración electrónica que presenta, pues de aquí derivan los posibles microestados a los que se tiene permitido pasar de acuerdo a las reglas de selección, de tal forma que su comportamiento dependerá si el ion activador es de configuración s^n , p^n , d^n o f^n [22].

Por otro lado, cada ion posee un espectro de emisión característico, en el que ya se han estudiado sus respectivas transiciones electrónicas, la longitud de onda aproximada de excitación y su color aproximado de emisión. Como en los fósforos inorgánicos generalmente se utilizan tierras raras como iones activador, por empirismo se sabe que en la mayoría de los casos el ion Eu³⁺ y Dy³⁺ emiten en el rojo-naranja, el Ce³⁺ y Tb³⁺ en el verde-amarillo o el Tm³⁺ en el azul-UV [56].

a) Sistema YAGG:Ce³⁺

Los diodos emisores de luz blanca (LEDs o leds) son importantes dispositivos de iluminación, presentan mejores propiedades que las lámparas fluorescentes, tales como largo tiempo de vida y alta eficiencia [57, 58]. Los leds blancos están hechos de una combinación de un chip de LED azul y un fósforo que emite en amarillo (YAG:Ce³⁺). La desventaja que presenta éste LED blanco es el bajo índice de reproducción cromática (CRI) el cual es aproximadamente de 75 [59, 60]. Para mejorar las propiedades de color-rendering de leds blancos, el fósforo YAG:Ce³⁺ (Y₃Al₅O₁₂ dopado con Ce³⁺) debe ser reemplazado por otro fósforo verde y uno rojo simultáneamente [61, 62], lo cual produce propiedades excelentes de color-rendering.

Aunque una gran cantidad de fósforos verdes han sido investigados para utilizarse en leds solo un pequeño número de ellos satisface los requerimientos. Éstos fósforos incluyen $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ [63], $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ [64], $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ [65], $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ [66]. Sin embargo todos presentan inconvenientes. Es necesario desarrollar fósforos verdes para leds con un alto valor de color-rendering. Se ha informado que Ce^{3+} dopando al $\text{Y}_3\text{Al}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$ (YAGG:Ce), satisface los requerimientos para los leds blancos y es posible su emisión en verde cuando se excita con luz azul [62]. Sin embargo, no se encuentra establecida la concentración del ion Ce^{3+} en $\text{Y}_3\text{Al}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$.

En éste trabajo se preparan una serie de soluciones sólidas de $\text{Y}_3\text{Al}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ por medio del método de combustión, se estudia el efecto de la concentración del ion Ce^{3+} y el tamaño de cristalito sobre las propiedades de fotoluminiscencia, y se determina el rendimiento cuántico de los fósforos sintetizados. El sistema YAGG tiene éstas iniciales por las iniciales de los elementos que lo forman: Ytrio (Y), Aluminio (Al) y Galio (Ga), además de que tiene estructura tipo Granate.

Estructura cristalina de tipo granate

Ésta estructura anfitriona de YAGG:Ce³⁺, presenta estructura tipo granate. El compuesto representativo de la estructura tipo granate es $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, cuyo nombre mineral es Piropo y es de color rojo profundo similar a los granos del fruto de la granada, de aquí se deriva el nombre de granate. Se han encontrado compuestos con estructura de granate de toda la gama de colores, excepto azules. La alta dureza y la ausencia de exfoliación favorecen el uso de los granates como gemas.

La estructura de tipo granate se representa como $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ donde A, B y C son cationes. Generalmente A son átomos divalentes (Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) B son átomos trivalentes (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) y C son átomos tetravalentes (Si^{4+}). En ocasiones, B y C pueden ser el mismo catión (como en YAG) o con diferentes átomos o iones como en $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

La estructura es cúbica centrada en cuerpo y el grupo espacial que la representa es el $Ia3d$, presenta tres posiciones cristalográficas diferentes, adecuadas para la acomodación de iones activadores, con números de coordinación 8, 6 y 4 respectivamente. Los iones A están rodeados por 8 ligantes oxígeno formando un dodecaedro distorsionado, los iones B están rodeados por 6 ligantes oxígeno formando un octaedro distorsionado y los iones C están rodeados de 4 ligantes oxígeno formando tetraedros [57, 67]. La estructura puede describirse como octaedros, tetraedros y dodecaedros interconectados por vértices a través de átomos de oxígeno. Cada oxígeno es miembro de un octaedro, tetraedro y dodecaedro. En el compuesto $Y_3Al_5O_{12}$, conocido como YAG, los iones Y^{3+} (A) ocupan los sitios 24c y son sitios dodecaédricos donde el Y^{3+} se encuentra unido a 8 iones O^{2-} . Existen dos diferentes sitios para Al^{3+} (B y C), sitios octaédricos y sitios tetraédricos.

Comparando la estructura de YAG (donde no hay galio, $Y_3Al_5O_{12}$) con el YAGG, El ion Ga^{3+} sustituye a algunos iones Al^{3+} , de tal forma que existe proporción de aluminio y galio en la estructura. La presencia del Ga^{3+} supone un ajuste en el enlace con oxígeno, debido al mayor tamaño de Ga^{3+} que sustituye al ion Al^{3+} .

Además, al agregar el ion Ga^{3+} en la estructura YAG, se favorece una descompresión de los iones O^{2-} que rodean directamente al ion Ce^{3+} , afectando significativamente a los orbitales 5d del Ce^{3+} y por tanto, sus propiedades fotoluminiscentes [57].

Esto implica que la interacción ion-ion disminuya en la red anfitriona, ocasionando que la aniquilación de fotoluminiscencia por concentración disminuya también [68].

En el sistema YAGG, la estructura anfitriona es $Y_3Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$, cumpliendo la fórmula de una estructura tipo granate. El arreglo espacial está conformado por uno o varios átomos que posean la capacidad de formar octaedros y tetraedros, siendo en éste caso, el aluminio y el galio los que forman los octaedros y tetraedros, con átomos de oxígeno en los vértices (figura 2.1.a.). Como consecuencia, el ion de ytrio(III), forma dodecaedros con el oxígeno, tal como se muestra en la figura 2.1.b.

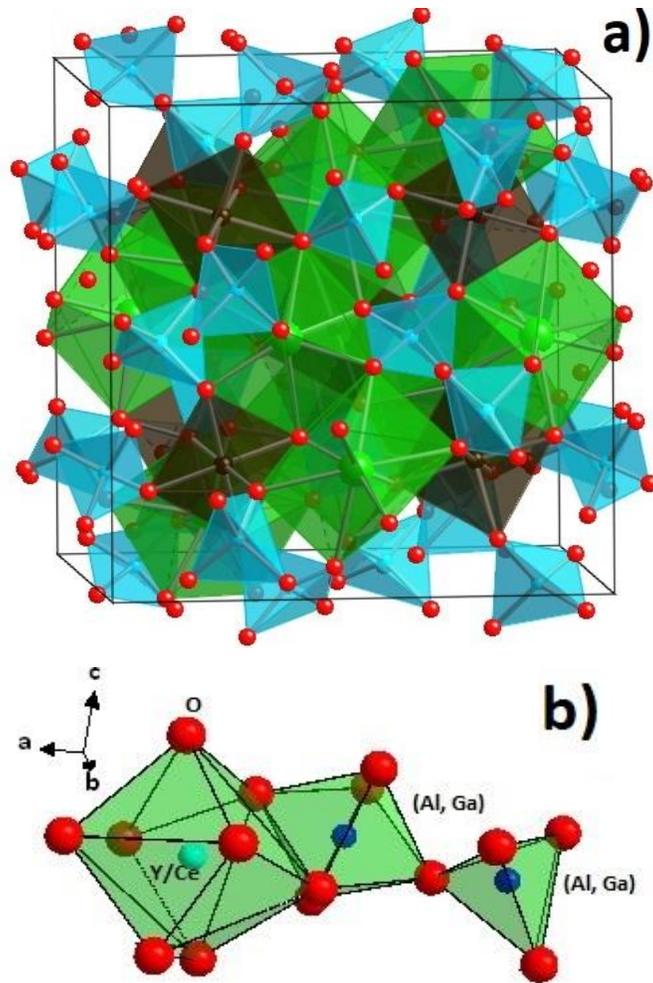


Figura 2.1. Estructura cristalina del sistema $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$; a) Estructura cúbica, conjunto de tetraedros, octaedros y dodecaedros; b) Se observa que los iones de Al^{3+} y Ga^{3+} forman los tetraedros y octaedros, mientras que el ion Y^{3+} (o el Ce^{3+} al sustituir al Y^{3+}) forma dodecaedros. Iones de O^{2-} se encuentran en el vértice de cada figura [57].

Ahora bien, al dopar a YAGG con Ce^{3+} , es necesario observar los radios iónicos de cada especie en la estructura [69], indicando que al existir similitud del radio iónico del ytrio con el cerio, el ion cerio sustituirá al ion ytrio en la estructura. Así, se forma la solución sólida sustitucional $Y_{3-x}Ce_xAl_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$.

$$\begin{array}{lll}
 Al^{3+}_{oct}=0.535 \text{ \AA} & Ga^{3+}_{oct}=0.62 \text{ \AA} & Y^{3+}=1.019 \text{ \AA} \\
 Al^{3+}_{tet}=0.39 \text{ \AA} & Ga^{3+}_{tet}=0.45 \text{ \AA} & Ce^{3+}=1.14 \text{ \AA}
 \end{array}$$

Número de coordinación de ytrio y cerio: 9

Transiciones electrónicas del ion Ce^{3+}

La configuración electrónica del Ce en estado basal es **Ce: [Xe] 4f¹ 5d¹ 6s²**, pero al estar como ion 3+ pierde los electrones más externos. La configuración electrónica es **Ce³⁺: [Xe] 4f¹**. De ésta manera, la capa 5d queda vacía, permitiendo que las transiciones electrónicas sean hacia ese nivel. El término espectroscópico, en estado fundamental, asociado al ion Ce^{3+} se calcula por medio de $^{2S+1}L_J$ y se obtiene que es $^2F_{5/2}$.

Las transiciones electrónicas que presenta el sistema YAGG:Ce³⁺ son debidas al ion Ce³⁺. Las transiciones electrónicas de excitación son $^2F_{5/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$ y $^2F_{5/2} \rightarrow ^2D_{5/2}$ y son observadas en bandas características en un espectro de excitación en 340nm y 460nm y en una banda más ancha en el espectro de emisión en 550nm, todo esto en un sistema YAG:Ce³⁺ [58].

Las transiciones electrónicas de emisión van del estado basal del nivel 5d a los estados más bajos del nivel 4f ($^2F_{5/2}$ y $^2F_{7/2}$) [62]. Según la regla de selección de Laporte, si la transición electrónica fuese entre los mismos niveles, por ejemplo 4f→4f, las bandas que se observarían serían bandas de baja intensidad o bien, bandas estrechas, sin embargo en las transiciones electrónicas observadas donde se implica al Ce³⁺, éstas bandas son anchas y de alta intensidad, por lo que se sugiere que las transiciones electrónicas son, como ya se mencionó entre niveles distintos (4f→5d).

Estas transiciones ocurren excitando en 349nm o en 440nm (figura 2.2). Al excitar con 349nm, pasa del estado más bajo del nivel 4f ($^2F_{5/2}$) al más alto del 5d ($^2D_{5/2}$), relajando de manera no radiativa al nivel más bajo del 5d ($^2D_{3/2}$). Después la transición radiativa ocurre, emitiendo en 511nm (color verde), yendo hasta el nivel más bajo 4f otra vez.

Al excitar con 440nm pasa del estado más bajo del nivel 4f ($^2F_{5/2}$) al más bajo del 5d ($^2D_{3/2}$). Después la transición radiativa ocurre, emitiendo en 511nm (color verde), yendo al nivel más alto del 4f ($^2F_{7/2}$) y una transición no radiativa ocurre para llegar al nivel más bajo del 4f.

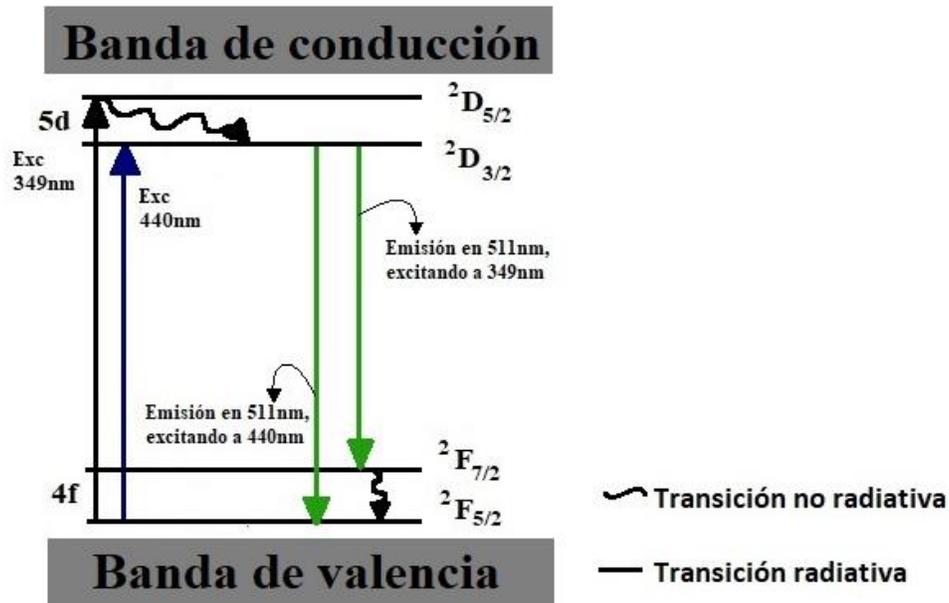


Figura 2.2. Diagrama de transiciones electrónicas para el ion Ce^{3+} en un sistema de $YAG:Ce^{3+}$.

b) Sistema SYP:Dy³⁺

El sistema $Sr_3Y_{1-x}Dy_x(PO_4)_3$ lo llamaremos SYP:Dy³⁺. El compuesto $Sr_3Y(PO_4)_3$ ha sido estudiado como estructura anfitriona de varios iones activadores como Ce^{3+} , Tb^{3+} y Dy^{3+} [70, 71]. Éste es un sistema que pretende solucionar las desventajas de algunos fósforos como el $YAG:Ce^{3+}$ y $YAGG:Ce^{3+}$, pues éstos no presentan bandas de emisión en rojo, dificultando su aplicación para led blancos por su bajo índice de reproducción cromática (CRI). En el caso del SYP:Dy³⁺, existe una banda de emisión en rojo, en amarillo y en azul, lo que mejora notablemente el CRI [68].

Anteriormente, se ha estudiado el comportamiento de estructuras similares a SYP en las que se pretenden mejorar las propiedades fotoluminiscentes como $Sr_3Gd(PO_4)_3:Ce^{3+}$, Mn^{2+} [72], $SrZn_2(PO_4)_2:Eu^{2+}$, Mn^{2+} [73] y $Sr_3B_2O_6:Ce^{3+}$, Eu^{2+} [74]. Éstos compuestos presentan el inconveniente que al sintetizarse deben estar en atmósfera reductora. También se estudió el sistema co-dopado SYP:Dy³⁺, Eu^{3+} sintetizado por reacción en estado sólido, obteniendo una baja eficiencia cuántica ($\approx 20\%$) [75].

Estructura cristalina tipo eulitita

Ésta estructura anfitriona de SYP:Dy³⁺ presenta estructura de tipo eulitita. El compuesto representativo de la estructura tipo eulitita es Bi₄(SiO₄)₃, ya que fue el primero en identificarse con el grupo espacial I43d [76]. La estructura tipo eulitita se puede representar como A₄(BO₄)₃ o A₃B(CO₄)₂ donde A, B y C son cationes. En el primer caso (A₄(BO₄)₃), A es un átomo trivalente (Bi³⁺, Y³⁺), y B un átomo tetravalente (Si⁴⁺, Ge⁴⁺). En el segundo caso (A₃B(CO₄)₂), A son átomos divalentes (Ca²⁺, Sr²⁺) B son átomos trivalentes (Al³⁺, Bi³⁺, Y³⁺) y C son átomos pentavalentes (P⁵⁺, V⁵⁺). Sin embargo, en ambos la estructura cristalina es la misma. Prestando especial atención en la estructura tipo A₃B(CO₄)₂, la estructura es cúbica centrada en cuerpo y el grupo espacial que la representa es *I43d*, presentando A y B dos posiciones cristalográficas diferentes con números de coordinación 4 y 6.

El grupo CO₄³⁻ (C= P⁵⁺, V⁵⁺) tiene número de coordinación 4 rodeado de 4 ligantes oxígeno, formando tetraedros, los iones A y B forman octaedros distorsionados con 6 ligantes oxígeno y tiene número de coordinación 6 [77]. La estructura puede describirse como octaedros y tetraedros interconectados por vértices a través de átomos de oxígeno. Cada oxígeno es miembro de un tetraedro y un octaedro. El compuesto Sr₃Y(PO₄)₃ conocido como SYP, el ion Sr²⁺ y el Y³⁺ ocupan sitios octaédricos 16c, mientras que el P⁵⁺ ocupa sitios tetraédricos 12b (figura 3.1a).

En la figura 3.1.b. y 3.1.c se observa la misma estructura cristalina cúbica, resaltando los tetraedros de fósforo y los octaedros de estroncio o itrio. Como se ha mencionado antes, los átomos de estroncio e itrio pueden ocupar el sitio octaédrico y lo hacen de manera aleatoria e indistinta [77], sin embargo cuando ésta estructura anfitriona se dopa con algún ion huésped, los iones que se sustituyen no son aleatorios entre Sr²⁺ e Y³⁺.

Al dopar éste sistema $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ con el ion Dy^{3+} , el ion que se sustituirá será aquel que tenga similitud en radio iónico con el ion Dy^{3+} , por lo que es necesario observar los radios iónicos en la estructura anfitriona [69], siendo el ion Y^{3+} el que será sustituido.

$$\text{Sr}^{2+}=1.26 \text{ \AA} \quad \text{P}^{5+}=0.17 \text{ \AA} \quad \text{Y}^{3+}=1.019 \text{ \AA} \quad \text{Dy}^{3+}=1.03 \text{ \AA}$$

Número de coordinación de itrio y disprosio: 9

Así, se forma la solución sólida sustitucional $\text{Sr}_3\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_3$.

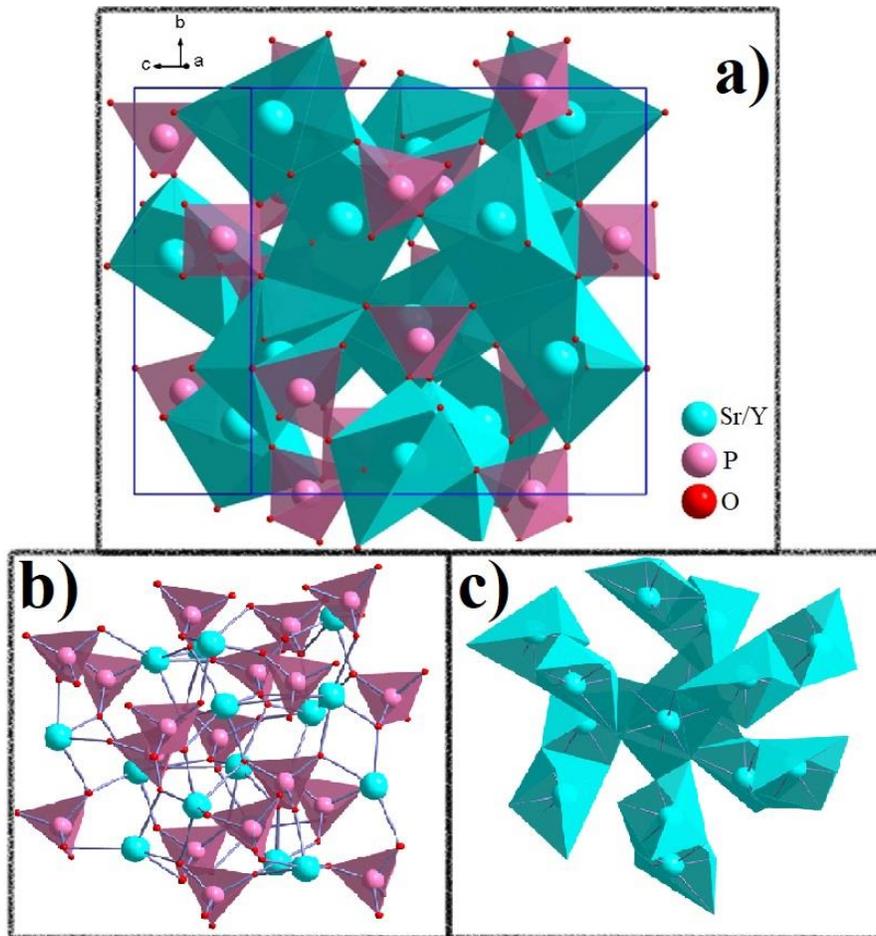


Figura 3.1. Estructura cristalina del sistema $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$; a) estructura cúbica, conjunto de octaedros y tetraedros; b) sólo vista de los tetraedros de PO_4^{3-} ; c) sólo vista de los octaedros de Y^{3+} y Sr^{2+} .

Transiciones electrónicas del ion Dy³⁺

La configuración electrónica del disprosio en estado fundamental es **Dy: [Xe] 4f¹⁰ 6s²** (la capa 5d está vacía), pero al estar en forma de ion, ha perdido los últimos 3 electrones, quedando **Dy³⁺: [Xe] 4f⁹**. El término espectroscópico asociado al ion Dy³⁺ se calcula por medio de ^{2S+1}L_J y se obtiene que es ⁶H_{15/2}, en el estado fundamental.

Las transiciones electrónicas que presenta el sistema SYP: Dy³⁺ se deben al ion Dy³⁺ y todas corresponden a transiciones f-f. De acuerdo a la regla de selección de Laporte, como las transiciones electrónicas son entre los mismos niveles (4f→4f), son transiciones prohibidas por lo que las bandas que se observan deben ser muy estrechas y poco intensas, sin embargo, éstas transiciones se vuelven permitidas debido al desdoblamiento de los orbitales. Tal situación genera estados energéticos distintos para el mismo orbital, permitiendo observar las bandas estrechas pero muy intensas.

También ocurre una transferencia de carga entre el ion O²⁻ y el Y³⁺ de la estructura anfitriona. Ésta transferencia de carga se observa siempre con una banda ancha, menor a 280nm [78]. El ion Dy³⁺ ha sido estudiado en diversos sistemas y presenta distintos niveles donde puede ocurrir la excitación y emisión (figura 3.2).

La excitación se lleva desde el estado fundamental del ion Dy³⁺, ⁶H_{15/2} hacia los niveles ⁴L_{3/2}, ⁴L_{19/2}, ⁴F_{5/2}, ⁶P_{7/2}, ⁶P_{5/2}, ⁴I_{13/2}, ⁴G_{11/2}, ⁴I_{15/2}, ⁴F_{9/2} [71, 78, 79, 80, 81, 82, 83]. Cuando están en éstos niveles, el sistema se relaja por medio de transiciones no radiativas que relajan hasta el estado ⁴F_{9/2}. Una vez ocurridas éstas transiciones no radiativas, ocurre la relajación en forma de transiciones radiativas en las que se observa la emisión. La emisión ocurre del nivel ⁴F_{9/2} a los niveles más bajos del estado ⁶H, yendo hacia ⁶H_{11/2}, ⁶H_{13/2} y ⁶H_{15/2} [84, 85, 86].

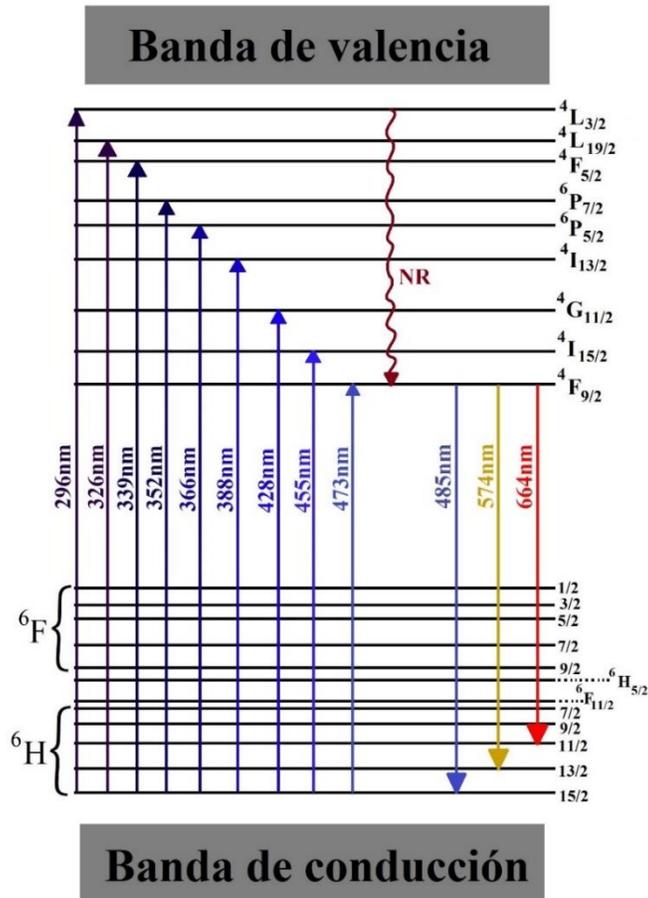


Figura 3.2. Transiciones electrónicas para el ion Dy^{3+} , observadas en diferentes sistemas.

c) Sistema LYPO:Eu³⁺

Al sistema $LiY_{5-x}Eu_xP_2O_{13}$ lo llamaremos LYPO:Eu³⁺. El compuesto $LiY_5P_2O_{13}$ fue estudiado por primera vez en 2015 como una estructura anfitriona para Eu³⁺ [87]. Éste sistema pretende solucionar las desventajas de algunos fósforos como el YAG:Ce³⁺ y YAGG:Ce³⁺, pues éstos no presentan bandas de emisión en rojo, dificultando su aplicación para led blancos por su bajo índice de reproducción cromática (CRI). También pretende mejorar al fósforo SYP:Dy³⁺ en cuanto a rendimiento cuántico, pues el fósforo SYP:Dy³⁺ ha presentado bajos rendimientos cuánticos [68].

Anteriormente se ha estudiado el comportamiento de una estructura similar a LYPO, en las que se pretende mejorar las propiedades fotoluminiscentes para su aplicación como fósforo rojo en leds que emitan en blanco. La estructura similar a LYPO es $\text{LiGd}_5\text{P}_2\text{O}_{13}:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} , la cual realiza transferencias de energía entre los iones activadores de europio y bismuto. Aunque con ésta combinación se logra una emisión cercana al color blanco, la desventaja es su largo tiempo de síntesis (12 horas) y la carencia de una medición de rendimiento cuántico [88].

Estructura cristalina tipo fosfato de metal alcalino-tierra rara

El compuesto $\text{LiY}_5\text{P}_2\text{O}_{13}$ es parte de una familia de estructuras similares. Estas familias de estructuras corresponden a un fosfato de un metal alcalino y una tierra rara. En los últimos años han ganado cierta atención debido a que muestran interesantes propiedades físicas y químicas. Éstas familias corresponden a compuestos de tipo MRP_2O_7 [89], $\text{MR}(\text{PO}_3)_4$ [90] y $\text{M}_3\text{R}(\text{PO}_4)_2$ [91], donde M es un metal alcalino y R es alguna tierra rara o metal de transición. Lo común entre éstos compuestos es el grupo fosfato y su variedad de presentación genera una variedad de familias.

Por otro lado, existen algunos fosfatos que involucran específicamente al Li^+ , que tienen la fórmula LiMPO_4 (M=Fe, Cu o Ni). Éstos fosfatos poseen propiedades electroquímicas favorables para la aplicación en baterías de ion litio [92].

Posteriormente, surgió una búsqueda por compuestos que incluyeran a los elementos litio y gadolinio, dilucidando su característica estructura en capas. Entre éstos compuestos, de los más estudiados ha sido el compuesto $\text{LiGd}_5\text{P}_2\text{O}_{13}$ (figura 4.1.a) [93]. Presentando especial atención en la estructura tipo $\text{LiM}_5\text{P}_2\text{O}_{13}$ (M= catión trivalente), la estructura encontrada es monoclinica con el grupo espacial centrosimétrico $C2/m$. El grupo PO_4 consiste en tetraedros distorsionados, ligados a iones del metal trivalente (Y^{3+} , Gd^{3+}), lo cual resulta en átomos de oxígeno compartidos por ambos, formando las capas de $[\text{M}_5\text{P}_2\text{O}_{13}]^-$ (figura 4.1.b), que a su vez, éstos iones M^{3+} forman poliedros con dos diferentes números de coordinación, 6 y 7 (figura 4.1.c).

El ion Li^+ se encuentra ligado a 4 átomos de oxígeno, delimitado entre los iones M^{3+} y los tetraedros de PO_4^{3-} . Algo inusual en éste tipo de estructura es la distancia entre cada ion Li^+ , pues esta distancia es muy similar a la distancia que tienen los átomos de Li en el litio metálico [94]. En el caso de nuestro sistema, el compuesto $\text{LiY}_5\text{P}_2\text{O}_{13}$, se observa la misma estructura cristalina monoclinica. Como se ha mencionado antes, los iones del metal trivalente forman poliedros distorsionados (figura 4.1.c) con número de coordinación 6 y 7.

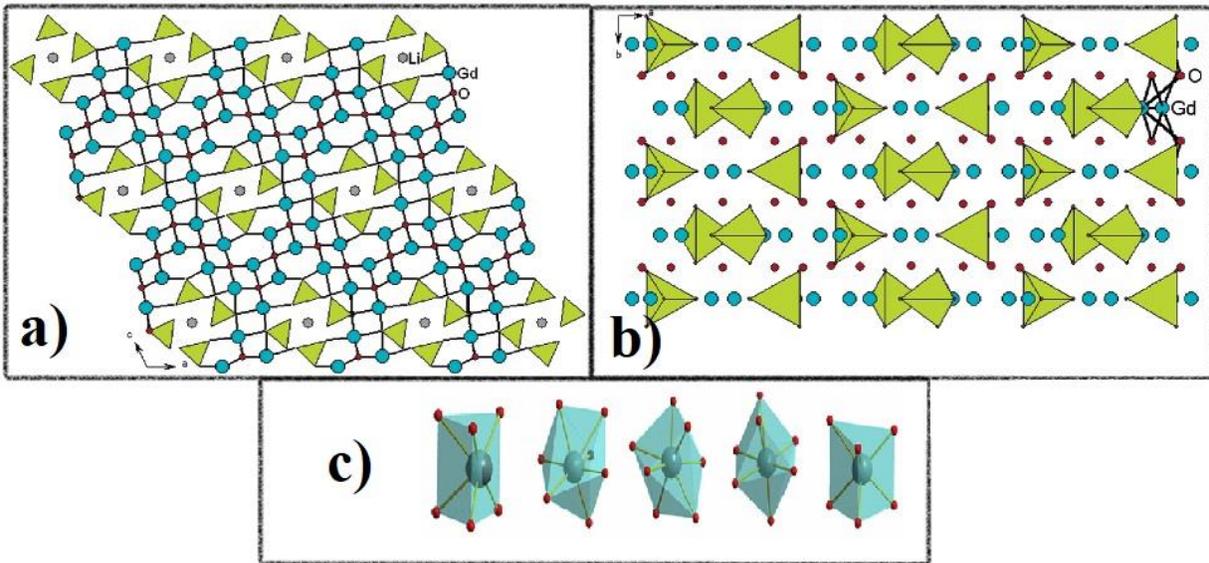


Figura 4.1. Estructura cristalina del sistema tipo $\text{LiM}_5\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Gd}^{3+}$, Y^{3+}); a) vista desde el eje b , conjunto de tetraedros PO_4^{3-} ; b) vista desde el eje c , capas de $[\text{M}_5\text{P}_2\text{O}_{13}]$ (se omiten los átomos de Li); c) M^{3+} formando poliedros con número de coordinación 6 y 7.

Cuando ésta estructura anfitriona se dopa con algún ion huésped, el ion que se sustituirá será aquel que tenga similitud en radio iónico con el ion activador.

En éste sistema, estaremos dopando con el ion Eu^{3+} . Observando los radios iónicos de la estructura anfitriona [69], el ion que se sustituirá será el ion Y^{3+} .

$$\text{Li}^+=0.76 \text{ \AA} \quad \text{P}^{5+}=0.17 \text{ \AA} \quad \text{Y}^{3+}=1.019 \text{ \AA} \quad \text{Eu}^{3+}_{\text{NC:6}}=0.95 \text{ \AA} \quad \text{Eu}^{3+}_{\text{NC:7}}=1.01 \text{ \AA}$$

Número de coordinación de ytrio y europio: 6 y 7

Así, se forma la solución sólida sustitucional $\text{LiY}_{5-x}\text{Eu}_x\text{P}_2\text{O}_{13}$.

Transiciones electrónicas del ion Eu^{3+}

La configuración electrónica del europio en estado fundamental es **Eu: [Xe] 4f⁷ 6s²** (la capa 5d está vacía), pero al estar en forma de ion, ha perdido los últimos 3 electrones, quedando **Eu³⁺: [Xe] 4f⁶**. El término espectroscópico asociado al ion Eu^{3+} se calcula por medio de $^{2S+1}L_J$ y se obtiene que es 7F_0 , en el estado fundamental.

Las transiciones electrónicas que presenta el sistema LYPO:Eu^{3+} se deben al ion Eu^{3+} . En éste caso, las transiciones que ocurren son transiciones f-f. Como ya se mencionó, son transiciones prohibidas por lo que las bandas que se observan deben ser muy estrechas y poco intensas, sin embargo, éstas transiciones se vuelven permitidas debido al desdoblamiento de los orbitales. Tal situación genera estados energéticos distintos para el mismo orbital, permitiendo observar las bandas estrechas y muy intensas. De principio, existe una transferencia de carga entre el ion Eu^{3+} y el O^{2-} , de tal forma que se revela como una banda intensa y ancha en una región de alta energía y baja longitud de onda, menor a 300nm [22].

El ion Eu^{3+} ha sido estudiado en diversos sistemas y presenta distintos niveles donde puede ocurrir la excitación y emisión (figura 4.2). La excitación se lleva desde el estado fundamental del ion Eu^{3+} , 7F_0 hacia los niveles 5H_6 , 5D_4 , 5G_3 , 5L_7 , 5L_6 , 5D_3 , 5D_2 [95, 96, 97, 98].

Cuando están en estos niveles excitados, el sistema se relaja por medio de transiciones no radiativas hasta los estados 5D_0 , 5D_1 , 5D_2 , e incluso se puede relajar a niveles más altos como 5D_3 o niveles 5L_j o 5H_j . A partir de éstos estados, las transiciones radiativas se efectúan, sin embargo la relajación desde estados más altos que el nivel 5D_0 ocurren más lento que las propias transiciones no radiativas, de tal forma que son poco probables y si se lograra observarlas, se verán como bandas muy pequeñas que se superponen con las transiciones más rápidas o como bandas de muy baja intensidad. [98].

Como ya se mencionó, se han informado transiciones radiativas desde estados 5D_1 , 5D_2 , 5D_3 , 5L_j o 5H_j hacia los estados 7F_0 , 7F_1 o mayores. Debido a que el número de transiciones radiativas es alto, en la figura 4.2 sólo se ejemplifican las más comunes.

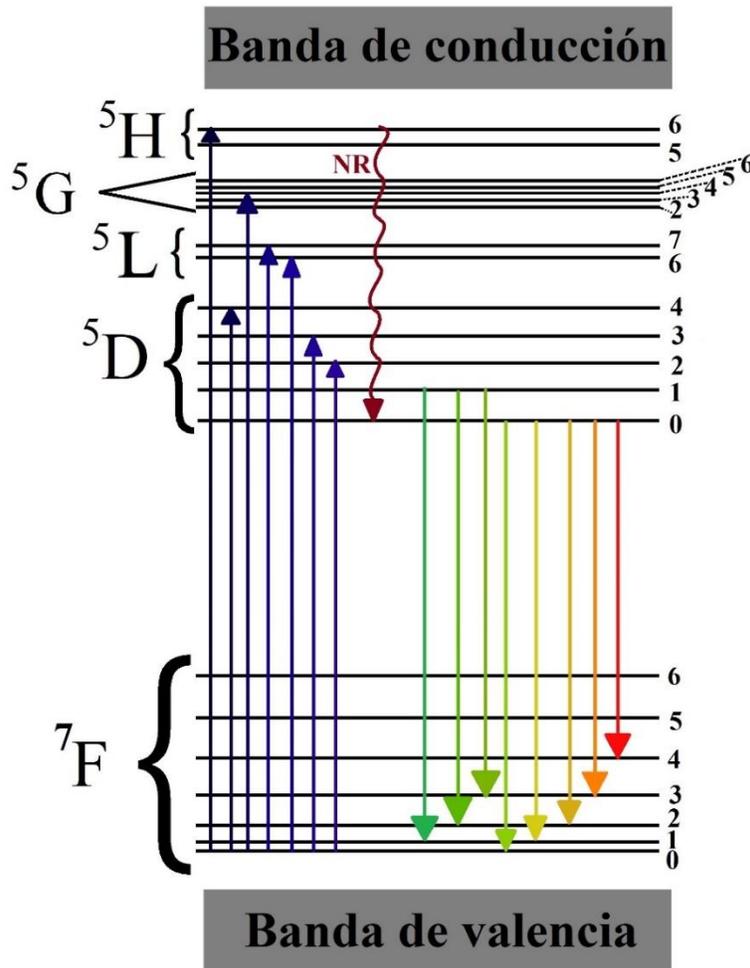


Figura 4.2. Transiciones electrónicas para el ion Eu^{3+} , observadas en diferentes sistemas. No se asigna a longitud de onda porque es ligeramente variable en cada sistema.

Capítulo 3: Síntesis y propiedades fotoluminiscentes de cada sistema

3.1 Sistema $Y_{3-x}Ce_xAl_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$

3.1.1 Experimental

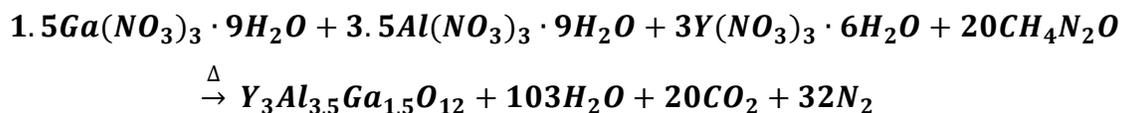
El sistema $Y_{3-x}Ce_xAl_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ es una solución sólida y se sintetizó por el método de combustión. Primero se buscó la cantidad de urea (combustible) necesaria para realizar la combustión, debido a que en ocasiones la reacción puede verse favorecida al variar la cantidad de combustible, tanto a mayor como a menor cantidad [41]. La cantidad de urea como reactivo, se considera que se encuentra entre 8, 20 y 36. Con los resultados obtenidos para el sistema de $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$, se elige realizar la síntesis de éste compuesto a diferentes concentraciones del ion Ce^{3+} con 20 moles de urea como cantidad inicial por cada 1.5 moles de nitrato de galio, para realizar la combustión.

El desarrollo experimental para la elección de la cantidad de urea se encuentra en el anexo 2.1. Los cálculos estequiométricos se presentan en el anexo 2.2.

Posteriormente se realiza la síntesis del sistema $YAGG:Ce^{3+}$ a las diferentes concentraciones propuestas ($x=0, 0.01, 0.03$ y 0.06). Se realizó por el método de combustión y posterior calcinación (tratamiento térmico posterior), colocando los respectivos reactivos en forma de nitrato como comburentes (agentes reductores) y a la urea como combustible (agente oxidante).

a) Síntesis del sistema $Y_3Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ (sin dopar, $x=0$)

El sistema YAGG se sintetizó por el método de reacción de combustión seguido de una calcinación a $900^\circ C$, partiendo de los nitratos correspondientes de galio ($Ga(NO_3)_3$), de aluminio ($Al(NO_3)_3$) y de ytrio ($Y(NO_3)_3$), además de urea, de acuerdo a la siguiente reacción:



Todos los reactivos son disueltos en un vaso de precipitados con la menor cantidad de agua posible. Una vez disueltos, se introducen a la mufla en un crisol, a 400°C por 10 minutos y se enfría a temperatura ambiente. Posteriormente, el polvo obtenido se coloca en un mortero y se mezcla triturando hasta que la muestra esté homogénea.

A continuación se coloca en un crisol y se lleva a 900°C por 2 horas, dejando enfriar a temperatura ambiente (tratamiento térmico).

Al producto obtenido se le realiza difracción de rayos X para caracterización y se miden sus propiedades fotoluminiscentes. En la figura 3.1.1 se observa el diagrama del proceso de síntesis del sistema YAGG sin dopar.

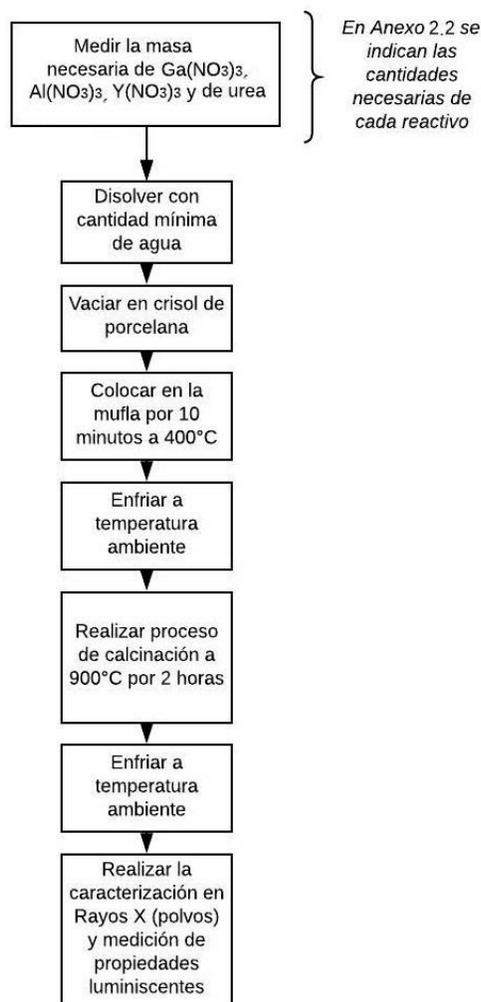
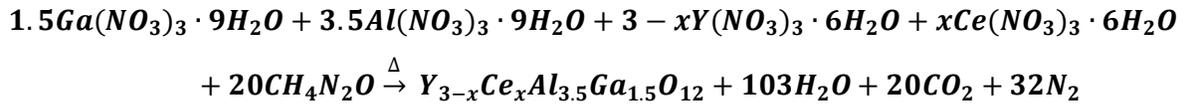


Figura 3.1.1. Diagrama del proceso de síntesis del sistema $Y_3Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$

b) Síntesis del sistema $Y_{3-x}Ce_xAl_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ ($x=0.01, 0.03$ y 0.06)

El sistema YAGG se sintetizó por el método de reacción de combustión seguido de una calcinación a 900°C , partiendo de los nitratos correspondientes de galio ($Ga(NO_3)_3$), de cerio ($Ce(NO_3)_3$), de aluminio ($Al(NO_3)_3$) y de ytrio ($Y(NO_3)_3$), además de urea, de acuerdo a la siguiente reacción:



La metodología de síntesis es la misma que para el sistema YAGG sin dopar, agregando el nitrato de cerio. En la figura 3.1.2 se muestra el diagrama del proceso de síntesis para el sistema YAGG:Ce:

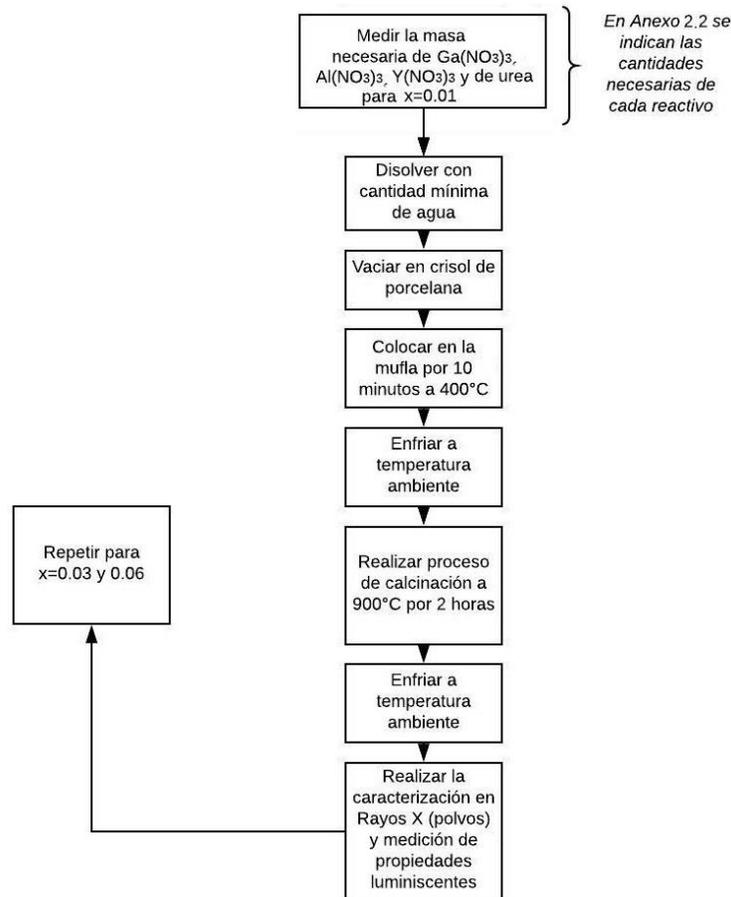


Figura 3.1.2. Diagrama del proceso de síntesis del sistema $Y_{3-x}Ce_xAl_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$

Con el fin de comparar todas las propiedades medidas para YAGG:Ce³⁺, se prepara el compuesto YAG:Ce³⁺, es decir, éste compuesto de granate sin el ion Ga³⁺. El método de preparación es el mismo.

3.1.2 Resultados y discusión del sistema YAGG:Ce³⁺

a) Difracción de rayos X (método de polvos)

Por medio de la difracción de rayos X se caracterizó el sistema YAGG:Ce³⁺ a diferentes concentraciones de Ce³⁺.

En la figura 3.1.3 se observa la comparación del difractograma experimental del sistema Y₃Al_{3.5}Ga_{1.5}O₁₂ (sin dopar) con la base de datos del ICDD [99], donde se identifica el compuesto deseado. Existen picos que no logran ser identificados con alguna fase en $2\theta = 31^\circ, 44^\circ, 48^\circ$ y 59° . Los datos cristalográficos obtenidos experimentalmente, se comparan con la tarjeta de datos cristalográficos no. 01-075-0556 del ICDD (Anexo 2.3), la cual se identifica con una estructura cristalina cúbica centrada en cuerpo, con un grupo espacial **la-3d (230)** y parámetros de red: $a=b=c= 12.163\text{\AA}$ y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

En la figura 3.1.4.a. se observan los 4 difractogramas del sistema Y_{3-x}Ce_xAl_{3.5}Ga_{1.5}O₁₂ (YAGG:Ce³⁺) a diferentes concentraciones ($x=0, 0.01, 0.03, 0.06$) y comparando los picos de todos los difractogramas con el difractograma ya identificado (sin dopar), es posible afirmar que la identificación, así como los parámetros de red y el grupo espacial, es el mismo para el sistema sin dopar y el sistema dopado a diferentes concentraciones del ion activador ($x=0.01, 0.03, 0.06$). En éste trabajo no se midieron los parámetros de red experimentalmente, sin embargo, al identificarse con la tarjeta, se supone que son los mismos. También, en la figura 3.1.4.b. se observan los 4 difractogramas de YAG:Ce³⁺, como marco comparativo, mostrando que los datos cristalográficos corresponden al mismo que YAGG:Ce³⁺.

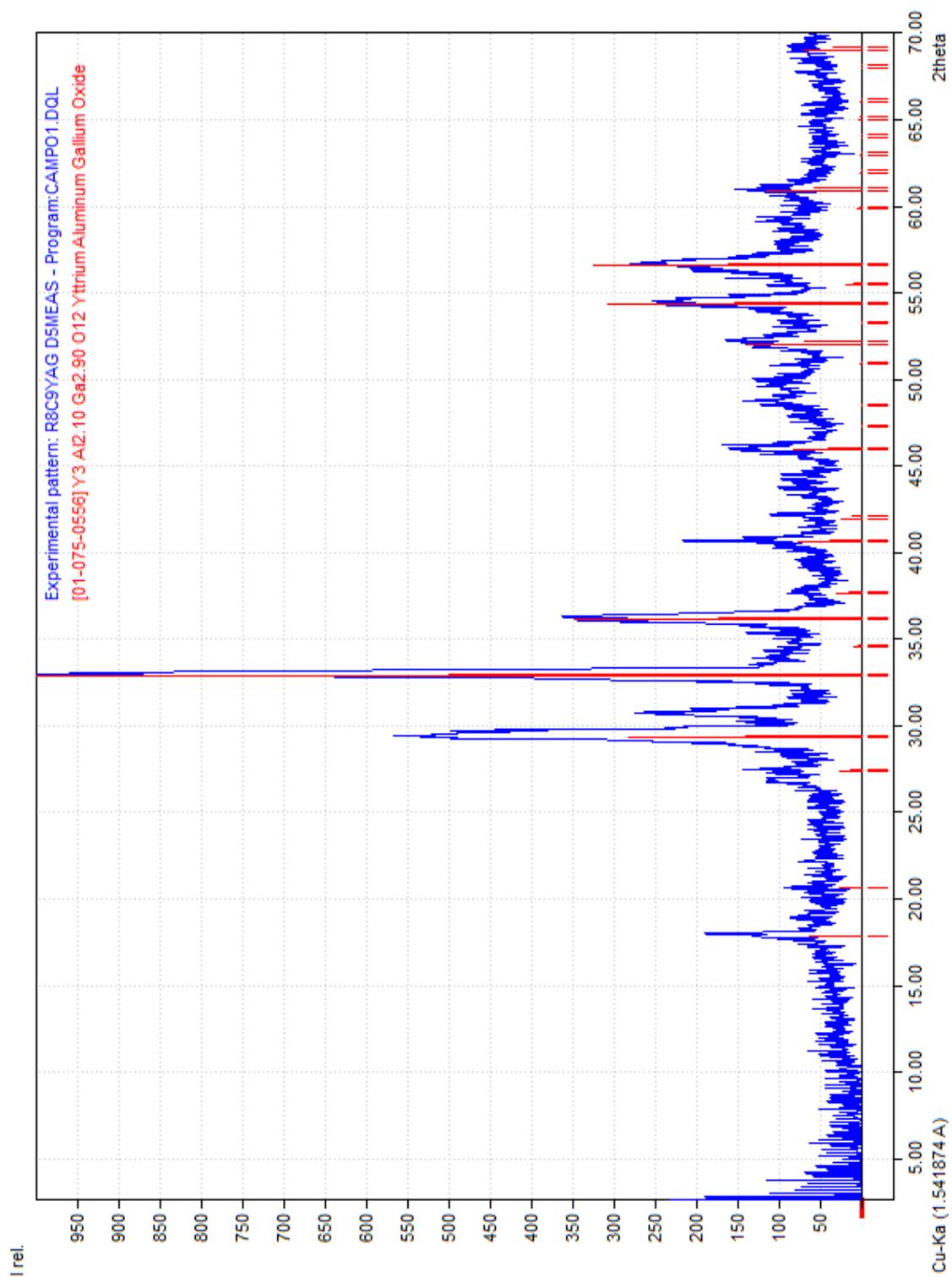


Figura 3.1.3. Caracterización del sistema $Y_3Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ con la base de datos del ICDD.

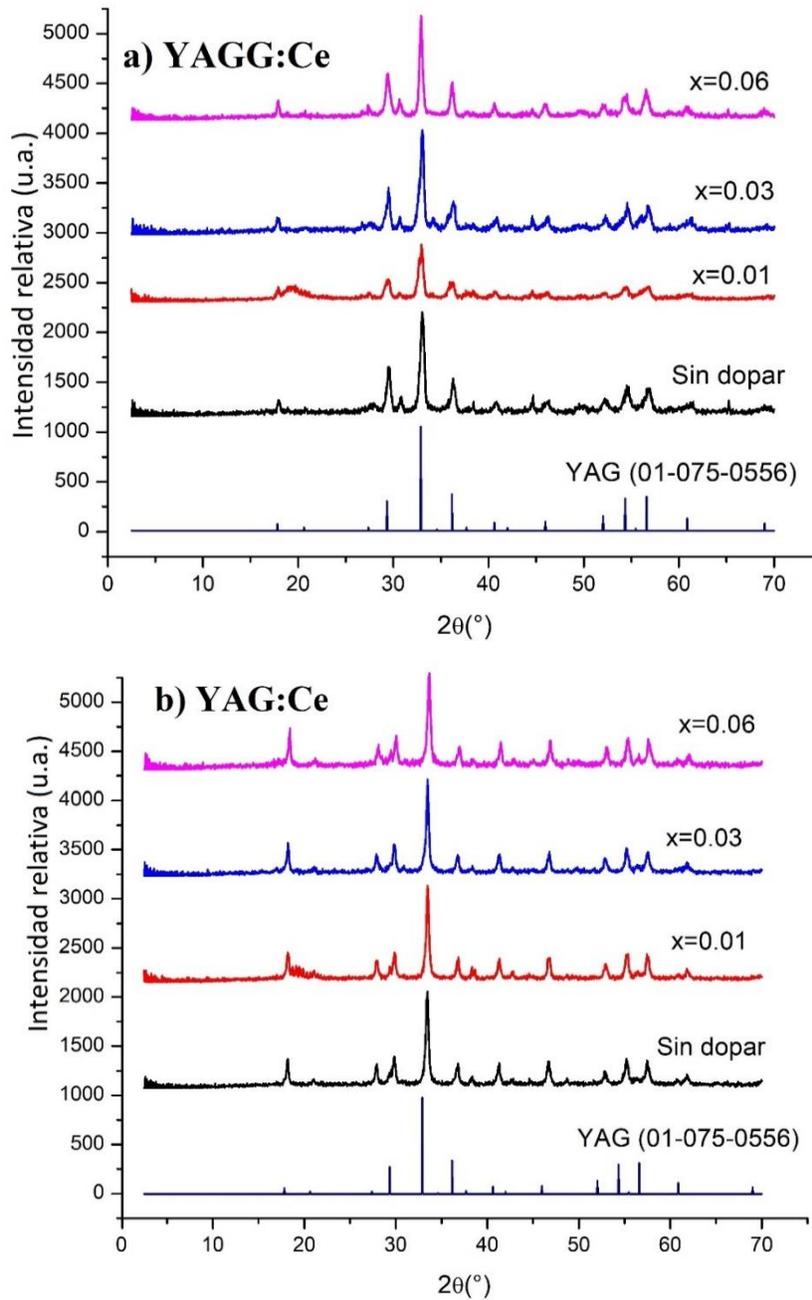


Figura 3.1.4. a) Comparación de los difractogramas a diferentes concentraciones de YAGG:Ce³⁺ (con x=0.01, 0.03 y 0.06) con el difractograma ya identificado del sistema (YAGG:Ce³⁺ sin dopar); b) difractogramas de YAG:Ce³⁺, como comparativo a los difractogramas de YAGG:Ce³⁺, observando la misma fase cristalina.

Se obtuvieron los tamaños de cristalito calculados por medio del software Xpolder® [100], que utiliza la ecuación de Scherrer. Los tamaños de cristalito promedio se muestran en la tabla 3.1.1, tanto para el sistema YAGG:Ce³⁺, como para YAG:Ce³⁺.

Tabla 3.1.1. Tamaño de cristalito promedio de los sistemas YAGG:Ce³⁺ y YAG:Ce³⁺ a diferentes concentraciones.

Concentración del sistema	Tamaño promedio de cristalito (nm) Y _{3-x} Ce _x Al _{3.5} Ga _{1.5} O ₁₂ (YAGG:Ce ³⁺)	Tamaño promedio de cristalito (nm) Y _{3-x} Ce _x Al ₅ O ₁₂ (YAG:Ce ³⁺)
Sin dopar	15.1	23.7
x=0.01	18.2	24.6
x=0.03	18.1	24.4
x=0.06	18.6	24.7

Con éstos tamaños de cristalito se puede observar que en ambos sistemas, el tamaño no depende de la concentración del ion Ce³⁺, pero sí de la presencia de éste. Sin el ion Ce³⁺, el cristalito es más pequeño que los dopados, pero el tamaño de los dopados no indica dependencia con la concentración. Por otro lado, en la comparación del sistema con galio y sin galio, existe un tamaño de cristalito mucho mayor en el que no tiene al ion Ga³⁺.

b) Espectros de excitación

Se realizaron los espectros de excitación del sistema YAGG:Ce³⁺, a una longitud de onda de emisión de 511nm, a diferentes concentraciones de Ce³⁺ (figura 3.1.5).

Los espectros obtenidos muestran 2 bandas correspondientes al ion Ce³⁺. No tomaremos en cuenta a la banda menor a 250nm ya que se sabe que ésta banda ancha puede ser consecuencia de una transferencia de carga entre el ytrio y el oxígeno (TC Y-O) [22].

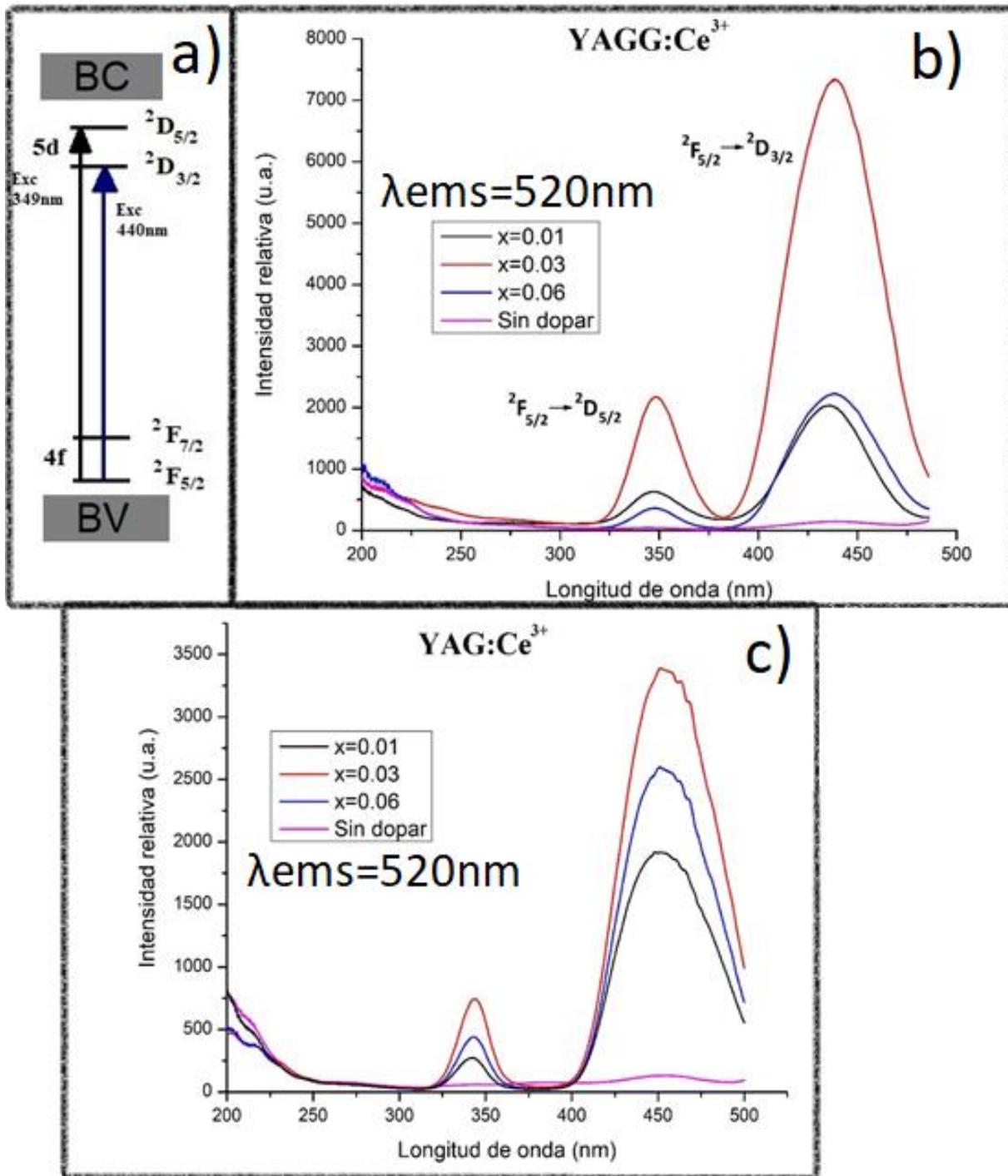


Figura 3.1.5. a) Transiciones electrónicas de excitación del ion Ce^{3+} correspondientes a las bandas 349nm y 440nm; b) Espectros de excitación del sistema $YAGG:Ce^{3+}$ para $x=0, 0.01, 0.03$ y 0.06 , a longitud de onda de emisión en 511nm; c) Espectros de excitación del sistema $YAG:Ce^{3+}$ para $x=0, 0.01, 0.03$ y 0.06 , a longitud de onda de emisión en 520nm.

c) Espectros de emisión

Para la realización de los espectros de emisión, se tomaron las 2 bandas de excitación predominantes: 349nm y 440nm. En la figura 3.1.6 se observan las transiciones electrónicas de relajación del ion Ce^{3+} . Aunque se efectúen dos transiciones diferentes y el mecanismo de relajación sea diferente, se observará en la misma longitud de onda de emisión (511nm).

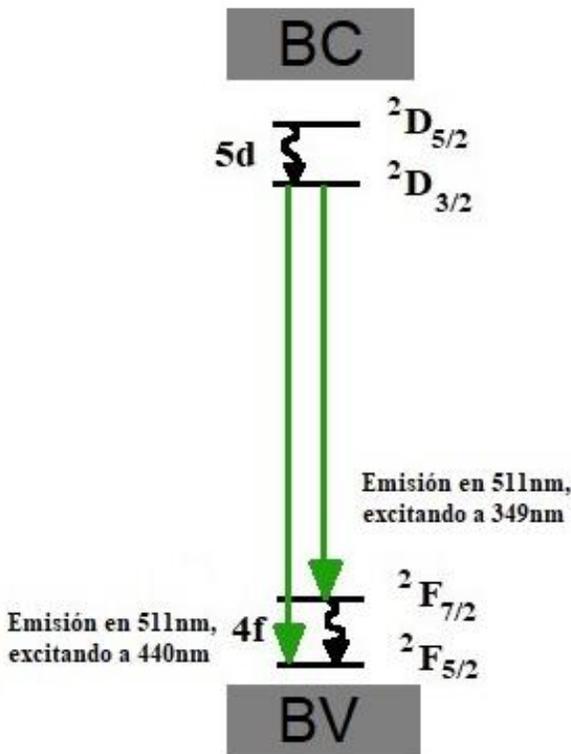


Figura 3.1.6. Relajación del ion Ce^{3+} en el sistema $\text{YAGG}:\text{Ce}^{3+}$, donde se destaca que la emisión está efectuada a una sola longitud de onda (511nm), sin embargo se sabe que existen 2 mecanismos de relajación, cada uno correspondiente a una longitud de onda de excitación.

De acuerdo a la excitación que se realizó, hay 2 posibilidades de excitación ($^2D_{5/2}$ y $^2D_{3/2}$). Si el electrón excitado está en $^2D_{5/2}$, se relajará por transición no radiativa al nivel $^2D_{3/2}$ para llevar la relajación radiativa hasta el nivel $^2F_{5/2}$. Si el electrón excitado está en el nivel $^2D_{3/2}$, se relajará de manera radiativa al nivel $^2F_{7/2}$ para después relajarse de manera no radiativa hasta el estado fundamental.

En las figuras siguientes (3.1.7 y 3.1.8), se observan los espectros de emisión, excitando a una longitud de onda de **349nm y 440nm** respectivamente, que aunque ambas muestran una banda en la misma posición, dependiendo la longitud de onda con la que se excite, será la transición electrónica que le corresponda (como se ha explicado en el párrafo anterior).

En la figura 3.1.7 se observan los espectros de emisión excitando a **349nm** y el diagrama CIE asociado al espectro. En la figura 3.1.7.a, el espectro muestra una banda de emisión en 511nm. Ésta banda en 511nm corresponde a una relajación del primer estado excitado del nivel 5d al estado excitado del nivel 4f ($^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$).

También se observa un máximo en la intensidad de emisión cuando la concentración de Ce^{3+} es 3% mol ($x=0.03$) en la estructura cristalina. Esto indica que existe un efecto de aniquilación de fotoluminiscencia, ya que al aumentar la concentración del ion Ce^{3+} , se llega a un máximo de intensidad y posteriormente al seguir aumentando la concentración, la intensidad disminuye.

En la figura 3.1.7.b, se puede observar el diagrama CIE en el que se calculó el color de emisión por medio del espectro de emisión, en el cual podemos observar que la red anfitriona emite en azul y cuando está dopada emite en colores cercanos al verde-amarillento, característico del Ce^{3+} , **excitando a 349nm**.

En la figura 3.1.7.c se muestran los espectros de emisión del sistema sin galio (YAG: Ce^{3+}), excitando con 349nm y realizado con las mismas condiciones experimentales. Como podemos observar, la intensidad es significativamente menor (hasta 1000 unidades menor).

Aunque la banda es igual y el color resulta el mismo, el compuesto YAGG:Ce³⁺ es mejor porque presenta un aumento en intensidad. Es importante recordar que la transición electrónica para el sistema YAGG y para el sistema YAG, es la misma.

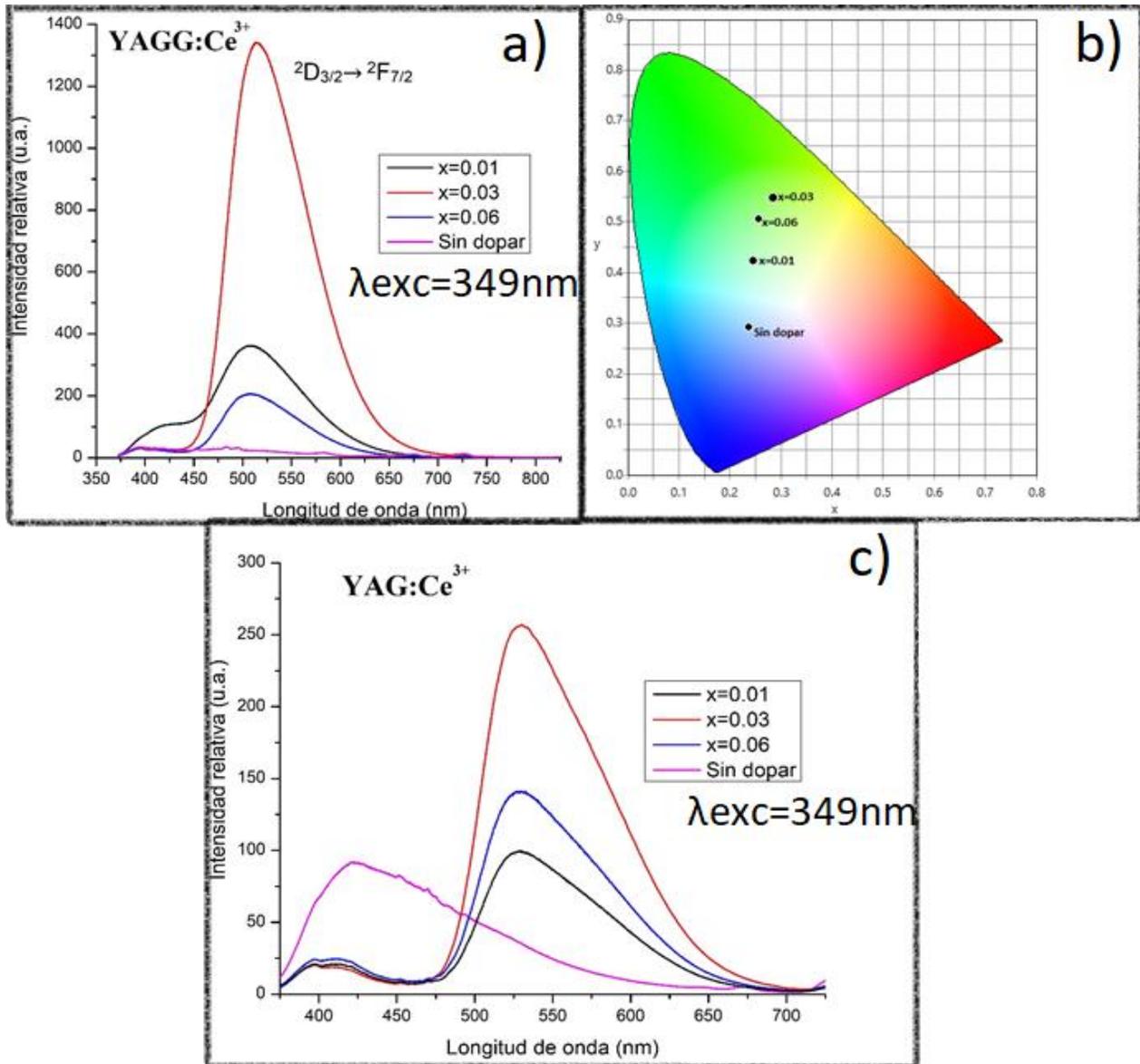


Figura 3.1.7. a) Espectro de emisión de YAGG:Ce³⁺; b) diagrama CIE de color del sistema YAGG:Ce³⁺ para $x=0, 0.01, 0.03$ y 0.06 , a longitud de onda de excitación en 349nm ; c) espectro de emisión de YAG:Ce³⁺ excitando a 349nm .

En la figura 3.1.8 se observan los espectros de emisión excitando a **440nm** para YAGG:Ce³⁺ y a 450nm para YAG:Ce³⁺, para una banda de emisión en 511nm para YAGG:Ce³⁺ y a 530nm para YAG:Ce³⁺. Ésta banda corresponde a una relajación del primer estado excitado del nivel 5d al estado basal del nivel 4f (²D_{3/2}→²F_{5/2}).

En la figura 3.1.8.a se observa un máximo en la intensidad de emisión cuando la concentración de Ce³⁺ es 3% mol (x=0.03) en la estructura cristalina. Esto indica que a ésta longitud de onda de excitación también existe un efecto de aniquilación de fotoluminiscencia, ya que al aumentar la concentración del ion Ce³⁺, se llega a un máximo de intensidad y posteriormente al seguir aumentando la concentración, la intensidad disminuye. En la figura 3.1.8.b, se puede observar el diagrama CIE en el que se calculó el color de emisión por medio del espectro de emisión, en el cual podemos observar que la red anfitriona emite cercano al blanco y cuando está dopada emite en colores cercanos al verde o verde-amarillento, característico del Ce³⁺, **excitando a 440nm**. A continuación, en la tabla 3.1.2 se muestran las coordenadas CIE para el sistema YAGG:Ce³⁺, excitando con 440nm. Como podemos ver, todas las coordenadas coinciden en una emisión cercana al verde. La muestra sin dopar no se coloca debido a su baja intensidad.

Tabla 3.1.2. Coordenadas CIE para el sistema YAGG:Ce³⁺, excitando a 440nm.

Y_{3-x}Ce_xAl_{3.5}Ga_{1.5}O₁₂	Coordenadas CIE (x, y)
x=0.01	0.2809, 0.5453
x=0.03	0.2982, 0.5710
x=0.06	0.2691, 0.5542

En la figura 3.1.8.c, se muestran los espectros de emisión del sistema sin galio (YAG:Ce³⁺), excitando con 450nm y realizado con las mismas condiciones experimentales. Se observa un máximo de banda en 530nm, además la intensidad es significativamente menor (hasta 5000 unidades menor).

Aunque la banda es igual y el color resulta el mismo, el compuesto YAGG:Ce³⁺ es mejor porque presenta un aumento en intensidad. Es importante recordar que la transición electrónica para el sistema YAGG y para el sistema YAG, es la misma.

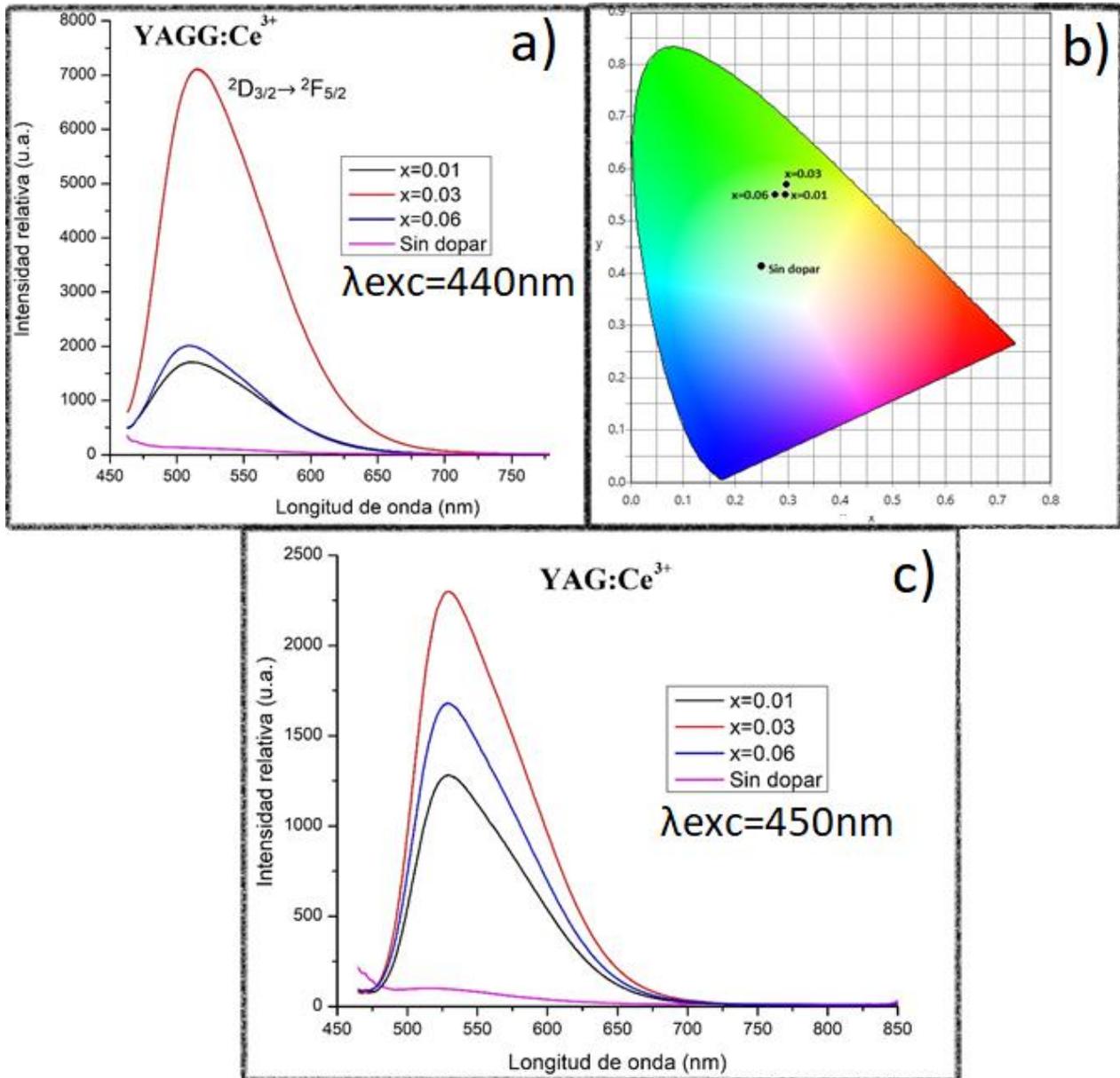


Figura 3.1.8. a) Espectro de emisión del sistema YAGG:Ce³⁺; b) diagrama CIE de color del sistema YAGG:Ce³⁺ para x=0, 0.01, 0.03 y 0.06, a longitud de onda de excitación en 440nm; c) espectro de emisión de YAG:Ce³⁺ excitando a 450nm.

Éste espectro de emisión, excitando a 440nm (figura 3.1.8.a), es de gran importancia debido a que la excitación se realiza con 440nm, es decir, con luz azul y es muy funcional en la construcción de ciertos tipos de led, pues se excita con un led azul y el fósforo que se excita en el azul, emite en verde a lo que la suma de ambos colores produce una luz cercana al blanco [45].

d) Desplazamiento de Stokes

La brecha óptica del YAGG está en el orden de 6.5eV [101, 102].

En la figura 3.1.9. se puede observar el desplazamiento de Stokes para YAGG:Ce y YAG:Ce, correspondiente a la concentración $x=0.03$, ya que fue el de máxima intensidad relativa.

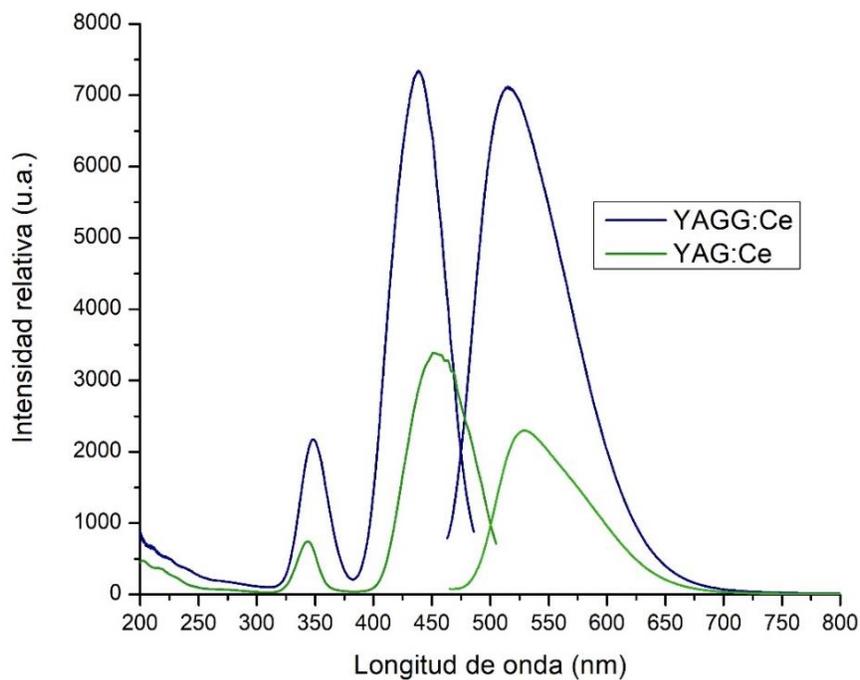


Figura 3.1.9. Desplazamiento de Stokes para el sistema $Y_{3-x}Ce_xAl_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ y para $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ($x=0.03$). La energía del desplazamiento de Stokes corresponde a 0.3918eV para YAGG:Ce³⁺ y 0.4162eV para YAG:Ce³⁺, energía baja que implica relajación cruzada.

El desplazamiento de Stokes se observa entre el máximo de la banda de excitación de menor energía y el máximo de su respectiva emisión. La energía del desplazamiento de Stokes se calcula por medio de $E = h \frac{c}{\lambda}$, donde h es la constante de Planck (eV·s), c es la velocidad de la luz (m/s) y λ es la longitud de onda (m).

En la tabla 3.1.3 se muestran las bandas de excitación, emisión y la energía para cada sistema.

Tabla 3.1.3. Diferencia de energía entre la banda de excitación y la banda de emisión de cada sistema (YAGG:Ce y YAG:Ce).

Sistema	Longitud de onda (nm)	Energía (eV)	Diferencia de energía (eV)
YAGG:Ce ³⁺	440	2.8198	0.3918
	511	2.4280	
YAG:Ce ³⁺	450	2.7571	0.4162
	530	2.3409	

En el caso del sistema YAGG:Ce³⁺, la banda de 440nm corresponde a una energía de excitación de 2.8198eV, lo cual indica que la excitación se debe al ion Ce³⁺, ya que está debajo de la energía de la brecha óptica. Si la absorción fuera por parte de la estructura anfitriona (banda con energía igual o mayor a la brecha óptica) el fósforo tendría posibles aplicaciones en láseres, pero al estar por debajo de la brecha óptica, se hace posible su aplicación para led. Para la banda en 511nm, la energía de emisión es 2.4280eV, dando una diferencia de 0.3918eV entre la banda de excitación y emisión. Por tanto, 0.39184eV es la energía que se pierde en el proceso de excitación-emisión, como transiciones no radiativas entre el mismo ion Ce³⁺ en forma de aniquilación de luminiscencia por concentración con el mecanismo de relajación cruzada.

Comparando al sistema YAGG:Ce³⁺ y al sistema YAG:Ce³⁺, hay mayor pérdida de energía en el sistema YAG:Ce³⁺, lo que puede explicar que exista una mejora en la intensidad, el índice de reproducción cromática y la eficiencia cuántica.

El hecho de que el sistema YAGG:Ce³⁺ pueda ser usado en leds es por su alta eficiencia cuántica, además de que al tener un desplazamiento de Stokes pequeño, la relajación por transiciones no radiativas es baja [23]. Esto da una idea de que las transiciones no radiativas se deben a un proceso de relajación a través de la aniquilación de luminiscencia por concentración del ion Ce³⁺, más no por vibraciones de la misma estructura anfitriona, existiendo poca pérdida de energía. Como se puede observar, la banda de excitación se traslapa con la banda de emisión, lo que indica que existe comunicación entre la excitación y la emisión del ion Ce³⁺, corroborando que existe aniquilación de fotoluminiscencia por concentración.

e) Tiempo de decaimiento

El tiempo de decaimiento se realizó con el equipo que aparece en el anexo B. La longitud de onda de excitación con la que se realiza es con 440nm, que es la más intensa.

En la figura 3.1.10 se muestran las gráficas de tiempo de decaimiento a las cuales se les ha realizado un ajuste de tipo bi-exponencial, para los sistemas YAGG:Ce³⁺ y YAG:Ce³⁺. Éste ajuste de tipo bi-exponencial corresponde a una ecuación de tipo:

$$I = A_1 e^{(-t/\tau_1)} + A_2 e^{(-t/\tau_2)},$$

donde I es la intensidad a cada tiempo t , t es el tiempo, A es un factor relacionado a la muestra, y τ son constantes de la velocidad de decaimiento. Encontrando éstos parámetros, es posible conocer el tiempo de decaimiento según la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}$$

Una vez realizado el ajuste bi-exponencial a cada gráfico, se obtienen los parámetros necesarios para calcular el tiempo de decaimiento, según la ecuación anterior. Los parámetros y el tiempo de decaimiento para ambos sistemas, se muestran en la tabla 3.1.4.

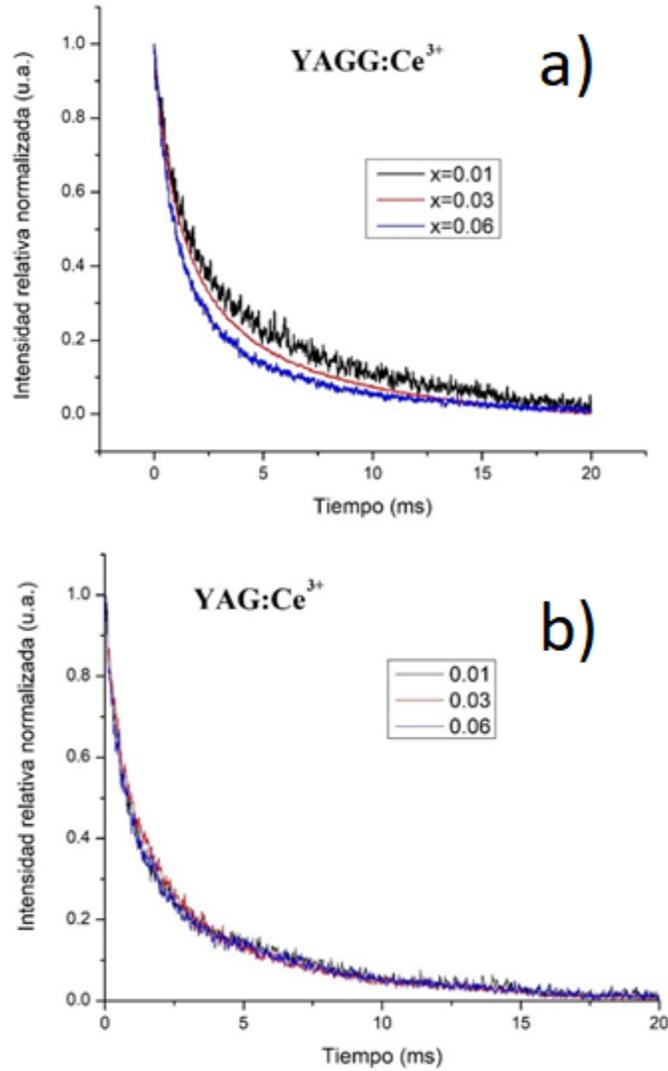


Figura 3.1.10. Tiempo de decaimiento del sistema $Y_{3-x}Ce_xAl_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$. a) Sistema YAGG:Ce³⁺; b) Sistema YAG:Ce³⁺.

Tabla 3.1.4. Tiempo de decaimiento del sistema $Y_{3-x}Ce_xAl_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ a diferente concentración.

Sistema	Concentración	A ₁	T ₁	A ₂	T ₂	Tiempo τ (ms)
$Y_{3-x}Ce_xAl_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ YAGG:Ce ³⁺	x=0.01	0.5027	1.1249	0.45715	7.5095	6.6065
	x=0.03	0.4390	5.8651	0.5478	0.9950	5.0142
	x=0.06	0.3899	4.4967	0.5891	0.8019	3.8126
$Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ YAG:Ce ³⁺	x=0.01	0.3596	5.1935	0.6103	0.6775	4.3748
	x=0.03	0.5742	0.6949	0.3581	4.8610	4.0841
	x=0.06	0.5344	0.8073	0.4068	0.2954	3.6047

Aunque el tiempo de decaimiento difiere entre el sistema con galio y el sistema sin galio, lo hace de manera no significativa, pues como se ha mencionado anteriormente, el tiempo de decaimiento debe estar en el orden de milisegundos para poder ser aplicados en leds. Por tanto, éste es un buen indicio de que ambos sistemas pueden ser utilizados en led.

Como se puede observar, existe dependencia de la concentración con respecto al tiempo de decaimiento (τ) encontrado. A mayor concentración de Ce^{3+} en la red anfitriona, menor tiempo de decaimiento habrá. Esto se debe a que en el momento en que la fuente de excitación se apaga, la relajación de los estados excitados tiene mayor probabilidad de ocurrir, debido a que existe mayor cantidad de iones Ce^{3+} en donde pueden ocurrir transiciones no radiativas, disminuyendo la intensidad con mayor rapidez comparado con aquellas donde hay menos concentración de iones Ce^{3+} .

Esto corrobora lo que el desplazamiento de Stokes indicó: La relajación ocurre por medio de transiciones no radiativas del Ce^{3+} y además por medio del mecanismo de aniquilación de fotoluminiscencia de relajación cruzada del Ce^{3+} .

f) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido fue realizada para la muestra con mayor intensidad de emisión relativa, correspondiente a $\text{Y}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$. Con ésta técnica se observó el tamaño de partícula de las muestra que presentó mayor intensidad relativa de emisión, es decir la muestra con $x=0.03$ (figura 3.1.11). En la figura 3.1.11(a), se observa una partícula con un tamaño aproximado de $2\mu\text{m}$. En ésta partícula es posible observar un aglomerado de partículas más pequeñas con tamaños y superficies distintas.

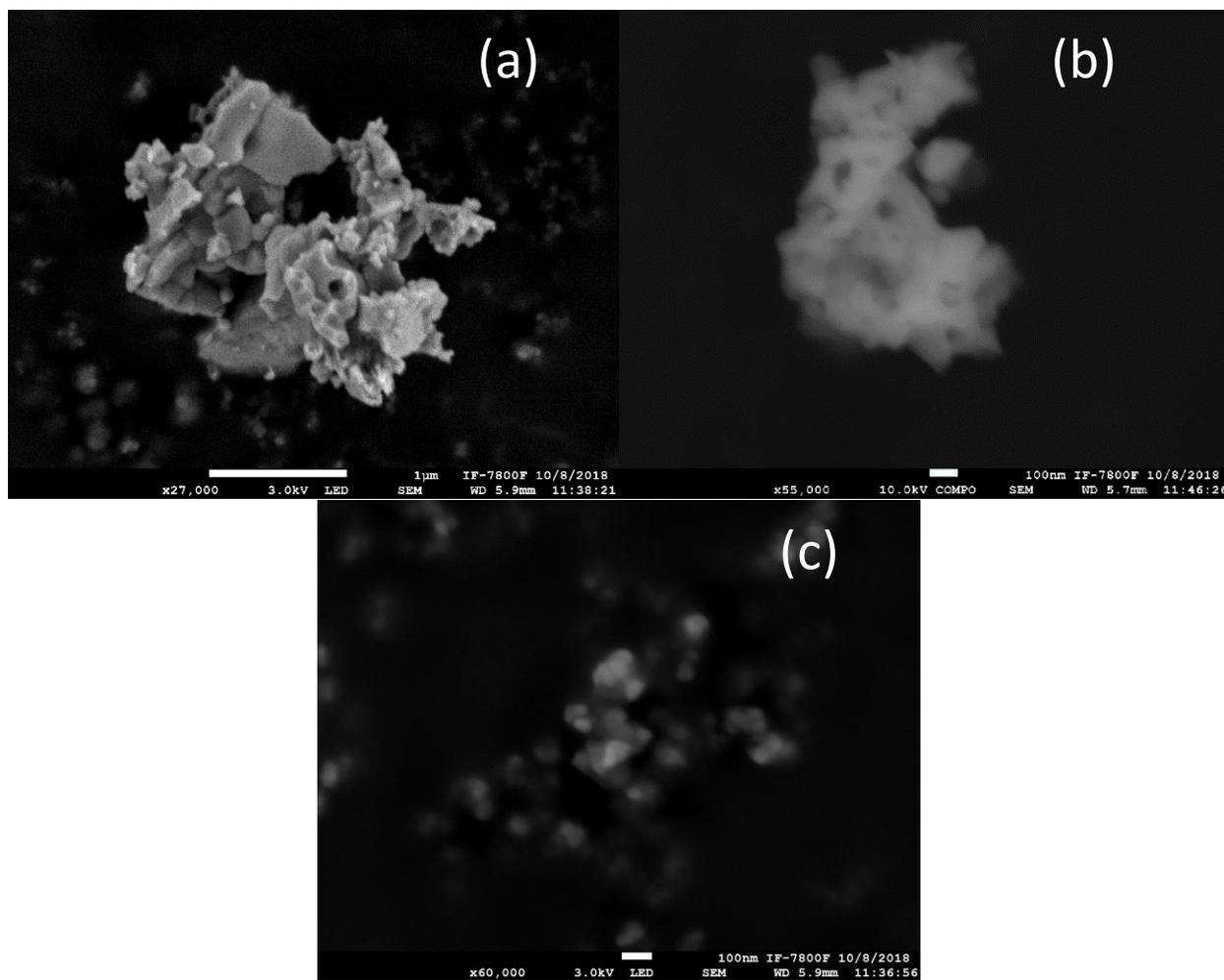


Figura 3.1.11. Microscopía electrónica de barrido para la muestra $Y_{2.97}Ce_{0.03}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$.

Las partículas presentes están distribuidas aleatoriamente debido al método de síntesis, sin embargo, es posible observar que existen partículas más pequeñas alrededor de éste aglomerado. Por tanto se realiza un acercamiento a éstas pequeñas partículas que están alrededor obteniendo la figura 3.1.11 (b) y (c). En el caso de la figura 3.1.11.b se observa una partícula con un tamaño aproximado de 500nm. En la figura 3.1.11.c se puede observar un aglomerado de partículas con forma muy similar a las anteriores, con un tamaño de hasta 200nm. Cada partícula que forma el aglomerado, presenta tamaños menores a 100nm, existiendo la posibilidad de que cada uno de esas partículas sea en realidad el cristalito. Esto respalda la medición realizada por XRD, donde se calcula el tamaño de cristalito en el intervalo de los 25nm.

g) Rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico de los sistemas YAG:Ce³⁺ y YAGG:Ce³⁺, calculado con longitud de onda de excitación de 450nm y 440nm, respectivamente, se coloca en la tabla 3.1.5:

Tabla 3.1.5. Rendimientos cuánticos de los sistemas $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ y $Y_{3-x}Ce_xAl_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ a diferentes concentraciones.

Sistema	Concentración	Rendimiento cuántico (%)
YAG:Ce ³⁺	x=0.01	35.8%
	x=0.03	59.6%
	x=0.06	26.3%
YAGG:Ce ³⁺	x=0.01	33.4%
	x=0.03	74.4%
	x=0.06	38.1%

Se colocan los espectros de emisión en el software encontrando diferentes valores de rendimiento cuántico, para lo que se utiliza la siguiente ecuación, donde QY es el rendimiento cuántico (Quantum Yield), θ_d es el rendimiento cuántico directo, θ_i es el rendimiento cuántico indirecto y A_d es la absorbancia directa.

$$QY = \theta_d - (1 - A_d)\theta_i$$

Existen valores de rendimiento cuántico reportados para ambos sistemas, siendo de $\approx 70\%$ para YAG:Ce³⁺ [103, 104] y de $\approx 80\%$ para YAGG:Ce³⁺ [62]. El rendimiento cuántico obtenido con respecto la intensidad relativa de los espectros de emisión de YAG:Ce³⁺ y YAGG:Ce³⁺, concuerda indicando que la relación entre la intensidad y el rendimiento cuántico, es directamente proporcional como era de esperar, pues a mayor intensidad de emisión, mayor cantidad de fotones se emiten.

Es importante resaltar que las unidades del espectro de emisión, son unidades arbitrarias por lo que el valor de estas unidades no refleja una comparación entre sistemas, pero sí entre concentraciones del mismo sistema. Se puede observar que el rendimiento cuántico no depende de la concentración del ion Ce^{3+} .

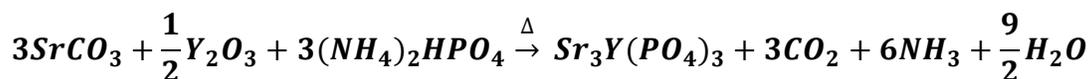
3.2 Sistema $Sr_3Y_{1-x}Dy_x(PO_4)_3$

3.2.1 Experimental

El sistema $Sr_3Y_{1-x}Dy_x(PO_4)_3$, para $x=0, 0.02, 0.04$ y 0.06 es una solución sólida y se sintetizó por el método de reacción en estado sólido. Se buscó la temperatura óptima para efectuar la reacción. Los cálculos estequiométricos se presentan en el anexo 3.1.

a) Síntesis del sistema $Sr_3Y(PO_4)_3$ (sin dopar, $x=0$)

En la figura 3.2.1 se observa el diagrama del proceso de síntesis del sistema $Sr_3Y(PO_4)_3$ sin dopar. El sistema $Sr_3Y(PO_4)_3$ se sintetizó por el método de reacción en estado sólido a $1300^\circ C$, partiendo de carbonato de estroncio ($SrCO_3$), óxido de itrio (Y_2O_3) y fosfato ácido de amonio ($(NH_4)_2HPO_4$), de acuerdo a la siguiente reacción:



Todos los reactivos son mezclados y pulverizados en un mortero hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente se coloca la mezcla en un crisol de alúmina y se introduce en la mufla a $1200^\circ C$ por 2 horas. Una vez concluido el tiempo, se apaga la mufla y se deja enfriar a temperatura ambiente. Debido a que la temperatura no fue suficiente, se aumentó a $1300^\circ C$ por el mismo tiempo (2 horas) y se obtuvo el compuesto deseado. Al producto obtenido se le realiza difracción de rayos X para caracterización y se miden sus propiedades fotoluminiscentes.

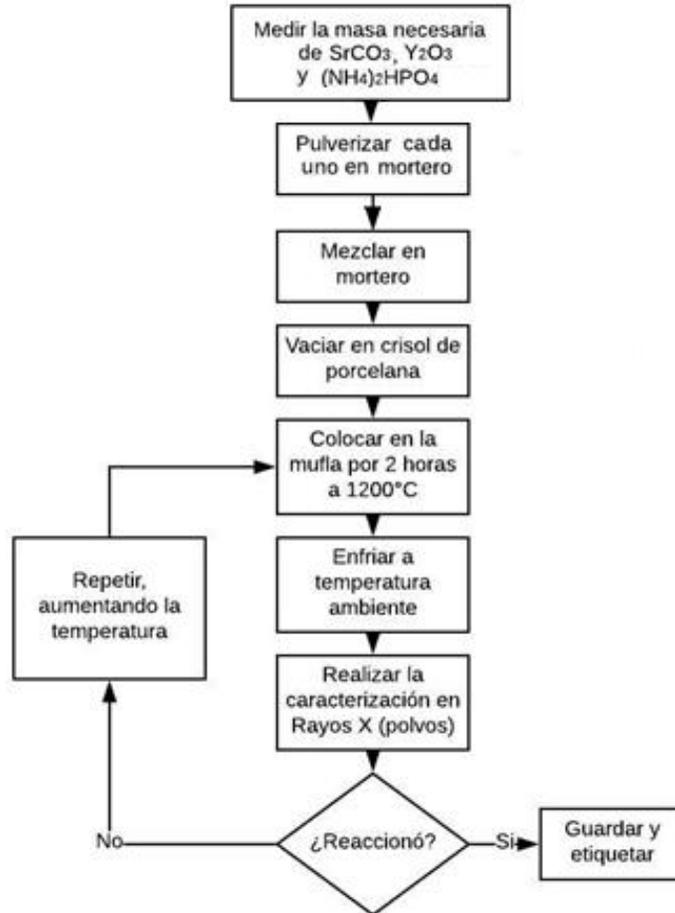
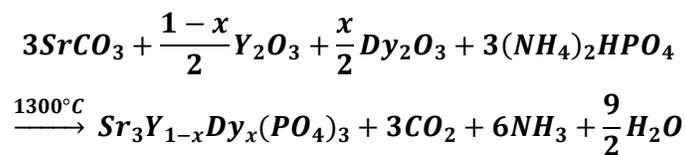


Figura 3.2.1. Diagrama del proceso de síntesis del sistema $Sr_3Y(PO_4)_3$

b) Síntesis del sistema $Sr_3Y_{1-x}Dy_x(PO_4)_3$

En la figura 3.2.2 se observa el diagrama del proceso de síntesis del sistema $Sr_3Y(PO_4)_3$ sin dopar. El tratamiento es igual al sistema sin dopar, a una temperatura de 1300°C .

El sistema $Sr_3Y_{1-x}Dy_x(PO_4)_3$, con $x=0.02, 0.04$ y 0.06 , se sintetizó por el método de reacción en estado sólido a 1300°C , partiendo de carbonato de estroncio ($SrCO_3$), óxido de itrio (Y_2O_3), óxido de disprosio (Dy_2O_3) y fosfato ácido de amonio ($(NH_4)_2HPO_4$), de acuerdo a la siguiente reacción:



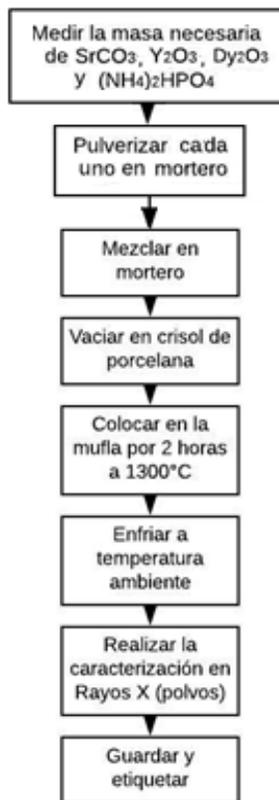


Figura 3.2.2. Diagrama del proceso de síntesis del sistema $Sr_3Y_{1-x}Dy_x(PO_4)_3$

3.2.2. Resultados y discusión

a) Difracción de rayos X (método de polvos)

Por medio de la difracción de rayos X se caracterizó el sistema SYP:Dy³⁺ sin dopar y a diferentes concentraciones del ion Dy³⁺. En la figura 3.2.3 se observa la comparación del difractograma experimental del sistema Sr₃Y(PO₄)₃ (sin dopar) con la base de datos del ICDD [99], donde se aprecia la existencia del sistema SYP. Los datos cristalográficos obtenidos experimentalmente, se comparan con la tarjeta de datos cristalográficos no. **00-044-0320** del ICDD (Anexo 3.2), la cual se identifica con el compuesto que representa un estructura cristalina cúbica centrada en cuerpo, con un grupo espacial **I-43d (220)** y parámetros de red: $a=b=c= 10.109\text{Å}$ y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

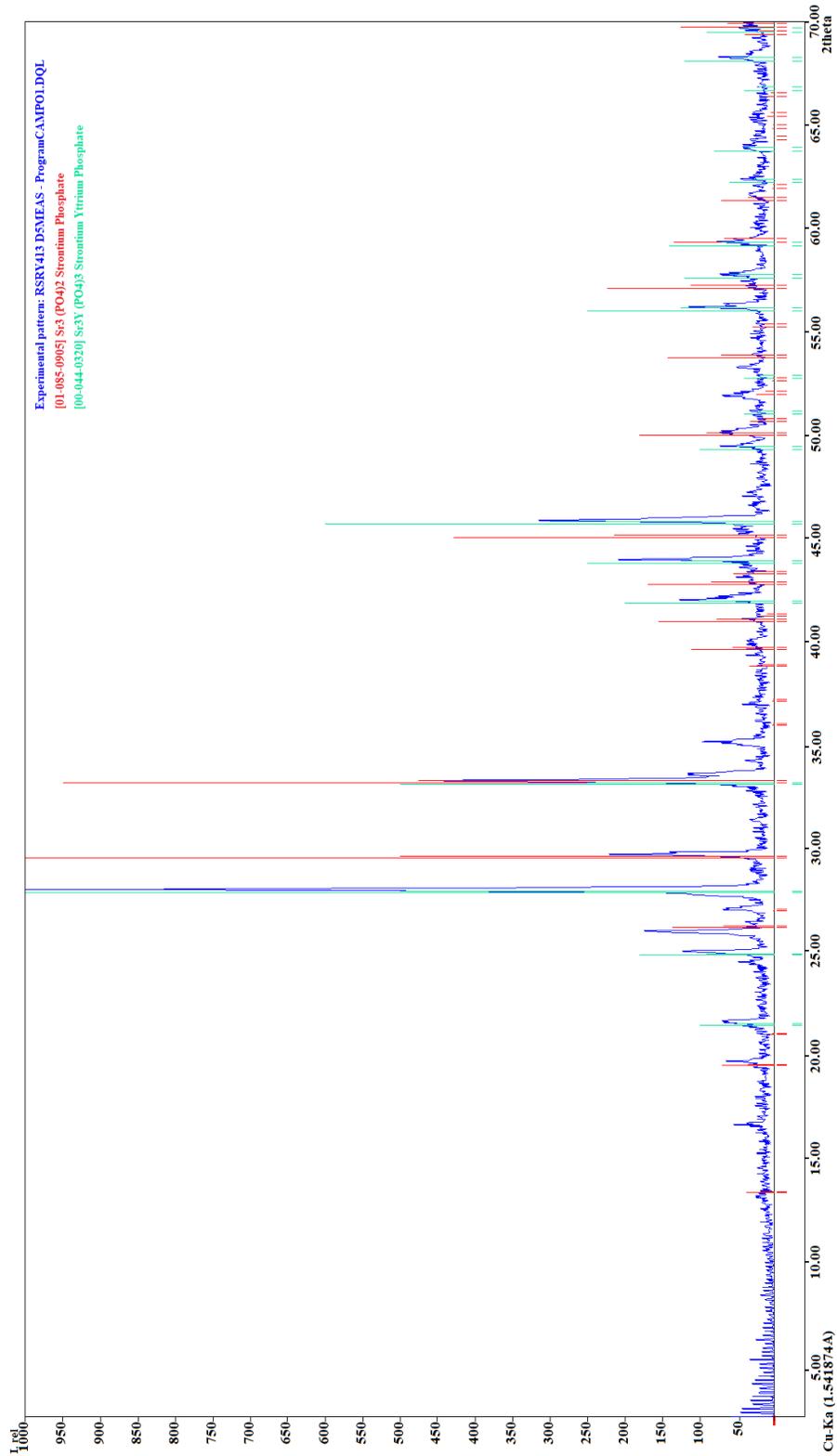


Figura 3.2.3. Caracterización del sistema $Sr_3Y_{1-x}Dy_x(PO_4)_3$ con la base de datos del ICDD.

Es posible observar que el sistema SYP está presente, sin embargo existen varios picos que no se identifican. Éstos picos corresponden a una segunda fase de $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, la que se identifica con número de tarjeta 00-024-1008 del ICDD, que indica que ésta fase se forma junto al proceso de síntesis de SYP [70].

Ésta segunda fase no tiene interferencia en cuanto a las propiedades fotoluminiscentes, ya que el ion Sr^{2+} no puede ser sustituido por el ion Dy^{3+} debido a la diferencia en radio iónico, como se mencionó anteriormente. También existen picos sin identificar con alguna fase en $2\theta = 16.5^\circ, 24.5^\circ, 35^\circ$ y 53°

En la figura 3.2.4 se observan los 4 difractogramas del sistema $\text{Sr}_3\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_3$ a diferentes concentraciones ($x=0, 0.02, 0.04$ y 0.06) y comparando los picos de todos los difractogramas con el difractograma ya identificado (sin dopar), es posible afirmar que la identificación, así como los parámetros de red y el grupo espacial, es el mismo para $x=0, 0.01, 0.03$ y 0.06 .

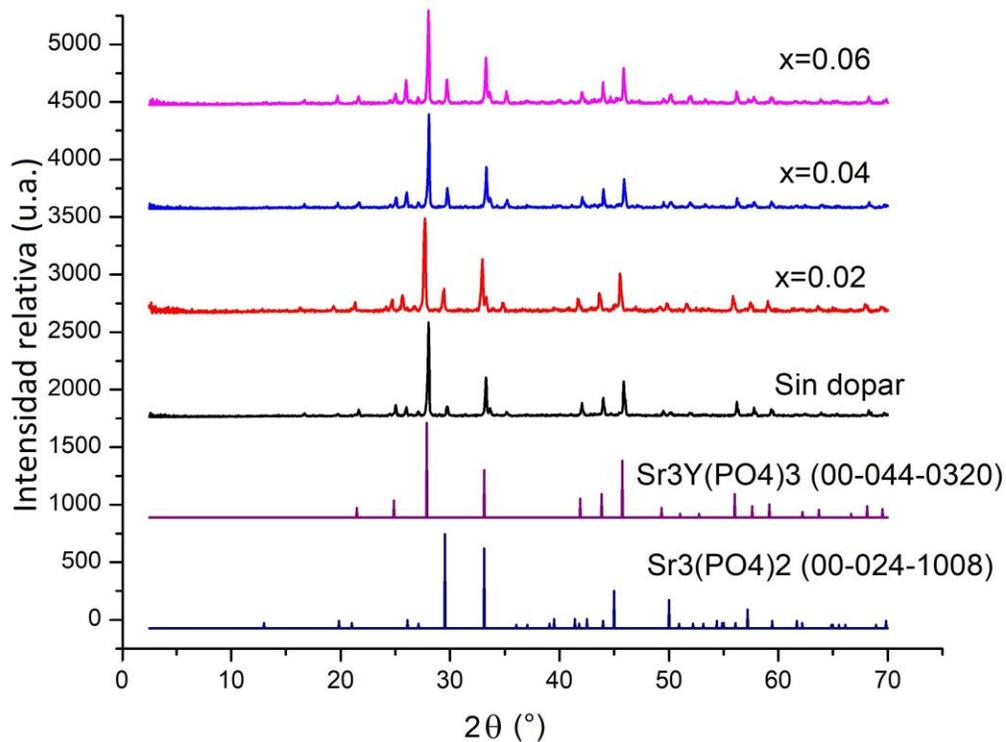


Figura 3.2.4. Comparación de los difractogramas a diferentes concentraciones con el difractograma ya identificado (sin dopar). Identificación de ambas fases $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$.

También, se obtuvieron los tamaños de cristalito calculados por medio del software Xpowder®, que utiliza la ecuación de Scherrer [100]. Los tamaños de partícula promedio se muestran en la tabla 3.2.1.

Tabla 3.2.1. Tamaño de cristalito promedio (nm) del sistema $Sr_3Y_{1-x}Dy_x(PO_4)_3$ a diferentes concentraciones.

Sistema $Sr_3Y_{1-x}Dy_x(PO_4)_3$	Tamaño promedio de cristalito (nm)
Sin dopar	57.0
x=0.02	41.2
x=0.04	53.8
x=0.06	50.3

Con éstos resultados se puede observar que el tamaño de cristalito no depende de la concentración del ion Dy^{3+} , pero sí de la presencia de éste. Sin el ion Dy^{3+} , el cristalito es más grande que los dopados, pero el tamaño de los dopados no indica dependencia con la concentración.

b) Espectros de excitación

Se realizaron dos espectros de excitación del sistema $Sr_3Y_{1-x}Dy_x(PO_4)_3$, controlando la emisión a 487nm y 575nm, a diferentes concentraciones.

Los espectros obtenidos (figura 3.2.5) son similares, diferenciándose por la intensidad de las bandas. Ambos muestran las bandas características del ion Dy^{3+} . En la figura 3.2.5 se observa a menos de 250nm una banda ancha e intensa, correspondiente a una transferencia de carga (TC Y-O) entre el ion O^{2-} y el Y^{3+} de la estructura anfitriona [22]. Ésta banda de TC es más intensa con respecto a las bandas de Dy^{3+} cuando se excita a 487nm (figura 3.2.5.b) que cuando se excita con 575nm (figura 3.2.5.a), pues al excitar con 575nm, las bandas de Dy^{3+} se vuelven más intensas que la banda TC.

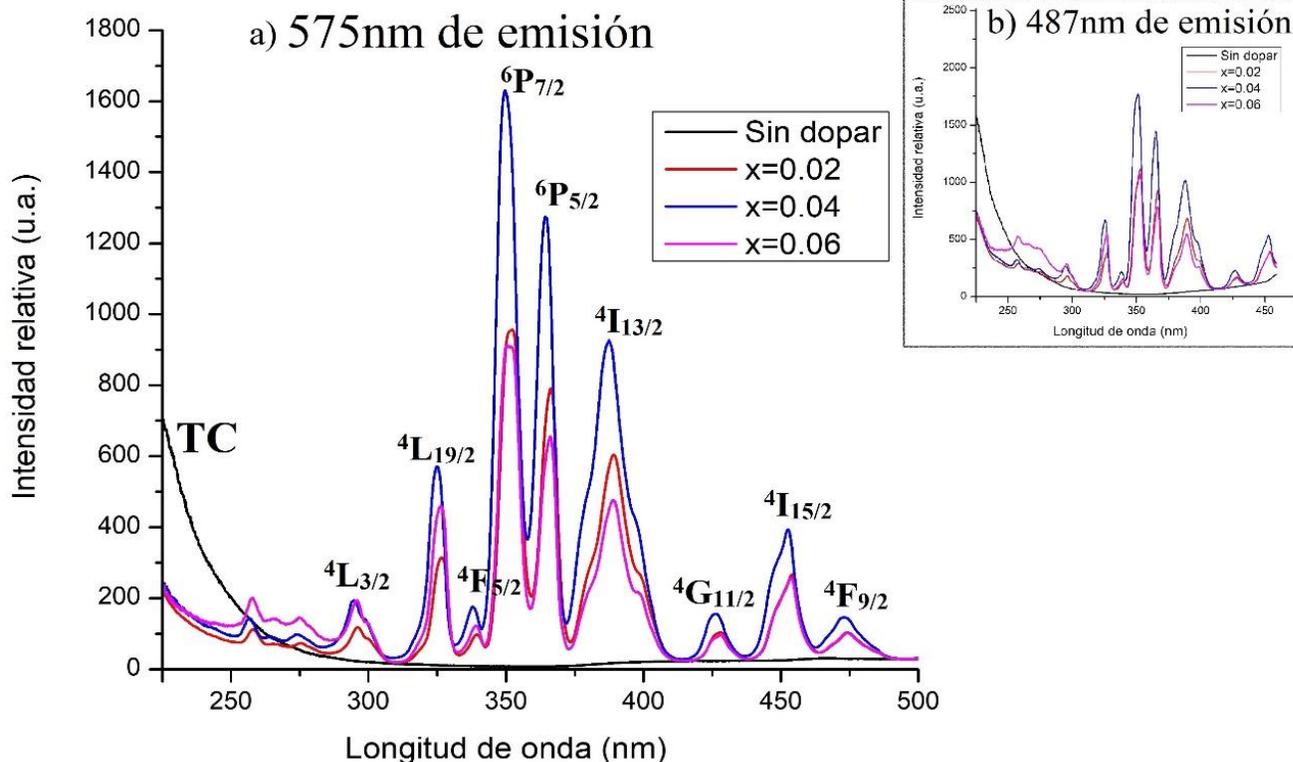


Figura 3.2.5. Espectros de excitación del sistema SYP:Dy³⁺; a) Manteniendo una longitud de onda de emisión a 575nm; b) Manteniendo una longitud de onda de emisión a 487nm. Se observan las mismas bandas en ambos espectros con las mismas transiciones (desde el estado ⁶H_{15/2}, hasta el estado indicado).

Aunque en ambos espectros se observa una intensidad relativa similar, la banda de TC es menos intensa cuando se mantiene una longitud de onda de emisión a 575nm. Esto se debe a que la energía de emisión a 575nm es menor que a 487nm, siendo los iones Dy³⁺ los que se tendrán mayor contribución energética para la recepción del color en 575nm, en vez de ser la estructura anfitriona.

Por otro lado, es importante recordar que existen dos fases identificadas por el método de polvos. La segunda fase (Sr₃(PO₄)₂) no interfiere en la medición de excitación, pues como se mencionó anteriormente, la transferencia de carga es entre el itrio y el oxígeno de la estructura anfitriona.

Si la segunda fase, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, tuviera interferencia, la excitación de la estructura anfitriona, sin dopar, se vería afectada produciendo una o más bandas correspondientes a ésta fase, sin embargo, podemos observar en la figura 3.2.5 que no es así.

En el caso de la estructura dopada, los iones Dy^{3+} sustituyen al ion Y^{3+} , por lo que la segunda fase de fosfato de estroncio únicamente se encuentra como espectadora. Esto se puede observar en el espectro de excitación y en las transiciones electrónicas, ya que todas las bandas corresponden al ion Dy^{3+} o a la TC de Y-O.

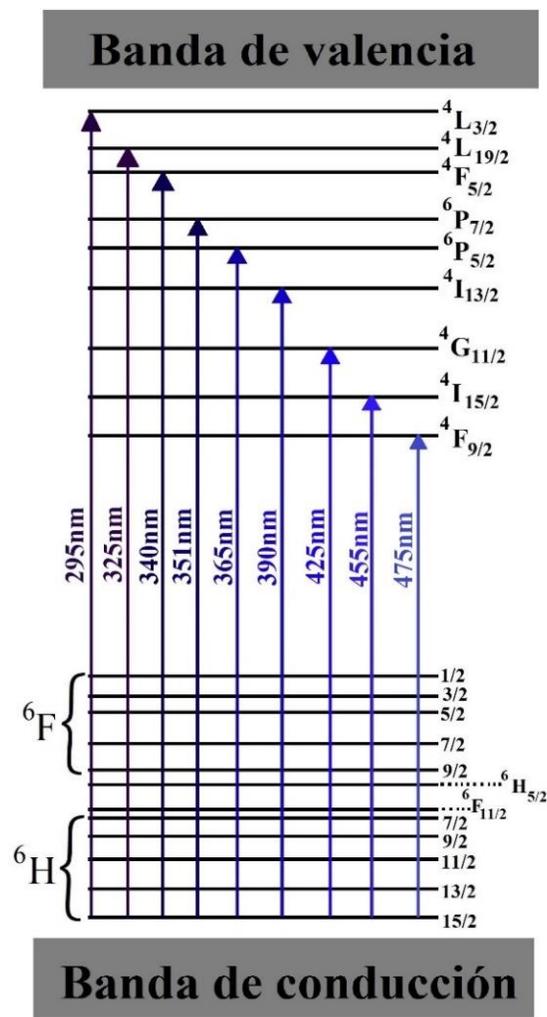


Figura 3.2.6. Diagrama de transiciones electrónicas en la excitación del sistema SYP:Dy^{3+} , a una longitud de onda de emisión de 575nm.

Las bandas de excitación observadas en los espectros de excitación, correspondientes al ion Dy^{3+} se muestran en la figura 3.2.6 [71, 79, 80, 81, 82, 83]. Estas transiciones observadas se relacionaron con las ya observadas, por lo que se hizo, de manera análoga, la asignación de ciertos términos espectroscópicos a las transiciones efectuadas a una cierta longitud de onda.

c) Espectros de emisión

Para realizar los espectros de emisión, se tomó la banda de excitación más intensa (351nm). En la figura 3.2.7.a se observan las imágenes respectivas a los espectros de emisión de SYP:Dy³⁺, a diferentes concentraciones del ion Dy³⁺. En la figura 3.2.7.b se observa la relajación del sistema SYP:Dy³⁺ donde es posible notar la relajación de forma no radiativa que ocurren de todos los estados excitados hasta el estado más bajo $^4F_{9/2}$. Posteriormente se efectúa una relajación de forma radiativa desde el estado $^4F_{9/2}$ hasta los estados $^6H_{15/2}$ (487nm), $^6H_{13/2}$ (575nm) y $^6H_{11/2}$ (664nm) [86], las cuales son las bandas que contribuyen en el espectro del azul, amarillo y rojo, respectivamente.

Este diagrama de relajación está respaldado por el espectro de emisión mostrado en la figura 3.2.7.a en el cual se observan 2 bandas intensas en 487nm y 575nm y una menos intensa en 664nm. Este espectro de emisión (figura 3.2.7.a) se realizó a una longitud de onda de excitación de 351nm y muestra que a cualquier concentración de Dy³⁺, existen las 3 bandas características de este ion, además de que se puede distinguir la intensidad relativa a diferentes concentraciones del mismo sistema $Sr_3Y_{1-x}Dy_x(PO_4)_3:Dy^{3+}$. Como podemos notar, el espectro con mayor intensidad relativa es el de concentración $x=0.04$, lo cual indica una aniquilación de fotoluminiscencia por concentración.

Los iones Dy³⁺ al encontrarse en una concentración al 4% mol, están en la concentración óptima para realizar la excitación y emisión de energía, sin embargo al aumentar la concentración hasta 6% mol, los iones Dy³⁺ se encuentran lo suficientemente cercanos para que la energía emitida por un ion Dy³⁺ sea absorbida por otro, existiendo una pérdida de energía considerable que afecta directamente a la intensidad de emisión.

Por último, en la figura 3.2.7.c, se observa el diagrama CIE donde se calculó el color de emisión por medio del espectro de emisión, en el cual podemos observar que la red anfitriona emite cercana al azul y cuando está dopada con el ion Dy^{3+} emite en un área muy cercana al blanco, independientemente de la concentración del ion Dy^{3+} . En la tabla 3.2.2 se muestran las coordenadas CIE para el sistema $SYP:Dy^{3+}$, excitando con 351nm. Como podemos observar, todas las coordenadas corresponden a un área cercana al blanco, siendo de gran utilidad. La muestra sin dopar no se coloca debido a su baja intensidad.

Tabla 3.2.2. Coordenadas CIE para el sistema $SYP:Dy^{3+}$. Excitando a 351nm

$Sr_3Y_{1-x}Dy_x(PO_4)_3$	Coordenadas CIE (x, y)
x=0.02	0.3127, 0.3454
x=0.04	0.3161, 0.3500
x=0.06	0.3111, 0.3449

Éste espectro de emisión (figura 3.2.7.a) es de gran importancia, debido a que la emisión del fósforo está en el área del color blanco del diagrama CIE, pues la contribución de cada banda influye en la emisión de luz blanca, además de que se puede observar que la concentración del sistema no perturba el color de emisión (coordenadas CIE) de manera significativa. Esto también tiene gran importancia debido a que la concentración del ion Dy^{3+} será importante únicamente para evitar la aniquilación de fotoluminiscencia.

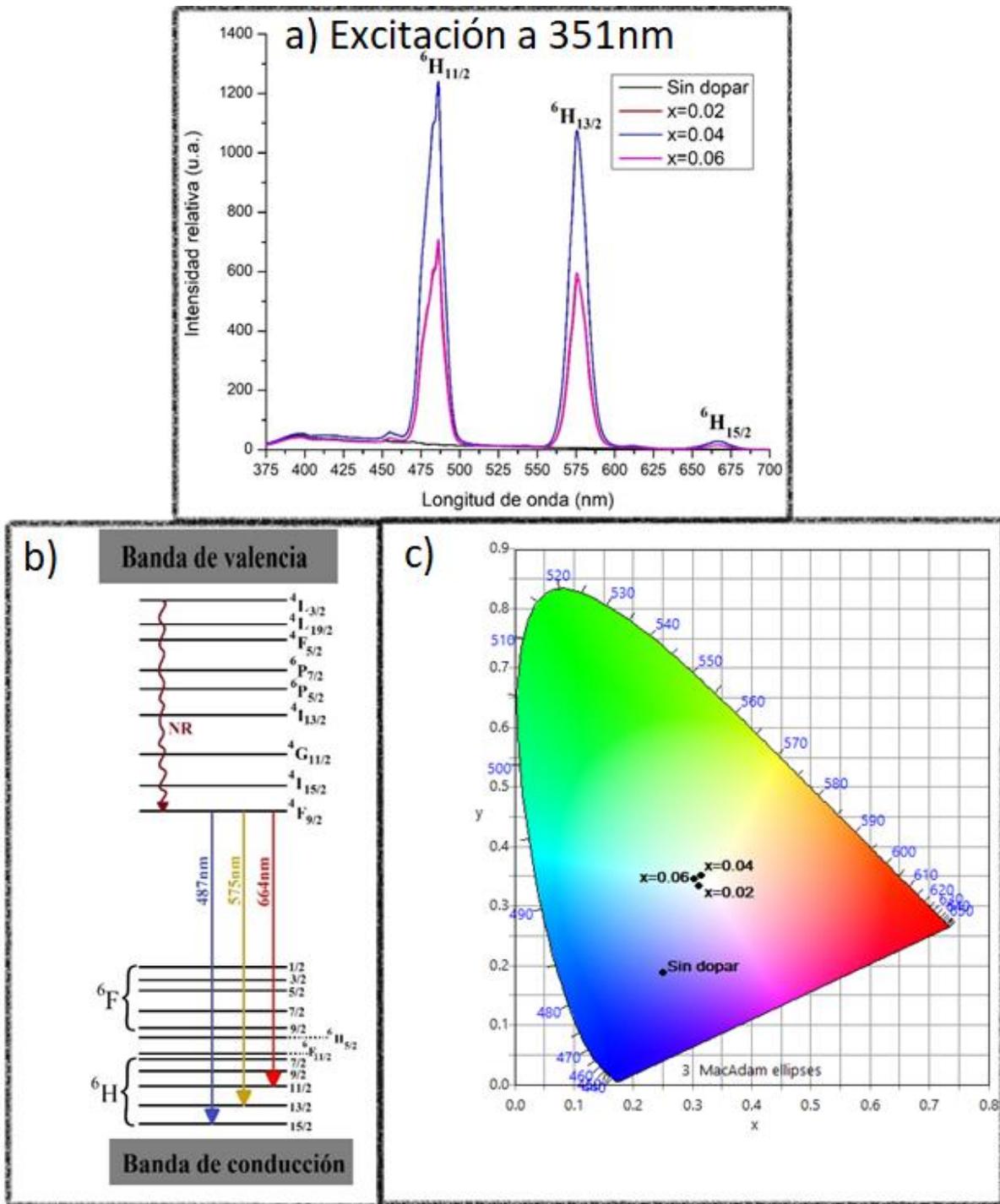


Figura 3.2.7. Emisión del sistema SYP:Dy³⁺ a una longitud de onda de excitación de 351nm. a) Espectro de emisión del sistema SYP:Dy³⁺ a diferentes concentraciones. b) relajación del sistema desde el estado ${}^4F_{9/2}$. c) diagrama CIE a diferentes concentraciones.

d) Desplazamiento de Stokes

En la figura 3.2.8 se puede observar el desplazamiento de Stokes para SYP:Dy³⁺, correspondiente a la concentración x=0.04, ya que ésta fue la de máxima intensidad relativa. El desplazamiento de Stokes se observa entre el máximo de la banda de excitación de menor energía y el máximo de su respectiva emisión. La energía del desplazamiento de Stokes se calcula por medio de $E = h \frac{c}{\lambda}$, donde h es la constante de Planck (eV·s), c es la velocidad de la luz (m/s) y λ es la longitud de onda (m).

La brecha óptica de la estructura anfitriona Sr₃Y(PO₄)₃ es de 4.5eV [75].

En el sistema SYP:Dy³⁺, la banda de 475nm corresponde a una energía de excitación de 2.6119eV, estando por debajo de la brecha óptica. El hecho de que la energía de excitación esté por debajo de la brecha óptica indica que la excitación se debe al ion Dy³⁺. Si la absorción fuera por parte de la estructura anfitriona (la banda sería de mayor o igual energía a la brecha óptica), el fósforo tendría aplicaciones para láseres, pero al estar por debajo de la brecha óptica, su aplicación está orientada hacia led.

En la tabla 3.2.3 se muestra la energía de las bandas que se miden, así como la diferencia de energía entre ellas, señalando así la energía del desplazamiento de Stokes.

Tabla 3.2.3. Diferencia de energía entre la banda de excitación y la banda de emisión del sistema SYP:Dy

Sistema	Longitud de onda (nm)	Energía (eV)	Diferencia de energía (eV)
SYP:Dy ³⁺	475	2.6119	0.0643
	487	2.5476	

En el caso de la banda de 487nm, su energía correspondiente es 2.5476eV, dando una diferencia entre la banda de excitación y la de emisión de 0.0643eV. Por tanto, 0.0643eV es la energía que se pierde en el proceso de excitación-emisión, como transiciones no radiativas entre el mismo ion Dy³⁺ en forma de aniquilación de fotoluminiscencia por concentración con el mecanismo de relajación cruzada o bien por vibraciones de la misma estructura cristalina.

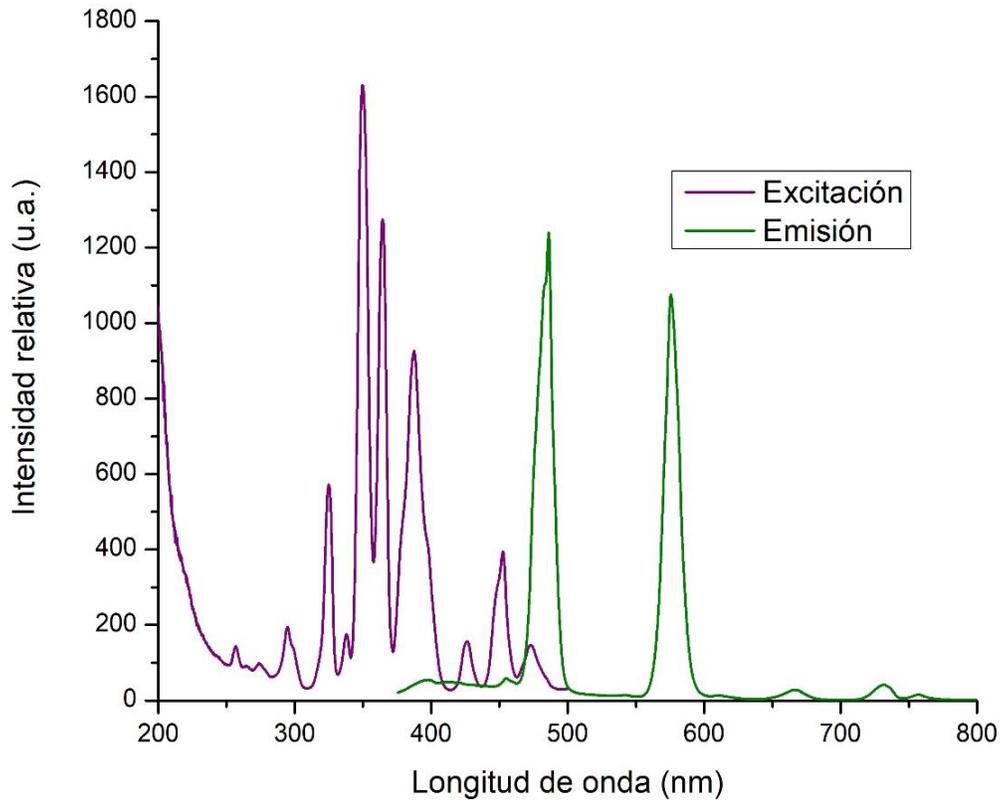


Figura 3.2.8. Desplazamiento de Stokes para el sistema $Sr_3Y_{1-x}Dy_x(PO_4)_3$. La energía del desplazamiento de Stokes es de 0.0643eV.

Como se ha visto, la eficiencia cuántica está relacionada con el desplazamiento de Stokes [23]. El desplazamiento de Stokes es relativamente grande comparado con otros sistemas, por lo que la eficiencia cuántica esperada en el sistema $Sr_3Y_{1-x}Dy_x(PO_4)_3$ no es tan alta. En éste caso, la aniquilación por fotoluminiscencia es un mecanismo presente pero la vibración del sistema es también importante, ya que las bandas de excitación y emisión no se traslapan en el desplazamiento de Stokes (figura 3.2.8.), además de que la energía perdida es grande [23].

e) Tiempo de decaimiento

El tiempo de decaimiento se realizó con el equipo que aparece en el anexo B. La banda con la que se realiza es con la banda de excitación en 487nm, que es la más intensa.

En la figura 3.2.9 se muestran las gráficas de tiempo de decaimiento del sistema SYP:Dy³⁺, a las cuales de les ha realizado un ajuste de tipo bi-exponencial como se realizó en el sistema anterior.

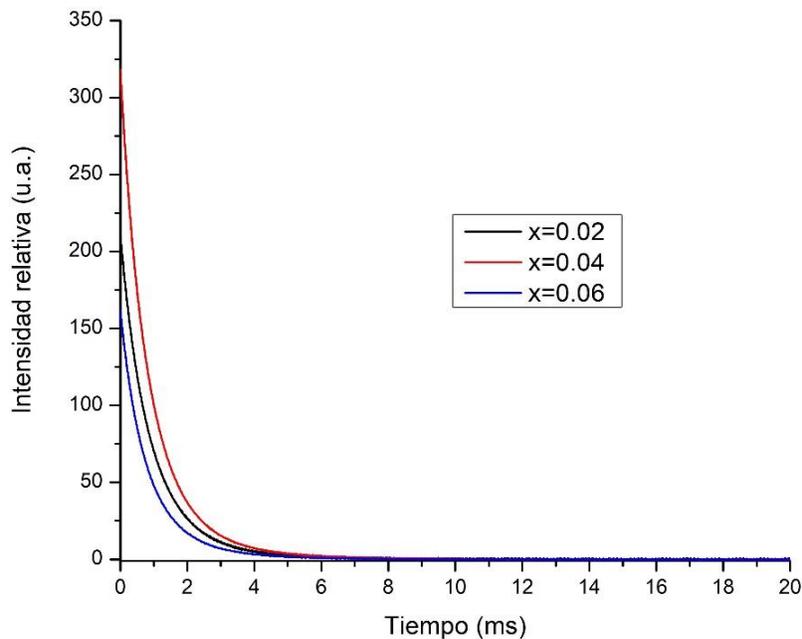


Figura 3.2.9. Tiempo de decaimiento del sistema Sr₃Y_{1-x}Dy_x(PO₄)₃ a diferentes concentraciones.

Una vez realizado el ajuste bi-exponencial a cada gráfico, se obtienen los parámetros necesarios para calcular el tiempo de decaimiento, según la ecuación anterior. Los parámetros y el tiempo de decaimiento se muestra en la tabla 3.2.4. El tiempo observado, al ser pequeño, el sistema SYP:Dy³⁺ podría ser aplicado en led.

Tabla 3.2.4. Tiempo de decaimiento del sistema $Sr_3Y_{1-x}Dy_x(PO_4)_3$ a diferentes concentraciones.

Sistema	Sistema	A_1	T_1	A_2	T_2	Tiempo τ (ms)
SYP:Dy ³⁺	x=0.02	149.7174	0.7369	60.6236	1.5327	1.1007
	x=0.04	86.2153	1.5520	230.6691	0.6949	1.0849
	x=0.06	44.2332	1.5153	116.9171	0.6484	1.0552

Como se puede observar, existe dependencia de la concentración con respecto al tiempo de decaimiento (τ) encontrado. A mayor concentración de Dy³⁺ en la red anfitriona, menor tiempo de decaimiento habrá. Esto se debe a que en el momento de que la fuente de excitación se apaga, la relajación de los estados excitados tiene mayor probabilidad de ocurrir, debido a que existe mayor cantidad de iones Dy³⁺ en donde pueden ocurrir transiciones no radiativas, disminuyendo la intensidad con mayor rapidez comparado con aquellas donde hay menor concentración de iones Dy³⁺.

Esto corrobora lo que el desplazamiento de Stokes indicó: La relajación ocurre por medio de transiciones no radiativas (vibraciones) del Dy³⁺ y además por medio del mecanismo de aniquilación de fotoluminiscencia de relajación cruzada del Dy³⁺.

f) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido fue realizada para la muestra con mayor intensidad de emisión relativa, correspondiente a $Sr_3Y_{0.96}Dy_{0.04}(PO_4)_3$. Con ésta técnica se observó el tamaño de partícula de las muestra que presentó mayor intensidad relativa de emisión, es decir la muestra con x=0.04 (figura 3.2.10).

En la figura 3.2.10.a, se observa una partícula con un cúmulo de partículas más pequeñas, las cuales tienen una forma de prisma rectangular con base irregular, presentando dimensiones aproximadas de 1 μ m de largo y menos de 0.5 μ m de ancho. Sin embargo, éstas partículas presentan un tamaño muy variado, encontrando partículas desde tamaños menores a 0.1 μ m x 0.1 μ m.

Se realiza un acercamiento a otra partícula con las mismas características (figura 3.2.10.b), encontrando partículas con tamaños y formas similares pero aquí si se alcanza a apreciar la forma y tamaño de la base irregular. La base presenta forma de pirámide con caras triangulares o pentagonales irregulares y éstas caras presentan tamaños menores a 100nm. En ésta figura se pueden observar partículas mucho más pequeñas a 0.1µm que están aglomeradas.

En la figura 3.2.10.c se observa un acercamiento mayor a otra partícula. Ésta partícula está aislada y se alcanza a observar que es un conjunto de partículas más pequeñas, las cuales es probable que sean los cristalitos. En ésta muestra, los tamaños de partícula son muy variados.

Por último, es importante mencionar que la segunda fase mencionada apenas es percibida ($\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$). Es posible encontrar algunas partículas con tamaños y formas diferentes, seguramente correspondientes a la segunda fase. Éstas imágenes se presentan en la figura 3.2.11. Es importante observar que estas partículas tienen un aglomerado de pequeñas partículas las cuales pueden ser los cristalitos respectivos a ésta fase.

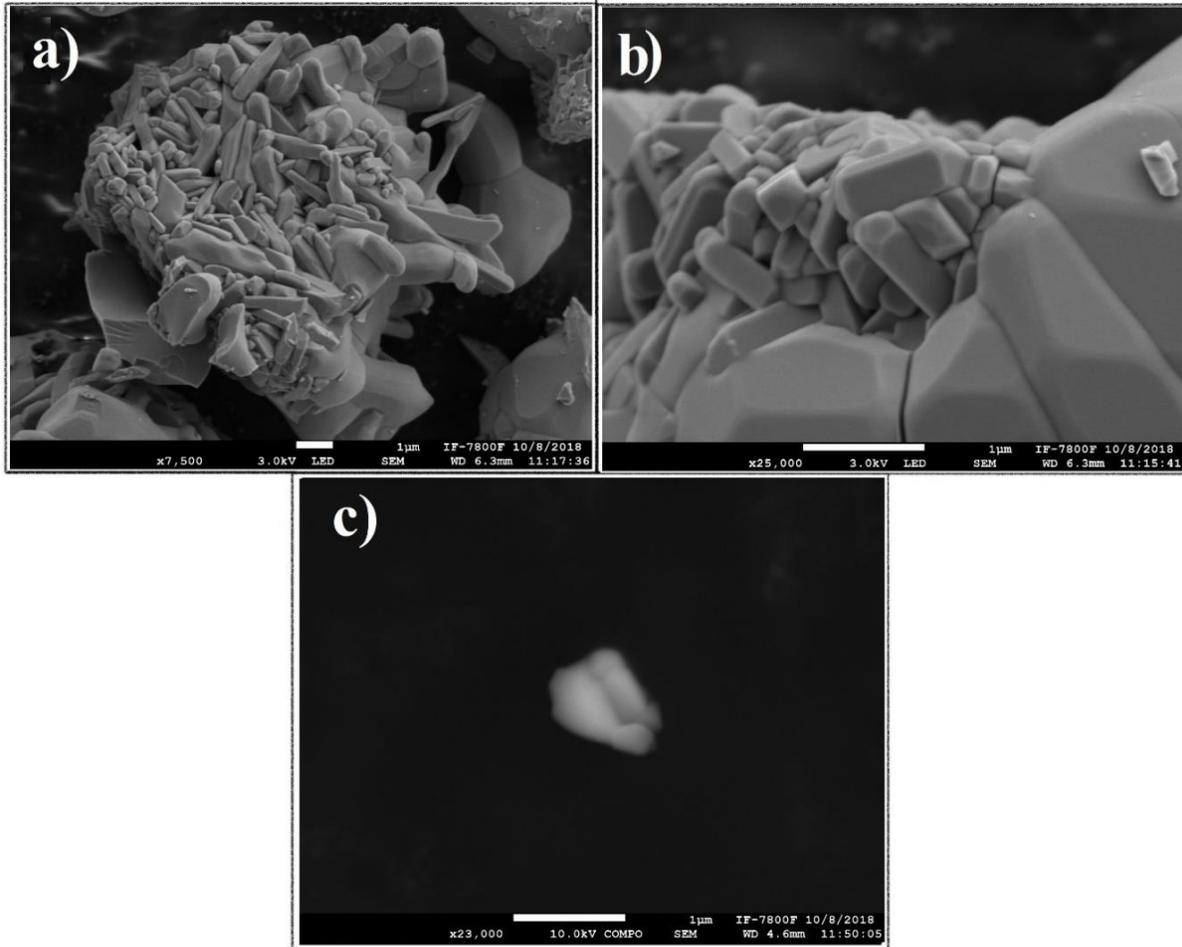


Figura 3.2.10. Microscopía electrónica de barrido (SEM) para el sistema $Sr_3Y_{0.96}Dy_{0.04}(PO_4)_3$.

Como podemos observar, los tamaños de cristalito de ésta fase secundaria son menores a 50nm. Esto puede dar un indicio de por qué el tamaño de cristalito medido a través de la técnica de rayos X no coincide con lo observado en la microscopía. Esto es probablemente por la diferencia enorme que existe en los tamaños de cristalito entre la fase de SYP:Dy³⁺ y la fase secundaria de fosfato de estroncio, ya que el software utilizado (Xpovder) realiza un promedio de los tamaños de todas las reflexiones detectadas.

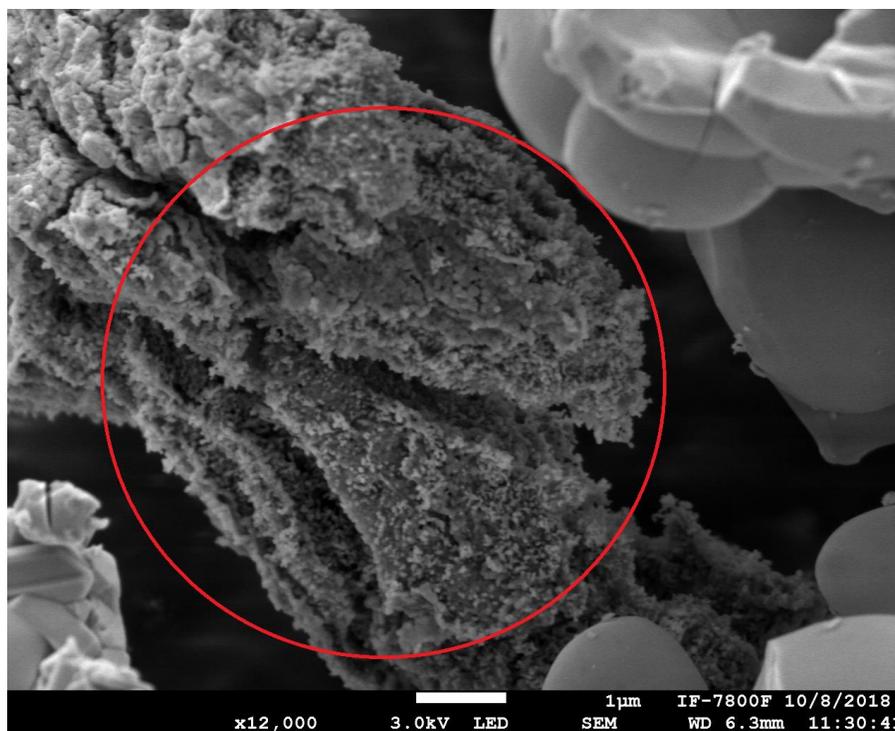


Figura 3.2.11. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de la fase secundaria ($Sr_3(PO_4)_2$).

g) Rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico del sistema $SYP:Dy^{3+}$ calculado con longitud de onda de excitación de 475nm, se coloca en la tabla 3.2.5:

Tabla 3.2.5. Rendimientos cuánticos del sistema $Sr_3Y_{1-x}Dy_x(PO_4)_3$ a diferentes concentraciones.

Sistema	Concentración	Rendimiento cuántico (%)
SYP:Dy ³⁺	x=0.02	11.9%
	x=0.04	17.3%
	x=0.06	12.2%

Se colocan los espectros de emisión en el software encontrando diferentes valores de rendimiento cuántico, para lo que se utiliza la misma ecuación mencionada en el sistema anterior.

Existen valores de rendimiento cuántico reportados para éste sistema, siendo de $\approx 20\%$ [75]. El rendimiento cuántico obtenido con respecto a la intensidad relativa de los espectros de emisión, concuerda indicando que la relación entre la intensidad y el rendimiento cuántico, es directamente proporcional como era de esperar, pues a mayor intensidad de emisión, mayor cantidad de fotones se emiten.

Se puede observar que ni la concentración del ion Dy^{3+} , ni el tiempo de decaimiento son dependientes del rendimiento cuántico.

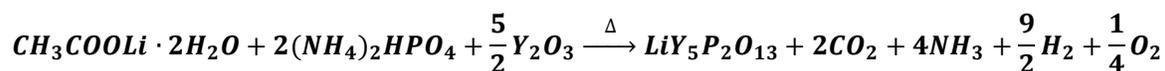
3.3 Sistema $LiY_{5-x}Eu_xP_2O_{13}$

3.3.1 Experimental

El sistema $LiY_{5-x}Eu_xP_2O_{13}$, para $x=0, 0.04, 0.08$ y 0.1 es una solución sólida que se sintetizó por el método de reacción en estado sólido. Se buscó la temperatura óptima para efectuar la reacción. Los cálculos estequiométricos respectivos, se encuentran en el anexo 4.1.

a) Síntesis del sistema $LiY_5P_2O_{13}$ (sin dopar, $x=0$)

En la figura 3.3.1 se observa el diagrama del proceso de síntesis del sistema $LiY_5P_2O_{13}$ sin dopar. El sistema $LiY_5P_2O_{13}$ se sintetiza por el método de reacción en estado sólido a partir de acetato de litio dihidratado ($CH_3COOLi \cdot H_2O$), óxido de itrio (Y_2O_3) y fosfato ácido de amonio ($(NH_4)_2HPO_4$), de acuerdo a la siguiente reacción química:



Todos los reactivos son mezclados y pulverizados en un mortero hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente se coloca la mezcla en un crisol de alúmina y se introduce en la mufla a $1000^\circ C$ por 2 horas. Una vez concluido el tiempo, se apaga la mufla y se deja enfriar a temperatura ambiente.

Debido a que la temperatura no fue suficiente, se aumentó a 1400°C por el mismo tiempo (2 horas) y se obtuvo el compuesto deseado. Al producto obtenido se le realiza difracción de rayos X para caracterización y se miden sus propiedades fotoluminiscentes.

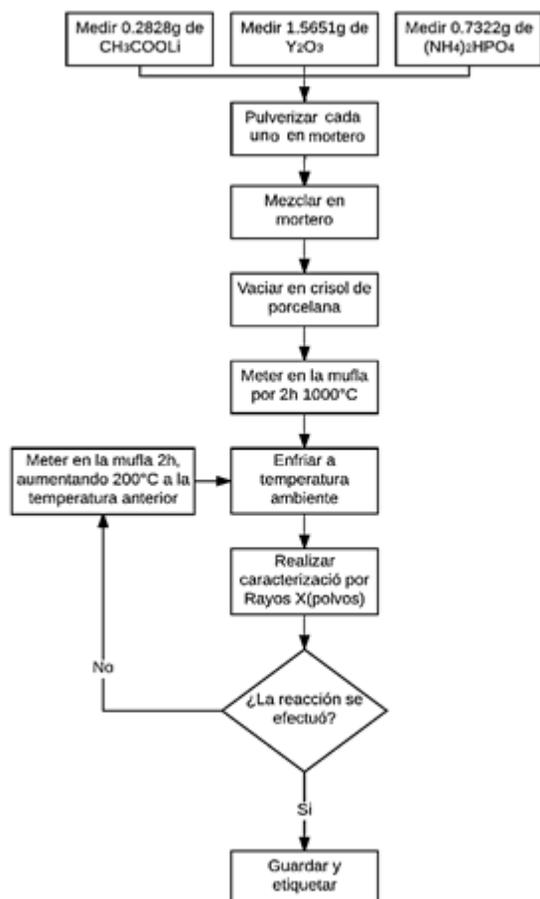


Figura 3.3.1. Diagrama del proceso de síntesis del sistema $LiY_5P_2O_{13}$

b) Síntesis del sistema $LiY_{5-x}Eu_xP_2O_{13}$

El sistema $LiY_{5-x}Eu_xP_2O_{13}$, para $x=0.04, 0.08$ y 0.1 , se sintetiza por el método de reacción en estado sólido a $1400^\circ C$ por 2 horas (figura 3.3.2), partiendo de acetato de litio dihidratado ($CH_3COOLi \cdot H_2O$), óxido de itrio (Y_2O_3), fosfato ácido de amonio ($(NH_4)_2HPO_4$) y óxido de europio (Eu_2O_3). La reacción química general, de éste sistema es:

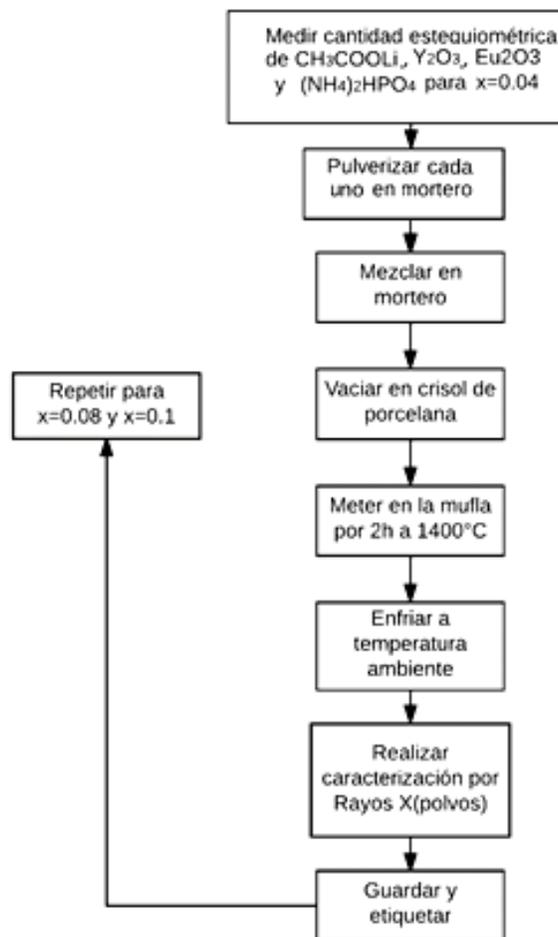
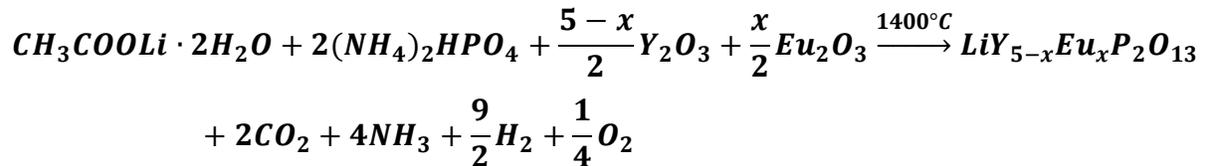


Figura 3.3.2. Diagrama del proceso de síntesis del sistema $LiY_{5-x}Eu_xP_2O_{13}$

3.3.2. Resultados y discusión

a) Difracción de rayos X (método de polvos)

Por medio de la difracción de rayos X se caracterizó el sistema LYPO:Eu³⁺ sin dopar y a diferentes concentraciones del ion Eu³⁺.

En la figura 3.3.3 se observa la comparación del difractograma experimental del sistema LiY₅P₂O₁₃ (sin dopar) con la base de datos del ICDD [99]. Los datos cristalográficos obtenidos experimentalmente, se comparan con la tarjeta de datos cristalográficos ICDD, con número de tarjeta 01-076-4918 para YGd₅P₂O₁₃ (anexo 4.2). El compuesto representa un estructura cristalina monoclinica, con un grupo espacial centrosimétrico **C2/m** y parámetros de red: a=18.645Å, b=5.626Å, c= 12.014Å, α= γ=90° y β=117.55° [87, 94].

Es posible observar que todos los picos corresponden, exceptuando el pico en 2θ=26°. Por lo que se realiza la búsqueda de una segunda fase, encontrando que corresponde al YPO₄ con número de tarjeta 01-084-0335 del ICDD [99], con estructura tetragonal I4₁/amd y con parámetros de red a=b=6.882Å, c= 6.018Å, α=β=γ=90°. En ésta segunda fase de YPO₄, el Y³⁺ se encuentra formando dodecaedros, con número de coordinación 9 [105].

Comparando los picos de todos los difractogramas, con el identificado en el ICDD de la fase principal (LiY₅P₂O₁₃), se puede asegurar que el grupo espacial y los parámetros de red son iguales para los sistemas LYPO y LYPO:Eu³⁺ (Figura 3.3.4), pues todos los picos de los difractogramas obtenidos a diferentes concentraciones del ion Eu³⁺, corresponden con la identificación del ICDD.

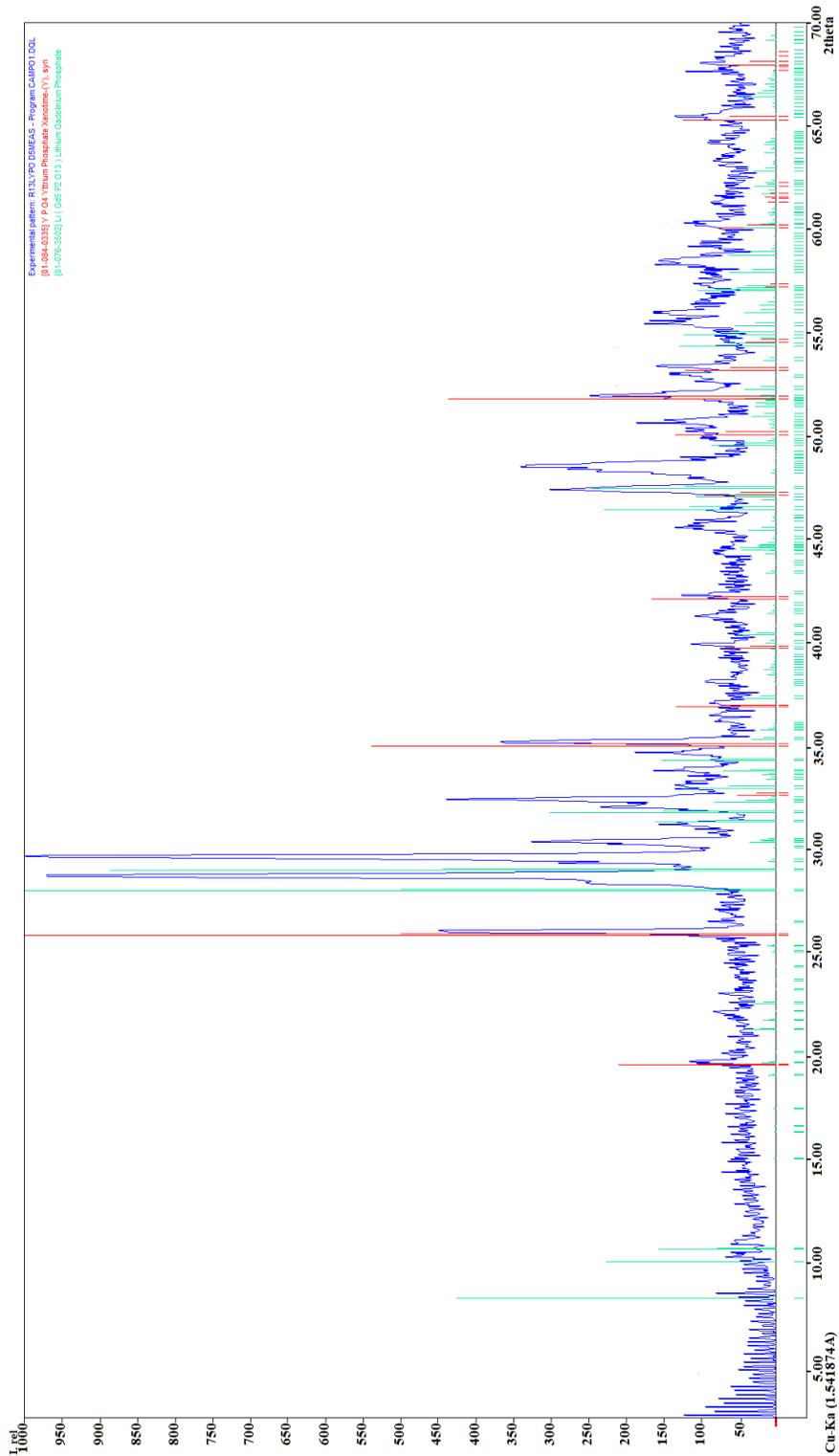


Figura 3.3.3. Identificación por difracción de rayos X del compuesto $YGd_5P_2O_{13}$ y la segunda fase correspondiente a YPO_4 .

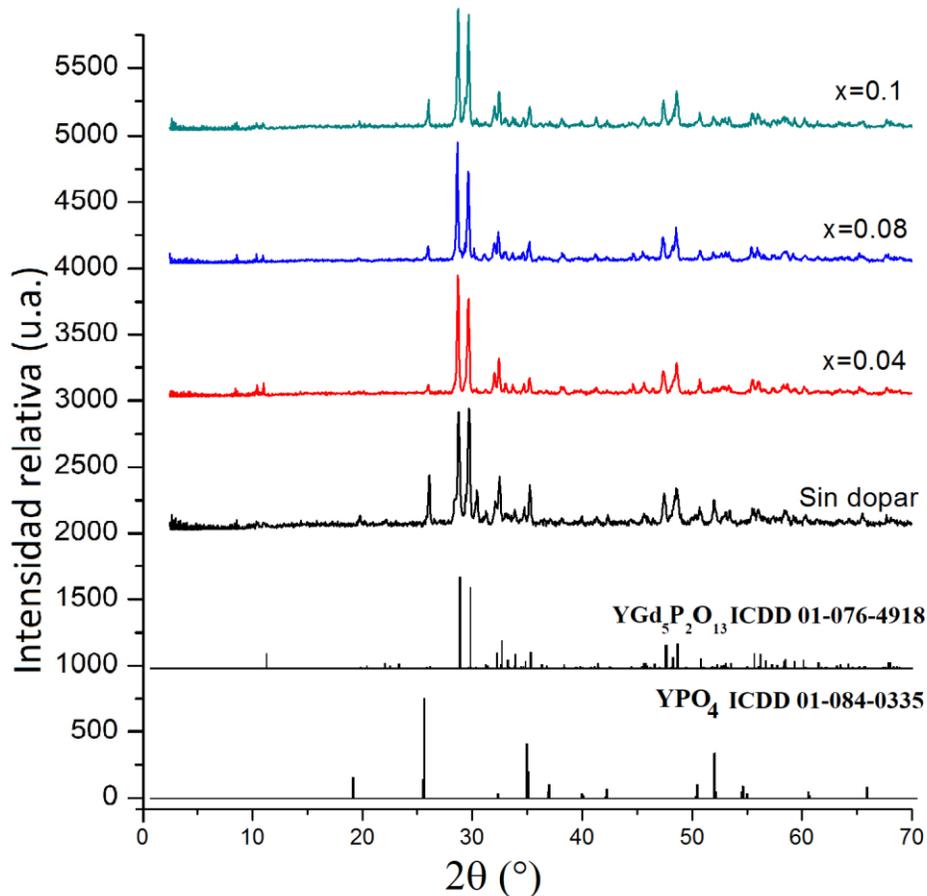


Figura 3.3.4. Comparación de los difractogramas del sistema LYPO dopado y sin dopar con la fase $\text{LiGd}_5\text{P}_2\text{O}_{13}$.

También, se obtuvieron los tamaños de cristalito calculados por medio del software Xpovder®, que utiliza la ecuación de Scherrer [100]. Los tamaños de partícula promedio se muestran en la tabla 3.3.1.

Tabla 3.3.1. Tamaño de cristalito promedio (nm) del sistema $\text{LiY}_{5-x}\text{Eu}_x\text{P}_2\text{O}_{13}$ a diferentes concentraciones.

Sistema $\text{LiY}_{5-x}\text{Eu}_x\text{P}_2\text{O}_{13}$	Tamaño promedio de cristalito (nm)
Sin dopar	35.4
x=0.04	34.1
x=0.08	36.5
x=0.1	39.9

Con éstos resultados se puede observar que el tamaño de cristalito depende de la concentración del ion Eu^{3+} , pues a mayor concentración del ion activador, mayor tamaño de cristalito se encuentra.

b) Espectros de excitación

Se realizó un espectro de excitación del sistema $\text{LiY}_{5-x}\text{Eu}_x\text{P}_2\text{O}_{13}$ a diferentes concentraciones, a una longitud de onda de emisión de 620nm (figura 3.3.5).

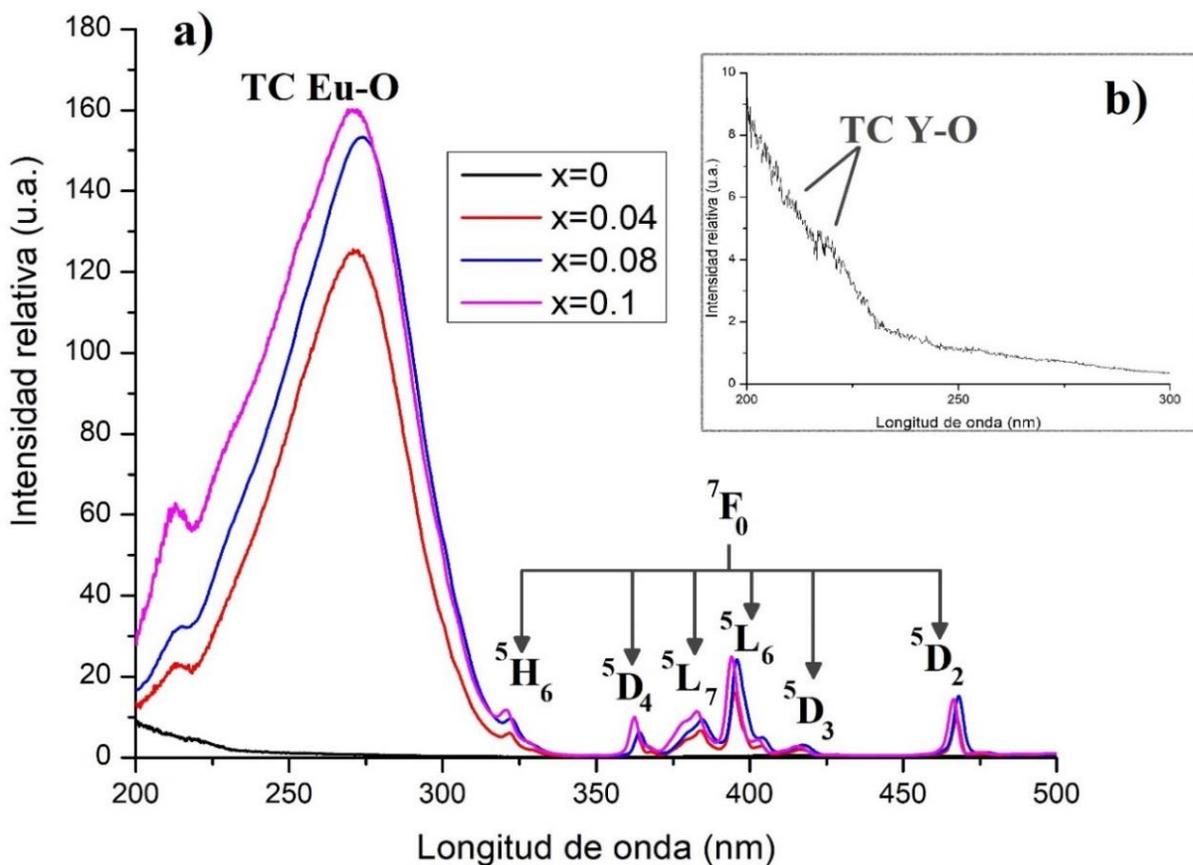


Figura 3.3.5. Espectros de excitación del sistema $\text{LYPO}:\text{Eu}^{3+}$; a) muestras dopadas a diferentes concentraciones; b) muestra sin dopar, destacando la TC Y-O en diferentes ambientes.

Los espectros obtenidos muestran una banda muy ancha e intensa en 275nm, la cual corresponde a la transferencia de carga entre el ion Y^{3+} y el O^{2-} (TC Y-O) [22]. Ésta banda es más intensa con respecto a las bandas correspondientes al ion Eu^{3+} .

En algunas ocasiones puede ser común encontrar la banda TC más intensa que las demás, sin embargo en éste caso la diferencia de intensidades es muy grande, por lo que puede ser explicado debido a las 2 fases encontradas.

Podemos observar que a longitud de onda ligeramente más baja, se encuentra otra pequeña banda a 215nm que se ve oculta por la banda en 275nm. Ésta banda corresponde a otra TC Eu-O, pero generada por el dodecaedro de la fase secundaria (YPO_4).

En la figura 3.3.5.b, se puede observar al compuesto sin dopar, donde también se observan ambas bandas correspondientes al poliedro de Y^{3+} de la fase principal y al dodecaedro de Y^{3+} en la fase secundaria.

Todas las transiciones son permitidas y se pueden observar en la siguiente figura 3.3.6, en la que se muestra de manera gráfica la transición del estado basal del ion Eu^{3+} a los estados excitados correspondientes. Para la aplicación en leds, es necesario que el sistema tenga excitación en el intervalo del azul, por lo que podemos observar que en éste sistema, existen varias transiciones en el intervalo de los 400-480nm.

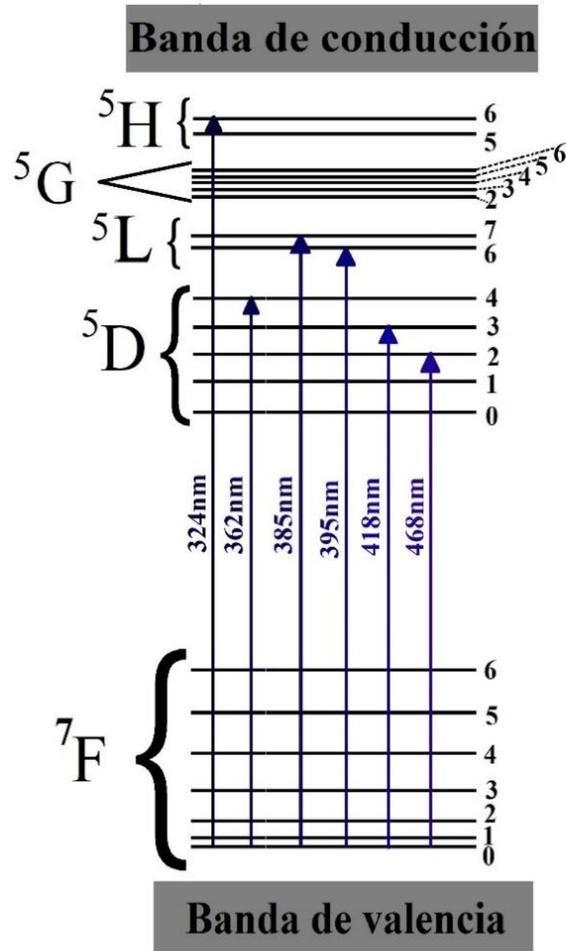


Figura 3.3.6. Diagrama de transiciones electrónicas en la excitación del sistema LYPO:Eu^{3+} , a una longitud de onda de emisión de 575nm.

c) Espectros de emisión

Para realizar los espectros de emisión, se tomó la banda de excitación más intensa, correspondiente al ion Eu^{3+} (395nm). En la figura 3.3.7.a se observan los espectros de emisión del LYPO:Eu^{3+} a diferentes concentraciones del ion Eu^{3+} .

En la figura 3.3.7.b se observa el diagrama de transiciones electrónicas y la relajación del sistema LYPO:Eu^{3+} donde es posible notar la relajación de forma no radiativa que ocurre de todos los estados excitados hasta el estado más bajo $5D_0$.

Posteriormente se efectúa una relajación de forma radiativa desde el estado 5D_0 hasta los estados 7F_0 (580nm), 7F_1 (590nm), 7F_2 (620nm), 7F_3 (655nm) y 7F_4 (710nm) [96, 97, 98], las cuales son las bandas que contribuyen predominantemente en el espectro del verde y rojo. Sin embargo, se puede observar que también ocurren relajaciones desde el nivel 5D_1 hacia los niveles 7F_1 (538nm), 7F_2 (555nm) y 7F_3 (576nm), indicando que la relajación no radiativa de los estados excitados hacia el nivel 5D_0 compite con la relajación radiativa desde el nivel 5D_1 hacia los estados 7F_J [96, 97, 98].

Existe una transición electrónica particularmente característica en éste espectro de emisión a 620nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) en la que se puede notar que dos bandas están asignadas a una misma transición (figura 3.3.7.a). Esto ocurre debido a las 2 fases encontradas anteriormente, pues específicamente ésta transición se le conoce como una transición hipersensitiva en la que dependiendo el ambiente del ion activador, será si la banda se recorre a mayor o menor energía.

Como se mencionó, el ion Y^{3+} en la fase principal ($LiY_5P_2O_{13}$) forma poliedros distorsionados, mientras que en la fase secundaria (YPO_4) forma dodecaedros, lo que permite una distinción de ambiente. Cuando éste ion Y^{3+} es sustituido por Eu^{3+} , ocurre la misma transición pero se observa en 2 bandas diferentes, indicando que ambas bandas pertenecen a la misma transición pero de diferentes ambientes [98].

En cuanto a la concentración del ion Eu^{3+} en la red anfitriona, se puede observar que a mayor concentración del ion activador, mayor será la intensidad de emisión que presenta el sistema. En ocasiones ocurre el efecto de aniquilación por fotoluminiscencia, sin embargo, en éste caso no es observada.

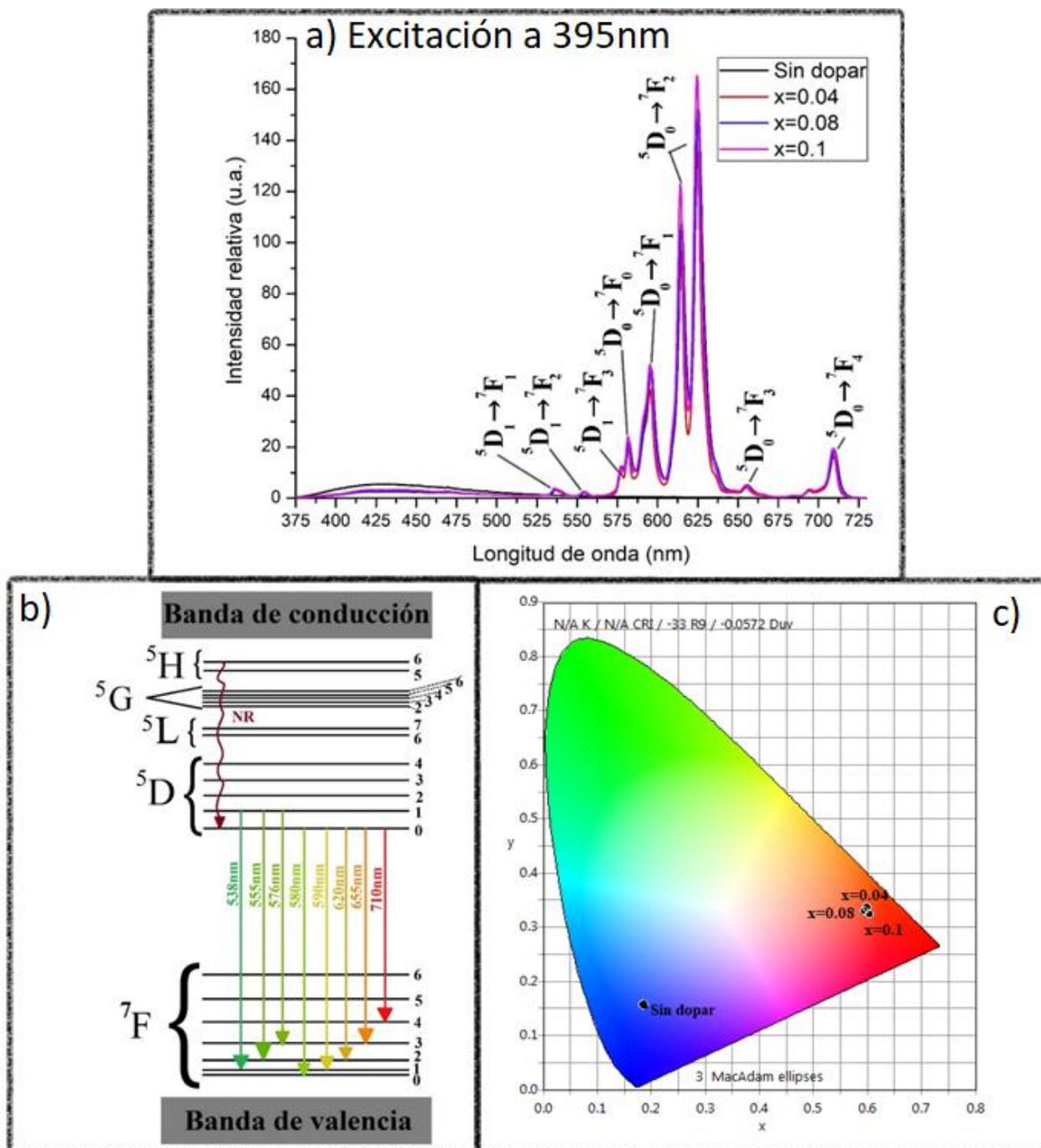


Figura 3.3.7. Sistema LYPO:Eu³⁺. a) Espectros de emisión a diferentes concentraciones; b) Diagrama de transiciones electrónicas; c) Diagrama CIE a diferentes concentraciones

Por último, en la 3.3.7.c se observa el diagrama CIE en el que se calculó el color de emisión por medio del espectro de emisión. En éste, podemos observar que la red anfitriona emite en el azul y cuando está dopada con el ion Eu^{3+} emite en rojo. En la tabla 3.3.2 se muestran las coordenada CIE para el sistema $\text{LYPO}:\text{Eu}^{3+}$, excitando con 395nm. Como se puede observar, todas las coordenadas de éste sistema corresponden al área del rojo, siendo, al menos en cuanto a color, de gran utilidad para la aplicación en leds. La muestra sin dopar no se coloca en la tabla debido a su baja intensidad.

Tabla 3.3.2. Coordenadas CIE para el sistema $\text{LYPO}:\text{Eu}^{3+}$. Excitando a 395nm

$\text{LiY}_{5-x}\text{Eu}_x\text{P}_2\text{O}_{13}$	Coordenadas CIE (x, y)
x=0.04	0.5895, 0.3305
x=0.08	0.5993, 0.3320
0x=0.1	0.5929, 0.3295

Éste espectro muestra una gran utilidad en la producción de leds, ya que puede ser excitado con luz azul siendo funcional para la construcción de éstos, emitiendo en color rojo.

d) Desplazamiento de Stokes

En la figura 3.3.8 se puede observar el desplazamiento de Stokes para el sistema $\text{LYPO}:\text{Eu}^{3+}$, correspondiente a la concentración $x=0.1$, ya que ésta fue la de máxima intensidad relativa. El desplazamiento de Stokes se observa entre la banda de excitación de menor energía y el máximo de la emisión de mayor energía. La energía del desplazamiento de Stokes se calcula por medio de $E = h \frac{c}{\lambda}$, donde h es la constante de Planck (eV·s), c es la velocidad de la luz (m/s) y λ es la longitud de onda (m). En la tabla 3.3.3 se muestra la energía de las bandas que se miden, así como la diferencia de energía entre ellas, señalando así la energía del desplazamiento de Stokes.

Tabla 3.3.3. Diferencia de energía entre la banda de excitación y la banda de emisión del sistema LYPO:Eu³⁺

Sistema	Longitud de onda (nm)	Energía (eV)	Diferencia de energía (eV)
LYPO:Eu ³⁺	481	2.5794	0.2733
	538	2.3061	

La brecha óptica de la estructura anfitriona LiY₅P₂O₁₃ es aproximadamente 5.5eV [87].

En el sistema LYPO:Eu³⁺, la banda de 481nm corresponde a una energía de excitación de 2.5794eV, estando por debajo de la brecha óptica. El hecho de que la energía de excitación esté por debajo de la brecha óptica indica que la excitación se debe al ion Eu³⁺.

Si la absorción fuera por parte de la estructura anfitriona (la banda sería de mayor o igual energía a la brecha óptica), el fósforo tendría aplicaciones para láseres, pero al estar por debajo de la brecha óptica, su aplicación está orientada hacia led.

En el caso de la banda de 538nm, su energía correspondiente es 2.3061eV, dando una diferencia entre la banda de excitación y la de emisión de 0.2733eV. Por tanto, 0.2733eV es la energía que se pierde en el proceso de excitación-emisión, como transiciones no radiativas.

Como se ha visto, el rendimiento cuántico puede estar relacionado con el desplazamiento de Stokes. El desplazamiento de Stokes es relativamente grande comparado con otros sistemas, por lo que el rendimiento cuántico esperado en el sistema LYPO:Eu³⁺ no es tan alto. En éste caso, la aniquilación por fotoluminiscencia es un mecanismo presente pero la vibración del sistema es también importante, ya que las bandas de excitación y emisión no se traslapan en el desplazamiento de Stokes (figura 3.3.8), además de que la energía perdida es grande [23].

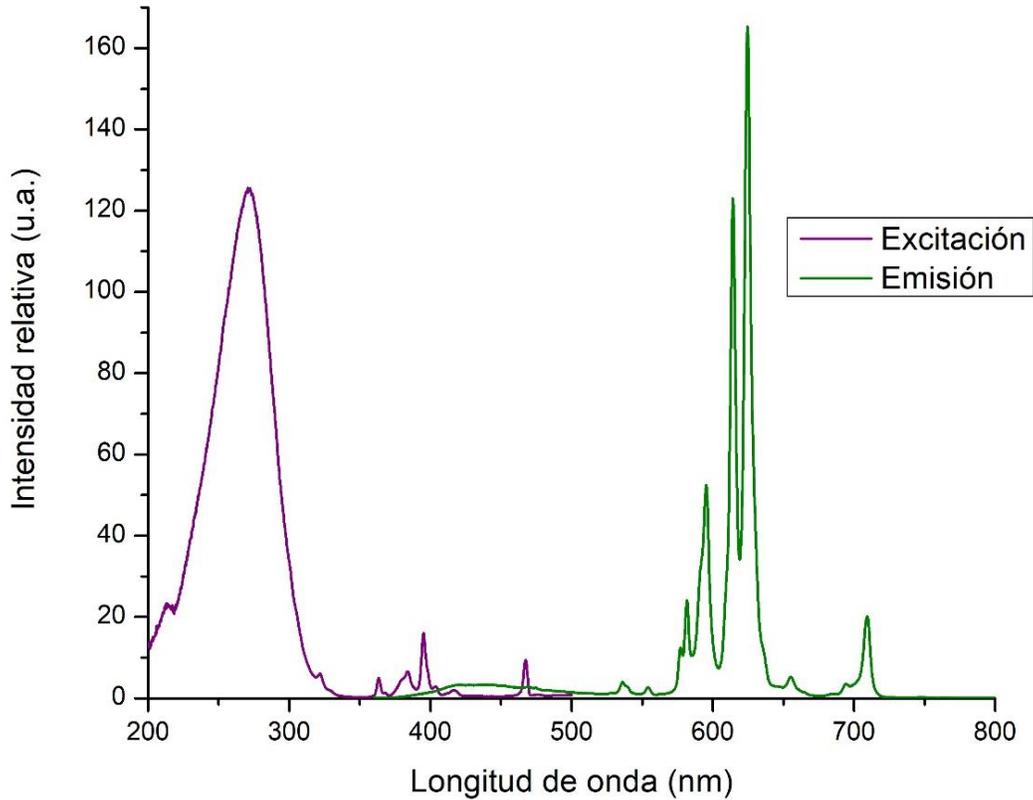


Figura 3.3.8. Desplazamiento de Stokes para el sistema $LiY_{5-x}Eu_xP_2O_{13}$. La energía del desplazamiento de Stokes es de 0.2733eV.

e) Tiempo de decaimiento

El tiempo de decaimiento se realizó con el equipo que aparece en el anexo B. La banda con la que se realiza es con la banda de excitación en 620nm, que es la más intensa. En la figura 3.3.9 se muestran las gráficas de tiempo de decaimiento del sistema $LYPO:Eu^{3+}$, a las cuales de les ha realizado un ajuste de tipo bi-exponencial como se realizó en los sistemas anteriores.

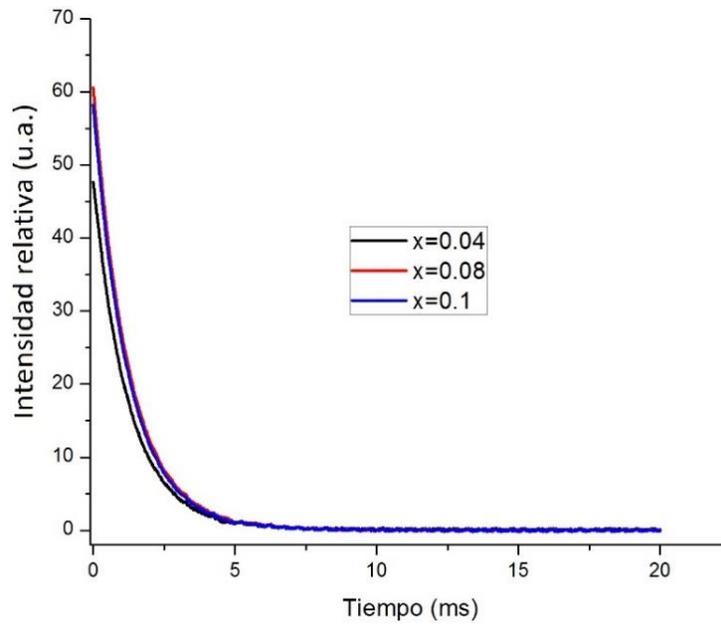


Figura 3.3.9. Tiempo de decaimiento del sistema $LiY_{5-x}Eu_xP_2O_{13}$ a diferentes concentraciones.

Una vez realizado el ajuste bi-exponencial a cada gráfico, se obtienen los parámetros necesarios para calcular el tiempo de decaimiento, según la ecuación anterior. Los parámetros y el tiempo de decaimiento se muestra en la tabla 3.3.4. El tiempo observado, al ser pequeño, el sistema $LYPO:Eu^{3+}$ puede ser aplicado en led.

Tabla 3.3.4. Tiempo de decaimiento del sistema $LiY_{5-x}Eu_xP_2O_{13}$ a diferentes concentraciones.

Sistema	Concentración n	A_1	T_1	A_2	T_2	Tiempo τ (ms)
LYPO:Eu ³⁺	x=0.04	2.1473	5.5894	45.6894	1.1905	1.9857
	x=0.08	7.1197	1.9829	56.5647	1.1655	1.3162
	x=0.1	52.403	1.1644	5.8936	2.0109	1.3021
		4				

Como se puede observar, existe dependencia de la concentración con respecto al tiempo de decaimiento (τ) encontrado.

A mayor concentración de Eu^{3+} en la red anfitriona, menor tiempo de decaimiento habrá. Esto se debe a que en el momento de que la fuente de excitación se apaga, la relajación de los estados excitados tiene mayor probabilidad de ocurrir, debido a que existe mayor cantidad de iones Eu^{3+} en donde pueden ocurrir transiciones no radiativas, disminuyendo la intensidad con mayor rapidez comparado con aquellas donde hay menos concentración de iones Eu^{3+} .

Esto corrobora lo que el desplazamiento de Stokes indicó: La relajación ocurre por medio de transiciones no radiativas (vibraciones) del Eu^{3+} y además da un indicio de que es posible que el mecanismo de aniquilación de fotoluminiscencia de relajación cruzada del Eu^{3+} pueda presentarse a mayores concentraciones.

f) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido fue realizada para la muestra con mayor intensidad de emisión relativa, correspondiente a $\text{LiY}_{4.9}\text{Eu}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_{13}$. Con ésta técnica se observó el tamaño de partícula de las muestra que presentó mayor intensidad relativa de emisión, es decir la muestra con $x=0.1$ (figura 3.3.10).

En la figura 3.3.10.a, se observa una partícula con un cúmulo de partículas más pequeñas, las cuales tienen una forma de gránulos irregulares, presentando dimensiones variadas, desde $5\mu\text{m}$ a menos de $1\mu\text{m}$. Se realiza un acercamiento a otra partícula con las mismas características (figura 3.3.10.b). En éste gránulo se puede apreciar la variedad de tamaños de las partículas, sin embargo se puede observar que existen partículas muy pequeñas que forman a la partícula más grande. Estas partículas presentan tamaños menores a media micra.

En la misma imagen (3.3.10.b), se pueden observar partículas aún más pequeñas en la superficie de los gránulos con tamaños menores a 100nm . En la figura 3.3.10.c se observa un acercamiento a otra partícula.

Ésta partícula está aislada y se alcanza a observar que es un conjunto de partículas más pequeñas, las cuales es probable que sean los cristalitos.

Como se puede notar, la formación de la partícula por estos supuestos cristalitos no es muy clara, pero prestando atención se puede distinguir la separación entre ellos. Ésta separación entre cada uno es suficiente para notar que el tamaño de estos supuestos cristalitos es menor a $0.1\mu\text{m}$.

Por último, es importante mencionar que la segunda fase mencionada apenas es percibida (YPO_4). Es posible encontrar algunas partículas con tamaños y formas diferentes, seguramente correspondientes a la segunda fase. Estas imágenes se presentan en la figura 3.3.11.

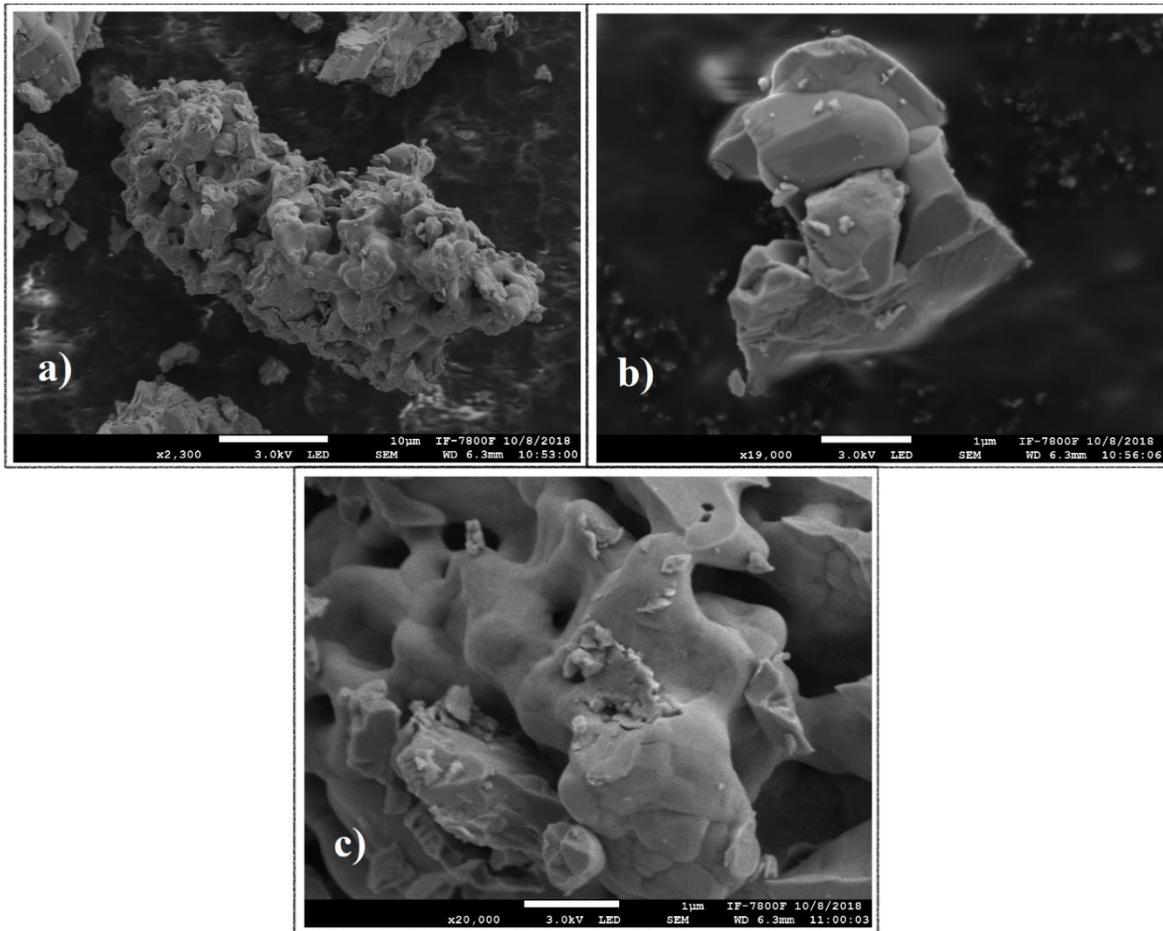


Figura 3.3.10. Microscopía electrónica de barrido (SEM) para el sistema $\text{LiY}_{4.9}\text{Eu}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_{13}$.

Es importante observar que estas partículas tienen un aglomerado de partículas, las cuales pueden ser los cristalitas respectivos a ésta fase. Como podemos observar, los tamaños de cristalito de ésta fase secundaria son menores a $1\mu\text{m}$. Esto puede dar un indicio de por qué el tamaño de cristalito medido a través de la técnica de rayos X no coincide con lo observado en la microscopía. Esto es probablemente por la diferencia enorme que existe en los tamaños de cristalito entre la fase de LYPO:Eu^{3+} y la fase secundaria de fosfato de ytrio, ya que el software utilizado (Xpovder) realiza un promedio de los tamaños de todas las reflexiones detectadas.

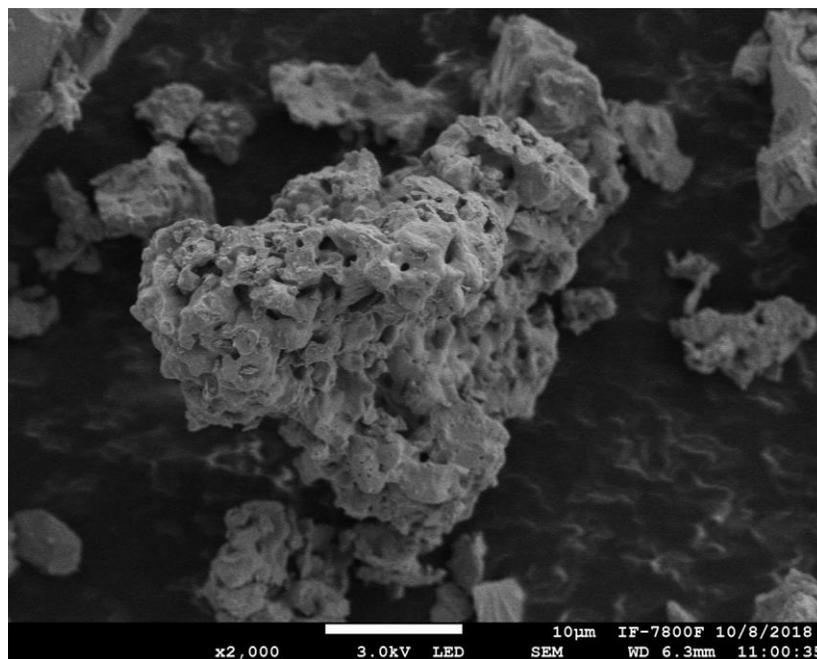


Figura 3.3.11. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de la fase secundaria (YPO_4).

g) Rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico del sistema, calculado con una longitud de onda de excitación de 481nm, se coloca en la tabla 3.3.5:

Tabla 3.3.5. Rendimientos cuánticos del sistema $LiY_{5-x}Eu_xP_2O_{13}$ a diferentes concentraciones.

Sistema	Concentración	Rendimiento cuántico (%)
LYPO:Eu ³⁺	x=0.04	16.4%
	x=0.08	18.5%
	x=0.1	19.2%

Se colocan los espectros de emisión en el software encontrando diferentes valores de rendimiento cuántico, para lo que se utiliza la ecuación como en los sistemas anteriores.

Como se mencionó anteriormente, para éste compuesto no se encontró un valor de rendimiento cuántico reportado hasta éste momento, por lo que éste valor del 19.2% supone un avance en el estudio de éste sistema. El rendimiento cuántico obtenido con respecto la intensidad relativa de los espectros de emisión concuerda indicando que la relación entre la intensidad y el rendimiento cuántico, es directamente proporcional como era de esperar, pues a mayor intensidad de emisión, mayor cantidad de fotones se emiten. Se puede observar que a mayor concentración del ion Eu³⁺, mayor rendimiento cuántico se presenta en el sistema, sin embargo ésta es una coincidencia ya que el mecanismo de rendimiento cuántico no depende de la concentración del ion activador.

Conclusiones

Mediante el método de reacción por combustión, fue posible obtener el sistema YAGG:Ce³⁺, obtenido en fase única, con tamaños de cristalito promedio entre 23.7 y 24.7nm. Con la microscopía electrónica de barrido, se observó la morfología aglomerada de las partículas, obteniendo un tamaño de partícula de 1.5 µm.

A partir de los espectros de excitación, se determinó que la absorción se da en el ion Ce³⁺, el cual presenta 2 transiciones desde el estado basal, teniendo una excitación en 440nm la cual podría ser útil para aplicación en leds.

A partir de los espectros de emisión del sistema YAGG:Ce³⁺, se obtiene el color de emisión, el cual es verde. Se observa que la muestra con mayor intensidad de emisión, confirmado por el rendimiento cuántico, es la de la muestra con x=0.03, obteniendo un rendimiento cuántico de 74.4%.

Con el desplazamiento de Stokes se obtiene que la energía perdida en el sistema YAGG:Ce³⁺ es alta y corresponde a las vibraciones del mismo sistema, provocando aniquilación de fotoluminiscencia por concentración.

El tiempo de decaimiento del sistema YAGG:Ce³⁺ está entre 3.8126ms y 6.6025ms, lo cual indica un buen comportamiento para una posible aplicación en leds.

Comparando al compuesto YAGG:Ce³⁺ y al compuesto YAG:Ce³⁺, el tamaño de cristalito es menor para YAGG:Ce³⁺. El desplazamiento de Stokes también es menor para YAGG:Ce³⁺, provocando un mejor rendimiento cuántico en el de mayor intensidad de emisión (x=0.03).

Mediante el método de reacción por combustión, fue posible obtener el sistema SYP:Dy³⁺, con tamaños de cristalito promedio entre 41.2 y 57.0nm. Con la microscopía electrónica de barrido, se observó la morfología aglomerada de las partículas con tamaños entre 1µm y 5 µm.

La identificación por difracción de rayos X del sistema SYP:Dy³⁺, demuestra una segunda fase que no interfiere con la fotoluminiscencia del sistema.

A partir de los espectros de excitación del sistema SYP:Dy³⁺, se determinó que la absorción se da en el ion Dy³⁺, el cual presenta 9 transiciones desde el estado basal, teniendo una excitación en 455nm y otra en 475nm, las cuales son útiles para aplicación en leds.

A partir de los espectros de emisión del sistema SYP:Dy³⁺, se obtiene el color de emisión, el cual es muy cercano al blanco. Se observa que la muestra con mayor intensidad de emisión, confirmado por el rendimiento cuántico, es la de la muestra con x=0.04, obteniendo un rendimiento cuántico de 17.3%.

Con el desplazamiento de Stokes del sistema SYP:Dy³⁺, se obtiene que la energía perdida es alta y corresponde a las vibraciones del mismo sistema, provocando aniquilación de fotoluminiscencia por concentración.

El tiempo de decaimiento del sistema SYP:Dy³⁺, está entre 1.0552ms y 1.1007ms, lo cual indica un buen comportamiento para una posible aplicación en leds.

Mediante el método de reacción en estado sólido fue posible obtener el sistema LYPO:Eu³⁺, identificado con la fase de YGd₅P₂O₁₃, obtenido junto con una fase secundaria de YPO₄, con tamaños de cristalito promedio entre 35.4 y 39.9nm. Con la microscopía electrónica de barrido, se observó la morfología abultada de las partículas y se corroboran las dos fases identificadas en difracción de rayos X.

La identificación por rayos X del sistema LYPO:Eu³⁺ demuestra una segunda fase que no interfiere en la medición de fotoluminiscencia, debido a que no se observan bandas asociadas a una transferencia de carga diferente a la de la fase principal.

A partir de los espectros de excitación del sistema LYPO:Eu³⁺, se determinó que la absorción se da en el ion Eu³⁺, el cual presenta 6 transiciones desde el estado basal, teniendo una excitación en 395nm la cual es útil para aplicación en leds.

A partir de los espectros de emisión del sistema LYPO:Eu³⁺, se obtiene el color de emisión, el cual es rojo con longitud de onda 625nm. Además, se corrobora que el ion Eu³⁺ se ubica en 2 posiciones diferentes en la red, dando como resultado doble banda para la transición ⁵D₀→⁷F₂. Se observa que la muestra con mayor intensidad de emisión, confirmado por el rendimiento cuántico, es la de la muestra con x=0.1, obteniendo un rendimiento cuántico de 19.2%.

Con el desplazamiento de Stokes del sistema LYPO:Eu³⁺, se obtiene que la energía perdida es alta y corresponde a las vibraciones del mismo sistema, corroborando entonces que la emisión sea en color rojo.

El tiempo de decaimiento del sistema LYPO:Eu³⁺ está entre 1.3021ms y 1.9857ms, lo cual indica un buen comportamiento para una posible aplicación en leds.

A partir de los espectros de excitación de cada sistema, se determinó que la absorción se da en el ion activador respectivo, teniendo cada uno, una absorción que se sobrepone con la emisión del chip azul, lo cual implica su posible aplicación en leds.

Se observa que la intensidad de emisión es directamente proporcional al rendimiento cuántico, en todos los sistemas. Los mayores valores de rendimiento cuántico son 17.3% para SYP:Dy³⁺, 74.4% para YAGG:Ce³⁺ y 19.2% para LYPO:Eu³⁺.

El desplazamiento de Stokes indica que la mayor pérdida de energía la tiene el sistema YAGG:Ce³⁺ (0.3918eV), después el sistema LYPO:Eu³⁺. El sistema que menos energía pierde en el proceso de fotoluminiscencia es el sistema SYP:Dy³⁺ (0.0643eV).

El tiempo de decaimiento de todos los sistemas está entre 1.0552ms y 6.6025ms, lo cual indica un buen comportamiento para una posible aplicación en leds.

Anexo 1.1. Esfera integradora

El método para medir rendimiento cuántico por medio de una esfera integradora, consiste en la medición de 3 espectros de emisión:

1. Sin muestra, directo
2. Con muestra, directo
3. Con muestra, indirecto

La diferencia entre un espectro directo y uno indirecto será la posición de la muestra con respecto al rayo de luz incidente, en la esfera integradora. En la siguiente figura 1, se observa un diagrama de la esfera integradora, en la cual, dependiendo el tipo de espectro que se requiera medir, será la posición donde se colocará la muestra. La esfera integradora está recubierta de un material altamente reflectante, de tal forma que la luz incidente se refleje de forma homogénea por toda la esfera.

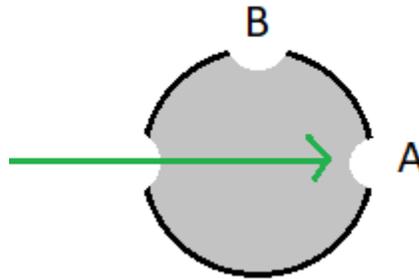


Figura 1. Esquema de una esfera de integración.

Para medir el espectro “*sin muestra, directo*”, se colocan dos pastillas del mismo material de recubrimiento en la posición A y B, de tal forma que se leerá el total de luz incidente. Para medir el espectro “*con muestra, directo*”, se coloca la muestra a medir en la posición A, mientras que la pastilla del material de recubrimiento en la posición B, de tal forma que se medirá la emisión de la muestra cuando se incide luz directamente sobre ella. Para medir el espectro “*con muestra, indirecto*”, se coloca la muestra en la posición B y la pastilla del material de recubrimiento en la posición A, midiendo la emisión de la muestra cuando se incide luz indirectamente sobre ella.

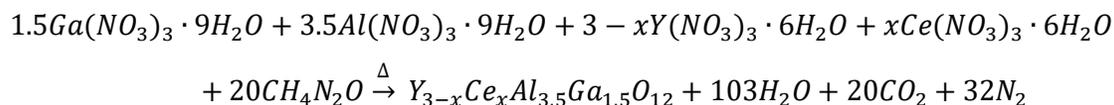
Posteriormente, se colocan los espectros en el software encontrando diferentes valores de rendimiento cuántico, para lo que se utiliza la siguiente ecuación, donde QY es el rendimiento cuántico (Quantum Yield), θ_d es el rendimiento cuántico directo, θ_i es el rendimiento cuántico indirecto y A_d es la absorbancia directa.

$$QY = \theta_d - (1 - A_d)\theta_i$$

Todos estos valores obtenidos son de la muestra, de tal forma que el espectro “*sin muestra*” sirve como referencia para encontrar cada uno de estos valores.

Anexo 2.1. Metodología para encontrar la cantidad de urea óptima de síntesis del sistema YAGG:Ce³⁺

El sistema YAGG:Ce³⁺ al 6% mol, es sintetizado por el método de combustión, seguido de reacción en estado sólido, partiendo de nitrato de galio (Ga(NO₃)₃), nitrato de aluminio (Al(NO₃)₃), nitrato de ytrio(Y(NO₃)₃), nitrato de cerio (Ce(NO₃)₃) y urea (CH₄N₂O), de acuerdo a la siguiente reacción química:



Para la primera parte, se realizó la síntesis del sistema Y_{3-x}Ce_xAl_{3.5}Ga_{1.5} con x=0.06, por el método de combustión cambiando las cantidades de urea entre 8 mol, 20 mol y 36 mol, obteniendo 3 productos. Se realizaron pruebas de identificación a cada una y se midieron las propiedades fotoluminiscentes. La metodología se describe en el diagrama (figura 2 .2).

Éste proceso para encontrar la metodología óptima se hizo con el fin de encontrar la mejor forma de realizar la síntesis, de manera que se obtenga la adecuada introducción del ion Ce³⁺ en la red y la estructura cristalina esperada. Como se mencionó anteriormente, se logra cambiando la cantidad de urea para mejorar el proceso de combustión.

Una vez obtenidos los resultados de rayos X de polvos y la fotoluminiscencia, se introdujeron las muestras a la mufla durante 2 horas para un proceso de calcinación a 900°C. Posteriormente se realizó la medición de tamaño de partícula, además de espectros de excitación y emisión.

Con esto se decide cuál es la mejor cantidad de urea inicial para realizar la síntesis del sistema a las diferentes concentraciones.

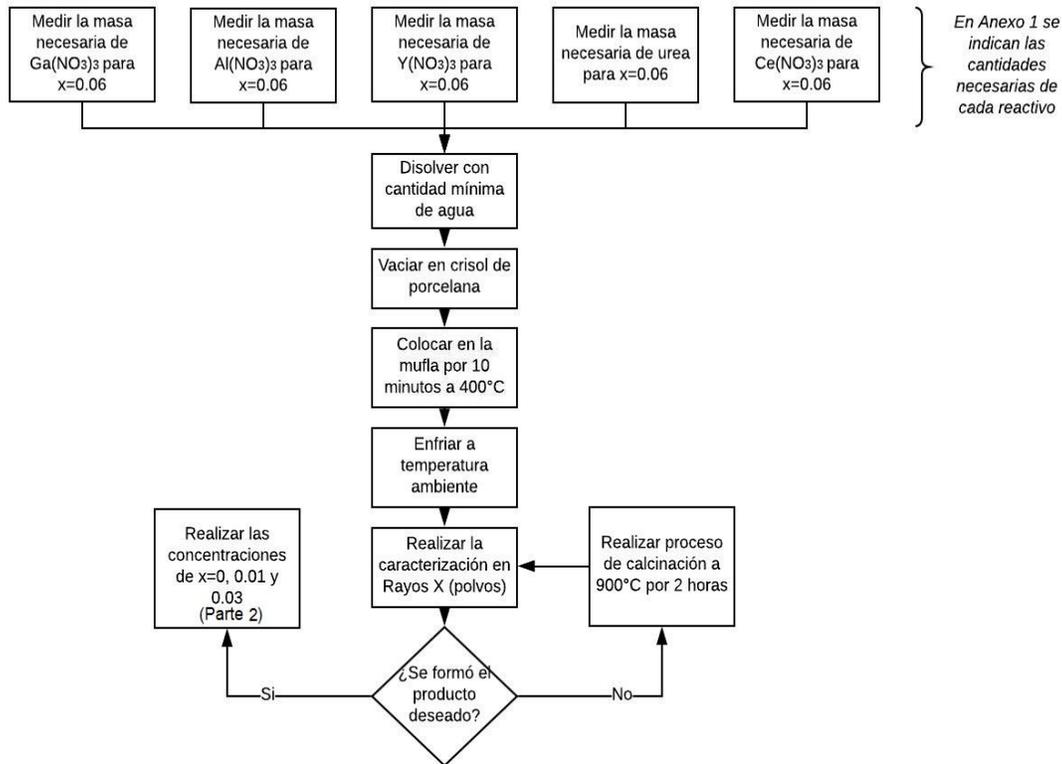


Figura 2.2. Diagrama para encontrar la metodología óptima de síntesis de YAGG:Ce. Una vez encontrada la metodología óptima (cantidad de urea óptima) se realiza la síntesis del sistema a diferentes concentraciones.

1.b) Metodología óptima: Resultados

Difracción de rayos X (método de polvos)

Se obtuvieron los patrones de difracción de la muestra $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$, cambiando la cantidad de urea como reactivo. Por medio de la difracción de rayos X fue posible observar la espontaneidad de la reacción, permitiendo saber si se formó la red esperada o no.

Como se puede observar en la figura 2.3, los diferentes métodos de síntesis producen distintos difractogramas. En el caso de la reacción de síntesis por el método de combustión con 8 moles de urea (verde) y 20 moles de urea (rojo) sin calcinación, hay nula cristalinidad y no es posible detectar fase alguna. Por esto, se decidió llevar a cabo el proceso de calcinación.

De ésta manera se obtuvo el difractograma respectivo en verde y rojo para cada compuesto (figura 2.3.). El proceso de calcinación (tratamiento térmico) permitió la formación de una sola fase cristalina para 8 y 20 moles de urea. En el caso de la reacción de combustión con 36 moles de urea (azul), se observa que no fue necesaria la calcinación del producto, pues sólo con la combustión se obtuvo el producto esperado, sin embargo, se decidió calcinar también para observar si podía mejorar y así fue.

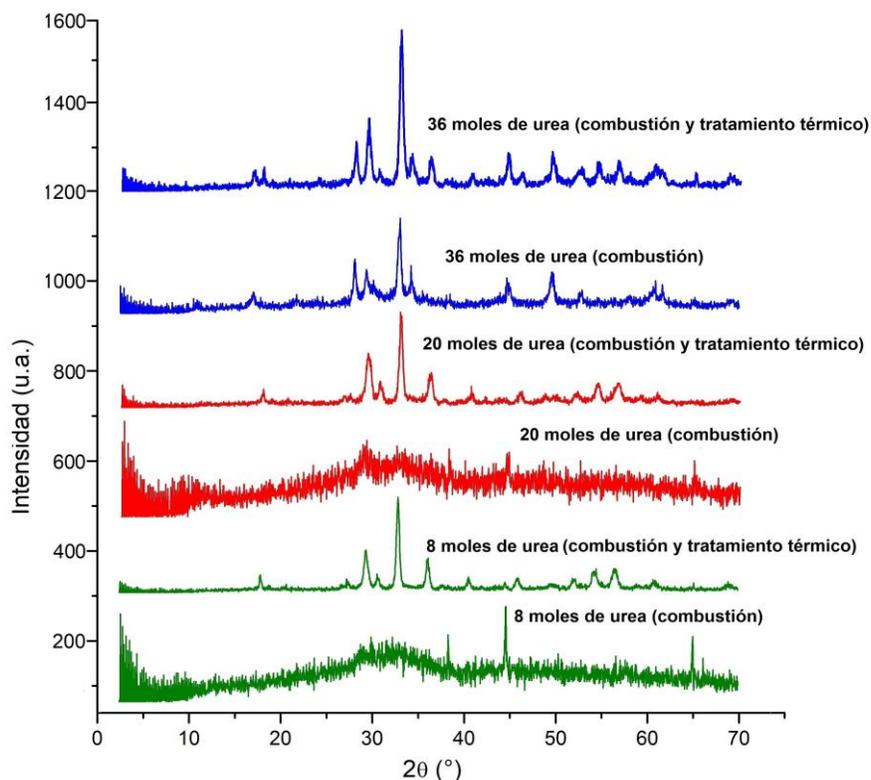


Figura 2.3. Comparación de difractogramas de $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$, con método de síntesis de combustión (de abajo a arriba, primero, tercero y quinto) y combustión con calcinación (segundo y cuarto, de abajo a arriba).

En aquellos difractogramas donde se observa la fase cristalina (todos de la figura 2.3, excepto el primero y tercero de abajo hacia arriba) se compara con la tarjeta de datos cristalográficos no. 01-075-0556 del ICDD [99], el cual se identifica con el compuesto, que representa un estructura cristalina cúbica centrada en cuerpo, con un grupo espacial **la-3d (230)** y parámetros de red: $a=b=c= 12.163\text{Å}$ y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

En la figura 2.4 se observan los 3 difractogramas después del tratamiento térmico, donde se observa que con 8 y 20 moles de urea existe diferencia con respecto a la que se inició con 36 moles de urea. En el caso del producto obtenido con 36 moles de urea, se observan picos adicionales a la izquierda y a la derecha del pico principal ($2\theta=33^\circ$). Debido a ésta diferencia, es necesario identificar la fase para determinar si el compuesto realizado con 36 moles de urea, será descartado o no.

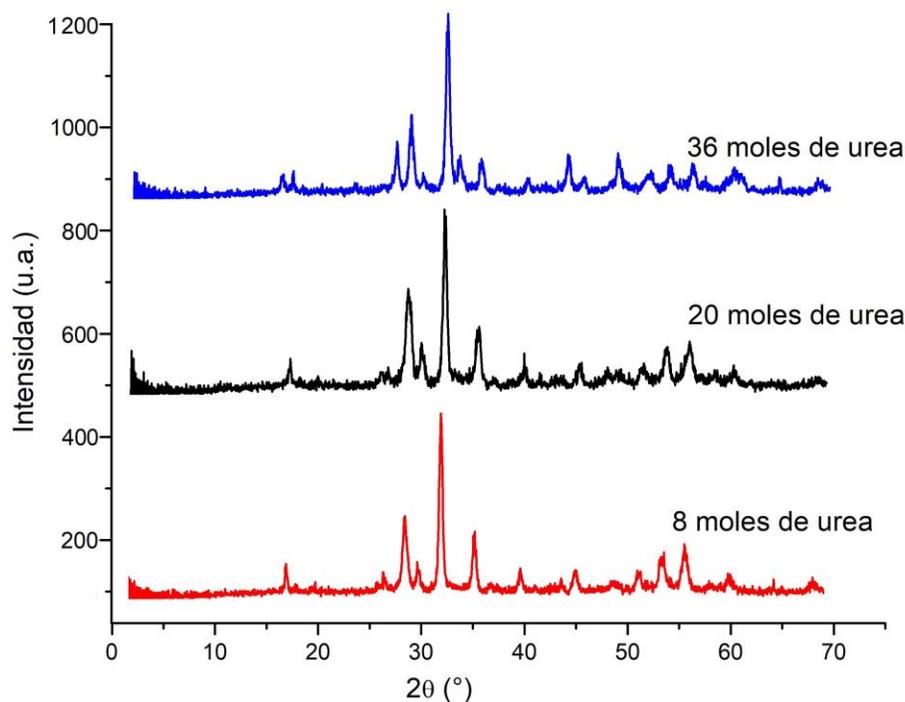


Figura 2.4. Difractogramas de los productos obtenidos de $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ con 8, 20 y 36 moles por el método de combustión y posterior calcinación. Se observa una diferencia en el difractograma azul (36 moles de urea), comparado con el rojo y el negro (8 y 20 moles de urea, respectivamente).

Se realiza la comparación con los datos cristalográficos obtenidos, con los que se encuentran en la base de datos del ICDD, encontrando que existe mejor identificación de la fase con 20 y con 8 moles de urea (figura 2.5). Esto descarta que el método con 36 moles de urea sea adecuado para la síntesis de éste fósforo ya que, para éste último hay picos adicionales a los que teóricamente deben existir. Éstos picos adicionales son $2\theta=20^\circ, 28^\circ, 34^\circ, 45^\circ$ y 65° .

En el caso del de 20 moles de urea se observa un pico de baja intensidad en $2\theta=31^\circ$ y se observa también un conjunto de señales de muy baja intensidad aproximadamente $2\theta=50^\circ$, lo que supone una segunda fase, aunque por su baja intensidad pueden ser ignorados.

Existe un pico en $2\theta=29^\circ$, el cual está más ajustado para el compuesto realizado con 8 moles de urea que para el realizado con 20 moles de urea. Sin embargo, estas diferencias pueden ser poco significativas, ya que la posición y la intensidad de los picos presentes son similares para ambos difractogramas.

Con lo anterior, es necesario no perder de vista que para realizar la síntesis del compuesto YAGG:Ce^{3+} a $x=0.06$, es necesario realizar dos etapas: la combustión y la calcinación (tratamiento térmico), ya que al realizar únicamente la combustión es necesaria una gran cantidad de urea y el producto no es única fase. Por otro lado, el tratamiento térmico que se realiza posterior a la combustión es sustancial para la síntesis de una única fase del sistema YAGG:Ce^{3+} a $x=0.06$, pues si no es realizado, se muestra una fase completamente amorfa sin posibilidad de identificación.

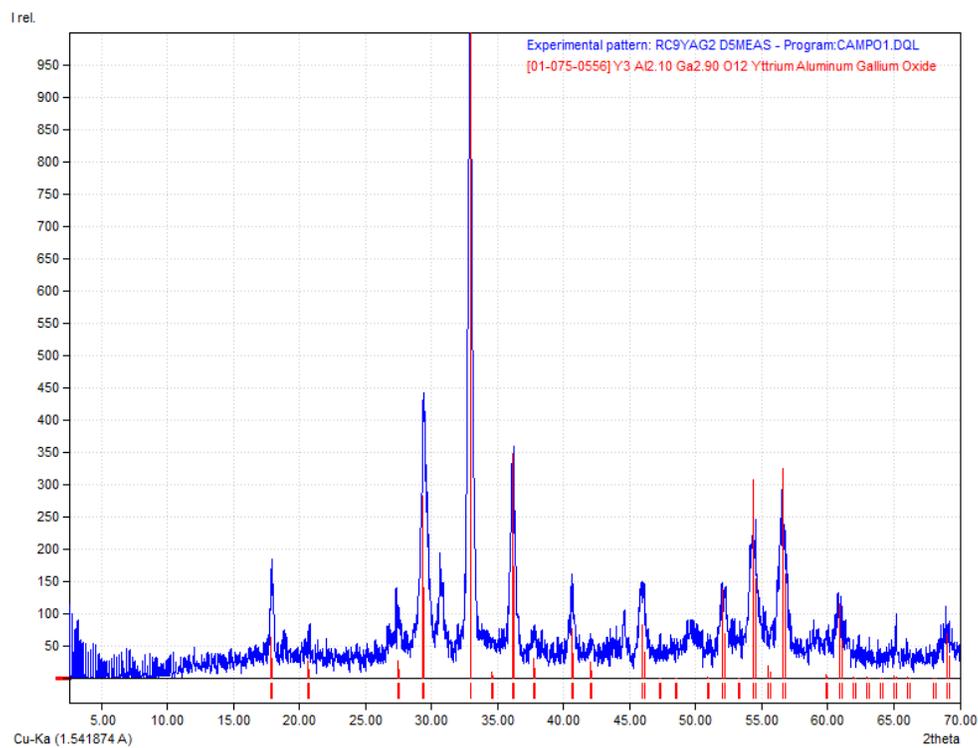
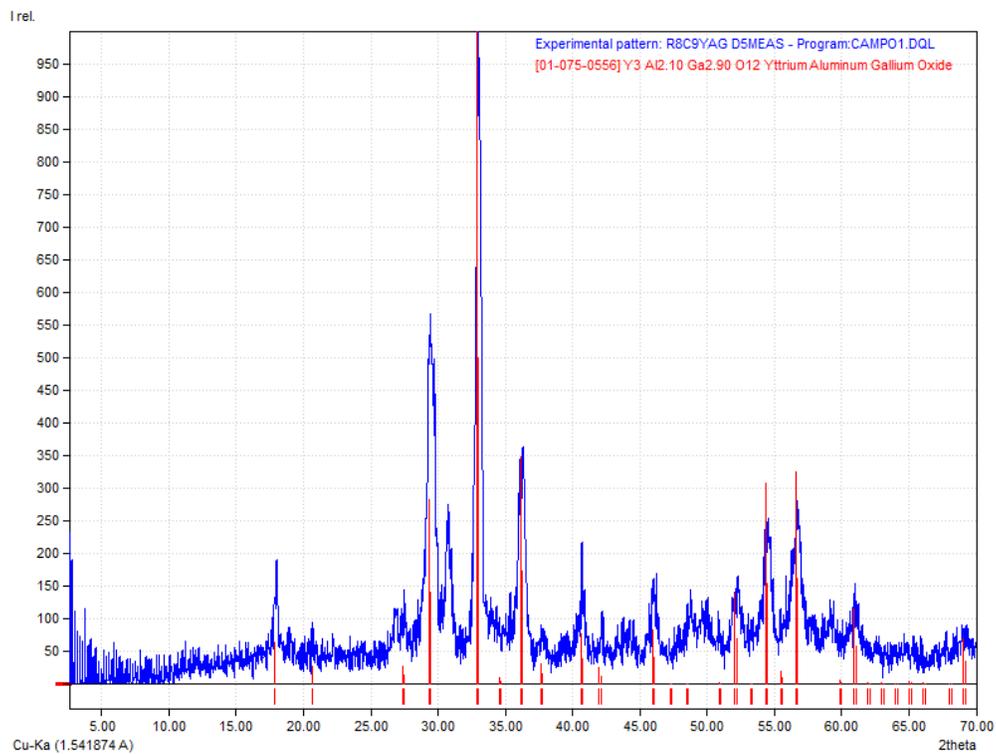


Figura 2.5. Se observa la comparación de los difractogramas del sistema de $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$, con 20 moles de urea (arriba) y 8 moles de urea (abajo).

También, se obtuvieron los tamaños de cristalito calculados por medio del software Xpowder®, que utiliza la ecuación de Scherrer [100]. Los tamaños de cristalito promedio se muestran en la tabla 2.1. Los tamaños de cristalito se miden a través del difractograma de cada muestra, una vez que se ha aplicado combustión y calcinación, sólo variando la cantidad de urea:

Tabla 2.1. Tamaño de cristalito promedio (nm) de de $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$

Cantidad de urea inicial	Tamaño promedio de cristalito (nm)
8mol Urea	14.1
20mol Urea	19.7
36mol Urea	19.5

Espectro de excitación y emisión

Se realizaron los espectros de excitación, manteniendo una longitud de onda de emisión de 511nm. De ésta manera se obtienen los espectros de excitación como se ve en la figura 2.6. En ésta se observa que la más intensa es aquella que se prepara con 20 moles de urea. Presentan 2 bandas de excitación en 349nm y 440nm, de tal manera que se realiza un espectro de emisión por cada longitud de onda de excitación.

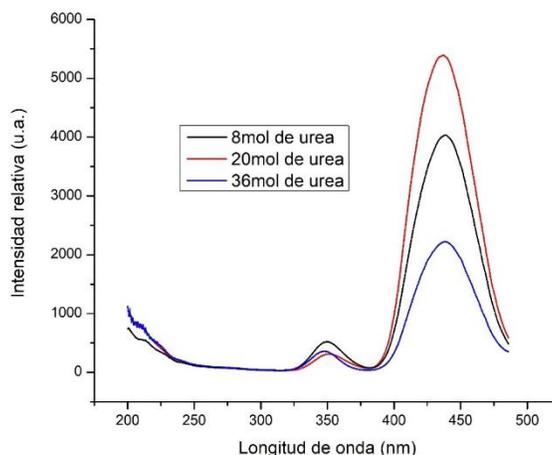


Figura 2.6. Espectros de excitación de $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ a una longitud de onda de emisión de 511nm. Comparación de intensidad de bandas de excitación a 518nm. Se observa que el método preparado con 20 moles de urea presenta mayor intensidad relativa.

Los espectros de emisión realizados a las longitudes de onda de excitación de 349nm y 440nm se muestran en la figura 2.7, observando que en cada espectro predomina la intensidad de diferente muestra. En el espectro de emisión, excitando con 349nm se favorece con 20 moles de urea, al igual que en el espectro de emisión, excitando con 440nm, también se favorece con 20 moles de urea. La longitud de onda de excitación relevante es la de 440nm, debido a que éste puede ser excitado por un led azul, por tanto la preparación con 20 moles de urea es la favorecida.

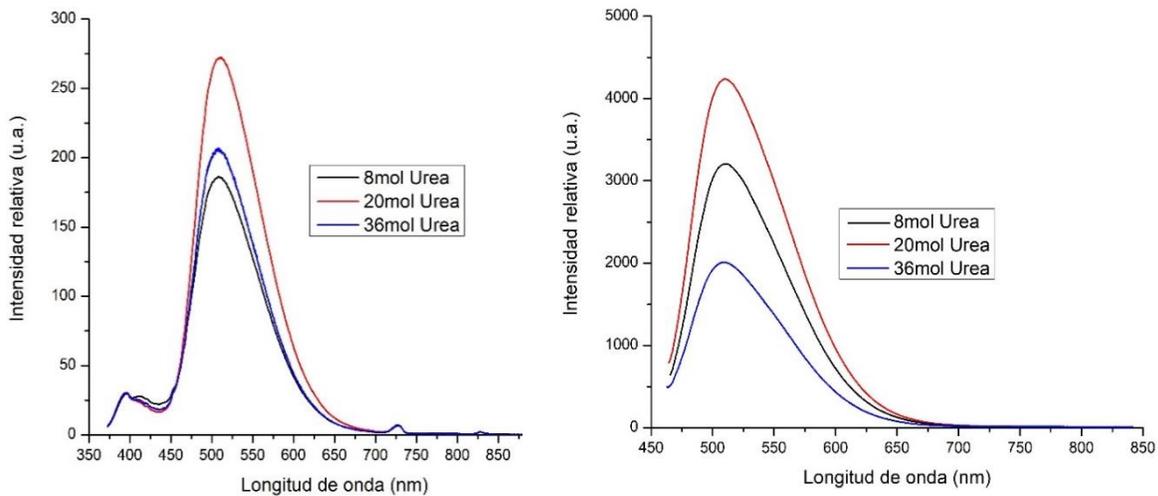


Figura 2.7. Comparación de espectros de emisión e intensidad de de $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ a diferentes longitudes de onda de excitación: 349nm, izquierda y 440nm derecha.

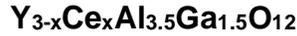
Se elige la mejor metodología de síntesis en función de los resultados obtenidos.

Por un lado, con la difracción de rayos X se determina que la cantidad de urea afecta la cristalinidad del sistema, obteniendo mejor resultado con 20 moles de urea al iniciar la reacción. También, la cantidad de urea afecta al tamaño de cristalito, siendo 8 moles de urea la cantidad que promueve el menor tamaño de cristalito. Por otro lado, la fotoluminiscencia demuestra que con 20 moles de urea en la reacción se promueve una mayor intensidad relativa en los espectros de excitación y de emisión.

Con estos resultados obtenidos para el sistema de $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$, se elige realizar la síntesis de éste compuesto a diferentes concentraciones del ion Ce^{3+} (segunda parte de éste sistema), con 20 moles de urea como cantidad inicial para realizar la combustión. Aunque la cristalinidad es mejor con 8 moles de urea, el espectro de emisión excitando a 440nm, con 20 moles de urea es mejor.

Posteriormente se realiza la síntesis del sistema $YAGG:Ce^{3+}$ a las diferentes concentraciones propuestas (sin dopar, $x=0.01$ y 0.03), con 20 moles de urea como reactivo inicial.

Anexo 2.2. Cálculos estequiométricos para la preparación del sistema



Los cálculos se realizan para la preparación de 2g de producto, tomando como base las siguientes masas moleculares:

$Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = 255.74g/mol$	$Y_3Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12} = 657.72755g/mol$
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = 212.996g/mol$	$Y_{2.99}Ce_{0.01}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12} =$
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = 383.01g/mol$	$658.17486g/mol$
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = 434.1356g/mol$	$Y_{2.97}Ce_{0.03}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12} =$
$CH_4N_2O = 60.06g/mol$	$659.19908g/mol$
	$Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12} =$
	$660.798049g/mol$

Síntesis de $Y_3Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ (sin dopar):

$$2g Y_3Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12} \left(\frac{1mol Y_3Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}}{657.72755 g Y_3Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}} \right) \left(\frac{1000mmol}{1mol} \right) = 3.04077mmol Y_3Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$$

	$1.5Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$+ 3.5Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$+ 3Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$+ 20CH_4N_2O$	$\xrightarrow{\Delta} Y_3Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12} + \text{Productos}$
In)	4.56116mmol	10.6427mmol	9.1223mmol	60.8154mmol	
Eq)	0mmol	0mmol	0mmol	0mmol	3.04077mmol

$$4.56116mmol Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{255.74g Ga(NO_3)_3}{1mol Ga(NO_3)_3} \right) = 1.1665g Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$$

$$10.6427mmol Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{212.996g Al(NO_3)_3}{1mol Al(NO_3)_3} \right) = 2.2669g Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$$

$$9.1223mmol Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{383.01g Y(NO_3)_3}{1mol Y(NO_3)_3} \right) = 3.4939g Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$$

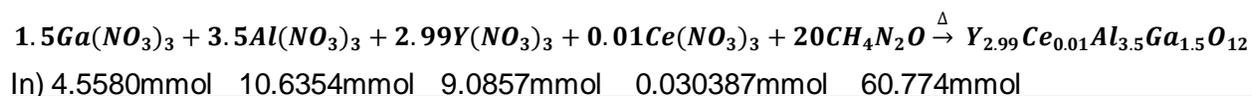
$$60.8154mmol CH_4N_2O \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{60.06g CH_4N_2O}{1mol CH_4N_2O} \right) = 3.6526g CH_4N_2O$$

Síntesis de $Y_{3-x}Ce_xAl_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ para $x=0.01, 0.03$ y 0.06 por el método de reacción de combustión.

- $Y_{2.99}Ce_{0.01}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$

$$2g Y_{2.99}Ce_{0.01}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12} \left(\frac{1mol Y_{2.99}Ce_{0.01}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}}{658.17486 g Y_{2.99}Ce_{0.01}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}} \right) \left(\frac{1000mmol}{1mol} \right)$$

$$= 3.0387mmol Y_{2.99}Ce_{0.01}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$$



Eq) 0mmol 0mmol 0mmol 0mmol 0mmol 3.0387mmol

$$4.5580mmol Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{255.74g Ga(NO_3)_3}{1mol Ga(NO_3)_3} \right) = 1.1657g Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$$

$$10.6354mmol Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{212.996g Al(NO_3)_3}{1mol Al(NO_3)_3} \right) = 2.2653g Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$$

$$9.0857mmol Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{383.01g Y(NO_3)_3}{1mol Y(NO_3)_3} \right) = 3.4799g Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$$

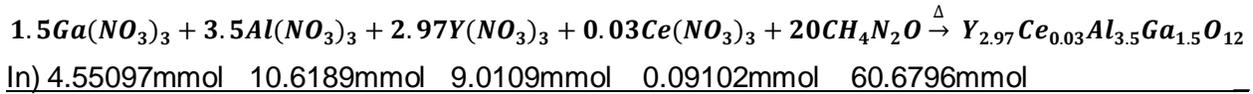
$$0.0304mmol Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{434.1356g Ce(NO_3)_3}{1mol Ce(NO_3)_3} \right) = 0.0131g Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$$

$$60.774mmol CH_4N_2O \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{60.06g CH_4N_2O}{1mol CH_4N_2O} \right) = 3.6501g CH_4N_2O$$

- $Y_{2.97}Ce_{0.03}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$

$$2g Y_{2.97}Ce_{0.03}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12} \left(\frac{1mol Y_{2.97}Ce_{0.03}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}}{659.19908 g Y_{2.97}Ce_{0.03}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}} \right) \left(\frac{1000mmol}{1mol} \right)$$

$$= 3.03398mmol Y_{2.97}Ce_{0.03}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$$



Eq) 0mmol 0mmol 0mmol 0mmol 0mmol 3.03398mmol

$$4.55097mmol Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{255.74g Ga(NO_3)_3}{1mol Ga(NO_3)_3} \right) = 1.1639g Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$$

$$10.6189mmol Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{212.996g Al(NO_3)_3}{1mol Al(NO_3)_3} \right) = 2.2618g Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$$

$$9.0109mmol Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{383.01g Y(NO_3)_3}{1mol Y(NO_3)_3} \right) = 3.4513g Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$$

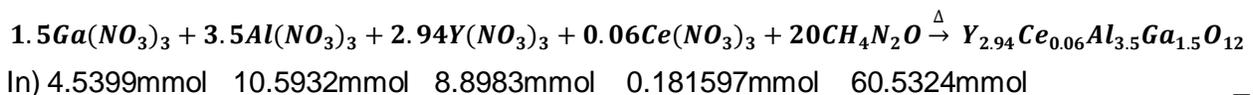
$$0.0910mmol Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{434.1356g Ce(NO_3)_3}{1mol Ce(NO_3)_3} \right) = 0.0395g Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$$

$$60.6796mmol CH_4N_2O \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{60.06g CH_4N_2O}{1mol CH_4N_2O} \right) = 3.6444g CH_4N_2O$$

- $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$

$$2g Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12} \left(\frac{1mol Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}}{660.802845g Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}} \right) \left(\frac{1000mmol}{1mol} \right)$$

$$= 3.02662mmol Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$$



Eq) 0mmol 0mmol 0mmol 0mmol 0mmol 3.02662mmol

$$4.5399mmol Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{255.74g Ga(NO_3)_3}{1mol Ga(NO_3)_3} \right) = 1.1610g Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$$

$$10.5932mmol Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{212.996g Al(NO_3)_3}{1mol Al(NO_3)_3} \right) = 2.2563g Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$$

$$8.8983\text{mmol } Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \left(\frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left(\frac{383.01\text{g } Y(NO_3)_3}{1\text{mol } Y(NO_3)_3} \right) = \mathbf{3.4081\text{g } Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}$$

$$0.1816\text{mmol } Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \left(\frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left(\frac{434.1356\text{g } Ce(NO_3)_3}{1\text{mol } Ce(NO_3)_3} \right) = \mathbf{0.0788\text{g } Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}$$

$$60.5324\text{mmol } CH_4N_2O \left(\frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left(\frac{60.06\text{g } CH_4N_2O}{1\text{mol } CH_4N_2O} \right) = \mathbf{3.6356\text{g } CH_4N_2O}$$

Anexo 2.3. Tarjeta de datos cristalográficos de Y₃Al_{2.1}Ga_{2.9}O₁₂

01-075-0556

Feb 22, 2018 4:06 PM (ma)

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Y₃Al_{2.10}Ga_{2.90}O₁₂
 Empirical Formula: Al_{2.1}Ga_{2.9}O₁₂Y₃ Weight %: Al7.90 Ga28.18 O26.76 Y37.17
 Atomic %: Al10.50 Ga14.50 O60.00 Y15.00 ANX: A2B3C3X12 Compound Name: Yttrium Aluminum Gallium Oxide

Radiation: CuKα : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/Ic: 5.57

SYS: Cubic SPGR: Ia-3d (230)
 Author's Cell [AuthCell a: 12.163(1)Å AuthCell Vol: 1799.38Å³ AuthCell Z: 8.00 AuthCell MolVol: 224.92]
 Density [Dcalc: 5.298g/cm³ Dstruc: 5.3g/cm³] SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 30)
 Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.026

Space Group: Ia-3d (230) Molecular Weight: 717.56
 Crystal Data [XtlCell a: 12.163Å XtlCell b: 12.163Å XtlCell c: 12.163Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
 XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 1799.38Å³ XtlCell Z: 8.00]
 Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]
 Reduced Cell [RedCell a: 10.533Å RedCell b: 10.533Å RedCell c: 10.533Å RedCell : 109.47°
 RedCell : 109.47° RedCell : 109.47° RedCell Vol: 899.69Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cI160.00 Subfile(s): ICSD Pattern, Inorganic Entry Date: 07/26/2010
 Last Modification Date: 01/17/2013

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997).
Structure		"Cation Distribution in Y ₃ Al ₅ -c Gac O ₁₂ Garnet". Marezio, M., Remeika, J.P. Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 24, 1670 (1968).

Database Comments: ANX: A2B3C3X12. Analysis: Al_{2.1}Ga_{2.9}O₁₂Y₃. Formula from original source: Y₃Al_{2.10}Ga_{2.90}O₁₂.
 ICSD Collection Code: 29250. Wyckoff Sequence: h d c a (IA3-D). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (91) - 01-075-0556 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
17.8482	4.965520	65	2	1	1		73.8545	1.282090	5	7	5	4		109.3622	0.944032	10	11	6	3	
20.6374	4.300270	27	2	2	0		75.7591	1.254520	6	9	3	2		110.3394	0.938396	2	10	8	2	
27.4142	3.250700	27	3	2	1		76.7057	1.241380	1	8	4	4		111.3230	0.932859	1	12	5	1	
29.3480	3.040750	284	4	0	0		77.6483	1.228650	7	8	5	3		113.3102	0.922075	3	11	7	2	
32.9049	2.719730	999	4	2	0		78.5877	1.216300	1	8	6	0		114.3149	0.916821	33	12	4	4	
34.5602	2.593160	11	3	3	2		79.5236	1.204320	2	10	1	1		115.3278	0.911655	1	12	5	3	
36.1488	2.482760	348	4	2	2		80.4573	1.192680	14	10	2	0		116.3491	0.906576	82	10	8	4	
37.6792	2.385360	32	4	3	1		81.3886	1.181370	1	9	4	3		117.3795	0.901581	5	13	3	2	
40.5922	2.220650	77	5	2	1		83.2429	1.159700	9	7	6	5		118.4195	0.896668	28	12	6	2	
41.9853	2.150130	25	4	4	0		85.0912	1.139170	1	8	7	1		119.4699	0.891834	1	11	7	4	
45.9576	1.973100	84	6	1	1		86.0128	1.129310	136	8	6	4		121.6043	0.882397	1	10	9	3	
47.2229	1.923140	1	6	2	0		86.9346	1.119690	5	9	6	1		122.6900	0.877789	26	8	8	8	
48.4630	1.876790	1	5	4	1		87.8547	1.110320	63	10	4	2		123.7891	0.873252	1	13	4	3	
50.8745	1.793340	2	6	3	1		88.7735	1.101190	1	8	7	3		124.9022	0.868786	1	12	6	4	
52.0497	1.755580	139	4	4	4		90.6119	1.083570	10	10	5	1		126.0308	0.864387	1	14	1	1	
53.2063	1.720110	1	5	4	3		91.5314	1.075070	61	8	8	0		127.1759	0.860054	2	14	2	0	
54.3460	1.686700	308	6	4	0		94.2934	1.050720	4	10	5	3		128.3384	0.855786	1	12	7	3	
55.4694	1.655170	20	5	5	2		95.2152	1.042970	5	10	6	0		130.7223	0.847436	7	14	3	1	
56.5776	1.625350	325	6	4	2		96.1395	1.035380	1	11	4	1		131.9464	0.843352	14	12	8	0	
59.8228	1.544700	7	6	5	1		97.0645	1.027960	1	10	6	2		133.1944	0.839327	1	11	8	5	
60.8801	1.520380	117	8	0	0		97.9911	1.020700	2	9	6	5		134.4688	0.835358	68	12	8	2	
61.9273	1.497160	2	7	4	1		98.9213	1.013580	24	12	0	0		135.7712	0.831446	1	14	3	3	
62.9640	1.474980	2	8	2	0		99.8521	1.006620	1	9	8	1		137.1053	0.827587	66	14	4	2	
63.9911	1.453760	1	6	5	3		100.7869	0.999792	31	12	2	0		138.4735	0.823782	1	11	9	4	
65.0099	1.433420	4	6	6	0		101.7240	0.993105	5	10	7	1		141.3278	0.816327	3	13	7	2	
66.0197	1.413920	2	8	3	1		102.6644	0.986550	63	10	6	4		142.8231	0.812675	3	12	8	4	
68.0166	1.377190	1	7	5	2		103.6084	0.980122	1	12	3	1		144.3721	0.809071	1	12	9	1	
69.0048	1.359860	71	8	4	0		105.5078	0.967636	2	10	7	3		147.6618	0.802004	9	15	2	1	
70.9613	1.327090	160	8	4	2		106.4638	0.961570	1	12	4	0		149.4230	0.798540	1	14	6	0	
71.9307	1.311570	6	9	2	1		107.4247	0.955616	1	11	5	4								
72.8950	1.296580	54	6	6	4		108.3907	0.949771	1	10	8	0								

Anexo 3.1. Cálculos estequiométricos para la preparación del sistema



Los cálculos se realizan para la preparación de 2g de producto, tomando como base las siguientes masas moleculares:

$$\text{SrCO}_3 = 147.63\text{g/mol}$$

$$\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3 = 636.6798\text{g/mol}$$

$$\text{Y}_2\text{O}_3 = 225.81\text{g/mol}$$

$$\text{Sr}_3\text{Y}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}(\text{PO}_4)_3 = 638.1517\text{g/mol}$$

$$\text{Dy}_2\text{O}_3 = 372.998\text{g/mol}$$

$$\text{Sr}_3\text{Y}_{0.96}\text{Dy}_{0.04}(\text{PO}_4)_3 = 639.6235\text{g/mol}$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 132.06\text{g/mol}$$

$$\text{Sr}_3\text{Y}_{0.94}\text{Dy}_{0.06}(\text{PO}_4)_3 = 641.0955\text{g/mol}$$

Síntesis de $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ (sin dopar):

$$2\text{g Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3 \left(\frac{1\text{mol Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3}{636.6798\text{g Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3} \right) \left(\frac{1000\text{mmol}}{1\text{mol}} \right) = 3.1413\text{mmol Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$$



In)	9.4239mmol	1.57065mmol	9.4239mmol	0mmol
Eq)	0mmol	0mmol	0mmol	3.1413mmol

$$9.4239\text{mmol SrCO}_3 \left(\frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left(\frac{147.63\text{g SrCO}_3}{1\text{mol SrCO}_3} \right) = 1.4196\text{g SrCO}_3$$

$$1.57065\text{mmol Y}_2\text{O}_3 \left(\frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left(\frac{225.81\text{g Y}_2\text{O}_3}{1\text{mol Y}_2\text{O}_3} \right) = 0.3583\text{g Y}_2\text{O}_3$$

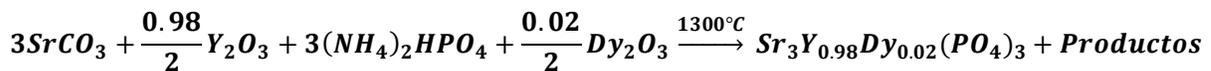
$$9.4239\text{mmol } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \left(\frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left(\frac{132.06\text{g } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4}{1\text{mol } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4} \right) = 1.2699\text{g } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$$

Síntesis de $Sr_3Y_{1-x}Dy_x(PO_4)_3$ para $x= 0.02, 0.04$ y 0.06 por el método de reacción en estado sólido.

- $Sr_3Y_{0.98}Dy_{0.02}(PO_4)_3$

$$2g Sr_3Y_{0.98}Dy_{0.02}(PO_4)_3 \left(\frac{1mol Sr_3Y_{0.98}Dy_{0.02}(PO_4)_3}{638.1517g Sr_3Y_{0.98}Dy_{0.02}(PO_4)_3} \right) \left(\frac{1000mmol}{1mol} \right)$$

$$= 3.1340mmol Sr_3Y_{0.98}Dy_{0.02}(PO_4)_3$$



In)	9.4021mmol	1.5357mmol	9.4021mmol	0.03134mmol	
Eq)	0mmol	0mmol	0mmol	0mmol	3.1340mmol

$$9.4021mmol SrCO_3 \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{147.63g SrCO_3}{1mol SrCO_3} \right) = 1.4164g SrCO_3$$

$$1.5357mmol Y_2O_3 \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{225.81g Y_2O_3}{1mol Y_2O_3} \right) = 0.3503g Y_2O_3$$

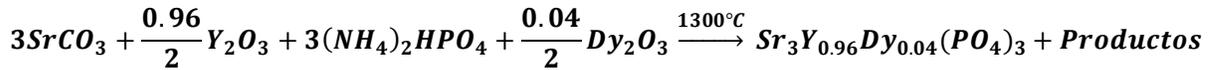
$$9.4021mmol (NH_4)_2HPO_4 \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{132.06g (NH_4)_2HPO_4}{1mol (NH_4)_2HPO_4} \right) = 1.2670g (NH_4)_2HPO_4$$

$$0.03134mmol Dy_2O_3 \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{372.998g Dy_2O_3}{1mol Dy_2O_3} \right) = 0.0118g Dy_2O_3$$

- $Sr_3Y_{0.96}Dy_{0.04}(PO_4)_3$

$$2g Sr_3Y_{0.96}Dy_{0.04}(PO_4)_3 \left(\frac{1mol Sr_3Y_{0.96}Dy_{0.04}(PO_4)_3}{639.6235g Sr_3Y_{0.96}Dy_{0.04}(PO_4)_3} \right) \left(\frac{1000mmol}{1mol} \right)$$

$$= 3.1268mmol Sr_3Y_{0.96}Dy_{0.04}(PO_4)_3$$



In) 9.3805mmol 1.5009mmol 9.3805mmol 0.062537mmol

Eq) 0mmol 0mmol 0mmol 0mmol 3.1268mmol

$$9.3805mmol SrCO_3 \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{147.63g SrCO_3}{1mol SrCO_3} \right) = 1.4131g SrCO_3$$

$$1.5009mmol Y_2O_3 \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{225.81g Y_2O_3}{1mol Y_2O_3} \right) = 0.3423g Y_2O_3$$

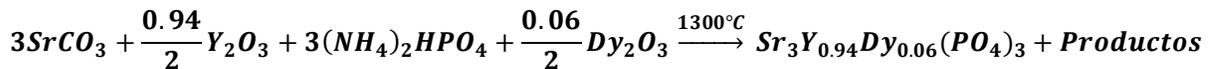
$$9.3805mmol (NH_4)_2HPO_4 \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{132.06g (NH_4)_2HPO_4}{1mol (NH_4)_2HPO_4} \right) = 1.2513g (NH_4)_2HPO_4$$

$$0.062537mmol Dy_2O_3 \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{372.998g Dy_2O_3}{1mol Dy_2O_3} \right) = 0.0236g Dy_2O_3$$

- $Sr_3Y_{0.94}Dy_{0.06}(PO_4)_3$

$$2g Sr_3Y_{0.94}Dy_{0.06}(PO_4)_3 \left(\frac{1mol Sr_3Y_{0.94}Dy_{0.06}(PO_4)_3}{641.0955g Sr_3Y_{0.94}Dy_{0.06}(PO_4)_3} \right) \left(\frac{1000mmol}{1mol} \right)$$

$$= 3.1197mmol Sr_3Y_{0.94}Dy_{0.06}(PO_4)_3$$



In) 9.3590mmol 1.4662mmol 9.3590mmol 0.09359mmol

Eq) 0mmol 0mmol 0mmol 0mmol 3.1197mmol

$$9.3590mmol SrCO_3 \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{147.63g SrCO_3}{1mol SrCO_3} \right) = 1.4098g SrCO_3$$

$$1.4662mmol Y_2O_3 \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{225.81g Y_2O_3}{1mol Y_2O_3} \right) = 0.3344g Y_2O_3$$

$$9.3590mmol (NH_4)_2HPO_4 \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{132.06g (NH_4)_2HPO_4}{1mol (NH_4)_2HPO_4} \right) = 1.2612g (NH_4)_2HPO_4$$

$$0.09359mmol Dy_2O_3 \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{372.998g Dy_2O_3}{1mol Dy_2O_3} \right) = 0.0353g Dy_2O_3$$

Anexo 3.2. Tarjeta de datos cristalográficos de Sr₃Y(PO₄)₃ y Sr₃(PO₄)₃

Fase principal Sr₃Y(PO₄)₃

00-044-0320

Oct 1, 2018 5:35 PM (ma)

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Sr₃ Y (P O₄)₃

Empirical Formula: O12 P3 Sr3 Y Weight %: O30.15 P14.59 Sr41.29 Y13.96

Atomic %: O63.16 P15.79 Sr15.79 Y5.26 Compound Name: Strontium Yttrium Phosphate

Radiation: CuK α : 1.5406Å Filter: Ni Beta d-Spacing: Diff. Intensity: Diffractometer I/c: 3.3

SYS: Cubic SPGR: I-43d (220)

Author's Cell [AuthCell a: 10.1091(2)Å AuthCell Vol: 1033.09Å³ AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 258.27]

Density [Dcalc: 4.093g/cm³] SS/FOM: F(2 θ) = 132.5(0.0058, 34)

Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

Space Group: I-43d (220) Molecular Weight: 636.68

Crystal Data [XtlCell a: 10.109Å XtlCell b: 10.109Å XtlCell c: 10.109Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°

XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 1033.09Å³ XtlCell Z: 4.00]

Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]

Reduced Cell [RedCell a: 8.755Å RedCell b: 8.755Å RedCell c: 8.755Å RedCell : 109.47°

RedCell : 109.47° RedCell : 109.47° RedCell Vol: 516.54Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric, Piezo (2nd Harm.)

Pearson: cI76.00 Prototype Structure: Si3 Bi4 O12 Prototype Structure (Alpha Order): Bi4 O12 Si3

Subfile(s): Primary Pattern, Inorganic Entry Date: 06/02/1993 Last Modification Date: 01/11/2013

Cross-Ref PDF #'s: 04-008-1908

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Wetzel, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrogr. Inst., Univ. Heidelberg, Heidelberg, Germany. ICDD Grant-in-Aid (1993).

Database Comments: Color: White. General Comments: First synthesized by Engel, G., Z. Anorg. Allg. Chem., 387 22-30 (1972). Contains traces of unknown phase (d=3.541, 3.016, 2.194). Sample Preparation: Stoichiometric mixture of "Sr C O₃" (Fluka, p.a.), "Y₂ O₃" (Fluka, 99.98%) and "N H₄ H₂ P O₄" (Aldrich, 99.999%) heated in an open Pt crucible at 300 C for 1 day, at 800 C for 1 day and at 1350 C for 4 days. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (2 θ) - 00-044-0320 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
21.5005	4.129570	10	2	1	1		52.7569	1.733700	4	5	3	0		70.9391	1.327450	4	7	3	0	
24.8794	3.575850	18	2	2	0		56.0215	1.640160	25	5	3	2		73.7458	1.283710	8	7	3	2	
27.8843	3.196950	100	3	1	0		57.6133	1.598570	12	6	2	0		75.1186	1.263620	4	8	0	0	
33.1312	2.701670	50	3	2	1		59.1835	1.559850	14	5	4	1		79.2154	1.208230	5	6	5	3	
41.8788	2.155350	20	3	3	2		62.2361	1.490470	6	6	3	1		80.5615	1.191400	5	8	2	2	
43.8259	2.064000	25	4	2	2		63.7410	1.458860	8	4	4	4		81.9146	1.175110	9	7	5	0	
45.7359	1.982150	60	4	3	1		66.6651	1.401790	4	6	4	0		84.5950	1.144580	5	7	5	2	
49.3358	1.845610	10	5	2	1		68.1071	1.375580	12	7	2	1		89.9149	1.090150	6	9	2	1	
51.0545	1.787440	4	4	4	0		69.5210	1.351020	9	6	4	2								

Fase secundaria Sr₃(PO₄)₃

01-085-0905

Feb 17, 2019 7:11 PM (ma)

Status Alternate QM: Indexed Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Sr₃ (P O₄)₂
Empirical Formula: O₈ P₂ Sr₃ Weight %: O28.27 P13.68 Sr58.05 Atomic %: O61.54 P15.38 Sr23.08
ANX: A2B3X8 Compound Name: Strontium Phosphate

Radiation: CuKα : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/c: 4.1

SYS: Rhombohedral SPGR: R-3m (166)
Author's Cell [AuthCell a: 5.3887Å AuthCell c: 19.7949Å AuthCell Vol: 497.80Å³ AuthCell Z: 3.00
AuthCell MolVol: 165.93] Author's Cell Axial Ratio [c/a: 3.673]
Density [Dcalc: 4.531g/cm³ Dstruc: 4.53g/cm³ SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 35)
Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

Space Group: R-3m (166) Molecular Weight: 452.80
Crystal Data [XtlCell a: 5.389Å XtlCell b: 5.389Å XtlCell c: 19.795Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
XtlCell : 120.00° XtlCell Vol: 497.80Å³ XtlCell Z: 3.00]
Crystal Data Axial Ratio [c/a: 3.673 a/b: 1.000 c/b: 3.673]
Reduced Cell [RedCell a: 5.389Å RedCell b: 5.389Å RedCell c: 7.295Å RedCell : 68.32°
RedCell : 68.32° RedCell : 60.00° RedCell Vol: 165.93Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: hR13.00 Prototype Structure: K2 Pb S2 O8 Prototype Structure (Alpha Order): K2 O8 Pb S2
Subfile(s): Common Phase, ICSD Pattern, Inorganic Entry Date: 11/16/2010 Last Modification Date: 01/17/2013

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++ (2004).
Additional Reference		Zachariasen, W.H. Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw 1, 1 (2002).
Structure		"The crystal structure of the normal orthophosphates of barium and strontium". Zachariasen, W.H. Acta Crystallogr. 1, 263 (1948).

Database Comments: ANX: A2B3X8, ICSD Collection Code: 30635, Calculated Pattern Original Remarks: Stable up to 1578 K (2nd ref. , Tomaszewski). Minor Warning: No R factors reported/abstracted. Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (129) - 01-085-0905 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
13.4079	6.598300	37	0	0	3		71.4218	1.319660	15m	0	0	15		98.2931	1.018370	49m	1	1	18	
19.5270	4.542230	70	1	0	1		71.4218	1.319660	m	2	2	3		98.2931	1.018370	m	4	1	0	
21.0291	4.221060	6	0	1	2		71.5946	1.316900	107	2	1	10		98.4966	1.016810	21	1	0	19	
26.2261	3.395200	136	1	0	4		73.2236	1.291570	4	1	3	1		99.0153	1.012870	2	2	1	16	
27.0039	3.299150	2	0	0	6		73.7666	1.283400	1	3	1	2		99.8914	1.006330	36	0	3	15	
29.5644	3.018980	999	0	1	5		74.3212	1.275190	2	0	2	13		100.0583	1.005100	17	4	0	10	
33.2238	2.694350	949	1	1	0		74.6745	1.270030	41	0	3	9		100.5827	1.001270	1	3	2	7	
35.9743	2.494400	3	1	1	3		75.9244	1.252200	12	1	3	4		102.7177	0.986183	1	1	3	13	
37.1442	2.418480	3	1	0	7		77.5291	1.230240	82	3	1	5		103.2433	0.982590	1	2	3	8	
38.8290	2.317330	33	0	2	1		79.1362	1.209240	27	2	0	14		103.7829	0.978950	1	0	4	11	
39.6520	2.271110	111	2	0	2		80.1990	1.195870	1	1	0	16		104.6708	0.973066	3	4	1	6	
41.0013	2.194330	154	0	0	9		81.0754	1.185140	66	1	1	15		104.8705	0.971760	1	1	2	17	
41.2629	2.186090	19	0	1	8		81.7634	1.176900	1	1	3	7		105.4185	0.968210	7	0	1	20	
42.8115	2.110530	169	0	2	4		82.8092	1.164670	2	4	0	1		107.5728	0.954711	20	3	1	14	
43.3216	2.086850	55	1	1	6		83.3335	1.158670	5	0	4	2		108.1328	0.951318	10	0	2	19	
45.0623	2.010200	428	2	0	5		83.8707	1.152610	2	2	1	13		109.5879	0.942718	17m	0	0	21	
50.0090	1.822330	180	1	0	10		84.2126	1.148800	54	2	2	9		109.5879	0.942718	m	2	2	15	
50.6796	1.799780	32	0	2	7		85.4260	1.135560	11	4	0	4		109.7618	0.941711	26	3	2	10	
52.0077	1.756900	24	2	1	1		85.7845	1.131730	1	0	3	12		111.4212	0.932314	1	0	5	1	
52.6650	1.736510	3	1	2	2		85.9693	1.129770	1	0	1	17		111.9613	0.929228	1	5	0	2	
53.7554	1.703830	142	1	1	9		86.9909	1.119110	37	0	4	5		112.9261	0.924118	25	4	1	9	
55.2407	1.661480	29	2	1	4		88.5672	1.103220	28	1	2	14		114.2454	0.917180	2	0	5	4	
57.1203	1.611190	223	1	2	5		88.9235	1.099720	1	0	0	18		115.4252	0.911165	3	2	0	20	
59.3622	1.555580	134	3	0	0		89.6128	1.093040	2	0	2	16		115.9700	0.908446	12	5	0	5	
61.3665	1.509490	71	0	2	10		90.6408	1.083300	42	1	3	10		117.7348	0.899888	10	0	4	14	
61.9530	1.496600	3	2	1	7		91.1577	1.078500	3	4	0	7		118.1100	0.898117	19m	0	3	18	
64.2970	1.447580	1	1	0	13		92.1950	1.069060	1	3	2	1		118.1100	0.898117	m	3	3	0	
64.8640	1.436290	3	1	2	8		92.7153	1.064420	1	2	3	2		118.3387	0.897045	28	2	1	19	
65.4423	1.424990	10	2	0	11		93.7621	1.055270	1	0	4	8		118.9224	0.894338	1	1	3	16	
66.3852	1.407020	10m	0	3	6		94.2887	1.050760	1	3	1	11		119.9346	0.889736	1m	1	1	21	
66.3852	1.407020	m	1	1	12		94.8021	1.046420	6	3	2	4		119.9346	0.889736	m	3	3	3	
69.3941	1.353180	39	0	1	14		95.3466	1.041880	1	2	0	17		120.7028	0.886321	1	0	5	7	
69.7478	1.347180	125	2	2	0		96.3718	1.033500	43	2	3	5		121.3495	0.883497	1	1	0	22	

© 2019 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 1 / 2

01-085-0905

Feb 17, 2019 7:11 PM (ma)

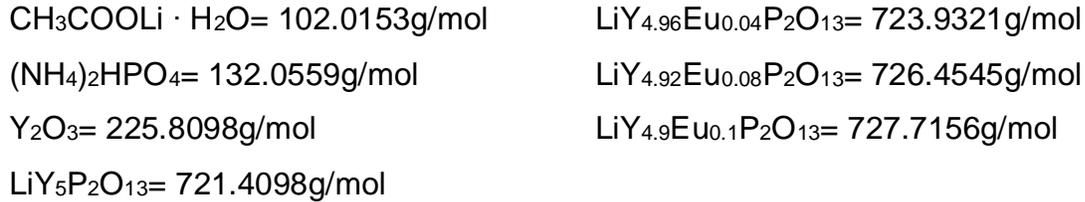
2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
121.9165	0.881059	2	2	4	1		128.9646	0.853541	17	2	3	14		137.5249	0.826404	3	5	1	4	
122.5319	0.878452	3	4	2	2		129.4253	0.851913	3	2	2	18		138.1064	0.824788	3	0	0	24	
123.1663	0.875807	1	3	2	13		130.3223	0.848800	1	4	0	16		139.8918	0.819997	23	1	5	5	
123.7805	0.873287	1	5	0	8		131.0364	0.846375	1	0	1	23		143.2843	0.811583	21	1	3	19	
125.0372	0.868253	9	2	4	4		131.6850	0.844213	13	0	5	10		144.1494	0.809578	1	3	2	16	
125.4641	0.866580	2m	3	3	6		132.3803	0.841937	2	2	4	7		145.6537	0.806224	44m	0	3	21	
125.4641	0.866580	m	4	1	12		133.1352	0.839515	1	0	2	22		145.6537	0.806224	m	4	1	15	
125.7013	0.865658	1	3	1	17		133.8001	0.837423	2	5	1	1		145.9449	0.805594	23	2	4	10	
126.3556	0.863145	12	1	2	20		134.5257	0.835184	1	1	5	2		146.8783	0.803616	1	5	1	7	
126.9677	0.860832	33	4	2	5		135.7638	0.831468	11	3	3	9		147.9068	0.801509	1	2	1	22	

© 2019 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 2 / 2

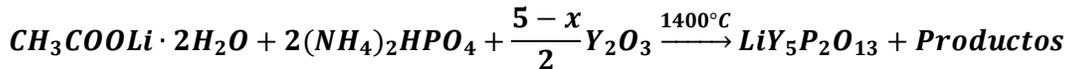
Anexo 4.1. Cálculos estequiométricos para la preparación del sistema $\text{LiY}_{5-x}\text{Eu}_x\text{P}_2\text{O}_{13}$

Los cálculos se realizan para la preparación de 2g de producto, tomando como base las siguientes masas moleculares:



Síntesis de $\text{LiY}_5\text{P}_2\text{O}_{13}$ (sin dopar):

$$2\text{g LiY}_5\text{P}_2\text{O}_{13} \left(\frac{1\text{mol LiY}_5\text{P}_2\text{O}_{13}}{721.4098\text{g LiY}_5\text{P}_2\text{O}_{13}} \right) \left(\frac{1000\text{mmol}}{1\text{mol}} \right) = 2.77235\text{mmol LiY}_5\text{P}_2\text{O}_{13}$$



In)	2.77235mmol	5.5447mmol	6.9309mmol	
Eq)	0mmol	0mmol	0mmol	2.77235mmol

$$2.77235\text{mmol CH}_3\text{COOLi} \left(\frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left(\frac{102.0153\text{g CH}_3\text{COOLi}}{1\text{mol CH}_3\text{COOLi}} \right) = 0.2828\text{g CH}_3\text{COOLi}$$

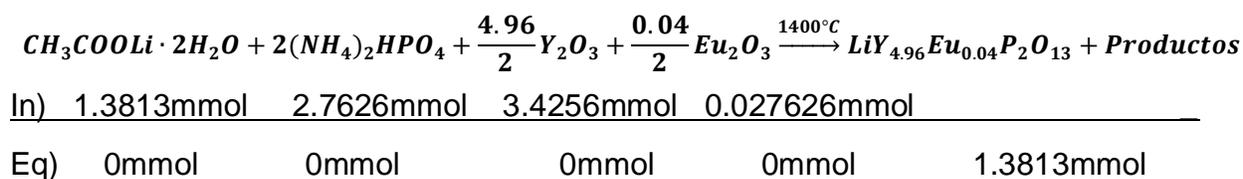
$$5.5447\text{mmol } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \left(\frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left(\frac{132.0559\text{g } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4}{1\text{mol } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4} \right) = 0.7322\text{g de } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$$

$$6.9309\text{mmol Y}_2\text{O}_3 \left(\frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left(\frac{225.8098\text{g Y}_2\text{O}_3}{1\text{mol Y}_2\text{O}_3} \right) = 1.5651\text{g de Y}_2\text{O}_3$$

Síntesis de $LiY_{5-x}Eu_xP_2O_{13}$ para $x=0.04, 0.08$ y 0.1 por el método de reacción en estado sólido, debido a que era mucho producto, estos sistemas se preparan a 1 gramo.

- $LiY_{4.96}Eu_{0.04}P_2O_{13}$

$$1g LiY_{0.96}Eu_{0.04}P_2O_{13} \left(\frac{1mol LiY_{0.96}Eu_{0.04}P_2O_{13}}{723.9321g LiY_{0.96}Eu_{0.04}P_2O_{13}} \right) \left(\frac{1000mmol}{1mol} \right) = 1.3813mmol LiY_{0.96}Eu_{0.04}P_2O_{13}$$



$$1.3813mmol CH_3COOLi \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{102.0153g CH_3COOLi}{1mol CH_3COOLi} \right) = 0.1409g CH_3COOLi$$

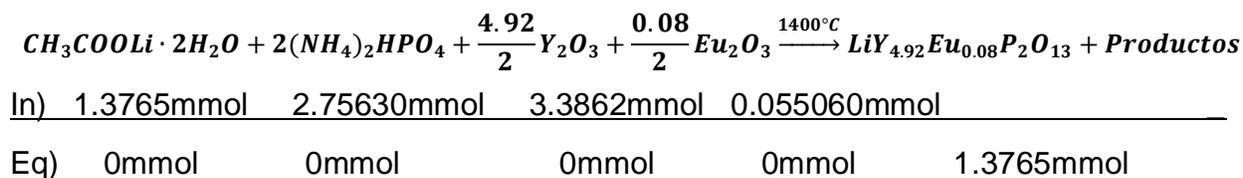
$$2.7626mmol (NH_4)_2HPO_4 \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{132.0559g (NH_4)_2HPO_4}{1mol (NH_4)_2HPO_4} \right) = 0.3648g de (NH_4)_2HPO_4$$

$$3.4256mmol Y_2O_3 \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{225.8098g Y_2O_3}{1mol Y_2O_3} \right) = 0.7735g de Y_2O_3$$

$$0.027626mmol Eu_2O_3 \left(\frac{1mol}{1000mmol} \right) \left(\frac{151.9640g Eu_2O_3}{1mol Eu_2O_3} \right) = 0.0042g de Eu_2O_3$$

- $LiY_{4.92}Eu_{0.08}P_2O_{13}$

$$1g LiY_{0.92}Eu_{0.08}P_2O_{13} \left(\frac{1mol LiY_{0.92}Eu_{0.08}P_2O_{13}}{726.4545g LiY_{0.92}Eu_{0.08}P_2O_{13}} \right) \left(\frac{1000mmol}{1mol} \right) = 1.3765mmol LiY_{0.92}Eu_{0.08}P_2O_{13}$$



$$1.3765\text{mmol } CH_3COOLi \left(\frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left(\frac{102.0153\text{g } CH_3COOLi}{1\text{mol } CH_3COOLi} \right) = \mathbf{0.1404\text{g } CH_3COOLi}$$

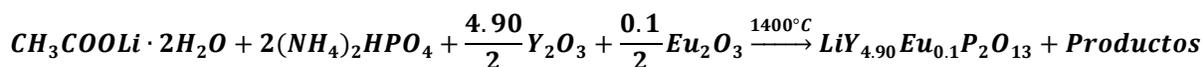
$$2.7530\text{mmol } (NH_4)_2HPO_4 \left(\frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left(\frac{132.0559\text{g } (NH_4)_2HPO_4}{1\text{mol } (NH_4)_2HPO_4} \right) = \mathbf{0.3635\text{g de } (NH_4)_2HPO_4}$$

$$3.3862\text{mmol } Y_2O_3 \left(\frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left(\frac{225.8098\text{g } Y_2O_3}{1\text{mol } Y_2O_3} \right) = \mathbf{0.7646\text{g de } Y_2O_3}$$

$$0.05506\text{mmol } Eu_2O_3 \left(\frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left(\frac{151.9640\text{g } Eu_2O_3}{1\text{mol } Eu_2O_3} \right) = \mathbf{0.0084\text{g de } Eu_2O_3}$$

• $LiY_{4.90}Eu_{0.1}P_2O_{13}$

$$1\text{g } LiY_{0.90}Eu_{0.1}P_2O_{13} \left(\frac{1\text{mol } LiY_{0.90}Eu_{0.1}P_2O_{13}}{727.7156\text{g } LiY_{0.90}Eu_{0.1}P_2O_{13}} \right) \left(\frac{1000\text{mmol}}{1\text{mol}} \right) = 1.3742\text{mmol } LiY_{0.90}Eu_{0.1}P_2O_{13}$$



In) 1.3742mmol 2.7484mmol 3.3668mmol 0.06871mmol

Eq) 0mmol 0mmol 0mmol 0mmol 1.3742mmol

$$1.3742\text{mmol } CH_3COOLi \left(\frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left(\frac{102.0153\text{g } CH_3COOLi}{1\text{mol } CH_3COOLi} \right) = \mathbf{0.1402\text{g } CH_3COOLi}$$

$$2.7484\text{mmol } (NH_4)_2HPO_4 \left(\frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left(\frac{132.0559\text{g } (NH_4)_2HPO_4}{1\text{mol } (NH_4)_2HPO_4} \right) = \mathbf{0.3629\text{g de } (NH_4)_2HPO_4}$$

$$3.3668\text{mmol } Y_2O_3 \left(\frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left(\frac{225.8098\text{g } Y_2O_3}{1\text{mol } Y_2O_3} \right) = \mathbf{0.7603\text{g de } Y_2O_3}$$

$$0.066871\text{mmol } Eu_2O_3 \left(\frac{1\text{mol}}{1000\text{mmol}} \right) \left(\frac{151.9640\text{g } Eu_2O_3}{1\text{mol } Eu_2O_3} \right) = \mathbf{0.0102\text{g de } Eu_2O_3}$$

Anexo 4.2. Tarjeta de datos cristalográficos de LiGd₅P₂O₁₃ y YPO₄

Fase primaria LiGd₅P₂O₁₃

01-076-3502

Apr 16, 2019 5:05 PM (ma)

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Li (Gd₅ P₂ O₁₃)
 Empirical Formula: Gd₅ Li O₁₃ P₂ Weight %: Gd73.96 Li0.65 O19.56 P5.83
 Atomic %: Gd23.81 Li4.76 O61.90 P9.52 ANX: AB2C5X13 Compound Name: Lithium Gadolinium Phosphate
 Common Name: Lithium pentagadolino(III)diphosphate(V)

Radiation: CuKα : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/c: 5.02

SYS: Monoclinic SPGR: C2/m (12)
 Author's Cell [AuthCell a: 18.645(3)Å AuthCell b: 5.6257(5)Å AuthCell c: 12.014(2)Å AuthCell : 117.547(6)°
 AuthCell Vol: 1117.30Å³ AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 279.32]
 Author's Cell Axial Ratio [c/a: 0.644 a/b: 3.314 c/b: 2.136]
 Density [Dcalc: 6.32g/cm³ Dstruc: 6.32g/cm³] SS/FOM: F(30) = 270.0(0.0028, 39)
 Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.046

Space Group: I2/m (12) Molecular Weight: 1063.13
 Crystal Data [XtiCell a: 16.875Å XtiCell b: 5.626Å XtiCell c: 12.014Å XtiCell : 90.00° XtiCell : 101.59°
 XtiCell : 90.00° XtiCell Vol: 1117.30Å³ XtiCell Z: 4.00]
 Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.712 a/b: 2.999 c/b: 2.135]
 Reduced Cell [RedCell a: 5.626Å RedCell b: 9.738Å RedCell c: 11.643Å RedCell : 67.70°
 RedCell : 76.02° RedCell : 73.21° RedCell Vol: 558.65Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: mC84.00 Subfile(s): ICSD Pattern, Inorganic Entry Date: 07/27/2010
 Last Modification Date: 01/17/2013

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++.
Structure		"Synthesis, crystal structure, and optical properties of Li Gd ₅ P ₂ O ₁₃ , a layered lithium gadolinium phosphate containing one-dimensional Li chains". Zhu, J., Cheng, W.-D., Wu, D.-S., Zhang, H., Gong, Y.-J., Tong, H.-N., Zhao, D. Inorg. Chem. 46, 208 (2007).
Database Comments:		ANX: AB2C5X13. Analysis: Gd ₅ Li ₁ O ₁₃ P ₂ . Formula from original source: Li (Gd ₅ P ₂ O ₁₃). ICSD Collection Code: 240664. Test from external database: The coordinates are those given in the paper but the atomic distances do not agree with those calculated during testing. The coordinates are probably correct. Wyckoff Sequence: j4 i12 h g (C12/M1). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (199) - 01-076-3502 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
8.2937	10.652000	425	0	0	1		31.3563	2.850430	m	-5	1	3		40.0133	2.251430	m	2	2	2	
10.0556	8.789270	226	-2	0	1		31.7862	2.812850	301	0	2	0		40.3945	2.231060	52m	4	0	3	
10.6944	8.265620	157	2	0	0		32.2919	2.769940	82	1	1	3		40.3945	2.231060	m	-8	0	1	
15.0433	5.884470	3	-2	0	2		32.4693	2.755210	11	6	0	0		40.8059	2.209510	1	-7	1	4	
16.3202	5.426810	3	2	0	1		32.9838	2.713400	125m	0	2	1		41.4327	2.177520	12m	5	1	2	
16.6313	5.326000	3m	0	0	2		32.9838	2.713400	m	4	0	2		41.4327	2.177520	m	7	1	0	
16.6313	5.326000	m	1	1	0		33.4197	2.679000	13	-2	2	1		41.5551	2.171390	5	-5	1	5	
17.4579	5.075630	4	-1	1	1		33.6280	2.662880	19m	0	0	4		41.8278	2.157860	4	4	2	1	
19.0914	4.644890	11	-4	0	1		33.6280	2.662880	m	2	2	0		42.3928	2.130400	1	0	0	5	
19.6999	4.502760	19	1	1	1		33.8099	2.648970	71	-3	1	4		43.3607	2.085060	14m	6	0	2	
20.1896	4.394630	2	-4	0	2		34.3160	2.611050	152	-6	0	4		43.3607	2.085060	m	-6	2	2	
21.3040	4.167200	41	-3	1	1		35.3373	2.537890	33m	-1	1	4		43.7722	2.066410	1	8	0	0	
21.7522	4.082350	18	-1	1	2		35.3373	2.537890	m	-2	2	2		43.8928	2.061010	1	-6	2	1	
22.1949	4.001910	1	-2	0	3		35.7791	2.507560	21	-5	1	4		44.3420	2.041170	15	-2	2	4	
22.5680	3.936580	34	3	1	0		35.9308	2.487320	4	2	2	1		44.5253	2.033190	46	-4	2	4	
23.2211	3.827320	1	-3	1	2		36.0810	2.487270	3	0	2	2		44.6208	2.029060	48	-6	2	3	
23.6712	3.755560	1	2	0	2		37.3291	2.406920	42m	-4	2	1		44.7682	2.022720	21	-8	0	5	
24.3288	3.655510	1	-4	0	3		37.3291	2.406920	m	-7	1	2		45.0543	2.010540	5	-7	1	5	
25.0587	3.550670	6	0	0	3		37.9475	2.369110	1	-4	2	2		45.4825	1.992600	37	2	2	3	
25.3295	3.513320	12	1	1	2		38.1399	2.357600	3	-7	1	3		45.9215	1.974570	6	7	1	1	
26.4746	3.363900	2	4	0	1		38.4723	2.337990	12m	-2	0	5		46.0764	1.968290	5	6	2	0	
28.0257	3.181140	999	-1	1	3		38.4723	2.337990	m	-7	1	1		46.4612	1.952880	229	4	2	2	
28.9957	3.076890	885m	-5	1	1		38.7401	2.322440	16m	4	2	0		46.9462	1.933830	19	0	2	4	
28.9957	3.076890	m	-5	1	2		38.7401	2.322440	m	-8	0	2		47.0840	1.928490	107m	-2	0	6	
29.4693	3.028510	11	-6	0	1		38.9617	2.309740	6	-8	0	3		47.0840	1.928490	m	-9	1	2	
30.0988	2.966590	3	-2	0	4		39.1111	2.301260	3	-2	2	3		47.4712	1.913660	244	-6	2	4	
30.3540	2.942230	35	-4	0	4		39.3579	2.287400	3	3	1	3		48.2159	1.885830	7m	1	1	5	
30.4863	2.929760	22	-6	0	3		39.7167	2.267560	7	-6	0	5		48.2159	1.885830	m	5	1	3	
31.3563	2.850430	161m	5	1	0		40.0133	2.251430	15m	1	1	4		48.3604	1.880530	2m	4	0	4	

© 2019 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 1 / 2

01-076-3502

Apr 16, 2019 5:05 PM (ma)

2	d(A)	T	h	k	l	*	2	d(A)	T	h	k	l	*	2	d(A)	T	h	k	l	*	
48.3604	1.880530	m	-5	1	6		57.0284	1.613570	105m	9	1	1		64.1091	1.451370	16m	5	1	5		
48.5649	1.873090	1	8	0	1		57.0284	1.613570	m	-11	1	4		64.1091	1.451370	m	11	1	0		
48.8034	1.864490	1m	2	0	5		57.1323	1.610880	80m	-3	1	7		64.2324	1.448880	14m	3	1	6		
48.8034	1.864490	m	-10	0	3		57.1323	1.610880	m	-7	1	7		64.2324	1.448880	m	-5	1	8		
48.9724	1.858450	1	-9	1	1		57.9305	1.590570	62m	-2	2	6		64.4977	1.443560	1	8	2	2		
49.1580	1.851870	1	-1	3	1		57.9305	1.590570	m	-3	3	4		64.5669	1.442180	1	-7	1	8		
49.5636	1.837660	86m	-10	0	2		58.2139	1.583500	2	6	0	4		65.4305	1.425220	1	10	2	0		
49.5636	1.837660	m	-10	0	4		58.3512	1.580100	2	7	1	3		65.5889	1.422160	1m	-2	0	8		
49.7712	1.830480	12m	6	2	1		58.7710	1.569810	64	-11	1	5		65.5889	1.422160	m	-10	2	6		
49.7712	1.830480	m	-8	0	6		58.9492	1.565490	12	-1	3	4		65.9550	1.415150	5m	-2	2	7		
50.0954	1.819390	3	1	3	1		59.2482	1.558300	4m	8	2	1		65.9550	1.415150	m	-7	3	5		
50.4050	1.808940	8	6	0	3		59.2482	1.558300	m	-5	3	4		66.1447	1.411550	5m	4	0	6		
50.5782	1.803150	10	-7	1	6		59.4122	1.554390	1m	2	2	5		66.1447	1.411550	m	-3	1	8		
50.8238	1.795010	10	-3	3	1		59.4122	1.554390	m	-10	2	3		66.4172	1.406420	50m	0	4	0		
50.9634	1.790420	32m	-1	3	2		59.6695	1.548300	3	-12	0	3		66.4172	1.406420	m	10	0	2		
50.9634	1.790420	m	-9	1	5		60.0912	1.538440	42m	-10	2	2		66.7286	1.400610	18m	6	0	5		
51.4281	1.775330	28m	0	0	6		60.0912	1.538440	m	-10	2	4		66.7286	1.400610	m	-10	0	8		
51.4281	1.775330	m	3	3	0		60.3165	1.533230	10m	-7	3	2		67.0312	1.395020	15m	0	4	1		
51.6375	1.768620	27	7	1	2		60.3165	1.533230	m	-8	2	6		67.0312	1.395020	m	-9	1	8		
51.7399	1.765360	14m	-1	1	6		60.7030	1.524390	9m	-1	1	7		67.3039	1.390030	11m	-2	4	1		
51.7399	1.765360	m	-6	2	5		60.7030	1.524390	m	-10	0	7		67.3039	1.390030	m	-12	0	7		
51.8554	1.761700	41	-10	0	1		60.8319	1.521470	11m	6	2	3		67.4982	1.386500	5m	2	0	7		
52.2934	1.747970	42m	4	2	3		60.8319	1.521470	m	-7	3	3		67.4982	1.386500	m	2	4	0		
52.2934	1.747970	m	-8	2	1		61.1220	1.514940	3m	-7	3	1		67.5928	1.384790	4m	3	3	4		
52.8502	1.730860	2m	1	3	2		61.1220	1.514940	m	-12	0	2		67.5928	1.384790	m	-9	3	2		
52.8502	1.730860	m	-8	2	4		61.7373	1.501310	19m	0	2	6		67.8129	1.380830	2m	6	2	4		
53.6587	1.706670	17m	-4	0	7		61.7373	1.501310	m	3	3	3		67.8129	1.380830	m	-13	1	3		
53.6587	1.706670	m	-6	0	7		62.1171	1.493040	29	-10	2	1		68.1386	1.375020	1	-13	1	5		
54.3540	1.686470	129	-1	3	3		62.2255	1.490700	12m	1	3	4		68.5083	1.368500	2m	1	3	5		
54.7555	1.675050	21	6	2	2		62.2255	1.490700	m	-10	2	5		68.5083	1.368500	m	5	3	3		
54.9218	1.670370	123m	-5	3	1		62.8226	1.477960	30m	9	1	2		69.0187	1.359620	2m	0	4	2		
54.9218	1.670370	m	-5	3	2		62.8226	1.477960	m	-3	3	5		69.0187	1.359620	m	11	1	1		
55.3564	1.658280	55	3	1	5		63.1482	1.471120	5	-8	0	8		69.1883	1.356700	14m	8	0	4		
55.9684	1.641590	42m	-5	1	7		63.2710	1.468560	4m	5	3	2		69.1883	1.356700	m	-12	2	3		
55.9684	1.641590	m	-8	0	7		63.2710	1.468560	m	7	3	0		69.5805	1.350010	2m	9	1	3		
56.3588	1.631140	22m	5	3	0		63.7293	1.459100	16m	-4	2	7		69.5805	1.350010	m	-13	1	2		
56.3588	1.631140	m	-5	3	3		63.7293	1.459100	m	-6	2	7									
56.7249	1.621480	4	-11	1	3		63.9567	1.454460	5	-12	0	1									

© 2019 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Page 2 / 2

Fase secundaria YPO₄

01-084-0335

Apr 16, 2019 5:04 PM (ma)

Status Alternate QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Y P O₄
 Empirical Formula: O₄ P Y Weight %: O34.80 P16.85 Y48.35 Atomic %: O66.67 P16.67 Y16.67 ANX: ABX4
 Compound Name: Yttrium Phosphate Mineral Name: Xenotime-(Y), syn Common Name: yttrium phosphate(V)

Radiation: CuKα : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/c: 5.36

SYS: Tetragonal SPGR: I41/amd (141)
 Author's Cell [AuthCell a: 6.8817(5)Å AuthCell c: 6.0177(6)Å AuthCell Vol: 284.99Å³ AuthCell Z: 4.00
 AuthCell MolVol: 71.25] Author's Cell Axial Ratio [c/a: 0.874]
 Density [Dcalc: 4.286g/cm³ Dstruc: 4.28g/cm³] SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 30)
 Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.024

Space Group: I41/amd (141) Molecular Weight: 183.88
 Crystal Data [XtlCell a: 6.882Å XtlCell b: 6.882Å XtlCell c: 6.018Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
 XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 284.99Å³ XtlCell Z: 4.00]
 Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.874 a/b: 1.000 c/b: 0.874]
 Reduced Cell [RedCell a: 5.721Å RedCell b: 5.721Å RedCell c: 5.721Å RedCell : 106.06°
 RedCell : 106.06° RedCell : 116.54° RedCell Vol: 142.49Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: tI24.00
 Subfile(s): ICSD Pattern, Inorganic, Alternate Pattern, Common Phase, Mineral Related (Mineral, Synthetic)
 Entry Date: 07/26/2010 Last Modification Date: 01/17/2013

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++ (2004).
Structure		*Structural investigations of Y P O ₄ , Sc P O ₄ , and Lu P O ₄ . Milligan, W.O., Mullica, D.F., Beall, G.W., Boatner, L.A. Inorg. Chim. Acta 60, 39 (1982).

Database Comments: ANX: ABX4. Analysis: O₄ P₁ Y₁. Formula from original source: Y (P O₄). ICSD Collection Code: 201131.
 Calculated Pattern Original Remarks: Zircon structure type. Wyckoff Sequence: h b a (I41/AMDZ). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (82) - 01-084-0335 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	
19.5802	4.530020	209	1	0	1		81.0416	1.185550	2	1	0	5		115.2377	0.912109	16	6	0	4		
25.8721	3.440850	999	2	0	0		84.3798	1.146950	35	6	0	0		115.4843	0.910868	37	3	1	6		
32.6540	2.740050	52	2	1	1		85.4894	1.134880	15	5	0	3		116.4660	0.906003	6	4	3	5		
35.0344	2.559140	538	1	1	2		85.7121	1.132500	32	4	0	4		121.5159	0.882778	6	7	0	3		
36.9137	2.433050	133	2	2	0		86.8193	1.120880	17	2	1	5		121.7762	0.881659	38	6	2	4		
39.7632	2.265010	68	2	0	2		87.7010	1.111870	6	6	1	1		123.0859	0.876140	10	5	2	5		
42.1224	2.143450	166	3	0	1		89.0279	1.098700	69	5	3	2		124.1436	0.871816	3	6	5	1		
47.1548	1.925760	95	1	0	3		90.1318	1.089090	36	6	2	0		125.7610	0.865427	43	7	3	2		
50.0975	1.819320	134	3	2	1		91.2369	1.077770	12	5	2	3		127.1333	0.860213	10	8	0	0		
51.8042	1.763320	436	3	1	2		91.4592	1.075730	76	4	2	4		128.5328	0.855085	4	7	2	3		
53.1957	1.720430	121	4	0	0		92.5643	1.065760	1	3	0	5		129.1035	0.853048	11m	1	0	7		
54.5642	1.680470	40	2	1	3		93.4468	1.058000	3	5	4	1		129.1035	0.853048	m	3	3	6		
57.2309	1.608340	15	4	1	1		97.6645	1.023240	3	6	2	2		131.4142	0.845111	6	7	4	1		
60.0761	1.538790	76	4	2	0		98.3361	1.018040	7	3	2	5		132.9094	0.840234	1	4	2	6		
61.3431	1.510010	11	3	0	3		99.2278	1.011270	15	6	3	1		134.7408	0.834529	11	8	2	0		
61.5953	1.504430	15	0	0	4		100.1250	1.004610	1	5	1	4		136.9685	0.827976	8	2	1	7		
62.0949	1.493520	7	4	0	2		102.8293	0.985416	13	6	1	3		137.2859	0.827076	2	8	0	2		
65.2995	1.427780	124	3	3	2		103.2857	0.982302	33	1	1	6		138.2756	0.824323	2	6	1	5		
67.7076	1.382720	4	3	2	3		104.1941	0.976209	9	4	1	5		141.0030	0.817143	1	7	1	4		
67.9470	1.378430	71	2	0	4		105.1045	0.970238	3	7	0	1		143.5265	0.811016	16	6	6	0		
68.4217	1.370020	1	4	2	2		106.2556	0.962879	1	2	0	6		145.4292	0.806714	14	6	5	3		
70.0749	1.341690	43	5	0	1		107.6369	0.954320	27	6	4	0		145.8216	0.805860	38	6	4	4		
73.7934	1.283000	19	4	1	3		108.8006	0.947333	9	5	4	3		146.2207	0.805003	57m	3	0	7		
74.0242	1.279570	78	2	2	4		109.0349	0.945950	25	4	4	4		146.2207	0.805003	m	5	1	6		
76.0797	1.250030	4	5	2	1		111.1501	0.933823	4	7	2	1		147.8418	0.801640	8	5	4	5		
76.9903	1.237500	6	3	1	4		112.1021	0.928568	3	5	3	4		149.5372	0.798323	8	8	3	1		
77.4417	1.231410	82	5	1	2		112.5784	0.925985	55	7	1	2									
78.5707	1.216520	19	4	4	0		114.9928	0.913349	6	6	3	3									

Anexo A. Ecuación de Scherrer

La ecuación de Scherrer se publicó en 1918 [106]:

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos\theta}$$

El ancho de pico B , es inversamente proporcional al tamaño de cristalito L . El ancho de pico varía tanto para 2θ , como para $\cos\theta$. La constante K es la constante de Scherrer, la cual depende de como se ha medido el ancho del pico, de la forma del cristal y de la distribución del tamaño.

La constante K , tiene algunos valores comunes:

- 0.94 para el ancho a media altura en cristales esféricos con simetría cúbica (figura A1).

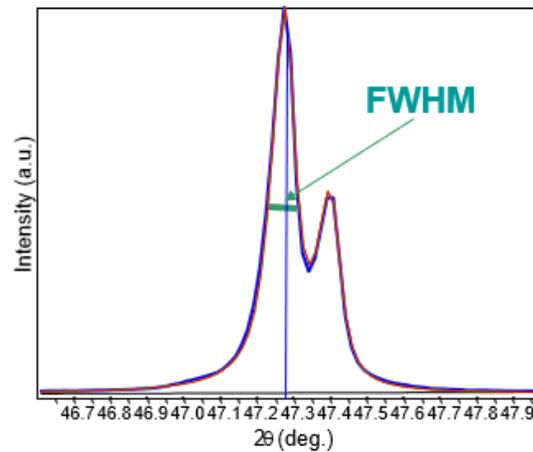


Figura A1. Se muestra el ancho de pico a media altura

- 0.89 para la amplitud integrada de cristales esféricos con simetría cúbica (figura A2).

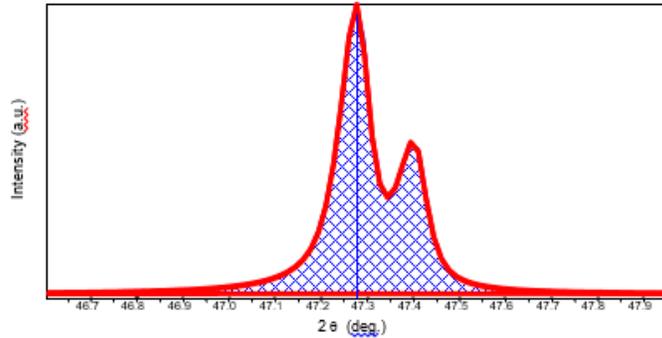


Figura A2. Se muestra un la amplitud de un pico.

Sin embargo, con fines de practicidad, en muchas ocasiones se utiliza $K=1$, pues 0.94 y 0.89 se redondean a 1.

Usualmente, los cristalitas tienen forma irregular, por lo que es posible hacer aproximaciones sobre su forma. Se puede aproximar a que los cristalitas tienen forma esférica, tetraédrica, octaédrica, cilíndrica o de prisma. En el caso de la ecuación de Scherrer, se toma una aproximación esférica.

En cuanto a la distribución del tamaño de los cristalitas, es posible hacer un análisis Warren-Averbach, el cual utiliza la amplitud del pico integrada y reduce el efecto de la distribución del tamaño del cristallito. En casos donde existe más de una fase, es posible que los picos tengan una distorsión entre los picos, tal como se muestra en la siguiente figura A3:

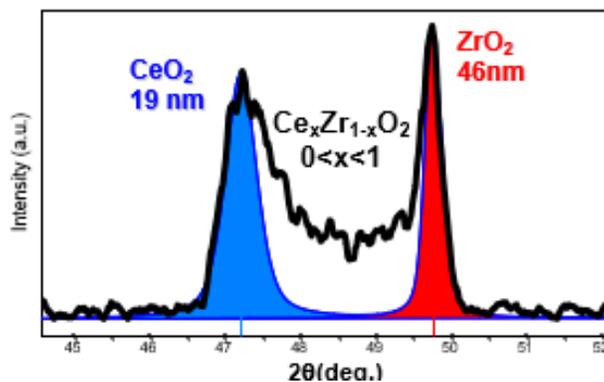


Figura A3. Se muestra una distorsión de los picos cuando existen más de dos fases. Es importante recordar que el tamaño de cristallito es diferente al tamaño de partícula. Una partícula puede estar conformada por diferentes cristalitas.

Anexo B. Material y equipo

Equipos:

- Difractómetro de rayos X, Marca Siemens, Modelo D5000.
- Espectrofotómetro de fluorescencia, Marca Hitachi, Modelo F7000
 - Se acopla con esfera de integración para rendimiento cuántico (QY)
- Microscopio electrónico de barrido, Marca JEOL, Modelo JSM-7800F

Materiales

- Balanza analítica
- Mortero de porcelana con pistilo
- Espátula de acero inoxidable
- Vidrio de reloj
- Crisoles de alúmina
- Mufla Thermolyne

Anexo C. Abreviaciones

LYPO: Sistema $\text{LiY}_{5-x}\text{Eu}_x\text{P}_2\text{O}_{13}$

YAGG: Sistema $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$

SYP: Sistema $\text{Sr}_3\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_3$

YAG: Sistema $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$

XRD: Difracción de rayos X

UV: Ultravioleta

CRI: Índice de reproducción cromática

CCT: Color correlacionado a la temperatura

CIE: *Commission Internationale de l'Eclairage* (Comisión Internacional de Iluminación)

TC: Transferencia de carga

T_R : Transición radiativa

T_{NR} : Transición no radiativa

T_{RC} : Transición por relajación cruzada

QE: Eficiencia cuántica

QY: Rendimiento cuántico

ICDD: International Centre of Diffraction Data

Referencias

- [1] Žukauskas, A., Shur, M. S., & Gaska, R. (2002). *Introduction to Solid State Lighting*. New York: Wiley.
- [2] Johnstone, B. (2007). *Brilliant! Shuji Nakamura And The Revolution Of Lighting Technology*. New York: Prometheus Books.
- [3] T.A. Edison, U.S. patent No. 223,898 (1879).
- [4] Brox, J. (2010). *Brilliant: The Evolution of Artificial Light*. Houghton Mifflin Harcourt.
- [5] K.M. Conway, *1st Rare Earth Elements and Compounds Conference*, Münster, Germany, September 5-6 (2012).
- [6] Thayer, R. N., & Barnes, B. T. (1939). The Basis for High Efficiency in Fluorescent Lamps. *Journal of the Optical Society of America*, 131-134.
- [7] F. Meyer, H. Spinner, E. Germet, US 2 182 732 (1939).
- [8] Nakamura, S. (1991). GaN Growth using GaN buffer layer. *Japanese Journal of Applied Physics*, L1705-L1707.
- [9] Nakamura, S., & Fasol, G. (1997). *The Blue Laser Diode: GaN Based Emitters and Lasers*. Berlin: Springer.
- [10] Energy, U. D. (23 de 02 de 2019). *Energy Department*. Obtenido de https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/08/f35/led-adoption-jul2017_0.pdf
- [11] IUPAC. (4 de Junio de 2018). *IUPAC GOLD BOOK*. Obtenido de <https://goldbook.iupac.org/html/L/L03641.html>
- [12] J. Cedrón, V., L., & J., R. (4 de Junio de 2018). *Química general*. Obtenido de <http://corinto.pucp.edu.pe/quimicageneral/contenido/35-enlace-metalico.html>
- [13] Kitai, A. (2008). *Luminescent Materials and Applications*. Ontario, Canada: John Wiley & Sons, Ltd.
- [14] Yen, W. M., Shionoya, S., & Yamamoto, H. (2007). *Measurements of phosphors and properties*. Boca Raton: CRC Press.
- [15] Ronda, C. (2008). *Luminescence, from Theory to Applications*. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [16] West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and Applications*. United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd.

- [17] Graft, M., Resifeld, R., & Panczer, G. (2015). *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Switzerland: Springer Mineralogy.
- [18] México, U. N. (12 de Julio de 2018). *fquim*. Obtenido de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Espectroscopiaelectronica_11898.pdf
- [19] Inokuti, F., & Hirayama, F. (1965). Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence. *Journal of Chemical Physics*, 1978-1989.
- [20] Kaminskii, A. A. (1996). *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes*. Boca Raton: CRC Press.
- [21] Alcalá, U. d. (6 de Septiembre de 2018). *Espectroscopías electrónicas*. Obtenido de http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/DECI/tema_3.pdf
- [22] Blasse, G., & Grabmaier, B. (1994). *Luminescent Materials*. Berlin: Springer.
- [23] Solé, J. G., Bausá, L., & Jaque, D. (2005). *An Introduction of Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Madrid, España: John Wiley & Sons, Ltd.
- [24] Liverpool, U. o. (16 de 03 de 2019). *University of Liverpool*. Obtenido de <https://www.liverpool.ac.uk/~sdb/Research/Chapter1.pdf>
- [25] Judd, B. (1962). Optical Absorptions Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, 750-761.
- [26] Ofelt, G. (1962). Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *The Journal of Chemical Physics*, 511-520.
- [27] Dorenbos, P. (2014). The electronic Structure of Lanthanide Impurities in TiO₂, ZnO, SnO₂ and Related Compounds. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, R19-R24.
- [28] Silberman, R. P. (01 de Octubre de 2018). *Espectrofluorimetría*. Obtenido de <http://www.ibt.unam.mx/computo/pdfs/met/espectrofluorimetria.pdf>
- [29] Rodríguez, S. M. (2014). *Estudio de métodos para la estimación del tiempo de vida de luminiscencia en fases sensoras ópticas: Desarrollo, implementación y evaluación de un banco de pruebas de laboratorio para la caracterización de fases sensoras ópticas de diverso tipo*. Granada: Universidad de Granada.
- [30] Lakowicz, J. R. (2006). *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Baltimore, USA: Springer.
- [31] Blasse, G. (1986). Energy Transfer Between inequivalent Eu²⁺ ions. *Journal of Solid State Chemistry*, 207-211.

- [32] Liang, J., Devakumar, B., Sun, L., Sun, Q., Wang, S., Li, B., & Huang, X. (2019). Mn⁴⁺-activated KLaMgWO₆: A new high-efficiency far-red phosphor for indoor plant growth LEDs. *Ceramics International*, 4564-4569.
- [33] Kindrat, I., & Padlyak, B. (2018). Luminescence properties and quantum efficiency of the Eu-doped borate glasses. *Optical Materials*, 93-103.
- [34] Möller, S., Hoffmann, A., Knaut, D., Flottmann, J., & Jüstel, T. (2015). Determination of vis and NIR quantum yields of Nd³⁺-activated garnets sensitized by Ce³⁺. *Journal of Luminescence*, 365-370.
- [35] Zhong, J., Chen, D., Xu, H., Zhao, W., Sun, J., & Ji, Z. (2017). Red-emitting CaLa₄(SiO₄)₃O:Eu³⁺ phosphor with superior thermal stability and high quantum efficiency for warm w-LEDs. *Journal of Alloys and Compounds*, 311-318.
- [36] Fernandez-Osorio, A., Rivera, C., Vazquez-Olmos, A., & Chavez, J. (2015). Luminescent ceramic nano-pigments based on terbium-doped zinc aluminate: Synthesis, properties and performance. *Dyes and Pigments*, 22-29.
- [37] Steranka, F., Bhat, J., Collins, D., Cook, L., M.G.Craford, Fletcher, R., & Gardner, N. (2002). High power LEDs - Technology Status and Market Applications. *Physica Status Solidi A*, 380-388.
- [38] Casals, M. C. (29 de Octubre de 2018). *Recursos Educativos*. Obtenido de www.revistareduca.es/index.php/reduca/article/download/942/959
- [39] Burns, R. (1993). *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. Massachusetts, USA: Cambridge University Press.
- [40] Li, J., Liu, J., & Yu, X. (2011). Synthesis and luminescence properties of Bi³⁺ doped YVO₄ phosphors. *Journal of alloys and Compounds*, 9897-9900.
- [41] Alves, A. K., Bergmann, C., & Berutti, F. A. (2013). *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials*. Berlin-Verlag: Springer.
- [42] Anand, G. T., Kennedy, L. J., & Vijaya, J. J. (2013). Microwave combustion synthesis, structural, optical and magnetic properties of Zn_{1-x}CoxAl₂O₄ (0<x<0.5) spinel nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 558-566.
- [43] Rodríguez, F. D. (05 de Noviembre de 2018). *Lecturas de ingeniería*. Obtenido de http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/Introduccion%20a%20los%20nanomateriales.pdf

- [44] Tsurumi, T., Hirayama, H., Vacha, M., & Taniyama, T. (2010). *Nanoscale Physics for Materials Science*. Boca Raton: CRC Press.
- [45] Chang, M.-H., Das, D., Varde, P., & Pecht, M. (2012). Light emitting diodes reliability review. *Microelectronics Reliability*, 762-782.
- [46] ALVE. (20 de Abril de 2018). *Iluminación ALVE*. Obtenido de ALVE: www.iluminacionalve.com/la-eficiencia-del-led/
- [47] Schubert, E. F. (2006). *Light-Emitting Diodes*. Cambirdge, USA: Cambridge University Press.
- [48] Katelnikovas, A., Sakirzanovas, S., Dutczak, D., Plewa, J., Enseling, D., Winkler, H., . . . Jüstel, T. (2013). Synthesis and optical properties of yellow emitting garnet phosphors for pcLEDs. *Journal of Luminescence*, 17-25.
- [49] Katelnikovas, A., Winkler, H., Kareiva, A., & Jüstel, T. (2011). Synthesis and optical properties of green to orange tunable garnet phosphors for pcLEDs. *Optical Materials*, 992-995.
- [50] Möller, S., Katelnikovas, A., Haase, M., & Jüstel, T. (2016). New NIR emitting phosphor for blue LEDs with stable light output up to 180°C. *Journal of Luminescence*, 185-190.
- [51] Ma, P., Song, Y., Yuan, B., Sheng, Y., Xu, C., Zou, H., & Zheng, K. (2017). Photoluminescence, energy transfer, and thermal stability of BaAl₂Si₂O₈:Bi³⁺,Tb³⁺ phosphors for w-LEDs. *Ceramics International*, 60-70.
- [52] Baur, F., & Jüstel, T. (2016). Dependence of the optical properties of Mn⁴⁺ activated A₂Ge₄O₉ (A=K,Rb) on temperature and chemical enviroment. *Journal of Luminescence*, 354-360.
- [53] Smith, T., & Guild, J. (1931). The C.I.E. colorimetric standards and their use. *Transactions of the Optical Society*, 73-134.
- [54] Judd, D. B. (1933). Sensibility to Color-Temperature Change as a Function of Temperature. *Journal of the Optical Society of America*, 7-14.
- [55] Guo, X. (2004). A review of colour rendering indices and their application to commercial light sources. *Lighting Research & Technology*, 183-199.
- [56] Observatory, N. O. (15 de Enero de 2019). *National Optical Astronomy Observatory*. Obtenido de https://www.noao.edu/education/QLTkit/es/Safety_Activity_Poster/LightLevels_outdoor+indoor_es.pdf
- [57] Dlamini, S. T., Swart, H. C., & Ntwaeaborwa, O. M. (2014). Morphological and luminescent properties of Y₃(AlGa)₅O₁₂:Ce³⁺ powder phosphor. *Journal of Physics*.

- [58] Jacobs, R. R., Krupke, W. F., & Weber, M. J. (1978). Measurement of excited state absorption loss for Ce³⁺ in Y₃Al₅O₁₂ and implications for tunable 5d 4f rare earth lasers. *Applied Physics Letters*, 410-412.
- [59] Zhang, J., Hu, R., Yu, X., Xie, B., & Luo, X. (2017). Spectral optimization based simultaneously on color-rendering index and color quality scale for white LED illumination. *Optic & Laser Technology*, 161-165.
- [60] Jiang, L., Zhang, X., Tang, H., Zhu, S., Li, Q., Zhang, W., . . . Liu, X. (2018). A Mg²⁺ - Ge⁴⁺-substituting strategy for optimizing color rendering index and luminescence of YAG:Ce³⁺ phosphors for white LEDs. *Materials Research Bulletin*, 180-186.
- [61] Faheem, M., & Lynn, K. (2014). Structural and thermal properties of Tb, Ce doped Y_{2.97}Gd_{0.03}Al₂Ga₃O₁₂ single crystals. *American Journal of Analytical Chemistry*, 695-700.
- [62] Qiang, Y., Yu, Y., Chen, G., & Fang, J. (2016). Synthesis and luminescence properties of Ce³⁺-doped Y₃Al_{3.5}Ga_{1.5}O₁₂ green phosphor for white LEDs. *Journal of luminescence*, 105-110.
- [63] Humayoun, U. B., Song, Y.-H., Lee, M., Masato, K., Abe, H., Toda, K., . . . Yoon, D.-H. (2016). Synthesis of high intensity green emitting (Ba,Sr)SiO₄:Eu³⁺ phosphors through celluloseassisted liquid phase precursors processes. *Optical Materials*, 110-114.
- [64] Dou, K., Jiang, Y., Xue, B., Wei, C., & Li, F. (2019). The carbon environment effects on phase composition and photoluminescence properties of B-SiAlON multiphase materials prepared from fly ash acid slag. *Ceramics International*, 1-38.
- [65] Kato, T., Usui, Y., Okada, G., Kawaguchi, N., & Yanagida, T. (2018). X-Ray induced luminescence properties of Ce-doped Ca₃Sc₂Si₃O₁₂ single crystal. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*.
- [66] Babin, V., Hanus, M., Krasnikov, A., Kucera, M., Nikl, M., & Zazubovich, S. (2016). Determination of the position of the 5d excited levels of Ce³⁺ ions with respect to the conduction band in the epitaxial films of the multicomponent (Lu,Gd)₃(Ga,Al)₅O₁₂:ce garnets. *Optical Materials*, 465-474.
- [67] Ueda, J., Tanabe, S., & Nakanishi, T. (2011). Analysis of Ce³⁺ luminescence quenching in solid solutions between Y₃Al₅O₁₂ and Y₃Ga₅O₁₂ by temperature dependence of photoconductivity measurement. *Journal of Applied Physics*, 110.

- [68] Praveena, R., Balasubrahmanyam, K., Jyothi, L., Venkataiah, G., Basavapoornima, C., & Jayasankar, C. (2015). White light generation from Dy³⁺-doped yttrium aluminium gallium mixed garnet nano-powder. *Journal of Luminescence*, 262-270.
- [69] Shannon, R., & Prewitt, C. (1969). Effective crystal radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographic*, 925-946.
- [70] Guan, A., Chen, P., Zhou, L., Wang, G., Zhang, X., & Tang, J. (2017). Color-tunable emission and energy transfer investigation in Sr₃Y(PO₄)₃:Ce³⁺,Tb³⁺ phosphors for white LEDs. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 53-58.
- [71] Seo, Y. W., Park, S. H., Chang, S. H., & Jeong, J. H. (2017). Tunable single-phased white-emitting Sr₃Y(PO₄)₃:Dy³⁺ phosphors for near-ultraviolet white light-emitting diodes. *Ceramics International*, 8497-8501.
- [72] Sun, J., Zeng, J., Sun, Y., & Du, H. (2013). Tunable luminescence of Ce³⁺/Mn²⁺ -coactivated Sr₃Gd(PO₄)₃ with efficient energy transfer for white-light-emitting diode. *Journal of Luminescence*, 72-76.
- [73] Yang, W.-J., & Chen, T.-M. (2006). White-light generation and energy transfer in SrZn₂(PO₄)₂:Eu,Mn phosphor for ultraviolet light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 101903.
- [74] Chang, C.-K., & Chen, T.-M. (2007). Sr₃B₂O₆:Ce³⁺, Eu²⁺: A potential single-phased white-emitting borate phosphor for ultraviolet light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 081902.
- [75] Huang, B., Feng, B., Luo, L., Han, C., He, Y., & Qiu, Z. (2016). Warm white light generation from single phase SrY(PO₄)₃: Dy³⁺, Eu³⁺ phosphors with near ultraviolet excitation. *Materials Science and Engineering B*, 71-77.
- [76] Sahoo, P. P., Gaudin, E., Darriet, J., & Row, T. G. (2009). The crystal structure of eulytite Pb₃BiV₃O₁₂. *Materials Research Bulletin*, 812-816.
- [77] Arbib, E. H., Elouadi, B., Chaminade, J. P., & Darriet, J. (2000). The crystal structure of the phosphate eulytite Ba₃Bi(PO₄)₃. *Materials Research Bulletin*, 761-773.
- [78] Mishra, K., Singh, S., & Rai, S. (2012). Optical characteristics and charge transfer band excitation of Dy³⁺ doped Y₂O₃ phosphor. *Materials Research Bulletin*, 1339-1344.
- [79] Cheng, L., Li, X., Sun, J., Zhong, H., Tian, Y., Wan, J., . . . Chen, B. (2010). Investigation of luminescence properties of Dy³⁺ - doped a-Gd₂(MoO₄)₃ phosphors. *Physica B*, 4457-4461.

- [80] You, P., Yin, G., Chen, X., yue, B., Huang, Z., Liao, X., & Yao, Y. (2011). Luminescence properties of Dy³⁺ - doped Li₂SrSiO₄ for NUV-excited white LEDs. *Optical Materials*, 1808-1812.
- [81] Yanna, X., Fen, X., Qinyuan, Z., & Zhonghong, J. (2009). Synthesis and luminescence properties of polycrystalline Gd₂(MoO₄)₃:Dy³⁺ for white light- emitting diodes. *Journal of Rare Earths*, 753-757.
- [82] Li, X., Guan, L., Sun, M., Liu, H., Yang, Z., Guo, Q., & Fu, G. (2011). Luminescent properties of Dy³⁺ doped SrMoO₄ phosphor. *Journal of Luminescence*, 1022-1025.
- [83] Kumar, V., Manhas, M., Bedyal, A., & Swart, H. (2017). Synthesis, spectral and surface investigation of novel CaMgB₂O₅:Dy³⁺ nanophosphor for UV based white LEDs. *Materials Research Bulletin*, 140-147.
- [84] Bandi, V. R., Grandhe, B. K., Woo, H.-J., Jang, K., Shin, D.-S., Yi, S.-S., & Jeong, J.-H. (2012). Luminescence and energy transfer of Eu³⁺ or/and Dy³⁺ co-doped in Sr₃AlO₄F phosphors with NUV excitation for WLEDs. *Journal of Alloys and Compounds*, 85-90.
- [85] Ma, C.-G., Brik, M., Liu, D.-X., Feng, B., Tian, Y., & A.Suchocki. (2015). Energy level schemes of fN electronic configuration for the di- tri- and tetravalent lanthanides and actinides in a free state. *Journal of Luminescence*, 369-374.
- [86] Vijayalakshmi, L., Kumar, K. N., & Vijayalakshmi, R. (2016). Energy transfer based photoluminescence spectra of co-doped (Dy³⁺ + Sm³⁺): Li₂O-LiF-B₂O₃-ZnO glasses for orange emission. *Optical Materials*, 125-133.
- [87] Qiao, J., Wang, L., Liu, Y., Huang, P., Shi, Q., Tian, Y., & Cui, C. (2016). Preparation, photoluminescence and thermally stable luminescence of high brightness red LiY₅P₂O₁₃:Eu³⁺ phosphor for white LED's. *Journal of Alloy and Compounds*, 601-607.
- [88] Wang, L., Qiao, J., Liu, Y., Huang, P., Shi, Q., Tian, Y., . . . Luo, Z. (2017). Tunable luminescence of the full-color-emitting LiGd₅P₂O₁₃:Bi³⁺,Eu³⁺ phosphor based on energy transfers. *Optical Materials*, 78-83.
- [89] Férid, M., Horchani-Naifer, K., & Trabelsi-Ayedi, M. (2004). Crystal structure of sodium ytterbium diphosphate, NaYbP₂O₇. *Zeitschrift Kristtallographie*, 353-354.

- [90] Zhang, W.-J., & Huang, K.-J. (2017). A review of recent progress in molybdenum disulfide-based supercapacitors and batteries. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 1602-1620.
- [91] Kloss, M., Finke, B., Schwarz, L., & Haberland, D. (1997). Optical investigation on $\text{Na}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_2$ (RE=La, Gd, Eu). *Journal of luminescence*, 684-686.
- [92] Ganas, G., Kastrinaki, G., Zarvalis, D., Karagiannakis, G., Konstandopoulos, A., Versaci, D., & Bodoardo, S. (2018). Synthesis and characterization of LNMO cathode materials for lithium-ion batteries. *Materials Today: Proceedings* 5, 27416-27424.
- [93] Parreu, I., Solé, R., Gavaldá, J., Massons, J., Díaz, F., & Aguiló, M. (2005). Crystal Growth, Structural Characterization, and Linear Thermal Evolution of $\text{KGd}(\text{PO}_3)_4$. *Chemistry of Materials*, 822-828.
- [94] Zhu, J., Wen-Dan Cheng, D.-S. W., Zhang, H., Gong, Y.-J., Tong, H.-N., & Zhao, D. (2007). Synthesis, Crystal Structure, and Optical Properties of $\text{LiGd}_5\text{P}_2\text{O}_3$, a Layered Lithium Gadolinium Phosphate Containing One-Dimensional Li Chains. *Inorganic Chemistry*, 208-212.
- [95] Xia, J., Lei, L., Dai, X., Ling, J., Li, Y., & Xu, S. (2018). Excitation-dependent multi-color emissions in Yb/Er/Eu: $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore for anti-counterfeiting. *Materials Research Bulletin*, 213-217.
- [96] Li, L., Chang, W., Chen, W., Feng, Z., Zhao, C., Jiang, P., . . . Suchocki, A. (2017). Double perovskite $\text{LiLaMgWO}_6\text{:Eu}^{3+}$ novel red-emitting phosphors for solid state lighting: Synthesis, structure and photoluminescent properties. *Ceramics International*, 2720-2729.
- [97] Zhang, Z., Tang, X., Qian, Y., Zhang, H., Wang, W., & Wang, R. (2017). Multicolor tunable yellow-red emission in Eu/Er: LiNbO_3 under ultraviolet and blue excitation. *Optics and Laser Technology*, 111-115.
- [98] Binnemans, K. (2015). Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 1-45.
- [99] International Centre of Diffraction Data (ICDD) 12 Campus Boulevard Newton Square, PA 19073-3273 U.S.A

- [100] X Powder (2004). *Programa para el análisis por difracción de rayos X*. Recuperado el 4 de enero de 2017. http://xpowder.com/download/xpowder_sp.pdf.
- [101] Agarwal, S., Haseman, M., Khomehchi, A., Saadatkia, P., Winarski, D., & Selim, F. (2017). Physical and optical properties of Ce:YAG nanophosphors and transparent ceramics and observation of novel luminescence phenomenon. *Optical Materials Express*, 1055-1065.
- [102] Vrabel, I. I., Polozkov, R. G., Shelykh, I. A., Khanin, V. M., Rodnyi, P. A., & Ronda, C. R. (2018). Bandgap Engineering in Yttrium-Aluminium Garnet with Ga doping. *Crystal Growth and Design*, 1863-1868
- [103] Moszynski, M., Ludziejewski, T., Wolski, D., Klamra, W., & Norlin, L. (1994). Properties of the YAG:Ce scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 461-467.
- [104] Bachmann, V., Ronda, C., & Meijerink, A. (2009). Temperature quenching of yellow Ce³⁺ luminescence in YAG:Ce. *American Chemical Society*, 2077-2084.
- [105] Yahiaoui, Z., Hassairi, M., Dammak, M., & Cavalli, E. (2018). Tunable luminescence and near-white light emission of YPO₄:Eu³⁺,Tb³⁺,Tm³⁺ phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 56-61.
- [106] Scherrer, P. (1918). Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Mathematisch-Physikalische*, 98-100.