



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Síntesis y propiedades ópticas de fósforos con estructura de granate para aplicaciones en LEDs

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Marcos Tapia Montalvo

TUTOR

Dra. Ana Leticia Fernández Osorio
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM

Comité Tutor
Dr. Epifanio Cruz Zaragoza. ICN, UNAM
Dra. América Vázquez Olmos. ICAT, UNAM

CIUDAD UNIVERSTARIA, CD. MX.

JUNIO 2024



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Síntesis y propiedades ópticas de fósforos con estructura de granate para aplicaciones en LEDs

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Marcos Tapia Montalvo

TUTOR

Dra. Ana Leticia Fernández Osorio

CIUDAD UNIVERSTARIA, CD. MX.

JUNIO 2024



Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

A mi Tutora de Tesis la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio por el apoyo y enseñanza y asesoría ofrecida a lo largo de tantos años.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (Conahcyt) por la beca otorgada para la realización del grado concluyendo en este trabajo de tesis, numero de cvu 816624.

A mi comité tutor el Doctor Dr. Epifanio Cruz Zaragoza y la Dra. América Vázquez Olmos, por todo el apoyo y sugerencias y comentarios que me ofrecieron a través de la realización de este trabajo de tesis.

Al Jurado de tesis, la Dra. Silvia Elena Castillo Blum, al Dr. Roberto Ysacc Sato Berrú, al Dr. Lauro Bucio Galindo, al Dr. José Luis Maldonado Rivera y al Dr. Epifanio Cruz Zaragoza que revisaron, comentaron y sugirieron mejoras en el trabajo de tesis.

Parte de los resultados de esta tesis se presentaron en el congreso
XXX International Materials Research Congress. Cancún Q. Roo. México (2022)

Publicaciones:

M. Tapia, A. Fernández-Osorio, R. Casanova, M. Camacho, Synthesis and photoluminescence properties of garnet red emitting $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors, *Ceramics International*, 49 (2023) 41054-41063.

Esta tesis se desarrolló en el Laboratorio de Materiales Cerámicos de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Índice	
Resumen.....	1
Abstract.....	2
1. Introducción	3
2. Fuentes de luz blanca de estado sólido	6
3. Fundamentos de luminiscencia.....	9
3.1 Luminiscencia.....	9
3.2 Diagrama de coordenada configuracional	11
3.3 Luminiscencia de lantánidos	15
3.4 Términos espectroscópicos de Russell – Saunders.....	15
3.5 Reglas de Selección	17
3.6 Tiempos de decaimiento	19
3.7. Transferencia de energía	20
3.7.1. Extinción de luminiscencia por concentración.....	20
3.7.2 Extinción de luminiscencia por temperatura	22
3.8 Eficiencia de luminiscencia, rendimiento cuántico (Quantum Yield, QY).....	24
3.9. Cantidades fotométricas	26
3.9.1 Índice de reproducción cromática (CRI)	26
3.9.2. CIE.....	26
3.9.3 Temperatura correlacionada del color (CCT).....	27
4. Propiedades de estructuras anfitrionas.....	29
4.1. El efecto de la estructura anfitriona.....	29
4.2 Estructura cristalina de tipo granate	32
4.3. Estructura cristalina de $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$	42
4.4. Estructura cristalina de $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	42
4.5. Características de los iones Eu^{3+} y propiedades luminiscentes de Eu^{3+} en diferentes estructuras anfitrionas.	42
4.6 Características de los iones Sm^{3+} y propiedades luminiscentes de Sm^{3+} en diferentes estructuras anfitrionas	44
5. Objetivos e hipótesis	47
6. Experimental.....	48
6.1. Preparación de muestras.....	48
6.1.1 Sistema $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$: Eu^{3+}	48
6.1.2 Sistema $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Sm^{3+}	49
6.2 Reactivos utilizados (Merck -Sigma aldrich de alta pureza)	50
6.3.1. Difracción de rayos X (XRD) en polvo y refinamientos Rietveld.....	51
6.3.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	51

6.3.3 Espectroscopia de Ultravioleta -visible (UV/VIS)	51
6.3.5 Mediciones de CIE y CCT	52
6.3.6. Extinción de la luminiscencia por temperatura.	52
7. Resultados y análisis	52
7.1 Sistema $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$	52
7.1.1. Patrones de difracción de rayos X.....	52
7.1.2. Refinamientos Rietveld.....	54
7.1.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	59
7.1.4. Espectros de reflectancia difusa y cálculo del bandgap.....	61
7.1.5. Espectros de excitación.....	64
7.1.6. Espectros de emisión	65
7.1.7 Estabilidad térmica	67
7.1.8. Tiempos de decaimiento	70
7.1.9. Eficiencia de luminiscencia	72
7.1.10 Coordenadas cromáticas CIE y temperatura correlacionada del color (CCT)	73
7.1.11 Mezcla YAG: $5\%\text{Ce}^{3+} + \text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{6}\%\text{Eu}^{3+}$	75
7.2 Sistema $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$	77
7.2.1. Patrones de difracción de rayos X.....	77
7.2.2. Refinamientos Rietveld.....	78
7.2.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	83
7.2.4. Espectros de reflectancia difusa y cálculo del bandgap.....	85
7.2.5. Espectros de excitación.....	87
7.2.6. Espectros de emisión	88
7.2.7 Estabilidad térmica	90
7.2.8. Tiempos de decaimiento	93
7.2.9. Eficiencia de luminiscencia	94
7.2.10 CIE, CRI y pureza del color.....	95
7.2.11 Mezcla YAG: $5\%\text{Ce}^{3+} + \text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{3}\%\text{Sm}^{3+}$	97
Conclusiones	99
Referencias.....	102
Anexo 1. Cálculos estequiométricos	113
Anexo 2. ICDD.....	116
Anexo 3. Tarjetas de datos cristalográficos.....	118
Anexo 4. Artículo publicado.....	121

Resumen

En este proyecto de tesis se realizó la síntesis y se estudiaron las propiedades fotoluminiscentes de dos sistemas de fósforos emisores en rojo: $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ dopado con diferentes concentraciones de Eu^{3+} y $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ dopado con diferentes concentraciones de Sm^{3+} para aplicarlos en diodos emisores de luz (LEDs) blanca.

Las características que deben presentar estos fósforos son: alta absorción de luz en el intervalo de 410-450 nm; emisión en el intervalo 610-630 nm; alta eficiencia de luminiscencia; extinción térmica, $T_{1/2} > 200^\circ\text{C}$; tiempos de decaimiento < 10 ms; y alta estabilidad química en presencia de oxígeno, dióxido de carbono y agua en condiciones de aplicación. Además, la combinación del espectro de emisión con la emisión del chip del LED azul debe resultar una luz blanca con un índice de reproducción cromática (CRI) y una temperatura correlacionada del color (CCT) específicos.

Los sistemas estudiados en este proyecto presentan estructura cristalina de tipo granate, y se prepararon mediante el método de sol-gel, la composición química y la estructura cristalina se caracterizaron mediante difracción de rayos X (polvos) y se hicieron los refinamientos Rietveld para conocer la estructura cristalina en detalle. Las propiedades fotoluminiscentes como los espectros de excitación, emisión, tiempos de decaimiento y eficiencia de luminiscencia se obtuvieron con la técnica de espectroscopia de fluorescencia. Las cantidades fotométricas como son las coordenadas cromáticas, el índice de reproducción cromática (CRI), la temperatura correlacionada del color (CCT) y la eficiencia luminosa (lm/W) se determinaron con los espectros de emisión y el diagrama de cromaticidad de la Comisión Internationale de l'Éclairage (CIE).

Los fósforos $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ se prepararon exitosamente mediante el método de sol gel en disolventes orgánicos. Este sistema cumple con todas las características que se requieren con excepción de la eficiencia de luminiscencia que es muy baja. Los fósforos $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ no resultaron ser buenos candidatos para aplicaciones en LEDs de luz blanca.

El sistema $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ se preparó en fase única mediante el método de sol gel en soluciones acuosas utilizando el ácido cítrico como agente quelante. Este sistema cumple con todas las características requeridas y son candidatos potenciales para aplicarse en LEDs de luz blanca.

Abstract

In this thesis project, the synthesis and photoluminescent properties of two red-emitting phosphor systems were studied: $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ doped with different concentrations of Eu^{3+} and $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ doped with different concentrations of Sm^{3+} for application in white light-emitting diodes (LEDs).

The characteristics that these phosphors must present are: high light absorption in the 410-450 nm range; emission in the 610-630 nm range; high luminescence efficiency; thermal extinction, $T_{1/2} > 200^\circ\text{C}$; decay times < 10 ms; and high chemical stability in the presence of oxygen, carbon dioxide, chemicals, and humidity under application conditions. In addition, the combination of the emission spectrum with the blue LED chip's emission should result in white light with a specific color rendering index (CRI) and correlated color temperature (CCT).

The systems studied in this project have a garnet-type crystal structure and were prepared by the sol-gel method. The chemical composition and crystal structure were determined by X-ray diffraction (powders), and Rietveld refinements were made to understand the crystal structure in detail. Photoluminescent properties such as excitation spectra, emission, decay times, and luminescence efficiency were obtained with the fluorescence spectroscopy technique. Photometric quantities such as chromaticity coordinates, color rendering index (CRI), correlated color temperature (CCT), and luminous efficiency (lm/W) were determined with the emission spectra and the chromaticity diagram of the International Commission on Illumination (CIE).

The $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors were successfully prepared by the sol-gel method in organic solvents. This system meets all the required characteristics except for the luminescence efficiency, which is very low. The $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors did not turn out to be good candidates for applications in white LEDs.

The $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ system was prepared in a single phase by the sol-gel method in aqueous solutions using citric acid as a chelating agent. This system meets all the required characteristics and are potential candidates for application in white LEDs.

1. Introducción

La sociedad moderna depende en gran medida de la capacidad del hombre para producir luz. Las primeras fuentes de luz artificial utilizadas para iluminar durante la noche o en interiores se remontan hace miles de años. La humanidad antigua creaba luz quemando madera. La evolución de las fuentes de luz puede dividirse en cuatro partes [1, 2]. La primera evolución es todo lo relacionado con el fuego abierto, es decir, la combustión de madera, queroseno, velas, etc. Se trata de una forma bastante ineficiente, ya que sólo una pequeña parte de la energía se convierte en luz y el resto se disipa en forma de calor. Sin embargo, fue el periodo más largo en el que se utilizaron este tipo de fuentes de luz. La segunda generación de fuentes de luz comenzó cuando T. A. Edison inventó la bombilla incandescente en 1879. Actualmente la era de las bombillas incandescentes llegó a su fin.

La tercera evolución de las fuentes de luz comenzó con la introducción de los tubos fluorescentes por parte de General Electric en 1939. Emplea la radiación UV emitida por el plasma de mercurio a baja presión para excitar la capa de fósforo del interior del tubo. En la actualidad, son las fuentes de luz blanca más eficaces para aplicaciones de iluminación general [3]. (La luz que generan estas lámparas fluorescentes tiene un Índice de Reproducción Cromática, CRI, de 70-90 y una Temperatura Correlacionada del Color, CCT < 5000K que reproduce los colores fielmente e ilumina el espacio con luz cálida amarillenta que es agradable.)

La cuarta evolución de las fuentes de luz comienza con la invención del LED (diodo emisor de luz) azul basado en (InGa)N por S. Nakamura en 1991 [4]. Con los años, los científicos fueron capaces de producir LEDs azules cada vez más eficientes, que se convirtieron en la base de los LEDs de luz blanca para iluminación [5, 6]. En otras palabras, la invención del LED azul ha iniciado la era de la iluminación por fuentes de estado sólido. Los LEDs blancos sustituyen inevitablemente a las bombillas incandescentes y a los tubos fluorescentes. Además, los LEDs ya son una tecnología dominante para las unidades de iluminación de las pantallas LCD de teléfonos móviles, dispositivos de manipulación, monitores de ordenador y televisores [7].

Los LEDs pueden ser de naturaleza orgánica conocidos como OLEDs, y de naturaleza inorgánica conocidos simplemente como LEDs.

Los diodos orgánicos emisores de luz u OLEDs son dispositivos de estado sólido que suelen consistir en una serie de películas orgánicas delgadas intercaladas entre dos electrodos conductores de película delgada. Los OLEDs se utilizan sobre todo en teléfonos celulares y en televisores. Los OLEDs se fabrican mediante un proceso basado en evaporación, en una cámara de vacío. Se ha demostrado que es una forma excelente de fabricar OLEDs, pero el proceso tiene un alto costo.

Las desventajas que presentan los OLEDs son que presentan una vida útil más corta que los LEDs (ya que los materiales orgánicos utilizados pueden degradarse rápidamente con el tiempo, es decir no presentan una alta estabilidad química), además el costo de producción de los OLEDs es mucho mayor que el costo de producción de los LEDs.

La aparición de los OLEDs se ha basado en la tecnología LED existente, y son superiores a los LEDs en algunos aspectos, sin embargo, los OLEDs no han sustituido a los LEDs, sino que ambas tecnologías coexisten.

Los LEDs de luz blanca utilizados en iluminación son objeto de estudio de este proyecto.

Los LEDs tienen pequeñas dimensiones de contorno exterior, a menudo menores de 10 mm x 10 mm. Cuando se diseñan adecuadamente, los LEDs ofrecen una alta eficiencia energética que se traduce en un menor consumo de energía (ahorro de energía) con una baja tensión eléctrica generalmente inferior a 4 Volts y una baja densidad de corriente de operación. Los LEDs presentan un tiempo de vida más grande, de hasta 50 000 horas, un buen comportamiento térmico, mejor que las fuentes de iluminación convencionales (como lámparas fluorescentes e incandescentes).

La Tabla 1.1 presenta las características de las diferentes fuentes de luz.

Tabla 1.1 Características de las fuentes de luz

Características	Incandescentes	Fluorescentes	LEDs
Eficiencia luminosa (lm/w)	10-15	50-70	100-250
Tiempo de vida (h)	1500	5000-10000	>25000
Costo de producción	bajo	moderado	alto
Tamaño	grande	grande	pequeño
CRI	100	70-90	75
CCT	< 3000 K	≤ 5000 K	≥ 5000 K

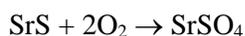
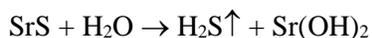
Los LEDs proporcionan un alto rendimiento, como un tiempo de respuesta de ultra alta velocidad (conmutación de encendido y apagado a nivel de microsegundos), una amplia gama de temperatura correlacionada de color (4500-12000 K), un intervalo de temperatura de funcionamiento más amplio (-20 °C a 85 °C) y no tienen problemas de inicio a bajas temperaturas [8].

El fósforo más utilizado en los LEDs blancos es el YAG dopado con cerio (YAG:Ce), el cual posee una alta eficiencia cuántica >90%, estabilidad química y fotoquímica, y presenta una banda ancha de emisión centrada en 560 nm [9]. Sin embargo, la combinación de este fósforo amarillo y el LED emisor de azul produce un índice de reproducción cromática (CRI) insuficiente, es decir, algunos colores, no se reproducen fielmente bajo la iluminación de estos LEDs debido a la deficiencia en la

gama espectral roja. Los conceptos de eficiencia cuántica, estabilidad química y fotoquímica, índice de reproducción cromática, se definen en la sección 3.8 de este trabajo.

Otro inconveniente de esta combinación es la temperatura correlacionada del color (CCT) bastante alta > 4500 K por lo que la luz blanca generada tiene un aspecto azulado. Sin embargo, las personas están acostumbrada a que las bombillas incandescentes generen una luz blanca amarillenta, que crea un ambiente agradable y acogedor, por lo que es necesario en LEDs de luz blanca aumentar la intensidad en la región espectral roja para cumplir los requisitos de la iluminación en general [10].

Actualmente existen los LEDs comerciales hechos del fósforo amarillo $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ y el fósforo rojo $(Ca, Sr)S:Eu^{2+}$ [11], estos LEDs presentan un CRI > 85 y una CCT < 4000K que es una luz blanca amarillenta o luz cálida, sin embargo el tiempo de vida se reduce en un 50% debido a la inestabilidad química de los sulfuros, pues reaccionan con el H_2O y con O_2 de la siguiente manera:



Los materiales luminiscentes son componentes esenciales de los dispositivos LEDs, que desempeñan un papel importante en la determinación de la calidad de la iluminación.

Las características que deben presentar los fósforos rojos para aplicarse en LEDs de luz blanca son: alta absorción de luz en el intervalo de 410-450 nm; emisión en el intervalo 610-630 nm; alta eficiencia de luminiscencia; extinción térmica, $T_{1/2} > 200^\circ C$; tiempos de decaimiento < 10 ms; y alta estabilidad química en presencia de oxígeno, dióxido de carbono y humedad en condiciones de aplicación. La combinación del espectro de emisión de YAG:Ce con la emisión del chip del LED azul debe resultar una luz blanca con un índice de reproducción cromática (CRI) y una temperatura correlacionada del color (CCT) específicos. Además, deben presentar condiciones de síntesis sencillas y costos de producción no elevados.

La motivación de este trabajo fue encontrar nuevos y eficientes fósforos inorgánicos con emisión en rojo, que al agregarse al YAG:Ce, generen luz blanca de alta calidad.

Por lo tanto, las tareas de la presente tesis se formularon de la siguiente manera:

- a) Síntesis e investigación de las propiedades fotoluminiscentes de $CaY_2Al_4SiO_{12}:Eu^{3+}$
- b) Síntesis e investigación de las propiedades fotoluminiscentes de $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}:Sm^{3+}$

La síntesis de estos sistemas no se encuentra reportada en la literatura, pero recientemente apareció un artículo del sistema $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}:Sm^{3+}$ (ref.166).

2. Fuentes de luz blanca de estado sólido

La eficiencia energética se convierte en un criterio importante para las fuentes de luz para iluminación. A nivel mundial, la iluminación eléctrica para hogares cubre hasta el 25% de la energía total generada y la iluminación de pantallas cubre el 20% del total de electricidad que se genera en el mundo [12]. Las fuentes de luz de estado sólido deben su nombre a que todos sus componentes se encuentran en estado sólido a presión y temperatura ambiente.

Como se asume razonablemente, la iluminación a base de fuentes de luz blanca de estado sólido a base de fósforos inorgánicos excitados por diodos emisores de luz (LEDs) representa un cambio en las industrias de iluminación y pantallas y hace que las fuentes de luz y los sistemas tengan un rendimiento y/o funcionalidades incomparables. Actualmente, los LEDs blancos poseen una tecnología desarrollada que supera a las lámparas fluorescentes e incandescentes tradicionales, que demuestran numerosas ventajas, incluyendo tamaño pequeño, durabilidad, conmutación rápida y alta eficiencia de luminiscencia [13, 14]. En general, existen tres formas de lograr la luz blanca mediante LED y/o fósforos: (a) se pueden combinar tres elementos LEDs monocromáticos que muestren colores rojo, verde y azul; (b) se adoptan chips LED de ultravioleta cercano para excitar los fósforos rojos, verdes y azules; y (c) se utiliza el LED azul para excitar fósforos amarillos de fase única o mezclados con verde y rojo. Dado que el primer método presenta muchos problemas, incluyendo una electrónica complicada, propiedades de envejecimiento desiguales (diferentes comportamientos térmicos y de conducción) y alto costo, etc., entonces los casos que emplean fósforos se han convertido en los más estudiados.

Los primeros LEDs blancos disponibles comercialmente inventados por Nichia Corporation se fabricaron utilizando el chip LED (InGa)N azul y el fósforo amarillo $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce). En la actualidad, la eficiencia luminosa de los dispositivos de LEDs convertidos por fósforos disponibles comercialmente alcanza hasta 200 lm/W [15].

Existen muchos métodos para diseñar y descubrir los fósforos rojos aplicables a LEDs, uno de ellos contempla la selección de activadores adecuados como los iones emisores de banda ancha Eu^{2+} , Ce^{3+} y Mn^{2+} , y los iones de tierras raras emisores de línea Ln^{3+} y Mn^{4+} . Los fósforos rojos que muestran una alta eficiencia luminosa (lumen equivalente) son los iones emisores de líneas como Pr^{3+} , Sm^{3+} y Eu^{3+} . Se contempla la exploración y evaluación de diferentes estructuras anfitrionas como granates, sulfuros, nitruros, silicatos, aluminatos, boratos y fosfatos [16].

Recientemente se han reportado muchos materiales luminiscentes en la literatura y ha habido varias revisiones excelentes que resumen los fósforos para LEDs [17, 18]. Sin embargo, aún falta una comprensión profunda sobre el descubrimiento y diseño estructural de fósforos rojos para LEDs de luz blanca.

El diseño estructural de fósforos ha recibido una atención creciente en el descubrimiento de fósforos inorgánicos para LEDs blancos, incluyendo los fósforos comerciales y los fósforos recientemente desarrollados. Actualmente la mayoría de los dispositivos LEDs con un solo fósforo comercial se basan en YAG:Ce, o en fósforos de ortosilicatos dopados con Eu^{2+} , como material de luminiscencia amarilla, que se combina con la luminiscencia azul del chip de LED [19, 20]. En general, los fósforos YAG:Ce y sus modificaciones de composición $(\text{Y,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ siguen siendo los óptimos para la fabricación de dispositivos comerciales de LEDs con el fin de lograr la combinación de una alta eficiencia luminosa y un excelente rendimiento integral. La Figura 1 muestra el diseño del LED comercial y su espectro de emisión, que muestra bandas anchas en la región azul y amarilla [21].

Sin embargo, las principales desventajas de los LEDs blancos basados en YAG:Ce se atribuyen a una mala reproducción del color debido a la falta de un componente de emisión roja y a una crítica extinción de luminiscencia por incremento de temperatura.

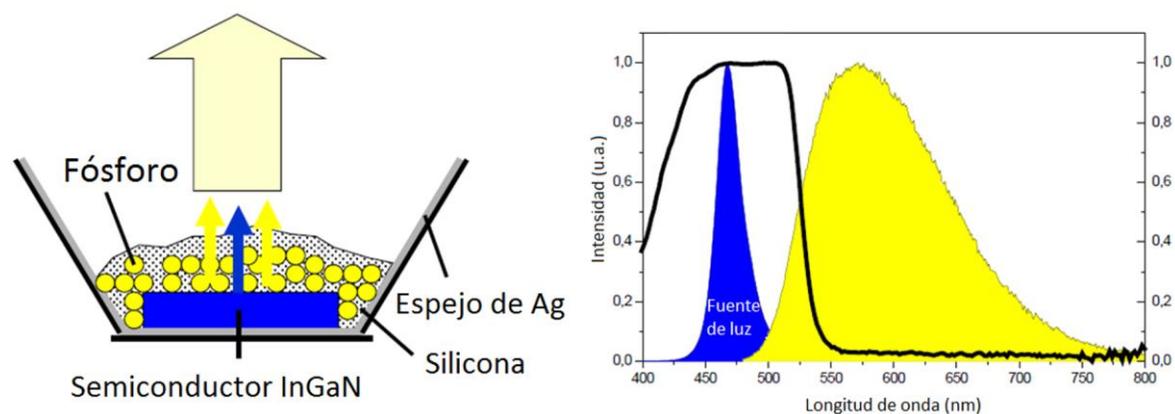


Fig. 2.1 Diseño del LED blanco y su espectro de emisión [21].

Se han desarrollado fósforos verdes y amarillos para aplicaciones comerciales, como $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Y}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ y $(\text{Y,Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, que pueden ser potenciales candidatos en dispositivos de iluminación y en pantallas [22]. Sin embargo, la baja estabilidad térmica sigue siendo un desafío para los ortosilicatos, lo que limita el uso comercial de esta clase de materiales.

Actualmente, los fósforos que emiten luz roja más desarrollados y adecuados para dispositivos comerciales de LEDs son los nitro-silicatos activados por Eu^{2+} , como $(\text{Ba,Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ y

$(\text{Ca,Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ [23]. Debido a la alta covalencia y los fuertes campos cristalinos de las redes anfitrionas, la mayoría de los nitro-silicatos activados por Eu^{2+} pueden coincidir bien con los chips de LED azules. Además, la estabilidad térmica de la fotoluminiscencia es generalmente buena. Sin embargo, presentan dos inconvenientes fundamentales: las condiciones críticas de síntesis (alta temperatura de síntesis, alta presión de N_2 y reactivos químicos iniciales sensibles al O_2). El otro inconveniente es el grave fenómeno de reabsorción debido a la superposición espectral de la absorción de banda ancha en la región de luz visible del fósforo y la emisión del fósforo amarillo. Esto causa un desplazamiento de color y también disminuye la eficiencia luminosa, ya que la absorción del fósforo cubre parcialmente el rango espectral visible. El aumento del índice de reproducción cromática que proviene de este tipo de fósforos rojos también significa comprometer la eficiencia luminosa alcanzable debido a las bandas de emisión amplias de Eu^{2+} en longitudes de onda mayores a 700 nm, las cuales no son visibles por el ojo humano [24].

Recientemente se descubrió el compuesto $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ como un tipo de fósforo rojo de emisión de banda estrecha, lo que sugiere un importante progreso en comparación con los fósforos rojos de banda ancha representados por $(\text{Ba,Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ o $(\text{Ca,Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ mencionados anteriormente, y este fósforo de nitruro mostró un aumento significativo de la eficiencia luminosa de los dispositivos LEDs blancos [25]. En consecuencia, se han reportado algunos fósforos similares con emisión de banda estrecha, como $\text{Ca}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ [26], $\text{M}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}$ y Sr) [27] y $\text{M}[\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}$, Sr , Ba) [28]. Estos fósforos recién desarrollados no solo podrían actuar como el componente rojo de los LEDs para la iluminación, sino que también muestran un gran potencial para la aplicación de visualización debido a la característica de emisión estrecha. Se han convertido en uno de los temas candentes en el reciente desarrollo de los fósforos LEDs, especialmente el descubrimiento de los nuevos fósforos de nitruro. Sin embargo, todavía hay algunos desafíos que deben considerarse en las investigaciones futuras. En primer lugar, las condiciones adversas de síntesis para los fósforos de nitruro, especialmente los compuestos que contienen litio, limitan su desarrollo y aumentan el costo de dichos sistemas. En segundo lugar, la pequeña brecha de banda de los fósforos rojos de banda estrecha a menudo permite una extinción térmica significativa de la luminiscencia. Finalmente, la falta de estabilidad hacia la humedad y la atmósfera ambiente debe evaluarse y mejorarse en un futuro cercano.

Otros importantes y atractivos fósforos emisores de línea roja son los fluorometalatos alcalinos o alcalinotérreos dopados con Mn^{4+} , como $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ y $\text{BaSiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ [29]. Estos son los candidatos más prometedores para mejorar la reproducción del color de los LEDs blancos. El fósforo $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, el cual puede absorber luz azul y mostrar una emisión roja de tipo línea originada por la transición d-d de Mn^{4+} . En 2008, se reportó una serie de fósforos $\text{A}_2\text{MF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($\text{A} = \text{K}$, Na , Cs ; M

= Si, Ge, Ti, Zr) [30], los cuales se prepararon por grabado químico en solución mediante la mezcla de precursores y silicio en la solución de HF. Sin embargo, en ese momento, no llamó la atención para su aplicación en LEDs debido a que el método de síntesis contiene una operación experimental compleja y materiales de partida costosos. En 2014 se sintetizaron exitosamente $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ por el método de coprecipitación [31]. Se encontró una alta eficiencia luminosa y un excelente rendimiento cuántico para dispositivos prácticos de LEDs blancos fabricados por YAG:Ce comercial y el fósforo rojo de emisión de línea $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ preparado [32]. Debido a su alta intensidad de emisión y a la característica emisión roja de línea de Mn^{4+} en estos fluoruros, se puede mejorar claramente el índice de reproducción cromática (CRI). Actualmente, los fósforos de fluorometalatos dopados con Mn^{4+} han sido ampliamente estudiados por muchos grupos, centrándose en los nuevos tipos estructurales de fluoruros obtenidos con diferentes métodos de síntesis. El principal problema en estos sistemas es que se preparan mediante el método de combustión en solución, HF y oxidante, lo que proporciona una posible contaminación en la producción en masa. Además, el ion Mn es altamente sensible a las diferentes condiciones de reacción y puede existir en múltiples estados de oxidación, por lo que las condiciones adecuadas de síntesis deben ser muy controladas para obtener solo el ion Mn^{4+} .

3. Fundamentos de luminiscencia

3.1 Luminiscencia

Los materiales fotoluminiscentes se han investigado a fondo desde la primera descripción de la fluorescencia por sir George Stokes en 1852 [33]. Desde entonces, los materiales luminiscentes han presentado varias aplicaciones prácticas. En los tubos y lámparas fluorescentes compactas, los materiales luminiscentes se utilizan para convertir la emisión UV de las lámparas de descarga de gas en luz visible [34]. En la mayoría de las fuentes de iluminación de estado sólido, la emisión azul de un diodo emisor de luz azul se combina con la emisión amarilla y roja de los materiales luminiscentes para obtener luz blanca [35]. En celdas solares, los materiales luminiscentes se aplican en concentradores solares luminiscentes o en capas planas descendentes sobre celdas solares para mejorar la respuesta espectral a longitudes de onda cortas [36]. Los materiales fotoluminiscentes también se utilizan como materiales marcadores de diagnóstico en el campo biomédico, y como agentes blanqueadores en detergentes y hojas de papel, entre otras muchas aplicaciones [37].

Los materiales luminiscentes de naturaleza inorgánica, conocidos también como fósforos, son materiales que convierten ciertos tipos de energía en radiación electromagnética, los tipos de energía pueden ser: campo eléctrico, un haz de electrones, energía de algunas reacciones químicas y bioquímicas, radiación electromagnética y algunas otras [38].

Cuando la energía de excitación es radiación electromagnética el fenómeno se llama fotoluminiscencia, la emisión es el resultado de la absorción de fotones de energía adecuada. El fenómeno de luminiscencia involucra dos etapas: excitación y emisión de radiación electromagnética. La mayoría de los materiales fotoluminiscentes inorgánicos están formados de una estructura anfitriona y un centro luminiscente llamado activador (A). En el caso más simple, la radiación de excitación es absorbida por el activador, el cual se eleva a un estado excitado. El retorno al estado fundamental puede tener lugar de manera radiativa a través de la emisión de radiación electromagnética y de manera no radiativa a través de los estados vibracionales de la red anfitriona (Fig.3.1 (a)). El proceso radiativo y el no radiativo se encuentran en competencia, por lo que es necesario minimizar la eficiencia de este último para aumentar la eficiencia del proceso radiativo [39].

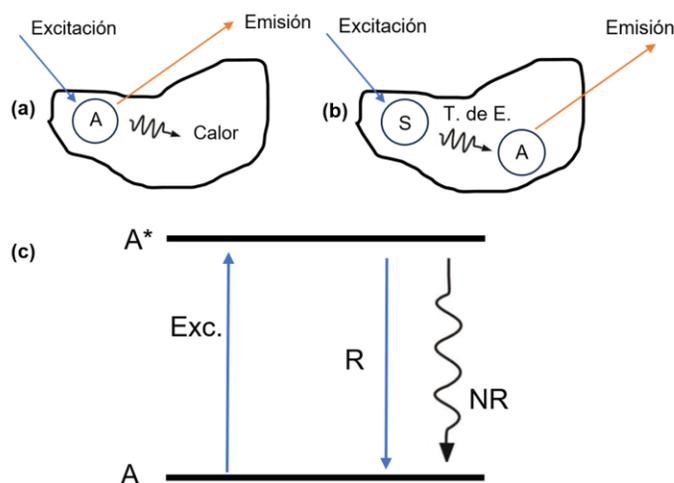


Fig.3.1. (a) Material luminiscente constituido por un activador (A) en la red de la estructura anfitriona, (b) Transferencia de energía de un sensibilizador S a un activador A. (c) Energía del activador A, donde A* indica el estado excitado, R el retorno radiativo y NR el retorno no radiativo al estado fundamental

En muchos casos, el centro absorbedor y el centro emisor no coinciden. La radiación incidente es absorbida por un ion, denominado sensibilizador (S), que posteriormente transfiere la energía al activador (A), como se muestra en la Fig. 3.1 (b). El sensibilizador puede estar presente como un ion de co-dopaje o como un constituyente de la red anfitriona [40].

Los fósforos de naturaleza inorgánica en su mayoría están constituidos por una estructura anfitriona cristalina que acepta en su celda unitaria cationes de metales de transición y de tierras raras en concentraciones < 10% en mol.

3.2 Diagrama de coordenada configuracional

La forma de una banda de absorción óptica se puede explicar utilizando el diagrama de coordenada configuracional [41]. El diagrama muestra las curvas de energía potencial del centro absorbente en función de una coordenada configuracional que describe uno de los modos vibracionales del centro involucrado. Consideramos exclusivamente el modo de estiramiento simétrico en el que los ligandos se mueven en fase con respecto al ion metálico central (Fig.3.2).

El diagrama de coordenada configuracional para este modelo consiste en una gráfica de la energía E versus la distancia metal-ligando, R . La curva para el estado fundamental es parabólica con un mínimo en R_0

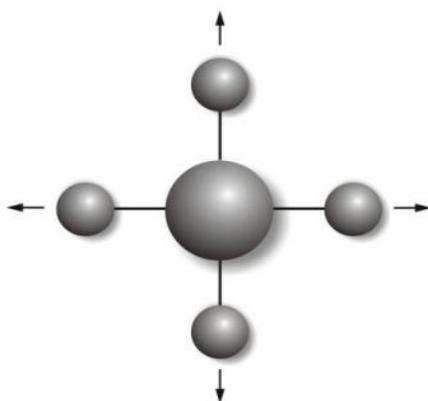


Fig. 3.2. Vibración de estiramiento simétrico de un complejo planar-cuadrado.

La forma parabólica se debe al hecho de que se considera este movimiento vibracional como un movimiento armónico simple. La fuerza restauradora F es, por lo tanto, proporcional al desplazamiento: $F = -k (R-R_0)$ y corresponde a una energía potencial cuya dependencia de R es parabólica: $E = \frac{1}{2}k (R-R_0)^2$.

El mínimo de la parábola R_0 corresponde a la distancia de equilibrio en el estado fundamental [42]. La solución mecánico-cuántica de este movimiento es el oscilador armónico y proporciona valores de $E_v = (v + 1/2) h\nu$, donde $v = 0, 1, 2, \dots$. Las energías de estos niveles vibracionales se muestran en la Fig. 3.5. También el estado excitado tiene una forma parabólica en el diagrama de coordenada

configuracional, pero con diferentes valores de la distancia de equilibrio (R_0') y de la constante de fuerza (k').

Estas diferencias surgen del hecho de que en el estado fundamental y en el estado excitado el enlace químico es diferente, y el valor de $\Delta R = R_0' - R_0$ es una medida cualitativa de la diferencia en la interacción electrón-fonón en los dos estados. Una transición de absorción implica la excitación del centro activo desde su estado fundamental a un estado de energía más alta. En la aproximación de Franck-Condon [43], la transición electrónica puede representarse mediante una transición vertical en el diagrama de coordenada configuracional (Fig. 3.3). La transición de absorción más probable comienza desde el nivel vibracional más bajo ($v=0$) en correspondencia de R_0 , donde la función de onda vibracional tiene su valor máximo, y termina en correspondencia del borde de la parábola del estado excitado, donde los niveles vibracionales tienen su amplitud más alta [44].

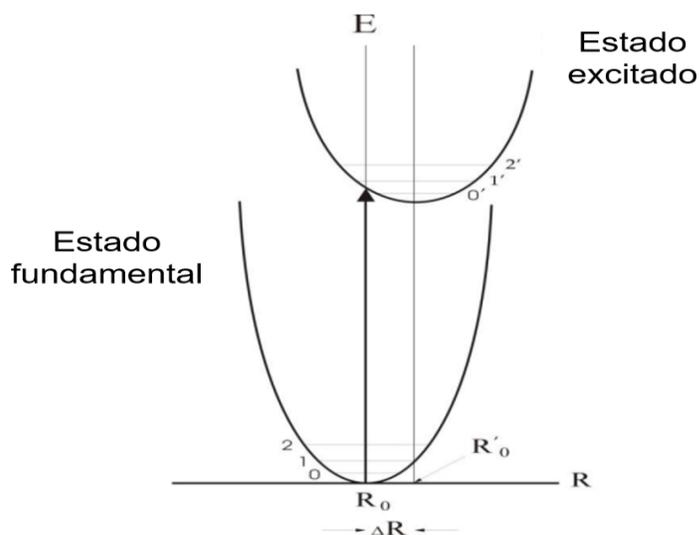


Fig. 3.3. Diagrama de coordenada configuracional que ilustra una transición de absorción. El estado fundamental tiene una distancia de equilibrio en R_0 y niveles vibracionales $v=0, 1, 2$. El estado excitado tiene una distancia de equilibrio en R_0' y niveles vibracionales $v'=0', 1', 2'$.

El desplazamiento de la parábola es $\Delta R = R_0' - R_0$. Esta transición corresponde al máximo de la banda de absorción. Transiciones menos probables, comenzando en un valor R mayor o menor que R_0 , también son posibles. La probabilidad de una transición óptica entre el nivel vibracional $v = 0$ del estado fundamental y el nivel vibracional $v = v'$ del estado excitado es proporcional a:

$$\langle e/r/g \rangle \langle X_v / X_0 \rangle \quad \text{ec. (3.1)}$$

donde e y g son la función de onda del estado excitado y del estado fundamental respectivamente, r es el operador de dipolo eléctrico de la transición y X_v, X_0 son las funciones de onda vibracionales [45]. La primera parte de la ecuación es el elemento de matriz electrónico, que es independiente de la

vibración y determina la intensidad de la transición. La segunda parte representa la superposición vibracional y determina la forma de la banda de absorción. Cuando $\Delta R = 0$, la superposición de las funciones de onda vibracionales será máxima para $v = v' = 0$, ya que las funciones de onda vibracionales involucradas tienen sus máximos coincidentes en R_0 , la transición de absorción consiste en una línea y se llama transición sin vibración o sin fonón, ya que no hay vibraciones involucradas [46].

Si $\Delta R \neq 0$, el nivel $v = 0$ tendrá superposición vibracional con varios niveles con $v' > 0$, y se observa una banda de absorción ancha (Fig. 3.4). Cuanto más amplia sea la banda de absorción, mayor será el valor de ΔR .

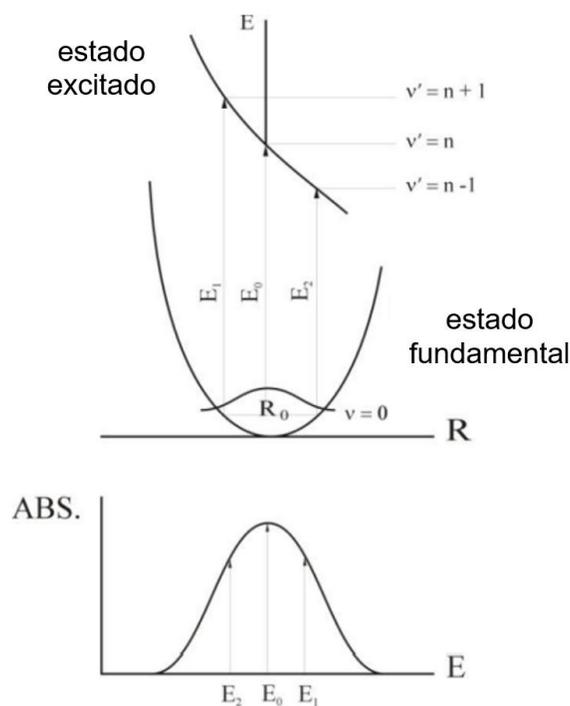


Fig. 3.4. La transición de absorción óptica entre dos parábolas que tienen un desplazamiento relativo entre sí en el diagrama de coordenadas configuracional, consiste en una banda de absorción amplia.

La intensidad de la transición de absorción óptica está determinada por la primera parte de la Ec. (3.1) y está sustancialmente gobernada por las reglas de selección. La regla de selección de spin establece que las transiciones entre niveles con diferentes estados de spin ($\Delta S \neq 0$) están prohibidas, mientras que la regla de selección de paridad establece que las transiciones entre niveles con la misma paridad (transiciones d-d, f-f, etc.) están prohibidas. Interacciones como el acoplamiento spin-órbita y el acoplamiento electrón-vibración inducen una relajación parcial de las reglas de selección y hacen que las transiciones prohibidas sean en parte posibles [47].

En el diagrama de coordenada configuracional con una separación entre las parábolas del estado fundamental y el estado excitado, la absorción da como resultado la población de un nivel vibracional alto del estado excitado. El primer sistema se relaja al nivel vibracional más bajo del estado excitado, liberando la energía excedente al entorno. Esta relajación es muy rápida, con una velocidad del orden de 10^{-13} s, por lo que es razonable suponer que tiene lugar en ausencia de procesos de emisión (una emisión muy rápida tiene una velocidad de 10^{-8} s). Desde el nivel vibracional más bajo del estado excitado, el sistema puede decaer de forma radiativa al estado fundamental. Las reglas de selección para los procesos de absorción y emisión son las mismas, con la diferencia de que la emisión ocurre de forma espontánea, mientras que para la absorción debe estar presente un campo de radiación electromagnética.

El proceso de emisión da lugar a la población de un nivel vibracional alto del estado fundamental. El sistema se relaja sucesivamente al nivel vibracional más bajo del estado fundamental, como consecuencia, la emisión ocurre a una energía más baja que la energía de absorción (Fig. 3.5).

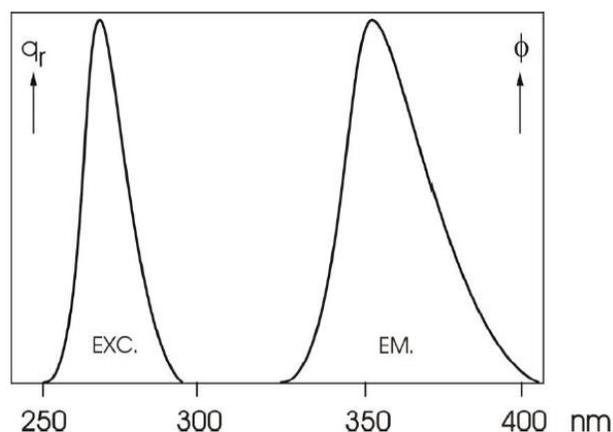


Fig. 3.5. Espectros de emisión y excitación en el caso de $\Delta R \neq 0$.

La diferencia de energía entre los máximos de la banda de excitación y emisión se denomina desplazamiento de Stokes. Es obvio que cuanto mayor sea ΔR , mayor será el desplazamiento de Stokes y más anchas serán las bandas ópticas [48]. Si las dos parábolas tienen constantes de fuerza iguales, la cantidad de energía perdida en el proceso de relajación es $S h \nu$, donde $h \nu$ es la separación entre dos niveles vibracionales y S un número entero. El desplazamiento de Stokes equivale a $2 S h \nu$. La constante S se llama constante de acoplamiento de Huang-Rhys, y es proporcional a ΔR^2 [49]. En función del valor de S , se pueden identificar tres casos (Fig. 3.6):

$S < 1$: régimen de acoplamiento débil: la transición de absorción y emisión consistirá en líneas de fonón cero.

$1 < S < 5$: régimen de acoplamiento intermedio: las bandas ópticas tendrán una limitada amplitud.

$S > 5$: régimen de acoplamiento fuerte: la línea de cero fonones está ausente, solo se observan bandas anchas tanto en los espectros de absorción como de emisión.

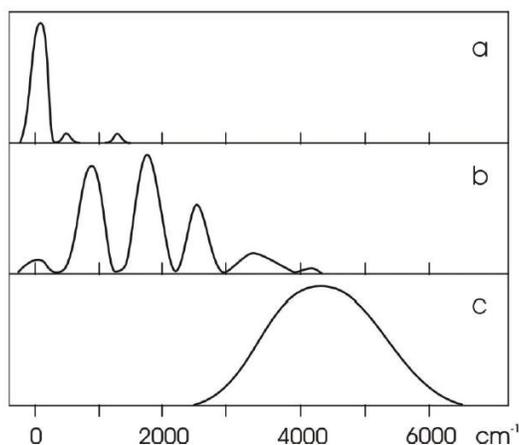


Fig. 3.6. Perfiles de emisión (a) régimen de acoplamiento débil; (b) régimen de acoplamiento intermedio; (c) régimen de acoplamiento fuerte.

3.3 Luminiscencia de lantánidos

Los iones de tierras raras se caracterizan por tener capas electrónicas $4f^n$ ($n = 1...13$) incompletas. Los orbitales $4f$ están protegidos de su entorno por las capas $5s^2$ y $5p^6$ llenas [50]. Las transiciones ópticas de los compuestos de tierras raras se pueden clasificar de la siguiente manera [51]:

- transiciones de dipolo eléctrico inducidas por componentes impares del campo cristalino (transiciones forzadas de dipolo)
- transiciones de dipolo eléctrico inducidas por vibraciones impares (transiciones vibrónicas)
- transiciones de dipolo magnético
- transiciones de cuadrupolo eléctrico (generalmente insignificantes).

3.4 Términos espectroscópicos de Russell – Saunders

Los cationes ópticamente activos generalmente abarcan la serie de metales de transición y los cationes de tierras raras. Los átomos o iones con capas de electrones cerradas no son ópticamente activos, es decir, no interactúan con fotones que tienen energías inferiores a aproximadamente 5 eV. Ejemplos de iones de capa cerrada son el Na^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} y Sn^{4+} . Por otro lado, los iones ópticamente activos tienen electrones externos a las capas cerradas que pueden ser excitados por un fotón de energía adecuada.

Para describir los estados de energía de un catión ópticamente activo, debemos pasar al campo de la espectroscopia. El método de notación más utilizado es el de la terminología de Russell-Saunders [52]. Es bien sabido que, en un átomo de varios electrones, cada electrón presente se caracteriza por su propio conjunto de números cuánticos únicos. Estos números son: l , el momento angular del electrón, s , el número cuántico de spin; y m , el número cuántico magnético. La cantidad de movimiento total de cualquier electrón está bien caracterizada por: $j = l + s$ para un solo electrón. (El número cuántico magnético se ignora aquí porque solo aparece en presencia de un campo magnético). Cuando hay más de un electrón presente en el átomo, debemos combinar los momentos angulares y los espines de los electrones para dar un valor único. En el acoplamiento Russell-Saunders, el acoplamiento espín-órbita los momentos angulares individuales se suman de forma vectorial, al igual que los momentos de spin individuales. Luego, las sumas se combinan para dar un valor total, como: $L = \sum l$; $S = \sum s$ y $J = L \pm S$.

El acoplamiento de Russell-Saunders se utiliza porque generalmente coincide con los valores experimentales. La multiplicidad de spin se define como $2S + 1$. Por lo que en conjunto el término central se representa por: $^{2S+1}L_J$

Los valores de L y los términos se muestran en la Tabla 3.1

Tabla 3.1 Valores de L y término espectroscópico correspondiente

Valores de L	Término correspondiente
0	S
1	P
2	D
3	F
4	G

En realidad, estos términos se originaron con Balmer (1890) [53], quien fue el primero en organizar los espectros del átomo de hidrógeno ionizado.

Actualmente se usan las mismas letras, donde S es un estado singulete, P es un estado doblete y D es un estado triplete, etc. Así, en el estado doblete, 3P_1 , $S = 1$, $L = 1$ y $J = 1$. Se ha encontrado que el acoplamiento L-S describe adecuadamente los estados de energía ópticamente activos para casi todos los átomos e iones.

Es habitual escribir un "hamiltoniano" para calcular los estados de energía del átomo. El método más utilizado es la denominada aproximación de "campo central", en ésta se supone que el hamiltoniano para los electrones ópticamente activos se compone de varios términos: el campo central hamiltoniano, H_0 ; el campo de coulomb, H_c ; el campo de espín-órbita, H_{so} ; y el campo cristalino,

Hcf. Para el acoplamiento L-S, las energías del campo cristalino son mayores que las energías de la órbita de spin [54].

Podrían existir espectros bastante complicados de un catión incorporado en una red bajo la influencia de su campo cristalino, especialmente si todas las transiciones entre todos los niveles fueran posibles. Afortunadamente, existen las reglas de selección para las transiciones electrónicas. Estas reglas de selección gobiernan las intensidades observadas y la facilidad con la que tienen lugar estas transiciones está determinada por las limitaciones impuestas a los cambios en los números cuánticos.

3.5 Reglas de Selección

Las transiciones electrónicas pueden definirse en términos de la naturaleza de los operadores de momento de la transición. Las diferencias entre las transiciones eléctricas y magnéticas surgen del momento angular de los fotones involucrados en cada caso. Los fotones son partículas fundamentales que obedecen las estadísticas de Bose-Einstein (bosones), por lo que se asocian con un spin unitario ($s_\gamma = 1$) y una paridad intrínseca impar ($\pi_\gamma = -1$). Debido a su naturaleza relativista, los fotones deben tener una masa en reposo cero, y sus números cuánticos de spin (s_γ) y momento angular (l_γ) no son independientes, ya que un fotón no puede tener un momento angular total cero ($j_\gamma \geq 1$) [55]. La situación física más común en las interacciones luz-materia consiste en la absorción o emisión de un fotón con un momento angular orbital cero ($l_\gamma = 0$). En este caso, el momento angular total del fotón surge de su spin, entonces $s_\gamma = 1$, $l_\gamma = 0$, y $j_\gamma = 1$, mientras que la paridad intrínseca impar ($\pi_\gamma = -1$) no cambia. Una transición electrónica que involucra un fotón con tales características comprende una interacción con el componente eléctrico de la radiación, por lo que se describe como una transición dipolar eléctrica [56].

Sin embargo, un fotón involucrado en el proceso de absorción o emisión también puede mostrar un momento angular orbital unitario ($l_\gamma = 1$), lo que resulta en una alteración a un estado de paridad par ($\pi_\gamma = 1$). La combinación del momento angular orbital no nulo de tal fotón con su spin ($s_\gamma = 1$) resulta en dos posibles estados de momento angular total, a saber, $j_\gamma = 1$ y $j_\gamma = 2$ ($j_\gamma = 0$ no es posible para un fotón). Si este fotón con $l_\gamma = 1$ se caracteriza por un momento angular total unitario ($j_\gamma = 1$), la transición electrónica asociada al proceso está determinada por una interacción con el componente magnético de la radiación, por lo que se considera como una transición dipolar magnética [57].

En todas estas posibles transiciones electrónicas, las leyes de conservación imponen que las alteraciones de la paridad y el momento angular deben ser compensadas por la paridad y el momento angular del fotón involucrado. Por lo tanto, en el proceso de emisión, la paridad y el momento angular del estado electrónico inicial deben ser los mismos que los momentos angulares combinados y las paridades del fotón y el estado electrónico final. Con respecto al momento angular, que es una

propiedad aditiva, la evaluación de la probabilidad de transición se facilita mediante el uso de los símbolos de término espectroscópico $^{2S+1}L_J$. En ambas transiciones dipolares, eléctricas y magnéticas, como el fotón lleva un momento angular de $j\gamma = 1$, la alteración en J introducida por la transición electrónica debe ser $\Delta J = 0, \pm 1$, donde una transición $J = 0 \leftrightarrow 0$ no está permitida. Como la componente debida al campo eléctrico de la radiación electromagnética no opera sobre las componentes de spin de las funciones de onda electrónicas, las transiciones dipolares eléctricas no deben llevar a cambios de spin en los estados involucrados. Esta regla de conservación del spin para las transiciones dipolares eléctricas ($\Delta S = 0$) impone que la alteración en el momento angular total debe estar asociada con una alteración de ± 1 en el momento angular orbital, que se escribe como $\Delta L = 0, \pm 1$ (donde $L = 0 \leftrightarrow 0$ no está permitido). Con respecto a la paridad, que es una propiedad multiplicativa, la evaluación puede simplificarse mediante la descripción de la teoría de grupos de $\int \psi_a^* \mu \psi_b d\tau$, donde esta integral será distinta de cero solo si el producto directo de las representaciones de simetría de los estados inicial y final y el momento de transición contienen la representación totalmente simétrica del grupo puntual del sistema. Estas representaciones tienen paridades pares, que se denotan por "g" en grupos puntuales con centro de inversión. Como se mencionó anteriormente, los fotones tienen una paridad impar ($\pi\gamma = -1$, representada por "u") en las transiciones dipolares eléctricas y también lo hacen los operadores de transición en estos casos. El producto directo relacionado con la integral $\int \psi_a^* \mu \psi_b d\tau$ será par (g) solo si los estados inicial y final muestran paridades opuestas ($u \times u \times g = g$ o $g \times u \times u = g$). Una transición dipolar eléctrica estará permitida si hay un cambio en la paridad en los estados electrónicos involucrados ($\pi_a = -\pi_b$). Esta restricción es comúnmente conocida como la regla de Laporte, que impone la limitación que $\Delta \ell = \pm 1$ a las transiciones dipolares eléctricas para cumplir con los requisitos de paridad, donde ℓ es el número cuántico azimutal de los estados electrónicos considerados [58].

En las transiciones dipolares magnéticas, los momentos angulares de fotones, muestran paridad par ($\pi\gamma = +1$), de modo que el operador de transición tiene una simetría g. De hecho, el operador de momento dipolar magnético se transforma como rotaciones sobre los ejes x, y, z, por lo que está relacionado con las funciones R_x , R_y , y R_z en las tablas de caracteres. Como resultado, en una transición dipolar magnética, el producto directo será par, solo si los estados inicial y final tienen la misma paridad ($g \times g \times g = g$ y $u \times g \times u = g$) [59].

Tal transición no necesariamente conduce a una alteración en el momento angular orbital ($\Delta \ell = 0$ y $\Delta L = 0 \pm 1$). Además, a diferencia de las transiciones dipolares eléctricas, se espera que el componente magnético de la radiación electromagnética interactúe efectivamente con el spin del electrón. Por lo tanto, en este caso, la alteración en el momento angular total también puede surgir del spin, por lo que $\Delta S = 0 \pm 1$ es una condición posible para las transiciones dipolares magnéticas.

Las reglas de selección de dipolo eléctrico se pueden resumir en: [60].

1. Regla de selección de spin $\Delta S = 0$
2. Regla de momento angular (electrón único) $\Delta L = \pm 1$
3. Regla de momento angular (varios electrones) $\Delta L = 0 \pm 1$ (pero no $L=0 \rightarrow L=0$); $\Delta J = 0 \pm 1$ (pero no $J=0 \rightarrow J=0$)
4. Regla de selección de Laporte: $g \rightarrow u$ o $u \rightarrow g$, permitidas; $g \rightarrow g$ o $u \rightarrow u$, prohibidas.

3.6 Tiempos de decaimiento

Mientras que, en la espectroscopía de absorción, la intensidad de la absorción óptica es fácilmente medible, es más complicado en el caso de la espectroscopía de emisión. Aquí, la propiedad clave es el tiempo de vida del estado excitado. Para las transiciones de emisión permitidas, el tiempo de vida es corto, alrededor de 10^{-7} - 10^{-8} s, mientras que para transiciones fuertemente prohibidas en sólidos es mucho más largo, del orden de 10^{-3} s [61]. La medición del tiempo de vida es de gran importancia.

Para el sistema de dos niveles, la población del estado excitado disminuye de acuerdo con:

$$\frac{dN_e}{dt} = -N_e \cdot P_{eg} \quad \text{ec. (3.2)}$$

donde N_e es el número de iones activadores en el estado excitado después de un pulso de excitación, t el tiempo, y P_{eg} es la probabilidad de emisión espontánea del estado excitado al estado fundamental.

La integración da como resultado:

$$N_e(t) = N_e(0)e^{-P_{eg}t} \quad \text{ec. (3.3)}$$

lo que también se escribe como:

$$N_e(t) = N_e(0)e^{-t/\tau_R} \quad \text{ec. (3.4)}$$

donde $\tau_R = P_{eg}^{-1}$ es el tiempo de decaimiento radiativo. Una gráfica del logaritmo de la intensidad vs el tiempo da una curva lineal. La diferencia entre el tiempo de decaimiento de la luminiscencia y el tiempo de vida del estado excitado es que el tiempo de decaimiento de la luminiscencia es el tiempo que tarda la intensidad de luminiscencia en decaer a $1/e$ o al 36.8% de su valor inicial, mientras que el tiempo de vida del estado excitado es el tiempo que tarda un electrón excitado en volver a su estado fundamental [62]. Se muestra un ejemplo en la Fig. 3.7. Después de un tiempo τ_R , la población del estado excitado ha disminuido a $1/e$ (36.8%).

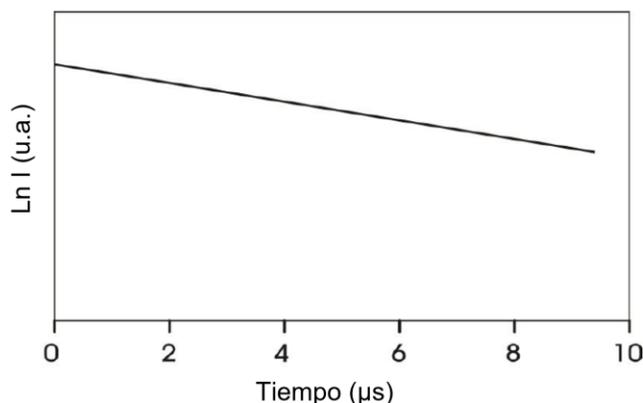


Fig. 3.7. Curva de decaimiento mono-exponencial. La intensidad de la luminiscencia se representa en escala logarítmica en función del tiempo después del pulso de excitación.

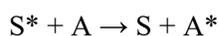
3.7. Transferencia de energía

Extinción de luminiscencia o apagamiento de luminiscencia es un fenómeno relacionado con transferencia de energía. El término extinción se usa generalmente para incluir cualquier fenómeno que conduzca a una reducción indeseable de la intensidad de emisión generada por un centro luminiscente. En la transferencia de energía, la energía se transfiere a otro átomo en el cual ocurre una excitación y por tanto un estado excitado.

Aunque las causas de este fenómeno son múltiples y diferentes (por ejemplo, temperatura, concentración de dopaje), la presencia de un mecanismo de desactivación competitivo, que conduce al proceso de relajación no radiativa, afecta el rendimiento de emisión de una transición radiativa que implica la relajación de un estado energético excitado a un estado energético más bajo.

3.7.1. Extinción de luminiscencia por concentración

Además de la emisión radiativa y no radiativa, el retorno al estado fundamental puede ocurrir mediante la transferencia de la energía de excitación desde el centro excitado (S^*) a otro centro (A):



La transferencia de energía puede ir seguida de emisión desde A. Entonces, se dice que el centro S sensibiliza al centro A. A^* también puede decaer no radiativamente, en este caso, A se refiere como un extinguidor de la emisión de S. Los niveles de energía de los dos centros, separados en un sólido por la distancia R, se esquematizan en la Fig. 3.8. La transferencia de energía solo puede ocurrir si las diferencias de energía entre los estados fundamentales y excitados de S y A son iguales (condición de resonancia) y si R es lo suficientemente corta como para permitir la interacción entre los dos centros. La interacción puede ser una interacción de intercambio (si hay solapamiento de las funciones

de onda) o una interacción multipolar eléctrica o magnética. En la práctica, la condición de resonancia se puede probar considerando el solapamiento espectral de la emisión de S y los espectros de absorción de A.

La expresión de Dexter para la probabilidad de transferencia es [63]:

$$P_{SA} = \frac{2\pi}{h} |\langle S, A^* | H_{SA} | S^*, A \rangle|^2 \int g_S(E) g_A(E) dE \quad \text{ec. (3.5)}$$

donde H_{AS} es el Hamiltoniano de interacción y la integral de superposición refleja el requisito de conservación de energía. $g_S(E)$ y $g_A(E)$ son las funciones de forma normalizadas de las bandas de emisión de S y de absorción de A. La tasa de transferencia P_{SA} desaparece para una superposición espectral nula. La dependencia de la tasa de transferencia con la distancia R depende del tipo de interacción (Fig. 3.8).

Para la interacción multipolar eléctrica, la dependencia de la distancia se da por R^{-n} ($n = 6, 8, \dots$ para la interacción eléctrica dipolo-dipolo, interacción eléctrica dipolo-cuadrupolo, ...). Para la interacción de intercambio, la dependencia de la distancia es exponencial, ya que requiere la superposición de las funciones de onda. Solo para algunos casos específicos se conoce el tipo de interacción. La distancia entre el sensibilizador y el activador desempeña entonces un papel clave en el proceso de transferencia de energía. Se ha definido un parámetro importante en esta conexión: la distancia crítica R_C para la transferencia de energía. Es la distancia para la cual la tasa de transferencia P_{SA} es igual a P_S , la tasa de emisión radiativa del sensibilizador S. La distancia crítica (R_C) se puede definir como la distancia mínima entre iones dopantes para que se presente la transferencia de energía y se calcula utilizando la ecuación de Blasse [64].

$$R_C = 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_C N} \right)^{1/3} \quad \text{ec. (3.6)}$$

donde V es el volumen de la celda unitaria, N es el número de sitios catiónicos disponibles en la celda unitaria y X_C indica la concentración crítica de iones dopantes. Para $R > R_C$, prevalece la emisión radiativa de S, mientras que para $R < R_C$, prevalece la transferencia de energía de $S \rightarrow A$. Si consideramos la transferencia entre dos iones idénticos, S y S, no hay razón para que la transferencia se restrinja a un solo paso, por lo que el primer paso de transferencia es seguido por muchos otros. Esto puede llevar la energía de excitación lejos del sitio donde se produjo la excitación, es decir, hay migración de energía. De esta manera la energía de excitación se transfiere a un sitio donde se pierde no radiativamente y la eficiencia de luminiscencia de esa composición será baja. Este fenómeno se conoce como extinción de luminiscencia por concentración. Este tipo de extinción no ocurrirá a bajas

concentraciones, porque la distancia promedio entre los iones S es tan grande que la migración se dificulta.

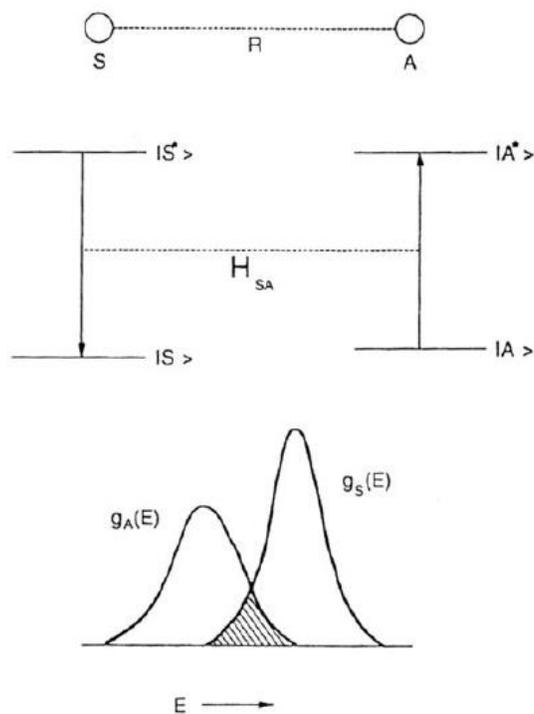


Fig. 3.8. Transferencia de energía entre los centros S y A. Los dos centros están a una distancia R. Los esquemas de niveles de energía, la interacción H_{SA} y la superposición espectral.

A primera vista, la transferencia de energía entre iones de tierras raras idénticos parece ser un proceso con una tasa baja, porque su interacción será débil debido al carácter bien protegido de los electrones 4f. De cualquier modo, aunque las tasas radiativas son pequeñas, la superposición espectral puede ser grande, esto se debe a que $\Delta R \neq 0$, por lo que las líneas de absorción y emisión coinciden. Además, la tasa de transferencia fácilmente superará la tasa radiativa, ya que esta última es baja. De hecho, la migración de energía se ha observado en muchos compuestos de tierras raras, y la extinción por concentración generalmente se vuelve efectiva para concentraciones de unos pocos por ciento atómicos de iones dopantes.

3.7.2 Extinción de luminiscencia por temperatura

Se sabe bien que las altas temperaturas pueden ser perjudiciales para la luminiscencia en sólidos inorgánicos, lo que lleva a una disminución general de la intensidad de emisión. Este proceso se conoce generalmente como extinción térmica.

Al describir el proceso de extinción térmica, generalmente se puede asociar una barrera de energía al proceso de extinción. Experimentalmente, la extinción térmica en función de la temperatura $I(T)$ de un fósforo se describe por [65]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + B \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)} \quad \text{ec. (3.7)}$$

Donde I_0 es la intensidad a temperatura ambiente, B es la velocidad de la extinción de luminiscencia por temperatura, E_A es la barrera de energía, o energía de activación, como resultado del cruce de parábolas del estado emisor al estado fundamental, k es la constante de Boltzmann ($8.617 \times 10^{-5} \text{eV}$) y T es la temperatura.

Una forma alternativa de estimar la energía de activación es considerando la relación con la temperatura específica $T_{50\%}$, que es la temperatura a la que la intensidad disminuye hasta el 50% de su valor máximo a baja temperatura:

$$T_{50\%} = \frac{E_A}{kT \ln \frac{\tau_R}{\tau_{NR}}} \quad \text{ec. (3.8)}$$

La extinción térmica de la luminiscencia se describe generalmente en términos del modelo del cruce de parábolas utilizando el diagrama de coordenada configuracional de los procesos de relajación no radiativos. Si la temperatura es lo suficientemente alta para poblar los niveles de energía en proximidad o por encima del punto de cruce entre las dos parábolas, el sistema se relaja no radiativamente a través de los niveles vibratorios del estado fundamental de equilibrio. Como resultado, la energía se transfiere como fonones a la red durante el proceso. A diferencia de la extinción por concentración, el proceso de extinción térmica aumenta drásticamente con el aumento del desplazamiento de Stokes, cuanto mayor es el desplazamiento de Stokes, menor es la energía entre el fondo del estado excitado (posición de equilibrio) y el punto de cruce de las parábolas.

En el caso de un acoplamiento débil ($S \approx 0$), que describe la fuerza del acoplamiento electrón-fonón, llamado también parámetro Huang-Rhys, no hay un punto de cruce entre las parábolas del estado fundamental (GS) y del estado excitado (ES) (por ejemplo, para las transiciones f-f de los lantánidos trivalentes). Sin embargo, si la separación entre dos niveles ΔE (la llamada brecha de energía) es igual o menor a 4-5 veces la energía vibracional de la estructura anfitriona, el emisor excitado se relaja rápidamente de forma no radiativa. Este proceso no radiativo se llama relajación por multi-fonón. Este proceso puede reducir la eficiencia cuántica y acortar la vida útil de un estado emisor dependiendo del acoplamiento con las vibraciones circundantes.

Además del cruce de parábolas activado térmicamente, el proceso de extinción térmica también puede ser impulsado por el proceso de fotoionización activado térmicamente, el cual se presenta cuando un estado emisor se encuentra justo debajo de la banda de conducción, puede tener lugar la ionización

de un electrón desde el estado excitado hasta la banda de conducción. Este es el caso de la emisión $\text{Eu}^{2+} 5d-4f$ en algunas estructuras anfitrionas en los que el electrón 5d es excitado térmicamente a los estados de la banda de conducción [66].

Finalmente, otro camino que puede llevar a la extinción de la luminiscencia implica los estados de transferencia de carga (CT), como en el caso del $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, la rápida transición sin radiación desde el estado CT hasta los niveles excitados ^5D es responsable de las propiedades útiles de este material.

3.8 Eficiencia de luminiscencia, rendimiento cuántico (Quantum Yield, QY)

La eficiencia de luminiscencia, eficiencia cuántica, y el rendimiento cuántico (QY) de un fósforo en general, se consideran términos equivalentes. El rendimiento cuántico (Quantum Yield) se define como la relación entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos [67] como se muestra en la siguiente ecuación.

$$QY = \frac{N_{emitidos}}{N_{absorbidos}} \quad \text{ec. (3.9)}$$

El rendimiento cuántico se mide en una esfera de integración que va instalada dentro del espectrométero de fluorescencia. En este método se calcula la eficiencia cuántica (QE) midiendo la luminiscencia integrada de la muestra causada por la excitación directa (E_c), la luminiscencia integrada de una esfera integradora vacía (E_a), el perfil de excitación integrado de una esfera integradora vacía (L_a), y el perfil de excitación integrado cuando la muestra es excitada directamente por el haz incidente (L_c), como se observa en la siguiente ecuación.

$$QY = \frac{N_{emitidos}}{N_{absorbidos}} = \frac{E_c - E_a}{L_a - L_c} \quad \text{ec. (3.10)}$$

En general, se pueden aplicar dos tipos de métodos espectroscópicos para determinar la eficacia de conversión fotónica: un método absoluto descrito por primera vez por de Mello et al. [68] que no necesita ningún material de referencia con un QY conocido y un método relativo que emplea un material de referencia. En ambos casos hay que medir las integrales de emisión.

El método absoluto se realiza en una esfera integradora. Se supone que los fotones incidentes de una fuente de excitación son absorbidos o reflejados. Se considera que la transmisión es cero, lo cual es razonable. Solo los fotones absorbidos pueden convertirse y contribuir a la integral de emisión de la muestra y el QY es unidad si todos los fotones absorbidos se convierten y, por lo tanto, el cociente de

las integrales de emisión con y sin muestra incluyendo el rango de excitación es unidad. Este enfoque requiere de una esfera integradora con un revestimiento altamente reflectante para un amplio intervalo espectral como BaSO₄ que cubre las bandas de excitación y emisión de la muestra y una fuente de excitación con potencia radiante independiente del tiempo. El rendimiento cuántico como se notará se utiliza de forma indistinta como eficiencia cuántica, o como eficiencia de luminiscencia.

Una definición más general de la eficiencia cuántica es la relación de la tasa de transición radiativa, k_r , y la tasa de transición total (radiativa y no radiativa), desde un estado excitado al estado fundamental.

$$QE = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad \text{ec. (3.11)}$$

También es común verla con respecto a los tiempos de decaimiento y mostrarla como eficiencia de luminiscencia, donde τ y τ_R son respectivamente el tiempo de decaimiento total y tiempo de decaimiento radiativo como se muestra en la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = \frac{\tau}{\tau_R} \quad \text{ec. (3.12)}$$

porque:

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad \text{y} \quad \tau_R = \frac{1}{k_r} \quad \text{ec. (3.13)}$$

Existen fósforos que presentan eficiencias cuánticas muy altas, por ejemplo, los utilizados en paneles de pantallas de plasma, lámparas fluorescentes y LEDs, la eficiencia cuántica es de aproximadamente el 100%, y el coeficiente de absorción también es muy alto.

A la eficiencia de luminiscencia de los LEDs, generalmente se le llama Eficiencia Cuántica Externa (EQE), es la capacidad de un chip LED para convertir electrones en fotones. En otras palabras, refleja la relación entre el número de fotones emitidos desde el LED y el número de electrones que pasan por el dispositivo. Varios parámetros, como la eficiencia de inyección, la eficiencia cuántica interna y la eficiencia de extracción, influyen significativamente en la EQE del LED, que puede describirse mediante la siguiente relación. Eficiencia Cuántica Externa = [Eficiencia Cuántica Interna] × [Eficiencia de Inyección] × [Eficiencia de Extracción], donde la eficiencia de inyección puede definirse como la relación entre el número de fotones que pasan por el dispositivo y el número inyectado en la región activa. La eficiencia cuántica interna es la recombinación total de electrones y

huecos en la región activa. La eficiencia de extracción es el total de fotones emitidos desde el dispositivo generados en la región activa [69].

3.9. Cantidades fotométricas

3.9.1 Índice de reproducción cromática (CRI)

Las cantidades fotométricas son aquellas que toman en cuenta la sensibilidad espectral del observador, son cantidades que perciben el color de un espectro de emisión.

El índice de reproducción cromática (CRI, Color rendering index) [70] es la capacidad de una fuente de luz para reproducir el color fielmente de un objeto, en comparación con una fuente de luz natural (sol). Se rige por las mediciones del CRI, donde la cifra de mérito en la escala varía de 0 a 100. Cuanto más bajo sea el índice CRI menos precisa será la reproducción del color. El objeto puede verse muy claramente a la luz del día debido a su alto CRI ($R_a \approx 100\%$) [71]. Los fósforos utilizados en iluminación, para la generación de luz blanca deben poseer altos valores de CRI.

3.9.2. CIE

La percepción del color de la emisión en los fósforos es una cantidad fotométrica y puede ser expresada matemáticamente en términos de las coordenadas dadas por la Comission Internationale de l'Éclairage (CIE) [72], es la institución internacional responsable de las prácticas acordadas en la medición de la luz y el color en el mundo. La CIE ha definido funciones que representan la respuesta de color del observador humano, en el diagrama cromático para observador de 2 grados - que toma la región foveal del ojo en función de la longitud de onda, conocido como CIE 1931 [73]. (Fig. 3.9). La región foveal es un tipo de percepción visual que se refiere a la capacidad de distinguir detalles finos y objetos con gran nitidez en la región central del campo visual. Esta función se basa en la fovea, una pequeña área de la retina especializada en la visión de alta resolución y la percepción a color, gracias a la alta concentración de conos, que son fotorreceptores sensibles a la luz y responsables de la visión diurna. La percepción del color de la emisión en los fósforos es una cantidad fotométrica y puede ser expresada matemáticamente en términos de las coordenadas dadas por la Comission Internationale de l'Éclairage (CIE). Incluye los parámetros (x, y) para especificar la cromaticidad en una gráfica en dos dimensiones conocido como diagrama de cromaticidad.

La composición de cualquier color en términos de los tres colores primarios (RGB) se describe más ampliamente mediante el sistema de coordenadas de cromaticidad de la Comission Internationale de l'Éclairage (CIE) [74]. Los colores artificiales representados por X, Y y Z son valores tri-estímulos que revelan el color y el brillo de un estímulo visual [75].

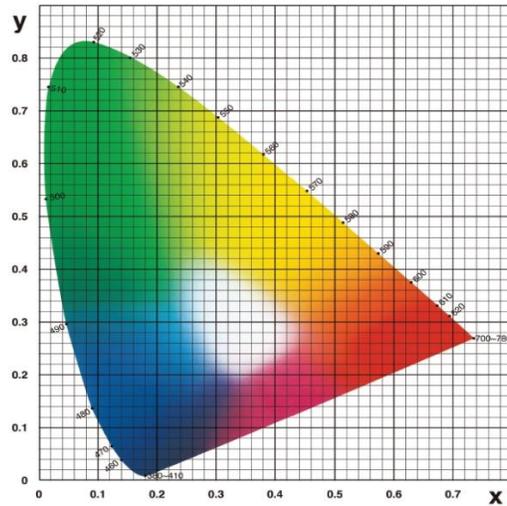


Fig. 3.9. Diagrama de cromaticidad CIE 1931

La relación entre los valores tri-estímulos (X, Y, Z) de la luz y la suma de los tres valores da lugar a un nuevo conjunto de coordenadas (x, y, z) denominado coordenadas de cromaticidad CIE. La suma de estos nuevos conjuntos de coordenadas es igual a uno, por lo que normalmente sólo se utilizan las coordenadas (x, y) para representar el color en el diagrama de cromaticidad CIE 1931. Según el diagrama de cromaticidad, los colores primarios rojo, azul y verde se representan como $(0,67, 0,33)$, $(0,14, 0,08)$, $(0,21, 0,71)$, respectivamente, y las coordenadas del color blanco puro son $(0,33, 0,33)$. Las coordenadas cromáticas (x, y) se calculan con diferentes programas, como el Spectra Lux [76] o el Color Calculator de Osram [77], a partir de los espectros de luminiscencia.

3.9.3 Temperatura correlacionada del color (CCT)

La temperatura correlacionada del color está estrictamente definida solo para fuentes de cuerpo negro y es simplemente la temperatura de un cuerpo negro perfecto [78]. El espectro de un cuerpo negro perfecto está dado por la ley de radiación de Planck y depende solo de su temperatura.

Los cuerpos negros que tienen una temperatura de alrededor de 2000 K parecen rojos a la vista; un ejemplo de esto es el filamento dentro de una tostadora. Los filamentos de la lámpara incandescente tienen una temperatura de ~ 2700 K y parecen de color blanco con una fuerte componente naranja. El sol tiene una temperatura superficial de 5500-6000 K a medio día, y se parece mucho a un cuerpo negro a una temperatura de 5500 K.

Los dispositivos como las lámparas fluorescentes y los LEDs que producen luz blanca a través de medios distintos al de emisión de cuerpos negros, no tienen espectros idénticos a los cuerpos negros,

por lo que no tienen una temperatura de color. Ellos presentan una temperatura correlacionada del color, (CCT), la cual es una medida aproximada de cómo un espectro de emisión dado es percibido por el ojo.

La temperatura correlacionada del color (CCT) es la temperatura absoluta de un cuerpo negro cuya cromaticidad es casi similar a la de la fuente de luz [79]. Normalmente, los objetos calientes, en función de la temperatura, emitirán secuencialmente colores rojo, naranja, blanco amarillento y blanco azulado. Este método determina las características del color de la luz, normalmente cálido (amarillento, bajo CCT) o frío (azulado, alto CCT), midiéndolo en grados o kelvin (k). La bombilla incandescente es prominente y emite luz en forma de radiación térmica. Sin embargo, existen varias fuentes de luz basadas en luminiscencia, en estos casos, la temperatura de color emitida por la fuente de luz no es el color verdadero y de ahí que se denomine temperatura de color correlacionada (CCT). Una CCT baja implica una luz más cálida (roja, naranja, amarilla) con un rango de temperatura de 2500-3500 K y una CCT alta indica una luz más fría (luz azul) con un rango de temperatura > 5000 K. Para determinar la CCT de un fósforo se requieren las coordenadas x y, de CIE 1931 del fósforo, utilizando la ecuación empírica de McCamy [80].

4. Propiedades de estructuras anfitrionas

4.1. El efecto de la estructura anfitriona

Las propiedades fotoluminiscentes de materiales luminiscentes inorgánicos que consisten de una estructura anfitriona dopada con iones activadores de luminiscencia dependen tanto del ion activador, así como de la estructura anfitriona.

Cuando se incorpora un centro ópticamente activo (centro luminiscente) a una estructura anfitriona que generalmente es una red cristalina, la forma de los espectros de absorción y emisión se ve influida por la interacción de los niveles de energía electrónicos del ion activador con las vibraciones de la red cristalina (fonones). La interacción entre los estados electrónicos y los modos vibracionales se describe en términos del acoplamiento electrón-fonón, lo que da lugar al ensanchamiento de las bandas de absorción y emisión y a la aparición del desplazamiento de Stokes (diferencia de energía entre los máximos de las bandas de absorción y emisión pertenecientes a la misma transición electrónica).

El efecto de la estructura anfitriona sobre las propiedades de luminiscencia de un centro activo es diferente dependiendo de la naturaleza del centro activo y, en particular, de la transición considerada. Por ejemplo, las transiciones $f \rightarrow f$ en los iones lantánidos se ven afectadas por la estructura anfitriona. En cambio, las transiciones $f \rightarrow d$, las transiciones $d \rightarrow d$ en los iones de metales de transición y las transiciones $s-p$ en los iones de tipo ns^2 dependen fuertemente de la estructura anfitriona. La razón de este comportamiento diferente se debe a la naturaleza específica de los orbitales implicados. De hecho, es bien sabido que los orbitales $4f$ están "protegidos" por electrones de los orbitales $5s$ y $5p$ más extendidos, mientras que los orbitales $5d$ (considerados aquí como caso de referencia para la clase de los orbitales no protegidos) están más extendidos que los orbitales $4f$ y, por tanto, su interacción con la red es mucho más fuerte [81].

Las propiedades ópticas de un centro luminiscente están significativamente influenciadas por su entorno. En este sentido, las principales interacciones entre la red anfitriona y los iones ópticamente activos que influyen en las propiedades de absorción/emisión se deben a:

a) Covalencia b) Campo cristalino c) Ampliación no homogénea

Con el aumento de la covalencia, la interacción entre los electrones se reduce ya que se extienden sobre orbitales más amplios. Por lo tanto, las transiciones electrónicas entre niveles cuya diferencia de energía está determinada por la interacción electrónica, se desplazan hacia energías más bajas a medida que aumenta la covalencia. Esto se conoce como efecto nefelauxético: la repulsión electrónica en el complejo de coordinación es menor que la del ion libre debido a la mayor distancia entre los electrones [82].

El campo cristalino es el campo eléctrico en el sitio del ion considerado debido a su entorno. Los iones de metales de transición son los ejemplos más conocidos de cómo la posición espectral de ciertas transiciones ópticas y, por lo tanto, el color del compuesto está determinado por la fuerza y la geometría del campo cristalino. Además, es responsable de la división de simetría de las transiciones ópticas. En el caso de los iones de tierras raras, el efecto del campo cristalino en la estructura y posición de las transiciones $f \rightarrow f$ es bastante débil.

En los polvos, la superficie externa (área superficial) es grande y los iones cercanos a la superficie tienen una situación de enlace diferente que en el volumen interior. Estos iones tienen sus transiciones ópticas con energías ligeramente diferentes de las del volumen interior y las características en los espectros se amplían.

En compuestos cristalinos, la ampliación no-homogénea puede ser el resultado de la presencia de defectos cristalinos en la red, tales como sitios de red no equivalentes disponibles para los centros ópticos, de perturbaciones que surgen, por ejemplo, de los mecanismos de compensación de carga, del desorden estructural, etc [83]. (Fig.4.1)

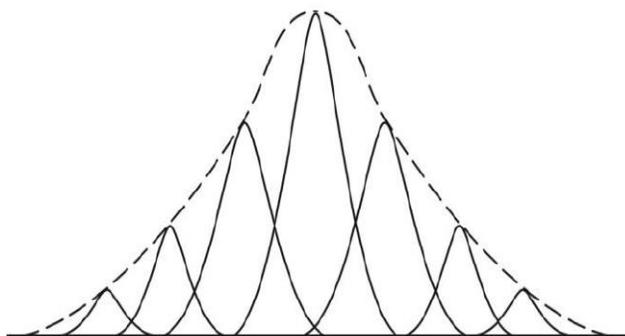
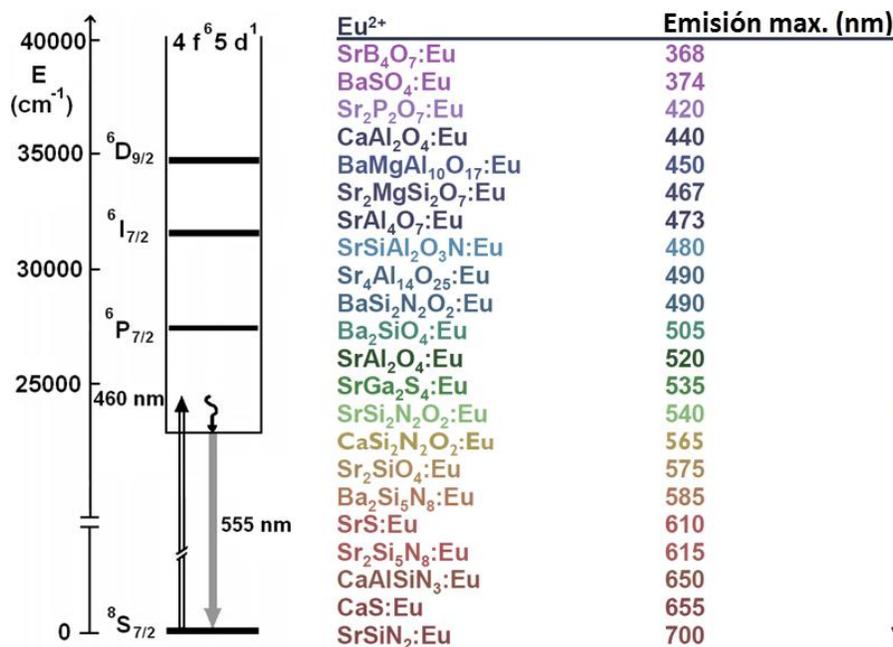


Fig. 4.1. Ampliación no homogénea. Las transiciones de absorción individuales varían ligeramente en los diferentes sitios en la estructura anfitriona. La línea discontinua indica el espectro de absorción observado experimentalmente.

La posición de la banda de emisión depende de la estructura anfitriona, como se aprecia en la Tabla 4.1, que muestra la banda de emisión máxima en diferentes estructuras anfitrionas dopadas con el ion Eu^{2+} [84]. La sustitución de cationes dentro de las estructuras anfitrionas es una estrategia importante para la modificación de nuevos materiales y la mejora de propiedades funcionales útiles de compuestos ya conocidos. Hasta ahora se han descrito varios fósforos nuevos para LEDs dependiendo del modelo estructural de la estructura anfitriona seleccionada. La fotoluminiscencia y la optimización siguen siendo esenciales para la aplicación práctica, por lo que la modificación estructural por sustitución también es útil para alcanzar este objetivo.

La tecnología de iluminación con fuentes de estado sólido como los LEDs blancos ha sido objeto de gran atención y los fósforos son uno de los componentes clave en la fabricación de dispositivos de LEDs blancos. Por consiguiente, las propiedades que presentan los LEDs, como la eficiencia luminosa, el CRI y el CCT dependen en gran medida de las propiedades físicas de los fósforos seleccionados [85].

Tabla 4.1. Emisión máxima de Eu^{2+} en diferentes estructuras anfitrionas [23].



La primera estructura anfitriona de tipo granate estudiada fue el $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ conocida como YAG, el cual dopado con Ce^{3+} produce un fósforo que muestra una emisión de luz amarilla de banda ancha bajo una excitación con luz azul [86].

Los fósforos con estructura de granate son únicos en cuanto a la variación de sus propiedades de luminiscencia debido a las diferentes composiciones químicas de las subredes de cationes. Por ejemplo, el color de emisión de YAG:Ce puede ajustarse mediante distintas variantes de sustitución de los constituyentes de la red cristalina, por ejemplo, el ion Y^{3+} puede sustituirse por los iones trivalentes Gd (Gadolinio) Tb (Terbio) o Lu (Lutecio), y el ion Al^{3+} puede sustituirse por el ion Ga^{3+} (Galio) [87].

El primer LED de luz blanca utilizado para iluminación, se ha fabricado combinando el fósforo YAG:Ce de emisión amarilla con un chip LED emisor en azul, aunque este LED blanco dicromático se ha utilizado ampliamente en iluminación, pero presenta un índice de reproducción cromática bajo

(CRI < 80). Además, al utilizar únicamente el fósforo YAG:Ce, no se puede crear una luz blanca cálida debido a la falta de la luz roja. Por lo tanto, se ha trabajado mucho para modificar las propiedades de fotoluminiscencia del YAG:Ce mediante la sustitución catión/anión con el fin de cumplir los requisitos de la aplicación práctica.

Para lograr valores altos de CRI y de eficiencia de luminiscencia en dispositivos LEDs blancos, es necesario explorar fósforos emisores de rojo de banda estrecha que absorban fuertemente la luz azul y emitan eficientemente luz roja en el intervalo de 610-635 nm [88].

Se han reportado cuatro sistemas de fósforos que satisfacen estos requerimientos son: los puntos cuánticos semiconductores, los óxidos complejos dopados con Eu^{3+} , los fluoruros dopados con Mn^{4+} y los UCr_4 dopados con Eu^{2+} .

En este proyecto se estudian los fósforos basados en óxidos complejos, son estructuras anfitrionas que presentan estructuras cristalinas de tipo granate dopadas con Eu^{3+} o Sm^{3+} .

4.2 Estructura cristalina de tipo granate

Los cristales de granate presentan buena estabilidad química, altas propiedades mecánicas y térmicas, gran índice de refracción, largos tiempos de vida de los estados emisores de los iones RE^{3+} y altas frecuencias de fonón [89].

La estructura cristalina del granate fue resuelta por primera vez por G. Menzer en 1926 [90], descubrió que los compuestos del tipo granate cristalizan en la red cúbica centrada en cuerpo con el grupo espacial $Ia-\bar{3}d$ (No. 230). La fórmula general de los compuestos del tipo granate es $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ y la celda unitaria contiene 8 fórmulas unidad es decir $8 \text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$.

En esta estructura los iones A están situados en sitios dodecaédricos (24c), donde están rodeados cada uno por 8 átomos de oxígeno, formando un sitio dodecaédrico con simetría puntual D_2 . Los iones B ocupan sitios octaédricos (16a) están rodeados cada uno por 6 átomos de oxígeno, formando un poliedro de coordinación octaédrico con simetría puntual C_{3i} , y los iones C ocupan sitios tetraédricos (24d) con simetría puntual S_4 . Los iones O^{2-} se ubican en sitios tetraédricos (96h).

El sitio dodecaédrico suele estar ocupado por iones de tierras raras (RE), Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} . El sitio octaédrico está ocupado por iones más pequeños que prefieren entornos de coordinación octaédrica, como Mg^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} o Zr^{4+} , mientras que el sitio tetraédrico aloja iones que adoptan una coordinación tetraédrica, como los iones Al^{3+} , Ga^{3+} , Si^{4+} o Ge^{4+} [91].

La preferencia del sitio iónico viene determinada principalmente por el tamaño relativo de los iones, ya que los tres poliedros presentan tamaños diferentes. Por ejemplo, en YAG, el sitio dodecaédrico tiene un volumen de aproximadamente 20 \AA^3 , mientras que los volúmenes de los sitios octaédricos y

tetraédricos solo se aproximan a 10 y 3 Å³, respectivamente. Por lo tanto, se espera que los iones grandes, como los iones de tierras raras y alcalinotérreos residan en los sitios de gran volumen poliédrico.

El sitio dodecaédrico, se conecta a los sitios adyacentes que son dodecaedros, octaedros y tetraedros, a través de iones oxígeno comunes que comparten vértices y aristas. Así, el campo cristalino que incide sobre los iones A es creado no sólo por los cationes del sitio A sino también por los cationes de los sitios B y C [92]. (Fig.4.2).

El compuesto representativo de la familia de granates es el Ca₃Al₂Si₃O₁₂ cuyos radios iónicos son: Ca²⁺ 112 pm (Número de coordinación, NC 8); Al³⁺ 53.5 pm (NC 6); Si⁴⁺ 26 pm (NC 4) [93].

Los granates con estructura inversa son aquellos en donde en los diferentes sitios de coordinación aparecen 2 o 3 cationes diferentes.

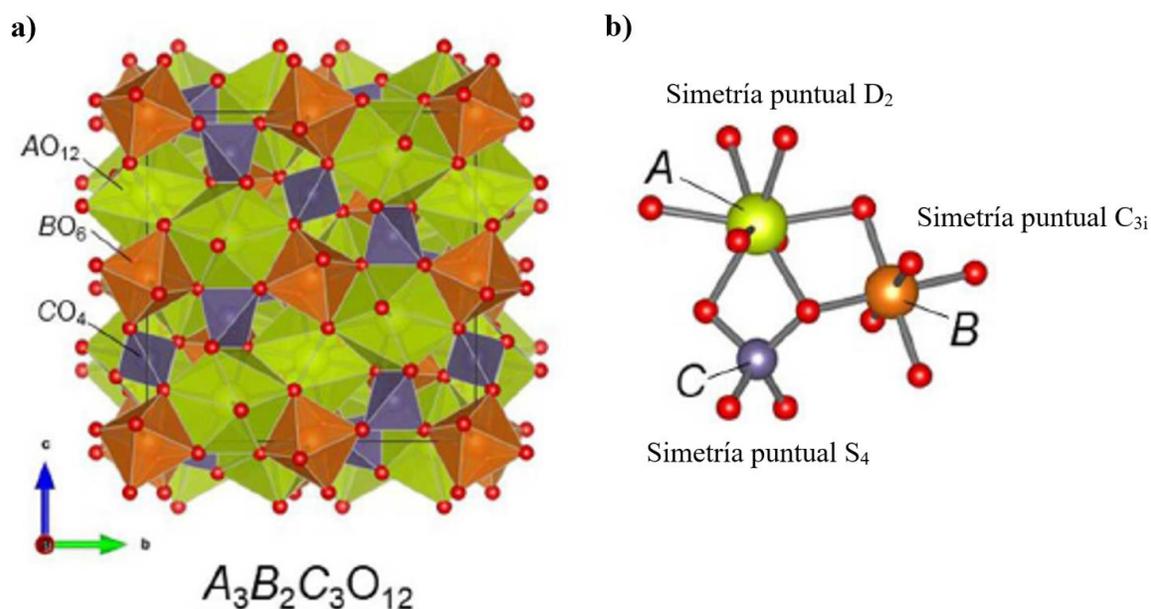


Fig.4.2. (a) Celda unitaria de $A_3B_2C_3O_{12}$ (b) simetrías de los sitios A, B y C

Estabilidad de la estructura del granate

Como se ha descrito anteriormente, la estructura del granate puede alojar una amplia gama de cationes en los tres sitios de coordinación diferentes, pero la estabilidad subyacente de la estructura del granate, incluida su tolerancia a los iones de tierras raras aún no se conoce completamente. Se ha establecido la relación entre el radio iónico y la estabilidad de la fase granate para obtener el factor de tolerancia τ . El factor de tolerancia τ , proporciona una forma de asociar el radio iónico con la estructura de granate y puede utilizarse como base eficaz para diseñar y predecir nuevos compuestos de granate.

El factor de tolerancia, τ , de la estructura de granate [94] es análogo al factor de tolerancia de Goldschmidt el cual describe la relación de la composición química y la estabilidad estructural en perovskitas [95]. El factor de tolerancia, τ , de la estructura del granate se expresa como:

$$\tau = \frac{3 \sqrt{(R_B + R_D)^2 - \frac{4}{9} (R_A + R_D)^2}}{2 (R_C + R_D)} \quad \text{ec. (4.1)}$$

donde R_A , R_B , R_C y R_D representan los radios iónicos de los cationes A (N.C.8), B (N.C. 6), C (N.C. 4) y D (N.C. 4), respectivamente. El factor de tolerancia calculado para más de 100 óxidos con estructura de granate se encuentra en el intervalo de 0.75 - 1.33.

Combinando diferentes iones de distinta valencia en los tres sitios cristalográficos se puede obtener un número significativo de compuestos sin cambiar la estructura del granate. Aunque la estructura de granate no cambia, se pueden generar distorsiones en los diferentes sitios de coordinación, en función de la composición del granate y, en consecuencia, los parámetros del campo cristalino y las intensidades del campo cristalino para los iones ópticamente activos pueden variar considerablemente.

Cuando estructuras anfitrionas de tipo granate se dopan con iones de tierras raras, estos iones generalmente ocupan los sitios dodecaédricos dentro de la estructura anfitriona de granate. El sitio dodecaédrico puede considerarse con geometría de un cubo distorsionado con simetría puntual dada por el grupo puntual D_2 .

Los ligandos más cercanos que rodean al catión que ocupa el sitio dodecaédrico con simetría D_2 son ocho aniones de oxígeno (O^{2-}) que forman un dodecaedro con tres ejes binarios mutuamente perpendiculares. El grupo puntual D_2 se mantiene sin cambios bajo la distorsión local inducida por el dopaje con cationes de tierras raras y metales transicionales.

En el sitio dodecaédrico, los 8 átomos son cristalográficamente equivalentes, las distancias de enlace entre el catión central y los ligandos consisten de 4 enlaces cortos y cuatro enlaces largos. Fig.4.3

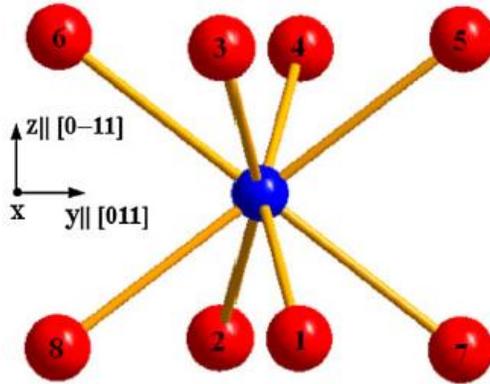


Fig.4.3 Sitio dodecaédrico

Los dodecaedros comparten aristas con otros cuatro dodecaedros, cuatro octaedros y dos tetraedros. El entorno de las estructuras locales alrededor del sitio dodecaédrico es importante para entender las propiedades ópticas de fósforos con estructura de granate.

El sitio dodecaédrico comparte dos aristas con dos sitios tetraédricos (C), cuatro aristas con cuatro sitios octaédricos (B) y cuatro aristas con cuatro sitios dodecaédricos.

El sitio dodecaédrico comparte cuatro vértices con 4 sitios tetraédricos. Las aristas en este sitio se nombran de acuerdo a la nomenclatura de Euler [96]. Las aristas compartidas entre sitios tetraédricos y dodecaédricos, octaédricos y dodecaédricos y dodecaédricos y dodecaédricos se expresan como d_{48} , d_{68} , d_{88} respectivamente. Tres aristas diferentes no compartidas se representan como d_{81} , d_{82} y d_{83} .

Físicamente, d_{88} representa una distancia de enlace O-O (arista) que se comparte con un dodecaedro adyacente, mientras que d_{81} representa una distancia de enlace O-O (arista) no compartida [97].

Las figuras 4.4 y 4.5 muestran un esquema del sitio dodecaédrico con sus aristas definidas. En total, el sitio dodecaédrico posee 18 aristas: 2 d_{48} ; 4 d_{68} ; 4 d_{88} ; 2 d_{81} ; 4 d_{82} y 2 d_{83} .

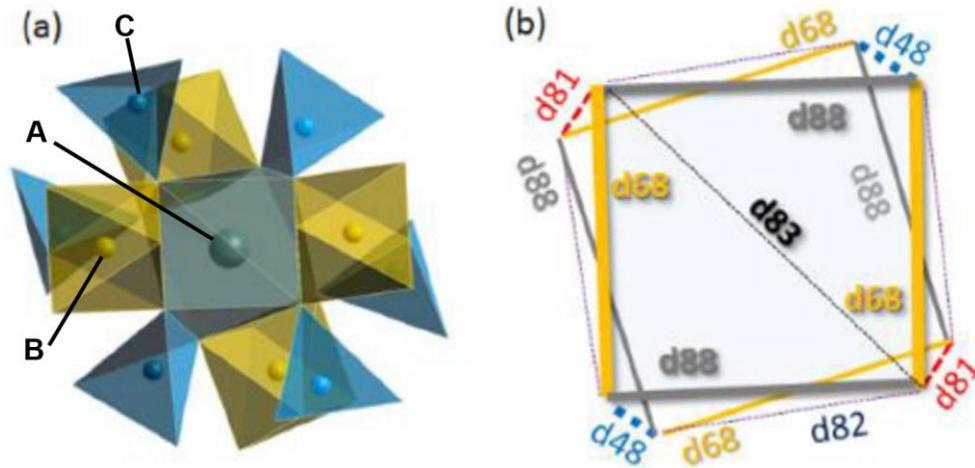


Fig. 4.4. (a) Estructura local del sitio dodecaédrico (b) Sitio dodecaédrico esquemático representado por aristas compartidas (d_{88} , d_{68} , d_{48}) y aristas no compartidas (d_{81} , d_{82} , d_{83}) [109].

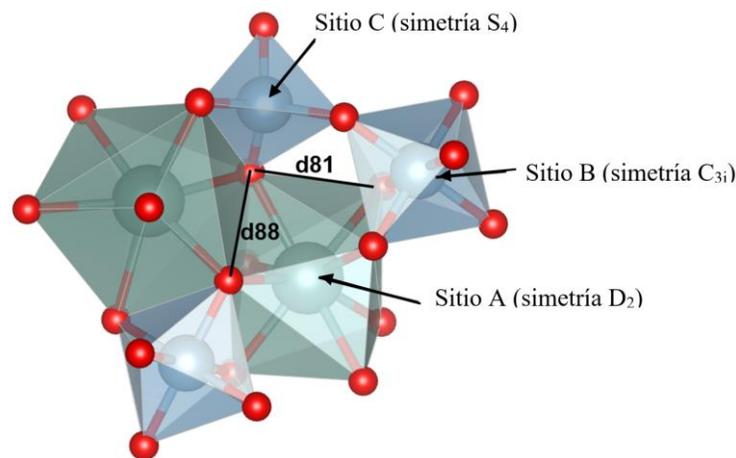


Fig.4.5. Sitio dodecaédrico

La desviación de la simetría D_2 en el sitio dodecaédrico se presenta cuando se da la sustitución por un catión de tierras raras en este sitio, viene determinada principalmente por la compresión del cubo que da lugar a una distorsión tetragonal que puede representarse aproximadamente como una relación de las distancias de enlace O-O, que corresponden a la relación de las aristas d_{88} y d_{81} (d_{88}/d_{81}).

La disminución de la relación d_{88}/d_{81} representa una relajación de la distorsión, acercando el dodecaedro al cubo, mientras que el aumento de la relación d_{88}/d_{81} representa una compresión del

cubo, distorsionándolo aún más de su estructura idealizada. La estructura idealizada se presenta antes de incluir el catión de tierras raras [98].

La estructura del granate se caracteriza por un amplio compartimiento de aristas entre los tres poliedros de coordinación. Por lo tanto, incluso cuando se produce una sustitución catiónica en un sitio, la geometría de los otros dos sitios también cambia para proveer la relajación.

Cambios en la geometría del octaedro también afectan la geometría del dodecaedro (y viceversa).

Los modos unitarios rígidos están prohibidos en la estructura granate, por lo que la relajación puede lograrse mediante la distorsión de los poliedros y la rotación de tetraedros. En consecuencia, los mecanismos de relajación implican principalmente cambios en la longitud relativa de las aristas O-O y la variación de α , el ángulo de rotación del tetraedro alrededor del eje 4 [99].

La distorsión del sitio dodecaédrico, cuando entra un catión de tierras raras en éste, frecuentemente se estima por la relación de aristas en este sitio, se ha propuesto el parámetro de distorsión por la relación de aristas d_{88} con respecto a d_{81} , d_{88}/d_{81} para explicar la tendencia inusual de la longitud de onda de bandas de emisión en algunos granates de composiciones específicas [100].

La desviación de la simetría D_2 en este sitio ocupado por cationes de tierras raras se debe a la compresión del sitio dodecaédrico lo cual genera una distorsión tetragonal, que puede ser representada por la relación de distancias de enlace O-O, d_{88}/d_{81} .

Un valor pequeño de esta relación representa una relajación de la distorsión, llevando el dodecaedro a una estructura cercana a la cúbica; mientras un incremento de esta relación significa una distorsión mayor del sitio dodecaédrico. La distancia d_{88} representa la distancia de enlace O-O que es compartida con un dodecaedro adyacente, mientras la d_{81} representa la distancia de enlace O-O no compartida. La extensión de la distorsión tetragonal en el sitio dodecaédrico afecta la energía de absorción y emisión en el granate [101].

$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ y sus modificaciones estructurales

Los espectros de emisión de YAG:Ce pueden adaptarse variando la intensidad del campo cristalino y el carácter covalente en el sitio dodecaédrico. Estos parámetros pueden ajustarse mediante la sustitución de cationes en la red anfitriona. Una regla general es que el aumento del diámetro del sitio dodecaédrico se traduce en un aumento de la intensidad del campo cristalino. Por el contrario, un aumento del diámetro medio de los iones situados en los sitios octaédrico y/o tetraédrico resulta en un aumento de la interacción covalente y, por tanto, en una menor interacción covalente entre los aniones de oxígeno y los iones situados en el sitio dodecaédrico. Se ha reportado que la banda de emisión de Ce^{3+} en YAG se desplaza hacia la región azul cuando los iones del sitio dodecaedro (Y^{3+}) fueron sustituidos por iones Lu^{3+} y más pequeños y hacia el rojo cuando iones más grandes como

La^{3+} , Gd^{3+} y Tb^{3+} sustituyeron a los iones Y^{3+} [102,103]. Por lo tanto, la sustitución de cationes en donde los iones Y^{3+} son sustituidos por los iones trivalentes Gd, Lu o Tb se puede utilizar para obtener fósforos de granate de color específico debido a la variación de los diferentes entornos cristalinos.

En $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, los iones Al^{3+} ocupan dos sitios diferentes, dos de los cinco Al^{3+} ocupan sitios octaédricos y tres Al^{3+} ocupan sitios tetraédricos. El color de emisión del fósforo YAG:Ce cambia de acuerdo al campo cristalino mediante sustituciones en los sitios Al^{3+} . El ion Ga^{3+} es uno de los que pueden estar en dos posiciones diferentes, tanto en sitios tetraédricos como octaédricos en la red de granate. En la sustitución de una parte de Al^{3+} por Ga^{3+} , se observa un desplazamiento hacia el azul, tanto en la banda de excitación $^4f_1 \rightarrow ^5d_1$ de más baja energía como en la banda de emisión $^5d_1 \rightarrow ^4f_1$ [104].

Los espectros de emisión de los fósforos (Y, Gd)AG: Ce^{3+} con diferentes contenidos de Gd^{3+} muestran que con el aumento de la concentración de Gd^{3+} la intensidad de emisión disminuye drásticamente y la longitud de onda de la banda se desplaza en gran medida hacia longitudes de onda largas, entre 543 - 561 nm. La adición de Gd^{3+} en los fósforos $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ inducirá el desplazamiento al rojo, mientras que la adición de Lu provocará un desplazamiento hacia el azul [105].

Fósforos de tipo granate como $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ y $\text{CaLu}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ muestran bandas de emisión máximas desplazadas hacia el azul, en comparación con las bandas de emisión de YAG:Ce. Ambos cristales muestran el mismo carácter estructural excepto por las diferentes composiciones químicas [106,107].

En la Tabla 4.2 se presentan varios fósforos isoestructurales representativos de tipo granate dopados con Ce^{3+} , apropiados para su uso en LEDs.

Los granates dopados con Ce^{3+} que presentan distorsiones relativamente pequeñas del sitio dodecaédrico emiten en la parte verde-amarilla del espectro. Los granates inversos, sin embargo, tienen distorsiones mucho mayores, lo que da lugar a grandes desplazamientos hacia el rojo para estas estructuras anfitrionas [108].

Las bandas de excitación y emisión de cationes de tierras raras en diferentes familias de granates están directamente correlacionadas con la distorsión del sitio dodecaédrico. Una regla empírica formulada en estos estudios fue que el aumento del diámetro del ion en el sitio dodecaédrico desplaza la emisión a una longitud de onda más larga, mientras que un aumento del diámetro en el sitio octaédrico tiene el efecto contrario [109].

Tabla 4.2 Estructuras de tipo granate dopadas con Ce³⁺ [100].

Red anfitriona	$\lambda_{ex}(nm)$	$\lambda_{em}(nm)$
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	450	560
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂	460	530
Ca ₃ Sc ₂ Si ₃ O ₁₂	455	505
Y ₃ Al ₄ GaO ₁₂	450	519
Y ₃ Mg ₂ AlSi ₂ O ₁₂	440	600
Lu ₂ CaMg ₂ (Si,Ge) ₃ O ₁₂	470	605
CaLu ₂ Al ₄ SiO ₁₂	450	520-542
Mg ₃ Y ₂ Ge ₃ O ₁₂	466	555
Mg _{1.5} Lu _{1.5} Al _{3.5} Si _{1.5} O ₁₂	430	525
Lu ₃ MgAl ₃ SiO ₁₂	450	560
Mg ₂ Y ₂ Al ₂ Si ₂ O ₁₂	460	599
Ca ₂ GdZr ₂ (AlO ₄) ₃	417	500
Ca ₂ LuZr ₂ (AlO ₄) ₃	411	480
Ca ₂ YZr ₂ (AlO ₄) ₃	412	481/495
CaGd ₂ ZrSc(AlO ₄) ₃	448	545
Ca ₃ Hf ₂ SiAl ₂ O ₁₂	400	508
Ca ₂ LaZr ₂ Ga ₃ O ₁₂	430	515

Generalmente, el Ce³⁺ en YAG puede convertir la luz azul en luz amarilla con un pico de emisión alrededor de 550 nm. Sin embargo, muchos otros fósforos con dopaje de Ce³⁺ en la red de granate permiten convertir la luz azul en verde y naranja.

La Tabla 4.3 muestra parámetros estructurales de estructuras de tipo granate dopadas con Ce³⁺.

Recientemente se han reportado las propiedades espectroscópicas de Eu³⁺ en algunas estructuras anfitrionas de tipo granate, como en el fósforo Gd₃Ga₅O₁₂:Eu³⁺ [110], que puede excitarse eficientemente tanto en la región espectral UV como en la azul. Sin embargo, la emisión dominante se produce a 595 nm debido a la transición ⁵D₀→⁷F₁. Se ha reportado el granate Li₇La₃Hf₂O₁₂:Eu³⁺ [111] con una mayor absorción en la región ultravioleta, una mayor relación ⁵D₀→⁷F₂ / ⁵D₀→⁷F₁, pureza de color rojo, pero una eficiencia cuántica relativamente baja (34.78%).

Tabla 4.3. Propiedades espectroscópicas y estructurales de granates dopados con Ce³⁺ [108]

Red anfitriona	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	d_{88}/d_{81}	Parámetro de red (Å)
Y ₃ AlGa ₄ O ₁₂	422	504	0.9478	12.2123
Y ₃ Al ₂ Ga ₃ O ₁₂	430	512	0.9482	12.1552
Y ₃ Al ₃ Ga ₂ O ₁₂	440	523	0.9674	12.0926
Y ₃ AlGaO ₁₂	447	527	0.9605	12.0432
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	457	540	0.986	12.0062
Mg ₃ Y ₂ Ge ₃ O ₁₂	466	555	0.9728	12.2526
Mg ₃ YGdGe ₃ O ₁₂	467	575	1.0026	12.2934
Mg ₃ Y _{0.25} Gd _{0.75} Ge ₃ O ₁₂	465	590	1.0032	12.3173
Mg ₃ Y ₂ Ge ₂ SiO ₁₂	467	606	1.0105	12.2257
Mg ₃ Gd ₂ Ge ₃ O ₁₂	464	600	1.0274	12.3293

Sin embargo, existen pocos trabajos relativos a las propiedades de luminiscencia de Eu³⁺ en granates multicomponentes como: {Ca, RE}₃[Mg, Sc, Ga, Al]₂(Ga, Al, Si)₃O₁₂, y Ca₃Sc₂Si₃O₁₂

Se espera que los iones trivalentes de Eu³⁺ (radio iónico: 1.066 Å para C.N. = 8) sustituyan a los iones Y³⁺ (1.019 Å) en el sitio dodecaédrico debido a la cercanía de sus radios iónicos. La sustitución de los pequeños Sc³⁺ (0.745 Å NC 6) y Ga³⁺ (0.62 Å NC 6) en el sitio octaédrico es aparentemente improbable.

Los conocimientos sobre fósforos con estructura de granate basados en germanatos son todavía insuficientes, se han estudiado algunos germanatos con una estructura de granate de fórmula A₃B₂X₃O₁₂, donde A= Ca²⁺, Sr²⁺; B= Sc³⁺, Y³⁺; X = Ge⁴⁺, dopados con Eu³⁺ [112].

Las propiedades de luminiscencia de estos fósforos se correlacionan con los cambios de simetría de los sitios ocupados por iones Eu³⁺.

Las transiciones 4f-4f de los lantánidos trivalentes están generalmente prohibidas debido a la regla de selección de paridad, pero normalmente son posibles por acoplamiento vibrónico o por la mezcla de configuraciones superiores en las en las funciones de onda 4f por el efecto del campo cristalino. La magnitud de estos efectos determina la intensidad de las transiciones 4f-4f. El hecho de que el ion Eu³⁺ se encuentre en el centro de simetría impide aún más las transiciones de dipolo eléctricas. En este caso, las intensidades de las transiciones 4f-4f dependen del grado de distorsión del sitio que contiene al Eu en la estructura cúbica de granate.

En general, la relación d_{88}/d_{81} es inversamente proporcional al tamaño del sitio A, en el que se encuentra el ion Eu^{3+} . En sitios más pequeños la densidad de electrones en el ion Eu^{3+} es mayor, lo que aumenta la probabilidad de las transiciones 4f-4f.

Esta relación se ve alterada para $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (CSG) y $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (CSS) dopados con Eu^{3+} [113]. Este último tiene una celda de volumen más pequeña y Si^{4+} es menos electronegativo que Ge^{4+} , por lo que la probabilidad de la transición 4f-4f debería ser mayor, pero no lo es. El mayor factor de distorsión d_{88}/d_{81} para CSS hace que el sitio A en CSS tenga menor simetría que en CSG, lo que también promueve una mayor intensidad de la transición 4f-4f de Eu^{3+} . Sin embargo, el bandgap de los germanatos es menor que el bandgap de los silicatos, lo que se traduce en una menor contribución de la banda de transferencia de carga en la excitación.

Los espectros de los CSG y CSS dopados con Eu^{3+} son similares a los espectros de los granates en los que Eu^{3+} ocupa el sitio dodecaédrico con simetría D_2 . Esta simetría puntual prohíbe la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, que es apenas medible para los fósforos investigados. En el intervalo de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ los espectros consisten en tres líneas fuertes para CSG y CSS. Tres líneas en la región ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ son consistentes con los iones Eu^{3+} en un solo sitio, el sitio A, mientras que tres dobletes significan que tanto el sitio A como el B están ocupados por Eu^{3+} . La transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ domina los espectros de Eu^{3+} en CSG y CSS [114].

Cuando la simetría del sitio dodecaédrico disminuye de modo que se eliminan totalmente las degeneraciones del campo cristalino, da lugar a tres subniveles para 7F_1 . La transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ refleja directamente el desdoblamiento del campo cristalino del nivel 7F_1 . El tamaño del desdoblamiento varía con la desviación de la simetría D_2 , si tiende a menor simetría, será mayor es el desdoblamiento de campo cristalino.

En el caso de compuestos con la misma estructura podemos relacionar las bandas de emisión con el tamaño del sitio, el número de coordinación y la electronegatividad de los cationes vecinos al sitio donde se encuentra el Eu^{3+} .

El valor del factor de asimetría, R, puede compararse en una serie de germanatos, esta relación para los silicatos puede ser diferente. Se debe considerar que R no es una medida confiable de la asimetría del entorno de coordinación, es una función de diferentes factores, no sólo de la simetría del sitio Eu^{3+} , sino también de la estructura del poliedro de coordinación, la naturaleza de los ligandos y el tipo de cationes que forman la red (tamaño, polarizabilidad, electronegatividad) [115].

Las propiedades de luminiscencia de fósforos de fórmula general $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_3\text{O}_{12}$ (A = Sr, Ca; B = Sc, Y; X= Si, Ge) dopados con Eu^{3+} pueden relacionarse directamente con el grado de distorsión del entorno dodecaédrico y octaédrico alrededor de los iones Eu^{3+} . Este estudio demostró que los iones Eu^{3+} ocupan exclusivamente el sitio A en la estructura del granate, si el catión B es Sc^{3+} . Si el catión B es

mayor (Y^{3+}), los iones Eu^{3+} también pueden ocupar este sitio. La energía del estado CT, el desdoblamiento del nivel 7F_1 por el campo cristalino, las relaciones de intensidad $4f-4f / TC$ (transferencia de carga), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, así como el tiempo de decaimiento de la luminiscencia del dopante pueden correlacionarse con los cambios estructurales dependientes de la composición [116].

4.3. Estructura cristalina de $CaY_2Al_4SiO_{12}$

Presenta estructura cristalina de tipo granate inverso, es una estructura cúbica centrada en cuerpo, el grupo espacial que la representa es el Ia-3d (No.230). El parámetro de red es de 11.99 Å.

El sitio dodecaédrico de esta estructura, está ocupado por los iones Y^{3+} y Ca^{2+} con una ocupación de 2/3 y 1/3 respectivamente. En la celda unitaria existen 24 sitios dodecaédricos de los cuales 8 son ocupados por los iones Ca^{2+} y los 16 sitios restantes son ocupados por los iones Y^{3+} .

Los iones Al^{3+} ocupan los sitios octaédricos, y los sitios tetraédricos los ocupan los iones Al^{3+} y Si^{4+} con 2/3 y 1/3 de ocupación, respectivamente [117]. La estructura presenta un factor de tolerancia de 1.075, se encuentra dentro del intervalo permitido (0.75-1.33) para granates estables [118].

4.4. Estructura cristalina de $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$

Presenta estructura cristalina de tipo granate inverso, es una estructura cúbica centrada en cuerpo, el grupo espacial que la representa es el Ia-3d (No. 230). El parámetro de red es de 12.248 Å.

Los iones Mg^{2+} y los iones Y^{3+} ocupan los sitios dodecaédricos, con 1/3 y 2/3 de ocupación, respectivamente. Los iones Mg^{2+} ocupan los sitios octaédricos y los iones Ge^{4+} ocupan los sitios tetraédricos [119]. La estructura presenta un factor de tolerancia de 1.153 que se encuentra dentro del intervalo permitido para granates estables.

4.5. Características de los iones Eu^{3+} y propiedades luminiscentes de Eu^{3+} en diferentes estructuras anfitrionas.

El ion Eu^{3+} tiene 60 electrones: 54 electrones en los mismos orbitales que el átomo de xenón y 6 electrones en los orbitales 4f. Esta configuración electrónica se puede escribir como $[Xe]4f^6$, o $4f^6$ para abreviar. Los orbitales 4f están bien protegidos de su entorno por los orbitales externos $5s^2$ y $5p^6$ llenos.

El ion europio trivalente presenta una intensa banda de emisión en rojo cuando se le hace incidir radiación UV. Esta fotoluminiscencia es observada cuando el Eu^{3+} se encuentra en varias estructuras anfitrionas cristalinas, en vidrios y también en complejos orgánicos.

La estructura fina y las intensidades relativas de las transiciones en los espectros de absorción y luminiscencia de Eu^{3+} pueden utilizarse para determinar el entorno local del ion Eu^{3+} . Los datos espectroscópicos proporcionan información sobre la simetría del grupo puntual del sitio de Eu^{3+} y, en ocasiones, también sobre el poliedro de coordinación [120].

Las transiciones electrónicas observadas en los espectros de luminiscencia son las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-6$) [121], como se muestra en la Fig. 4.6.

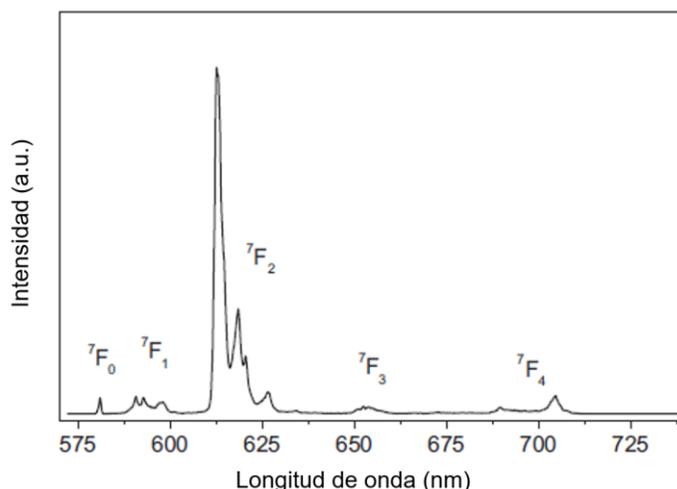


Fig. 4.6. Espectro de emisión de $\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{EuF}_9\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_3$ bajo una excitación de 396 nm

Las características de estas transiciones se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Transiciones observadas en los espectros de emisión de compuestos con Eu^{3+} [121]

Transición	Carácter Dipolo	Intervalo de longitud de onda (nm)	Intensidad relativa	Características principales
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	DE	570-585	muy débil	Observada solamente en simetrías C_n , C_{nv} y C_s
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	DM	585-600	fuerte	Intensidad muy independiente del sitio local
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	DE	610-630	muy fuerte	Transición hipersensitiva: Intensidad muy fuerte dependiente de sitio local
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	DE	640-660	muy débil	Transición prohibida
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	DE	680-710	media	Intensidad dependiente del sitio local pero no hipersensitiva
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$	DE	740-770	muy débil	Transición prohibida
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$	DE	810-840	muy débil	Raramente observada

Dipolo eléctrico (DE). Dipolo magnético (DM)

La intensidad de estas transiciones depende de la estructura anfitriona, como se aprecia en la Figura 4.7.

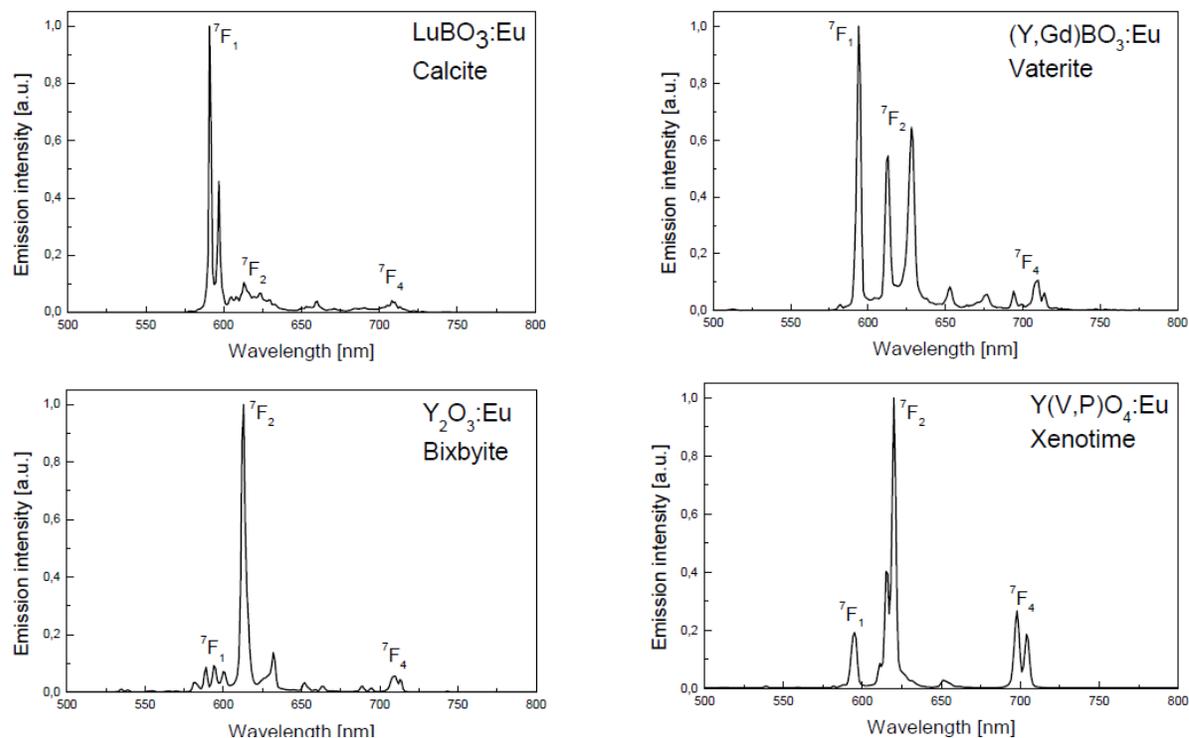


Fig. 4.7. Espectros de emisión de iones Eu^{3+} en diferentes estructuras anfitrionas

Se observa que los espectros de emisión son sensibles a la simetría del sitio de la red anfitriona donde se ubica el ion Eu^{3+} , por ejemplo en las redes anfitrionas LuBO_3 y $(\text{Y,Gd})\text{BO}_4$ es muy notoria la mayor intensidad de la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ lo que nos indica que el sitio ocupado por el ion Eu^{3+} tiene simetría de inversión, en cambio en las redes anfitrionas Y_2O_3 y Y(V,P)O_4 la transición de mayor intensidad es la ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ indicando ausencia de simetría de inversión.

4.6 Características de los iones Sm^{3+} y propiedades luminiscentes de Sm^{3+} en diferentes estructuras anfitrionas

El samario tiene un número atómico de 62, es un miembro del grupo de las tierras raras, el ion Sm^{3+} tiene configuración electrónica de $[\text{Xe}] 4f^5$.

El ion Sm^{3+} es importante debido a sus aplicaciones en almacenamiento óptico de alta densidad, sensores de temperatura, comunicación submarina, varios dispositivos fluorescentes, pantallas a color y láseres de estado sólido visibles debido a su emisión brillante en la región naranja o roja que se asignan a las transiciones ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ y también a los niveles más altos, ${}^6\text{H}_j$ ($j=7/2, 9/2$ y $11/2$) con una fuerte absorción en la región de 350-450 nm [122]. El Sm^{3+} es un ion activador para diferentes redes anfitrionas inorgánicas y, por lo general, actúa como un fuerte centro emisor de luminiscencia

debido a su estructura de niveles de energía y su alta eficiencia de luminiscencia. El ión Sm^{3+} está reconocido como un excelente activador en muchos fósforos naranja-rojizos, ya que su nivel luminiscente $^4\text{G}_{5/2}$ posee un tiempo de vida mayor, del orden de milisegundos, lo que resulta en una alta eficiencia cuántica y una intensa luminiscencia en las regiones visible e infrarroja cercana (NIR) debido a sus transiciones $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$).

El diagrama de niveles de energía del ion Sm^{3+} se presenta en la Figura 4.8.

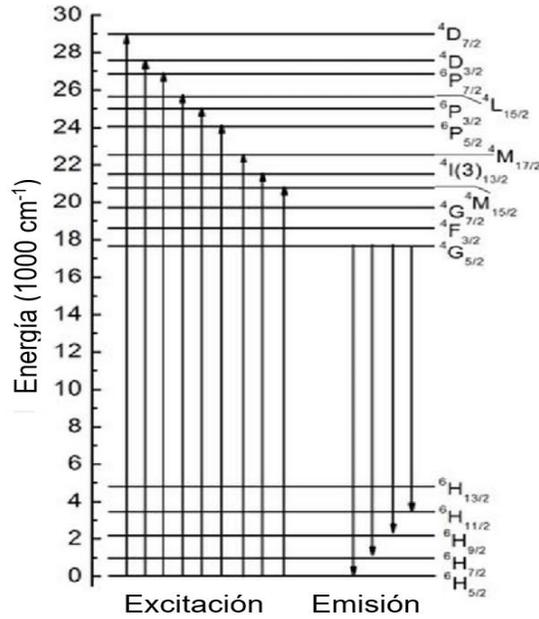


Fig.4.8. Diagrama simplificado de los niveles de energía del ion Sm^{3+}

La Fig.4.9. muestra los espectros de excitación y emisión del ion Sm^{3+} en $\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$.

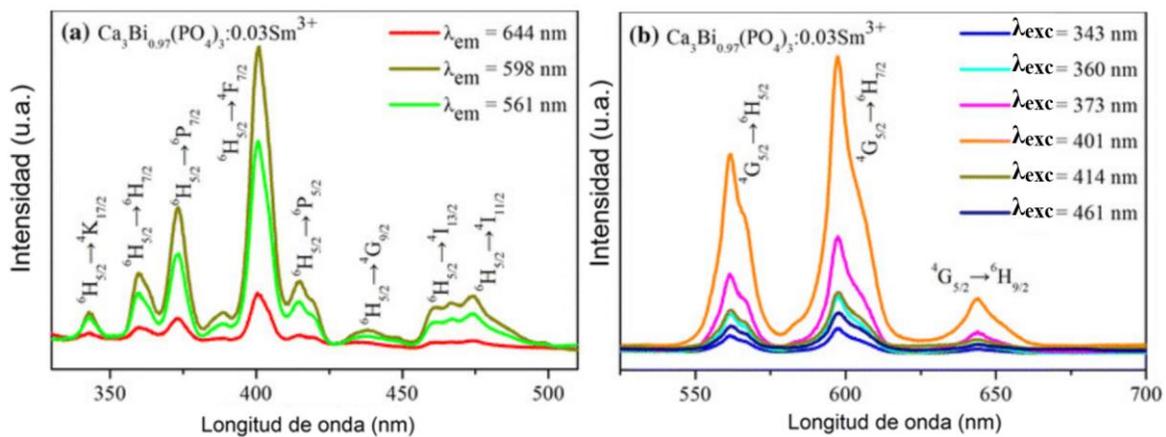


Fig.4.9 (a) espectros de excitación (b) espectros de emisión de $\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3:\text{Sm}^{3+}$

Se encuentran reportados varios granates dopados con Sm^{3+} , tales como $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [123], $\text{Y}_3\text{Sc}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ [124], YAG [125]. La Fig. 4.10 muestra el ion Sm^{3+} en diferentes estructuras anfitrionas.

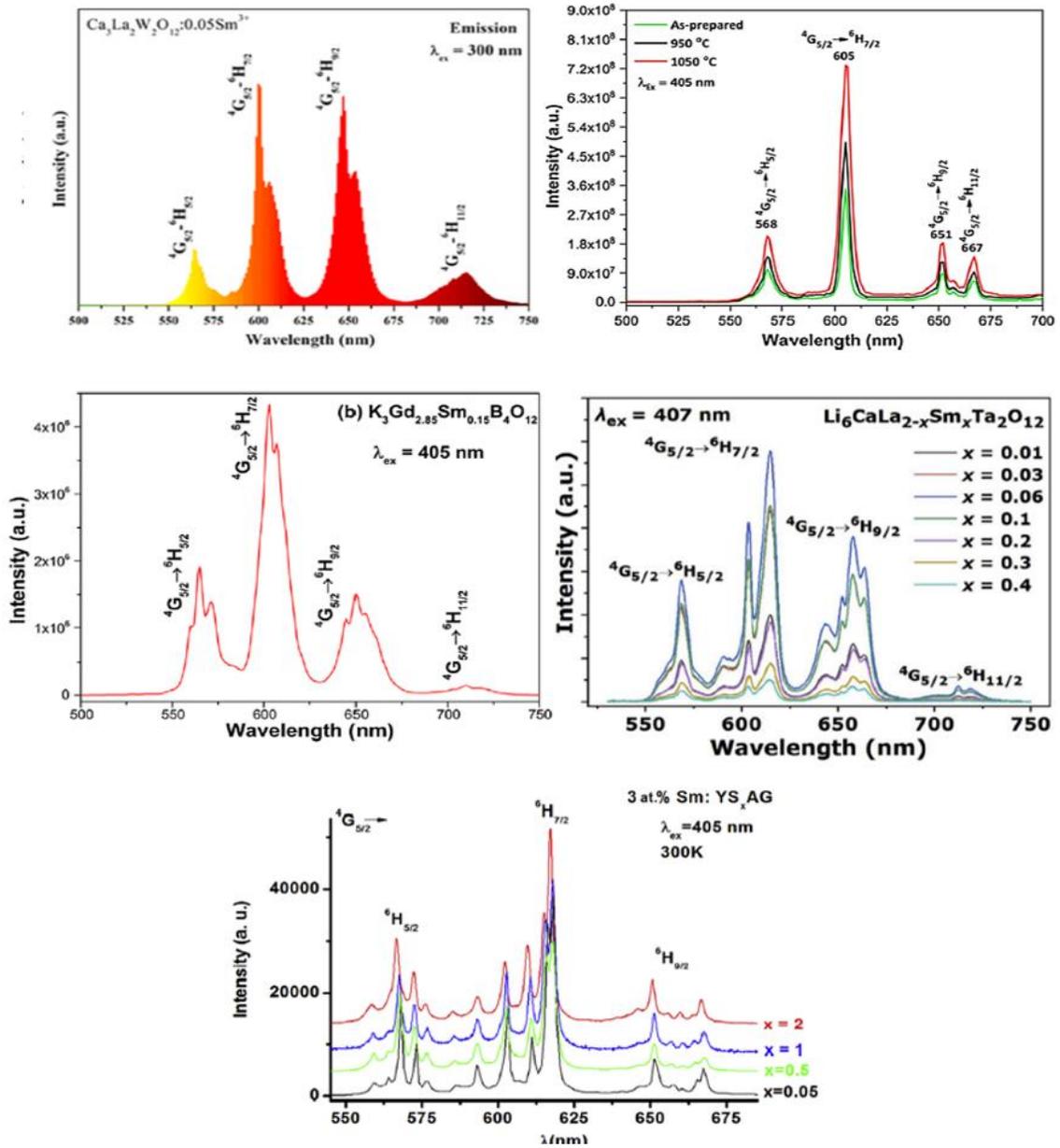


Fig. 4.10. Espectros de emisión de iones Sm^{3+} en diferentes estructuras anfitrionas

En general se observan las mismas bandas de emisión en las diferentes estructuras anfitrionas, pero con intensidades diferentes. Observamos por tanto que en las redes anfitrionas $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$, $\text{K}_3\text{Gd}_{2.85}\text{B}_4\text{O}_{12}$, $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$, YSAG, y YAG la emisión de mayor intensidad se ubica entre 615-620 nm y corresponde a la transición $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$, del ion Sm^{3+} .

5. Objetivos e hipótesis

Objetivos del proyecto:

Objetivo general

Preparar fósforos inorgánicos con estructura de tipo granate, que presenten banda de emisión en rojo (610-630 nm), con alta eficiencia de luminiscencia y con bandas de absorción intensas ubicadas entre 390-480 nm, que al agregarse al fósforo YAG:Ce³⁺ se obtengan LEDs de luz blanca de alta calidad (CRI \approx 90, 2700 < CCT < 4500 K).

Objetivos particulares

- Sintetizar los sistemas CaY₂Al₄SiO₁₂:Eu³⁺ y Mg₃Y₂Ge₃O₁₂:Sm³⁺ para concentraciones de iones activadores de 1, 3 y 6 % en mol, con el método de síntesis más adecuado (reacción en estado sólido, combustión, co-precipitación y sol-gel).
- Determinar la composición química de los sistemas, así como sus estructuras cristalinas mediante la técnica de difracción de rayos X (método de polvos) y obtener los refinamientos Rietveld para obtener parámetros de red cristalina, concentración de iones activadores y distancias de enlace.
- Determinar las propiedades luminiscentes de los sistemas mencionados.
- Obtener los espectros de emisión del sistema YAG:Ce³⁺ + el fósforo que emite en rojo, sintetizados en este trabajo, bajo una longitud de onda de excitación correspondiente a la emisión del LED de (In,Ga)N. Con este espectro de emisión se determinarán los valores de CCT y del CRI correspondientes a cada sistema.

Hipótesis

Al obtener los sistemas propuestos con las características adecuadas de luminiscencia, al mezclar cada uno de ellos con el fósforo YAG:Ce bajo excitación del LED azul se lograrán obtener valores óptimos de CCT y CRI, que darán como resultado una luz blanca de alta calidad.

6. Experimental

6.1. Preparación de muestras

En la preparación de los sistemas $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ y $\text{Mg}_3\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ para $x=0, 0.01, 0.03$ y 0.06 , se utilizaron los siguientes métodos de síntesis: método cerámico o de reacción en estado sólido, coprecipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico, sol-gel en disolventes orgánicos y el método de Pechini modificado [126-130].

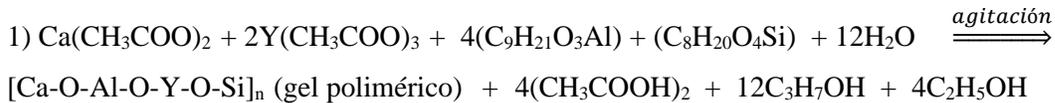
Para cada sistema se seleccionó como mejor método de síntesis, el que nos permitió obtener una sola fase cristalina, la fase esperada. Algunos sistemas con estructura de tipo granate es posible prepararlos por dos o tres métodos diferentes, sin embargo, en otros solo es posible su preparación mediante un solo método de síntesis

6.1.1 Sistema $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$: Eu^{3+}

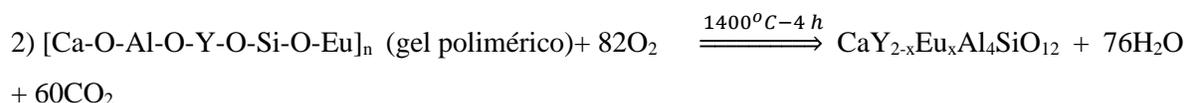
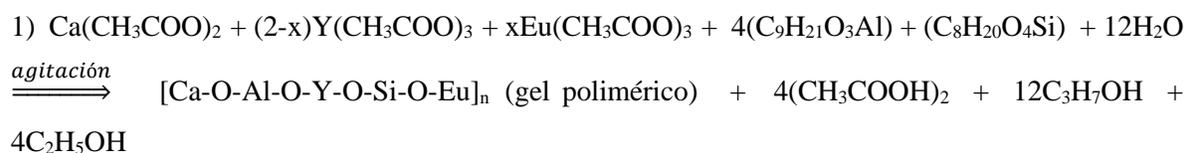
Para la preparación de este sistema se utilizó el método de sol gel en disolventes orgánicos, utilizando como precursores acetatos de calcio, ytrio y europio, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, respectivamente; isopropóxido de aluminio ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Al}$) y tetraetilortosilicato, TEOS, ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$), todos de marca Sigma-Aldrich de alta pureza.

Las cantidades adecuadas de acetato de calcio, acetato de ytrio, europio e Isopropóxido de aluminio se mezclaron en 15 mL de 2-metoxi-etanol, bajo agitación magnética por 25 min. A esta disolución se agregaron 1.5 mL de TEOS. Posteriormente se agregaron 5 mL de H_2O desionizada, y se formó una solución coloidal con $\text{pH}=7$; después de 4 min, se formó un gel de color blanco. Este gel fue secado a temperatura ambiente por 4 días y posteriormente fue molido y se le aplicó un tratamiento térmico de 1400°C por 4 horas en atmósfera de aire. Las reacciones químicas propuestas para la muestra sin dopar son:

Hidrólisis y condensación:



Las reacciones químicas propuestas para las muestras dopadas, $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ para $x=0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$ y 0.15 , son:



En todos los casos ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$) se hicieron cálculos estequiométricos para obtener 2 g de producto, los cuales aparecen en el Anexo 1.

6.1.2 Sistema $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$

Este sistema se preparó utilizando el método de sol-gel en agua utilizando ácido cítrico.

Los reactivos utilizados fueron: óxido de magnesio, MgO ; óxido de germanio, GeO_2 ; nitrato de ytrio, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$; nitrato de samario $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$; ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) y ácido nítrico (HNO_3), todos de marca Sigma-Aldrich con $\geq 99\%$ de pureza.

En este método los óxidos MgO y GeO_2 fueron primero disueltos en ácido nítrico diluido (para obtener los nitratos), cantidades estequiométricas de nitratos de ytrio y samario fueron agregados, esta mezcla estuvo bajo agitación magnética por 10 min, posteriormente se agregó una solución acuosa de ácido cítrico 3.25 M, la mezcla resultante se mantuvo en agitación magnética por 1 hora a una temperatura de 80°C y se formó un gel de color café claro. Este gel fue secado en una estufa a 120°C por 30 min formándose un gel esponjoso, como se muestra en la Fig.6.1. Finalmente, este gel ya completamente seco se molió y se le aplicó un tratamiento térmico de 1100°C por 2 horas en atmósfera de aire.



Fig. 6.1 Gel esponjoso

El método se basa en la formación de poli quelatos entre los iones metálicos y los iones citrato (Fig.6.2).

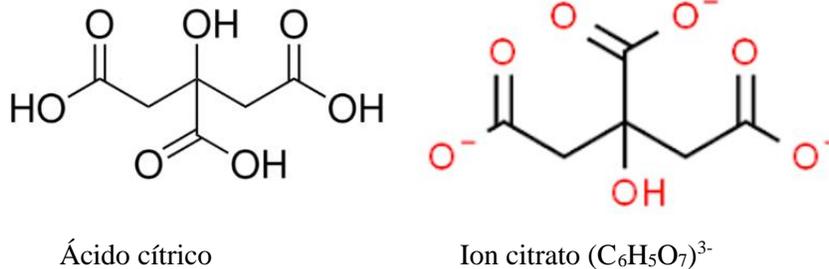
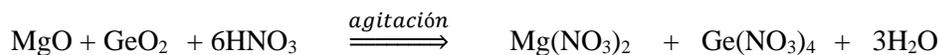


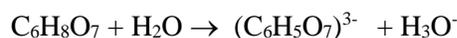
Fig. 6.2 Ácido cítrico, ion Citrato

Las reacciones químicas propuestas son:

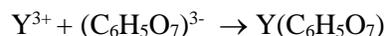
1) el óxido de magnesio y el óxido de germanio de mezclaron con ácido nítrico.



2) El ácido cítrico en agua



3) La reacción entre los iones metálicos y los iones citrato



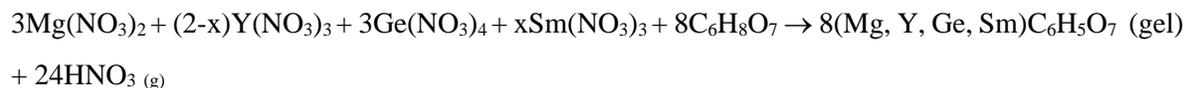
4) La reacción química propuesta para la muestra sin dopar es:



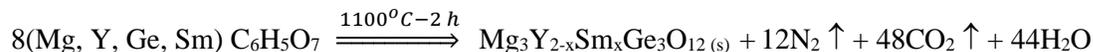
5) El gel se calcinó a una temperatura de 1100° C por 2 horas en aire.



Las reacciones químicas propuestas para las muestras dopadas, Mg₃Y_{2-x}Sm_xGe₃O₁₂ para x=0, 0.01, 0.03, 0.06 y 0.10, son:



Posteriormente el gel se calcinó a una temperatura de 1100° C por 2 horas



En todas las reacciones se hicieron los cálculos estequiométricos para obtener 2g de producto, los cálculos estequiométricos se muestran en el Anexo 2.

6.2 Reactivos utilizados (Merck -Sigma aldrich de alta pureza)

Ca(CH₃COO)₂ Acetato de calcio

Y(CH₃COO)₃ Acetato de Ytrio

Eu(CH₃COO)₃ Acetato de Europio

C₉H₂₁O₃Al Isopropóxido de Aluminio

$C_8H_{20}O_4Si$	Tetraetilortosilicato, TEOS
MgO	Óxido de Magnesio
$Y(NO_3)_3$	Nitrato de Ytrio
$Sm(NO_3)_3$	Nitrato de Samario
GeO_2	Óxido de Germanio
$C_6H_8O_7$	Ácido Cítrico
HNO_3	Ácido nítrico

6.3. Caracterización de Materiales

6.3.1. Difracción de rayos X (XRD) en polvo y refinamientos Rietveld.

Para identificar la composición química y la estructura cristalina de las fases cristalinas obtenidas, se utilizó la técnica de XRD (polvos).

Los patrones de difracción se obtuvieron de un difractómetro marca Siemens, modelo D5000, con radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Para los refinamientos Rietveld se obtuvieron patrones de difracción, para 2θ entre $10-110^\circ$; con un tamaño de paso (step size) de 0.02° y un tiempo de paso (step time) de 6 s. Los refinamientos Rietveld se realizaron usando el programa Topas Academic 6.0.

6.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectros de energía dispersiva de rayos X (EDX) en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Schottky JSM-7800F JEOL (Laboratorio Central de Microscopía, del Instituto de Física de la UNAM).

6.3.3 Espectroscopia de Ultravioleta -visible (UV/VIS)

Los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron de un espectrofotómetro de marca Ocean Optics modelo HR4000, que utiliza como fuente de radiación, una fuente balanceada de Deuterio y Tungsteno, 210-2500 nm.

6.3.4. Espectroscopia de fluorescencia

Los espectros de excitación y emisión, los tiempos de decaimiento y las eficiencias de luminiscencia se obtuvieron de un espectrofotómetro de fluorescencia marca Hitachi modelo F-7000 que usa como fuente de radiación una lámpara de Xenón estándar de 150W. Cuenta con una esfera de integración de 60 mm y software de cálculo de rendimiento cuántico.

6.3.5 Mediciones de CIE y CCT

Utilizando los espectros de emisión y el software ColorCalculator de Osram.

6.3.6. Extinción de la luminiscencia por temperatura.

Los espectros de emisión dependientes de la temperatura se midieron utilizando un Espectrofotómetro: Action Research Spectrograph 2300i, acoplado con tubo fotomultiplicador Hamamatsu R955 (Laboratorio de Metrología, Centro de Investigación en Óptica, CIO, León, Gto.)

7. Resultados y análisis

7.1 Sistema $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$

7.1.1. Patrones de difracción de rayos X

La Figura 7.1. muestra los patrones de difracción de las muestras $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ para $x=0$, 0.01, 0.03 y 0.06, 0.09, 0.12 y 0.15.

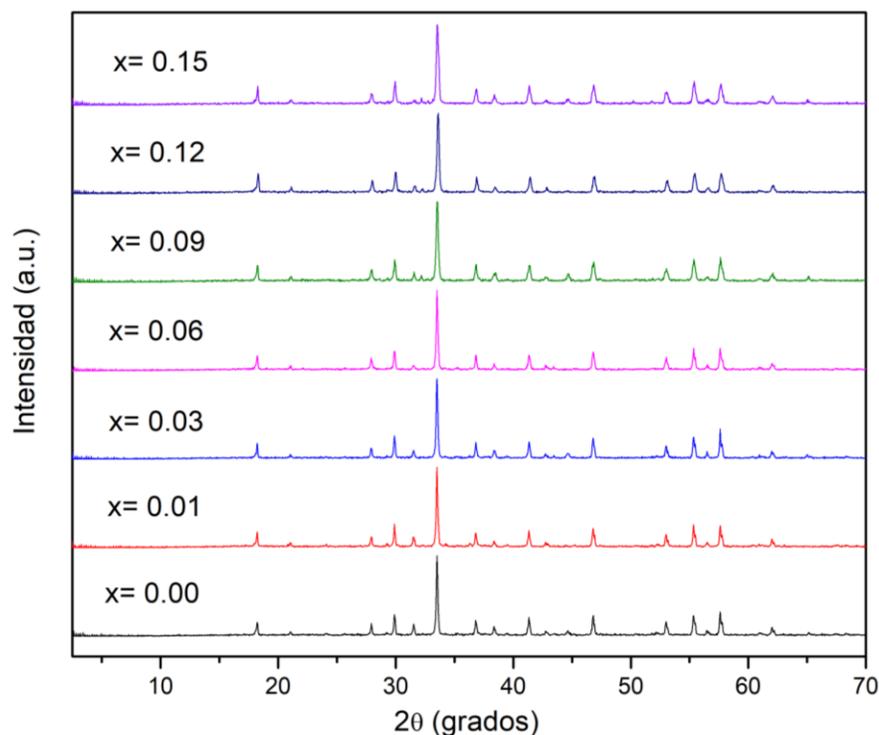


Figura 7.1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$

Los patrones de difracción son muy similares, lo que indica que al sustituir los iones Eu^{3+} a las diferentes concentraciones, la estructura cristalina de $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ no se altera, aunque cambia

ligeramente el parámetro de red de la celda unitaria debido a la sustitución de los iones Eu^{3+} por los iones Y^{3+} , ya que el radio iónico del ion Y^{3+} (con número de coordinación 8) es de 101.9 pm y el del ion Eu^{3+} (con número de coordinación 8) es de 106.6 pm [131].

La Figura 7.2. muestra el patrón de difracción de la muestra $\text{CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ con identificación utilizando el software Diffrac-Plus y la base de datos del ICDD [132].

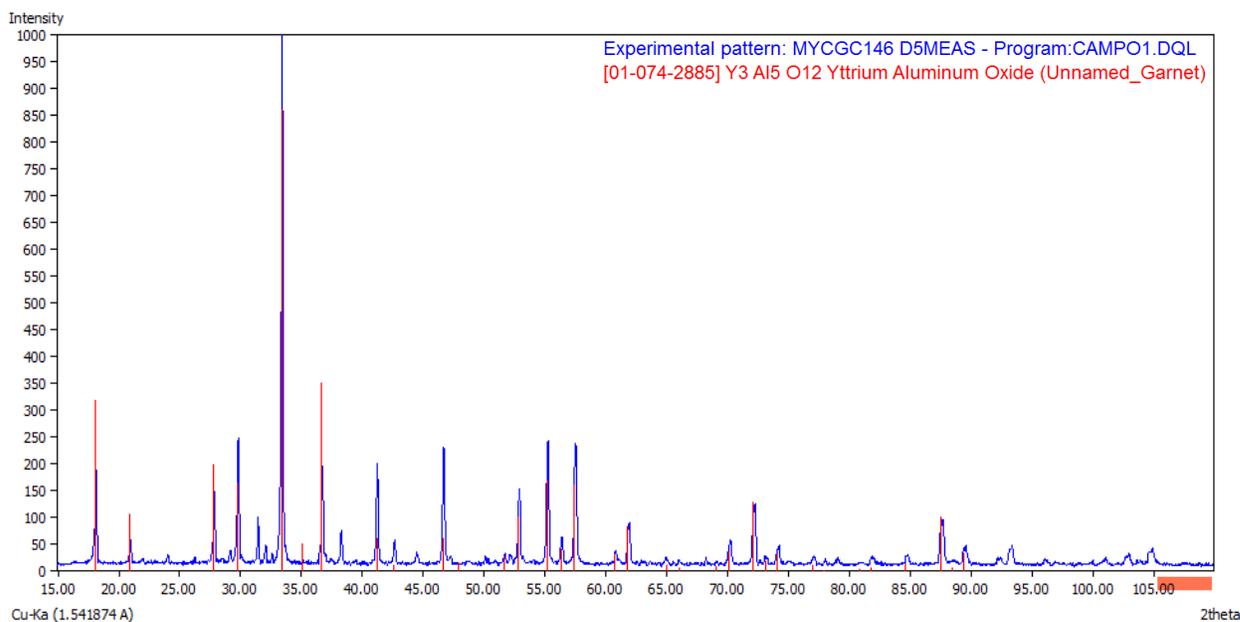


Figura 7.2. Identificación del patrón de difracción de la muestra $\text{CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$

El patrón de difracción se identifica con el número de tarjeta de datos cristalográficos 01-074-2885 corresponde al compuesto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ conocido como YAG (Ytrio, Aluminio, Granate). Es una estructura cúbica centrada en cuerpo, el grupo espacial que la representa es el $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ y los parámetros de red son: $a=b=c= 11.995 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$, estructura de tipo granate. Se identifica como YAG, ya que no existe en la base de datos del ICDD el patrón de difracción del compuesto sintetizado $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$.

(El ICDD nos solicitó el archivo del patrón de difracción y el refinamiento de este compuesto para posiblemente incluirlo en esta base de datos. Anexo 2)

Existen tres picos de difracción de mínima intensidad que no corresponden a la fase identificada, los cuales se ubican en $2\theta = 32^\circ, 38^\circ$ y 44° . En la Fig.7.3. se identifican las dos fases cristalinas obtenidas, la de $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ y la fase formada por los tres picos que no corresponden a esta fase.

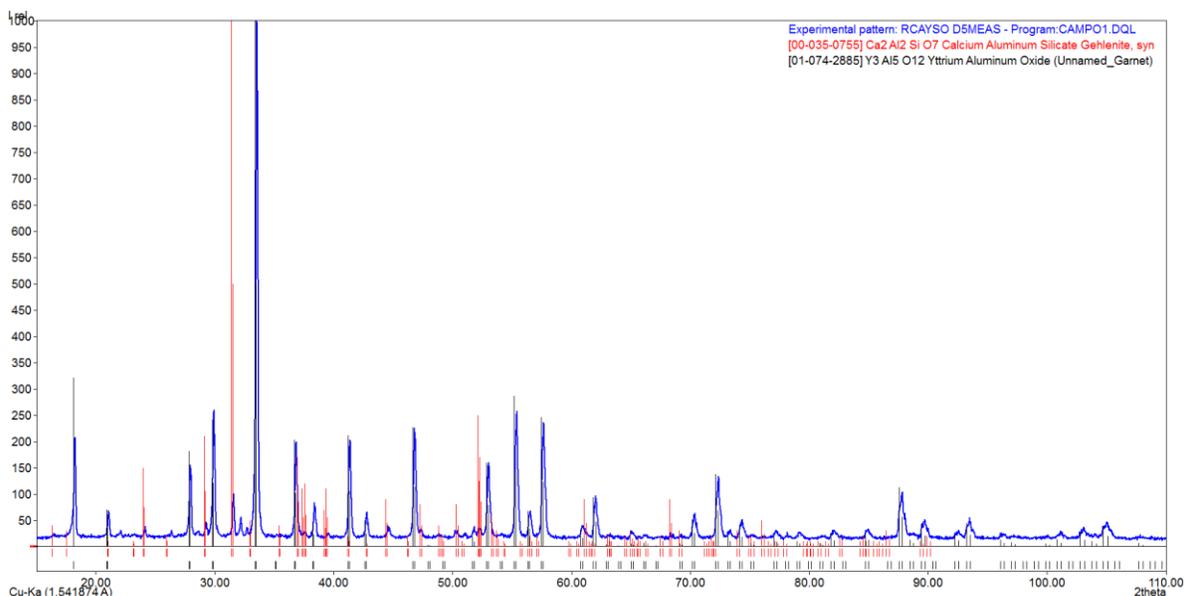


Figura 7.3. Identificación del patrón de difracción de la muestra $\text{CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$

La otra fase identificada corresponde al compuesto $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, que se identifica con la tarjeta de datos cristalográficos número 00-035-0755 del ICDD. Es una estructura cristalina tetragonal con grupo espacial $P4_2/m$ (No.113). Las tarjetas de datos cristalográficos aparecen en el Anexo 3.

7.1.2. Refinamientos Rietveld

Los refinamientos Rietveld [133, 134] se hicieron para obtener información detallada de la estructura cristalina de los fósforos: $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ para $x = 0, 0.01, 0.03$ y 0.06

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras para los refinamientos fueron obtenidos con radiación K_α de Cu. La intensidad de la difracción se obtuvo para 2θ entre 15 y 110° , con un tamaño de paso de 0.02° y 6.0 s por paso. Las estructuras cristalinas fueron refinadas con la técnica Rietveld usando el programa Topas Academic V 6.0 [135]; el perfil de los picos de difracción se modeló con la función pseudo-Voigt [136]. El difractograma teórico se elaboró a partir del archivo CIF de $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ obtenido de la base de datos de Springer Materials [137].

Los parámetros refinados fueron: % en peso de las 2 fases obtenidas, parámetros de red, parámetros de ocupación, tamaño de cristalito, distancias de enlaces Metal-Oxígeno y distancias de enlaces O-O (aristas en las diferentes posiciones de Wyckoff).

En la figura 7.4. se muestran los gráficos de los refinamientos Rietveld de los patrones de difracción de las muestras: $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$; $\text{CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_4$; $\text{CaY}_{1.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_4\text{SiO}_4$ y $\text{CaY}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Al}_4\text{SiO}_4$

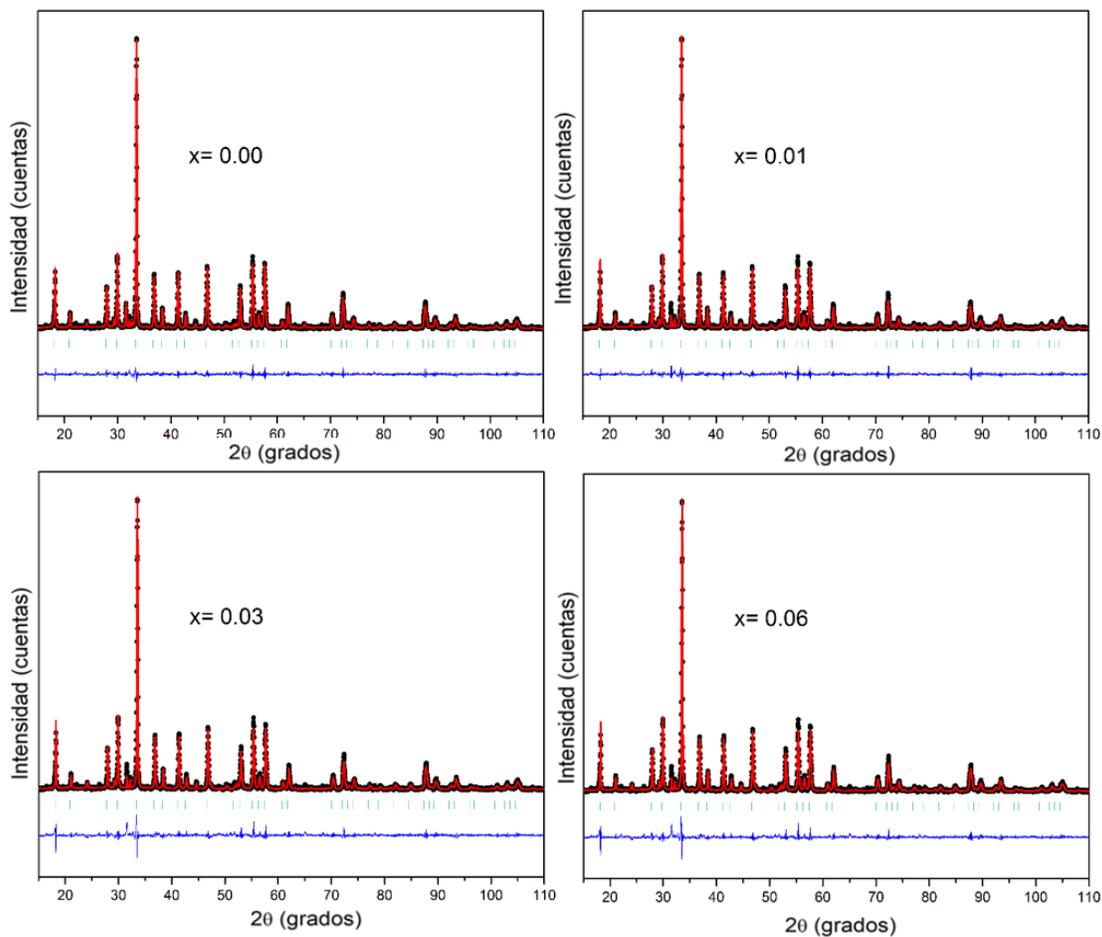


Figura 7.4. Gráficas de los refinamientos Rietveld de los patrones de difracción de las muestras: $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$; $\text{CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_4$; $\text{CaY}_{1.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Al}_4\text{SiO}_4$ y $\text{CaY}_{1.99}\text{Eu}_{0.01}\text{Al}_4\text{SiO}_4$.

En las tablas 7.1, 7.2, 7.3 y 7.4 se presentan los parámetros refinados obtenidos de los refinamientos.

Tabla 7.1. Datos cristalográficos obtenidos de los refinamientos Rietveld de $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ para $x= 0, 0.01, 0.03$ y 0.06 .

Parámetros refinados	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	CaY ₂ Al ₄ SiO ₁₂	x= 0.01	x= 0.03	x= 0.06
a (Å)	a=b=7.694 c=5.0507	11.978 (1)	11.9818 (1)	11.9843 (1)	11.9955 (1)
V (Å) ³		1718.51	1720.17	1721.25	1725.84
% peso	9.47	90.53	---	---	---
Tamaño de cristalito (nm)		330 (3)	334 (3)	315 (4)	321 (3)
R _{wp} (%)		5.36	8.28	6.64	8.62
R _{exp}		3.25	4.68	3.62	4.45
χ ²		2.71	3.13	3.36	3.75

Tabla 7.2 Parámetros de ocupación de CaY_{2-x}Eu_xAl₄SiO₁₂ (x=0, 0.01, 0.03 y 0.06) obtenidos del refinamiento Rietveld.

Ion	Posición Wyckoff	x=0	x=0.01	x=0.03	x=0.06
Ca ²⁺	24c	0.3333 (2)	0.3333 (3)	0.3333 (2)	0.3333 (2)
Y ³⁺	24c	0.6666 (3)	0.6636 (3)	0.6568 (2)	0.6471 (3)
Eu ³⁺	24c	0	0.0030 (3)	0.0098 (3)	0.0195 (4)
Al ³⁺	16a	1	1	1	1
Al ³⁺	24d	0.6666	0.6666	0.6666	0.6666
Si ⁴⁺	24d	0.3333	0.3333	0.3333	0.3333
O ²⁻	96h	1	1	1	1

Tabla 7.3. Distancias de enlaces y ángulos de la muestra CaY_{2-x}Eu_xAl₄SiO₁₂ para x=0.06

Enlace	Sitio Wyckoff	Distancia (Å)	Enlaces	Ángulo (grados)
O-Ca/Y/Eu (4)	24c	2.47038 (5)	Ca/Y-O-Al	103.33 (10)
O-Ca/Y/Eu (4)	24c	2.34024 (4)	Ca/Y-O-Si	120.98 (9)
O-Al	16a	1.92891 (5)	Al-O-Si	133.40 (10)
O-Si/Al	24d	1.72306 (7)		

Tabla 7.4. Distancias de enlace O-O, arista compartida (d_{88}) y arista no compartida (d_{81}) de $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ para $x=0, 0.01, 0.03$ y 0.06

(x)	d_{81} (Å)	d_{88} (Å)	d_{88}/d_{81}
0.00	2.87903 (9)	2.94526 (9)	1.08489
0.01	2.88654 (9)	3.16859 (12)	1.09771
0.03	2.85436 (12)	3.14136 (9)	1.10054
0.06	2.76964 (10)	3.0525 (10)	1.10213

Los resultados mostrados en la **Tabla 7.1** muestran que se obtuvieron dos fases cristalinas, la fase mayoritaria de $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ con un 90.53 % en peso y la fase $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ con un 9.47% en peso. Todas las composiciones obtenidas de $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ cristalizan en la estructura de tipo granate (cúbica centrada en cuerpo) representada por el grupo espacial Ia-3d (No.230).

El parámetro de red en los fósforos $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0,01, 0,03$ y $0,06$) presenta una ligera variación con la concentración de iones Eu^{3+} , esto se debe a que el radio iónico del ion Eu^{3+} con número de coordinación 8 es de 106.6 pm y el radio iónico del Y^{3+} con número de coordinación 8 es de 101.9 pm. Los valores del factor de discrepancia (R_{wp}), los valores esperados (R_{exp}) y el índice de bondad de ajuste (χ^2 , donde $\chi = R_{wp} / R_{exp}$) muestran la calidad de los refinamientos.

La **Tabla 7.2** muestra que los iones Y^{3+} y Ca^{2+} se localizan en el sitio dodecaédrico, posición 24c de Wyckoff con una ocupación de 2/3 y 1/3 respectivamente y los iones Eu^{3+} se localizan en el este sitio dodecaédrico sustituyendo a los iones Y^{3+} . En el refinamiento, la ocupación en un sitio se maneja igual a 1. Para el compuesto $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ los números de ocupación del ion Ca^{2+} y del ion Y^{3+} son 0.3333 y 0.6666, respectivamente. Entonces Y_2 equivale a una ocupación de 0.6666.

Cuando el ion Eu^{3+} sustituye a los iones Y^{3+} , entonces la ocupación 0.6666 disminuye conforme aumenta la concentración de Eu^{3+} . Y_{2-x} para $x=0.01, 0.03$ y 0.06 los números de ocupación son 0.6626, 0.6560 y 0.6460, respectivamente. Con los números de ocupación refinados para el ion Eu^{3+} ,

se obtuvieron concentraciones de 0.009, 0.029 y 0.058 que son muy cercanas a las utilizadas en la síntesis, que fueron: $x=0.01$, 0.03 y 0.06

Los resultados de esta **Tabla 7.2** también muestran que los iones Al^{3+} ocupan los sitios octaédricos, posición 16a de Wyckoff, y los sitios tetraédricos los ocupan los iones Al^{3+} y Si^{4+} con 2/3 y 1/3 de ocupación, respectivamente. En la celda unitaria existen 24 sitios dodecaédricos de los cuales 8 son ocupados por los iones Ca^{2+} y los 16 restantes son ocupados por los iones Y^{3+} .

Los resultados de la **Tabla 7.3** muestran que cada dodecaedro presenta cuatro enlaces cortos de Ca/Y/Eu/O de 2.34024 Å y 4 enlaces largos de Ca/Y/Eu/O de 2.47038 Å (Fig.7.5).

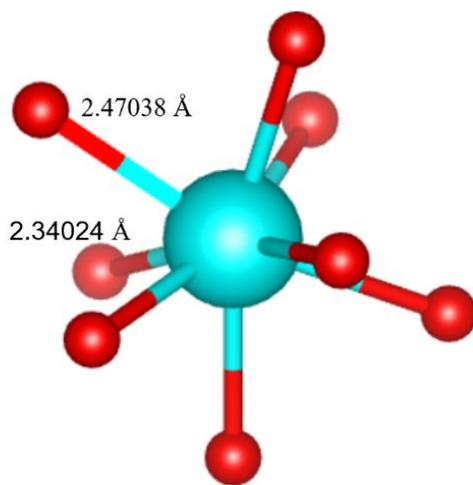


Fig.7.5. Sitio dodecaédrico de $CaY_{2-x}Eu_xAl_4SiO_{12}$ para $x=0.06$. Muestra 4 enlaces cortos y 4 enlaces largos. El ion central puede ser Ca^{2+} , Y^{3+} o Eu^{3+} ; los iones rojos son iones O^{2-} .

Los resultados de la **Tabla 7.4** muestran las longitudes de las aristas d_{81} y d_{88} y la relación d_{88}/d_{81} . La arista d_{88} es una arista compartida, dodecaedro-dodecaedro, mientras que la arista d_{81} es una arista no compartida, como se aprecia en la Fig.7.6.

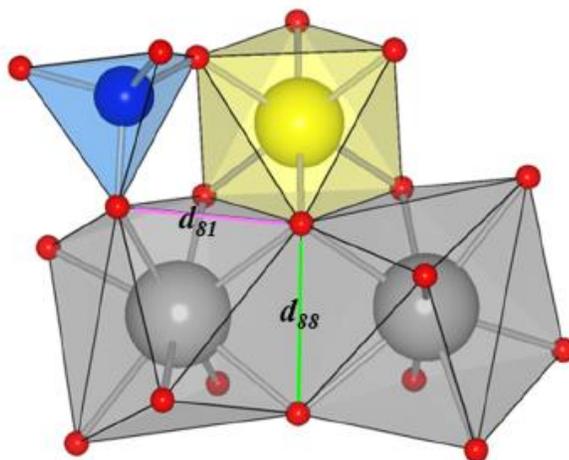


Fig.7.6. Sitio dodecaédrico. Muestra las aristas d_{88} y d_{81}

Cuando el valor de esta relación es cercano a 1, como en este caso, 1.08-1.10 significa que la simetría del sitio aumenta, es decir el sitio dodecaédrico tiende a formar una estructura cercana a la cúbica.

Se calculó el factor de tolerancia del granate $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ para conocer la estabilidad de la estructura cristalina de la fase obtenida, mediante la siguiente fórmula:

$$\tau = \frac{3 \sqrt{(R_B + R_D)^2 - \frac{4}{9} (R_A + R_D)^2}}{2 (R_C + R_D)}$$

De la fórmula general de granates $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{D}_{12}$

Donde τ es el factor de tolerancia, A, B, C y D son Y^{3+} , Al^{3+} y Si^{4+} y O^{2-} , respectivamente.

Los radios iónicos (obtenidos de Shannon) son: Y^{3+} NC 8 = 101.9 pm, Al^{3+} NC6 = 53.5 pm, Si^{4+} NC4 = 26 pm, O^{2-} NC4 = 138 pm. El valor obtenido de τ es de 1.075. Se reporta que los óxidos con estructura de granate presentan valores de τ en el intervalo de 0.748 - 1.333.

El valor obtenido sugiere que la estructura cristalina del compuesto $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ presenta buena estabilidad, es un granate estable.

7.1.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La Fig. 7.7 muestra imágenes obtenidas de la muestra $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:6\%\text{Eu}^{3+}$

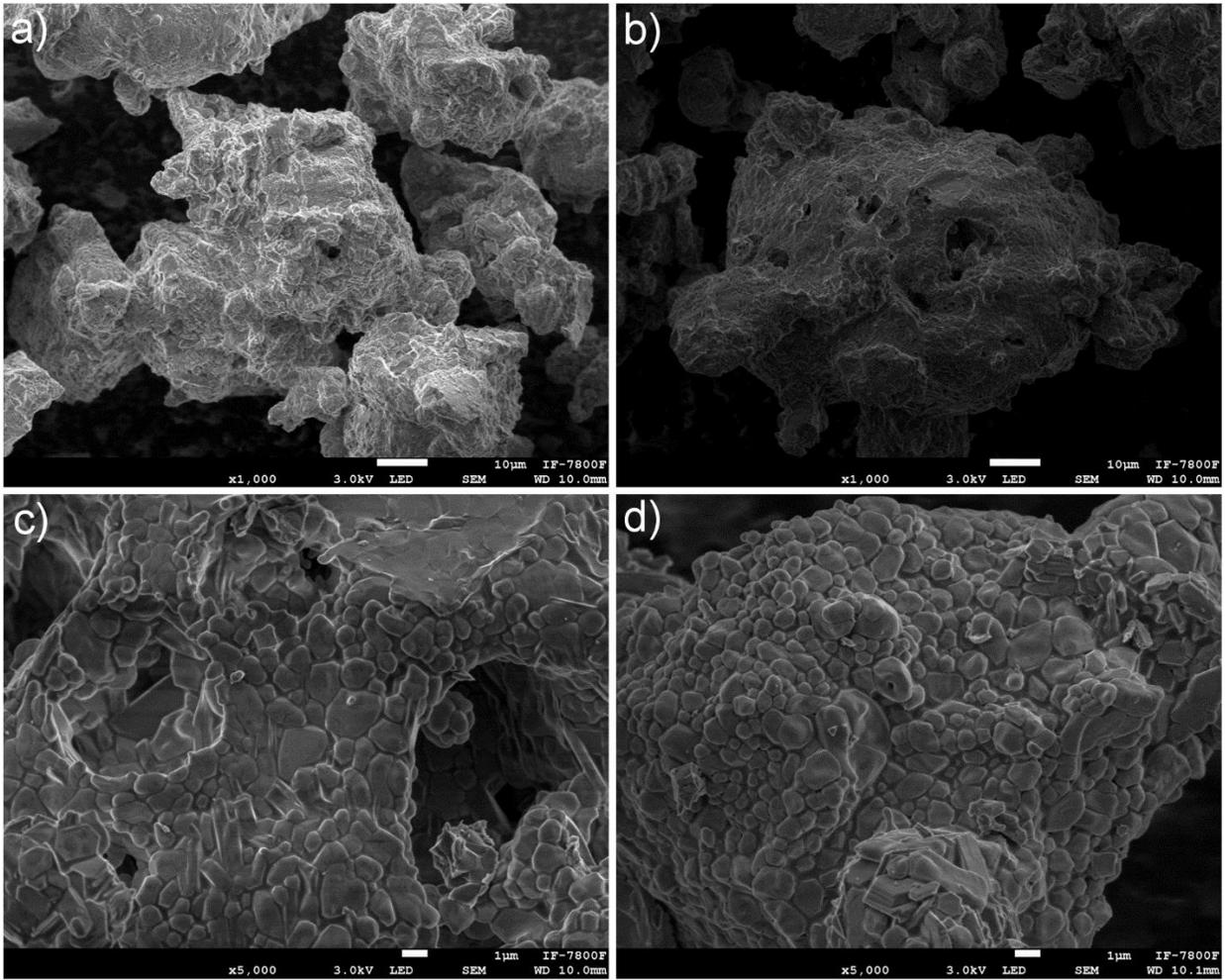


Fig. 7.7. Imágenes de SEM del fósforo $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}: 6\% \text{Eu}^{3+}$ con diferente escala.

En las imágenes 7.5 (a) y (b) se observan partículas de forma irregular que no presentan aglomeración, con tamaños de partícula de aproximadamente $20 \mu\text{m}$. Se puede apreciar la existencia de poros. En la Fig. 7.5 (c) se observan poros de diámetro aproximado entre $4\text{-}6 \mu\text{m}$.

La porosidad de las partículas puede ser causada por la formación de gases liberados durante el proceso de tratamiento térmico de los precursores en este método de síntesis. Las partículas están formadas de cristalitos de $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$, como se aprecia en la Fig. 7.5 (d).

La Fig. 7.8 muestra el espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) [138], de la misma muestra.

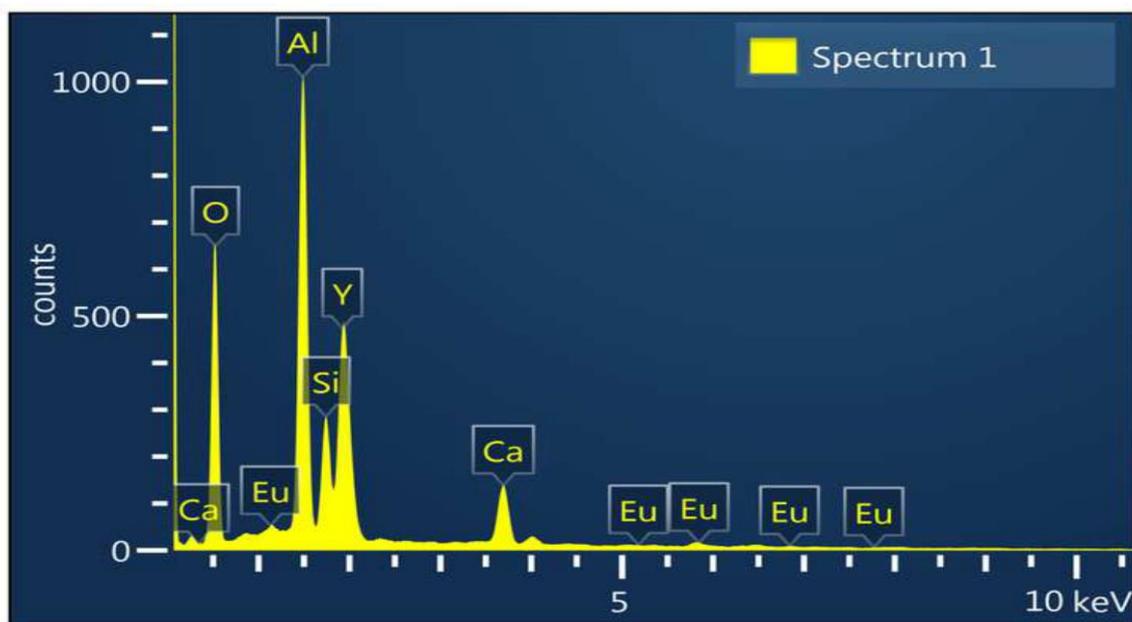


Fig. 7.8. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) de la muestra $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:6\% \text{Eu}^{3+}$.

La Tabla 7.5 muestra el % en peso de los elementos detectados.

Tabla 7.5 Concentración de elementos en $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:6\% \text{Eu}$ mediante EDS

Elemento	% peso
O	38.52
Al	19.57
Si	5.63
Ca	6.18
Y	27.36
Eu	2.74
Total	100

Para la cuantificación de elementos presentes en la muestra, se registraron datos de tres regiones diferentes de la muestra y se tomó el promedio como la composición elemental. El espectro que aparece en la Fig.7.8 muestra la presencia de calcio (Ca), oxígeno (O), silicio (Si), aluminio (Al), ytrio (Y) y europio (Eu). En la composición elemental del fósforo no se detectó ningún otro elemento presente en la muestra.

7.1.4. Espectros de reflectancia difusa y cálculo del bandgap

Los espectros de reflectancia difusa UV-visible de los fósforos $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0, 0.01, 0.03$ y 0.06) aparecen en la Figura 7.9.

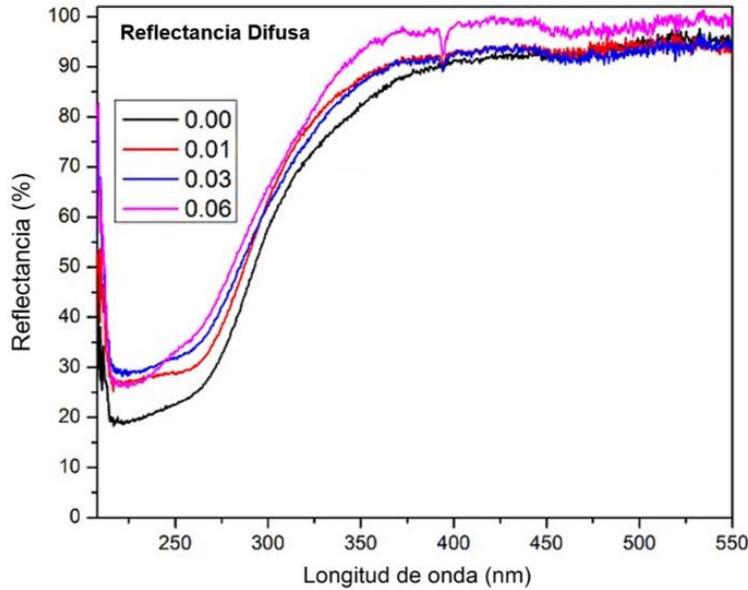


Figura 7.9. Espectro de reflectancia difusa del $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ $x=0, 0.01, 0.03$ y 0.06

El bandgap de los fósforos de $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ se calculó de los espectros de reflectancia difusa utilizando la teoría de Kubelka-Munk.

En estos espectros, la relación entre la luz dispersada por una muestra de capa gruesa y una muestra de referencia ideal no absorbida se mide en función de la longitud de onda, λ , y de $R_\infty = R_{\text{muestra}} / R_{\text{referencia}}$, que se representa por la función de Kubelka-Munk [139]:

$$\alpha = F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \text{ec. (1)}$$

Donde R_∞ es la reflectancia difusa de la muestra, α es el coeficiente de absorción.

De acuerdo a la relación de Tauc, la relación entre el coeficiente de absorción α y el valor del bandgap, E_g del material se puede expresar por la siguiente ecuación [140]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = C_1 (h\nu - E_g) \quad \text{ec. (2)}$$

Donde C_1 es una constante de proporcionalidad, h es la constante de Planck ($h = 4.14 \times 10^{-15}$ eV s), ν es la frecuencia de la luz y n define el tipo de transición electrónica. Cuando el material se dispersa de forma totalmente difusa, el coeficiente de absorción α adquiere el valor de 2α . Como el coeficiente de dispersión es constante con respecto a la longitud de onda y combinando las ecuaciones (1) y (2) se obtiene la siguiente ecuación:

$$(\alpha h\nu) = C_2 (h\nu - E_g)^n \quad \text{ec. (3)}$$

Se sabe que n depende del tipo de transición involucrada, así que cuando $n = 1/2$ es una transición permitida directa, $n = 2$ permitida indirecta, $n = 3/2$ prohibida directa, $n = 3$ prohibida indirecta [141].

Para estos fósforos se encontró que el valor de $n = 1/2$ se ajustaba mejor a las curvas. La energía del bandgap de los fósforos $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:0.06\text{Eu}^{3+}$ se calculó graficando $(F(R) h\nu)^2$ como función de $h\nu$ (eV), la región lineal obtenida de esta gráfica es extrapolada, de tal manera que coincide con el eje x. Esta línea extrapolada coincide con el eje x en 4.4 eV (Fig.7.10). Cuando estructuras anfitrionas son dopadas con cationes transicionales o de tierras raras los electrones pueden ser excitados del estado fundamental a un estado excitado sin entrar a la banda de conducción de la estructura anfitriona.

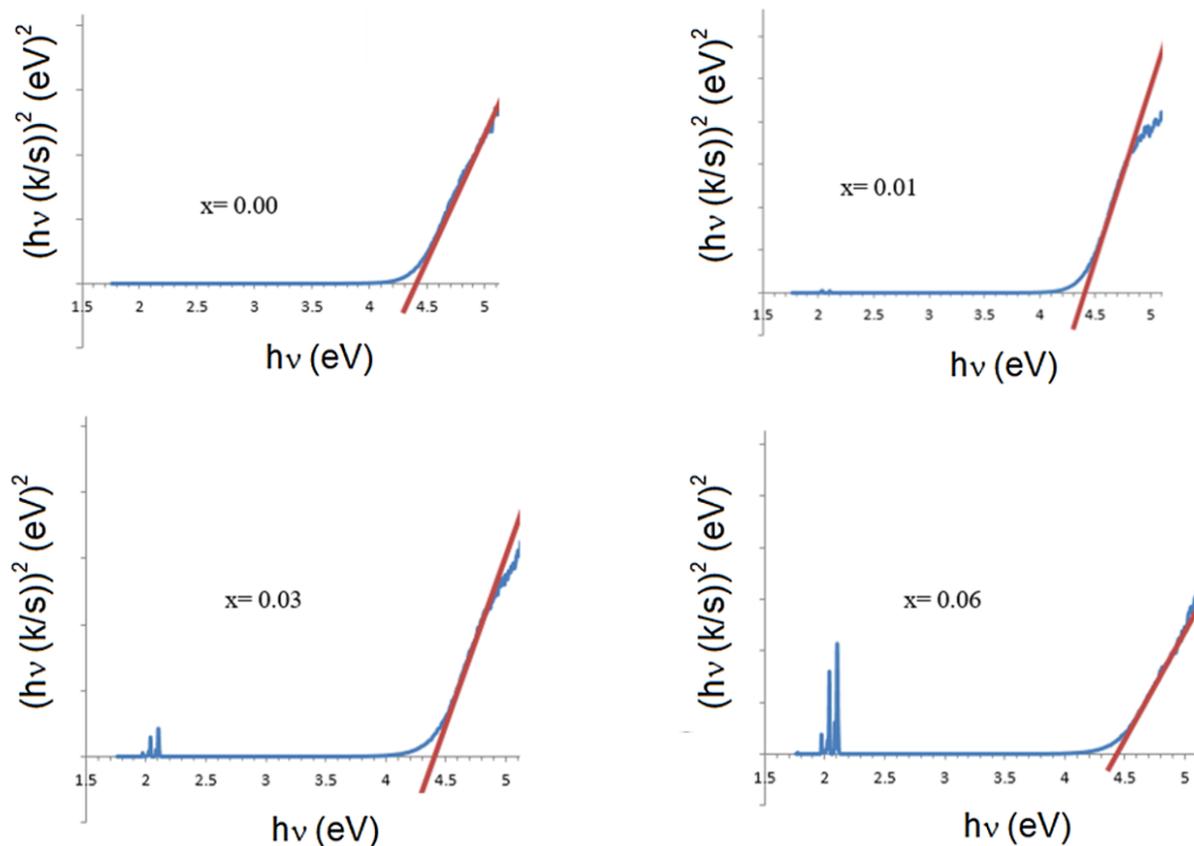


Figura 7.10. Valores de bandgap obtenidos para $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ para $x=0, 0.01, 0.03$ y 0.06 . Los valores obtenidos del bandgap en función de la concentración del ion Eu^{3+} se muestran en la Tabla 7.6.

Tabla 7.6 Valores de bandgap obtenidos para $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$

x	0	0.01	0.03	0.06
Bandgap (eV)	4.4	4.39	4.36	4.35

Los valores de bandgap obtenidos para estos fósforos son aproximados a los reportados para $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (3.28 eV) y para $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ (4.257 eV) [142,143]. En la literatura no se encontró un valor reportado del bandgap de $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$. El valor reportado para el bandgap de $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ es de 6.2 eV, y para YAG es de 6.53 eV [144].

7.1.5. Espectros de excitación

Los fósforos $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ presentan color blanco indicando la ausencia de absorción en la región visible del espectro electromagnético.

En la figura 7.11 presenta los espectros de excitación de las muestras $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ para $x=0, 0.01, 0.03$ y $0.06, 0.09, 0.12$ y 0.15 para banda de emisión en 612 nm.

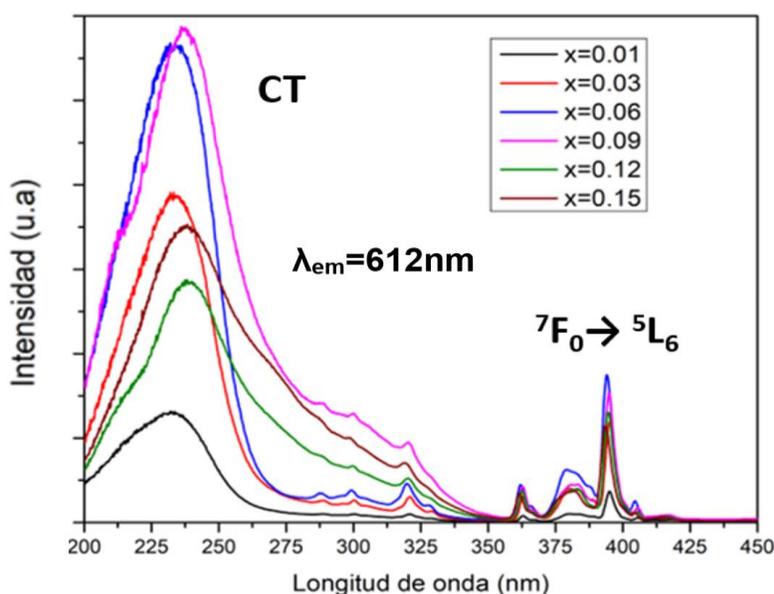


Figura 7.11. Espectros de excitación de las muestras $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ para $x=0.01$; $x=0.03$; $x=0.06$; $x=0.09$; $x=0.12$; $x=0.15$ para emisión en 612 nm.

Se observan 6 bandas de excitación en la región UV centradas en: 230, 320, 363, 380, 394 y 410 nm. La banda ubicada en 230 nm corresponde a una transición de transferencia de carga de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Las bandas centradas en 320, 363, 380, 394 y 410 se asignan a las transiciones electrónicas ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ y ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, respectivamente del ion Eu^{3+} [145]. La muestra que presenta bandas con mayor intensidad es la muestra con 6% en mol de Eu^{3+} , $\text{CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$

La banda centrada en 394 nm que corresponde a la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ resulta atractiva debido a que se encuentra dentro del intervalo de longitud de onda de emisión del chip de (In, Ga)N.

7.1.6. Espectros de emisión

La Fig.7.12 muestra los espectros de emisión de las muestras $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ $x=0, 0.01, 0.03$ y $0.06, 0.09, 0.12$ y 0.15 bajo una excitación con una longitud de onda de 394 nm . El espectro muestra bandas de emisión que corresponden a transiciones electrónicas del ion Eu^{3+} ubicado en el sitio dodecaédrico (24c) dentro de la celda unitaria del granate.

La banda de mayor intensidad es la centrada en 592 nm , es una emisión de color naranja.

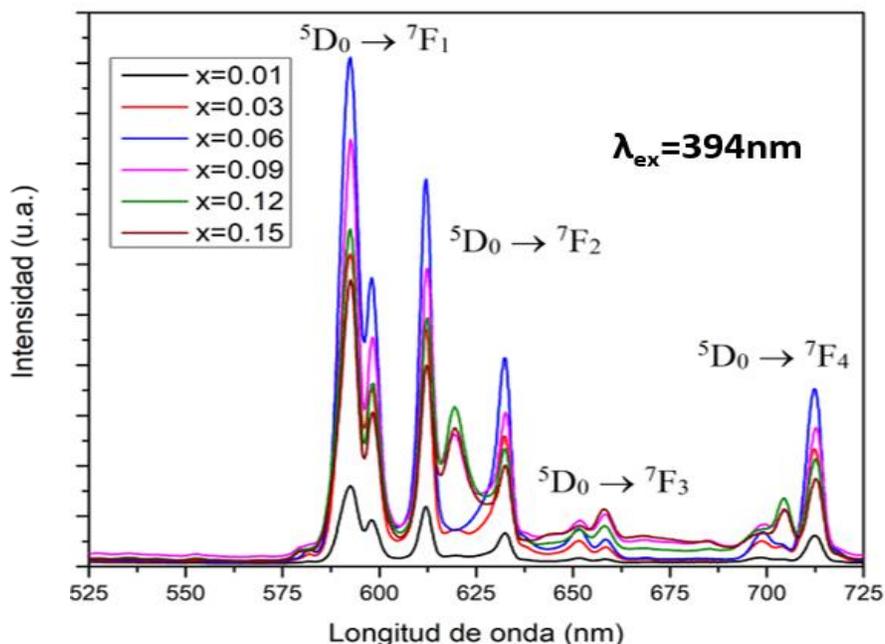


Figura 7.12. Espectros de emisión de las muestras $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ para $x=0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$ y 0.15 bajo una excitación de 394 nm .

Las bandas centradas en 592 y 597 nm son las de mayor intensidad y corresponden a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Esta transición es de dipolo magnético, transición permitida por regla de selección de Laporte. El color de la emisión es de color naranja.

Las bandas centradas en 612 y 630 nm corresponden a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ esta transición es de dipolo eléctrico que de acuerdo a la ley de Judd-Ofelt es prohibida, pero se presenta cuando el ion Eu^{3+} ocupa sitios de baja simetría, su intensidad está influenciada por la simetría local del Eu^{3+} y la naturaleza de los ligantes más que otras transiciones de dipolo eléctrico. Esta transición es responsable de la típica luminiscencia roja en fósforos como $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ o $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ [146]. Las bandas centradas en 653 y 660 nm corresponden a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, esta transición en general es muy débil,

porque es prohibida de acuerdo a la teoría de Judd-Ofelt. Las bandas centradas en 705 y 713 nm corresponden a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ del ion Eu^{3+} .

Para determinar la simetría del entorno del campo cristalino alrededor del ion Eu^{3+} , generalmente se utiliza el parámetro de asimetría, R, que se define como la relación de intensidades ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ [147]. El parámetro de asimetría es utilizado para medir el grado de distorsión del sitio donde se encuentra en este caso, el ion Eu^{3+} . La Tabla 7.7 muestra los valores del parámetro de asimetría en función de la concentración del ion Eu^{3+} .

Tabla 7.7 Parámetro de asimetría en función de la concentración del ion Eu^{3+} en los fósforos $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ para $x = 0, 0.01, 0.03$ y 0.06 .

x	Área de banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	Área de banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	R
0.01	2573.534	2454.265	0.954
0.03	9938.925	9047.872	0.91
0.06	17339.265	13837.096	0.798

La desviación de la simetría D_2 del sitio dodecaédrico donde se localiza el ion Eu^{3+} hacia simetrías más bajas conduce a un valor mayor de R ($R > 1$), y hacia simetrías más altas en el sitio produce un valor pequeño de R ($R < 1$) [148]. Los valores obtenidos de R indican que el sitio dodecaédrico ocupado por el ion Eu^{3+} , presenta una desviación de la simetría D_2 hacia una simetría más alta, el sitio dodecaédrico tiende a formar una geometría cercana a la cúbica.

Los resultados obtenidos del refinamiento Rietveld efectivamente mostraron que el ion Eu^{3+} en estos fósforos ocupa el sitio dodecaédrico (24c Wyckoff) el cual presenta una relación de aristas d_{88}/d_{81} de valor 1.08-1.10 que muestra que las longitudes de las aristas son casi iguales.

La muestra que presenta mayor intensidad de emisión es la muestra que contiene el 6% de Eu^{3+} , $\text{CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$, muestras con concentraciones de Eu^{3+} superiores a 6% en mol presentaron una disminución en la intensidad de emisión, este fenómeno se conoce como extinción de luminiscencia por concentración [149].

La extinción de luminiscencia por concentración en este sistema es principalmente causada por transferencia de energía entre iones Eu^{3+} , solo es posible cuando la distancia entre dos iones es tal que da inicio la interacción entre ellos. Cuando la concentración de los iones Eu^{3+} se incrementa dentro de la estructura anfitriona, la distancia de separación entre los iones disminuye. A cierta concentración la transferencia de energía inicia, a esta se le llama concentración crítica, y la distancia

entre los dos iones se conoce como distancia crítica R_c , la cual puede ser calculada utilizando la ecuación siguiente [150]:

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

Para los fósforos $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:6\%\text{Eu}^{3+}$, $V = 1725.84 \text{ \AA}^3$, $X_c = 0.06$, N es el número de sitios posibles que pueden ocupar los iones Eu^{3+} en la celda unitaria, que para $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$, $N=16$. Se obtiene una distancia crítica, $R_c = 15.22 \text{ \AA}$.

Esta transferencia de energía generalmente se asocia con una interacción de intercambio, re-absorción de radiación y por interacciones multipolares [151].

La interacción de intercambio es importante solo cuando la función de onda de los iones activadores se traslapa directa o indirectamente, esto es posible cuando R_c entre ellos es menor a 5 \AA .

R_c se evalúa por el método de extinción de luminiscencia por concentración, sugerido por la ecuación de Blase, si el valor calculado es mayor a 5 \AA significa que la transferencia de energía está asociada al proceso de interacción multipolar [152].

Como la distancia crítica calculada para este fósforo, $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:6\%\text{Eu}^{3+}$ es mayor a 5 \AA , la interacción multipolar es el proceso dominante en estos fósforos.

Existen diferentes tipos de interacción multipolar tales como: dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo, cuadrupolo-cuadrupolo. El tipo de interacción multipolar se define con la teoría de Dexter [153].

Para determinar el mecanismo de transferencia de energía entre iones activadores Dexter propuso que la relación entre intensidad de emisión de la muestra y el contenido del ion activador se da por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{x} = k [I + \beta(x)^{\theta/3}]^{-1}$$

Donde x es la concentración del ion activador, I es la intensidad de emisión máxima, k y β son constantes para cada tipo de interacción para una estructura anfitriona dada, θ es una constante de interacción multipolar y es igual a 6, 8 o 10 que corresponde a una interacción dipolo-dipolo (d-d), dipolo-cuadrupolo (d-c) y cuadrupolo-cuadrupolo (q-q), respectivamente.

7.1.7 Estabilidad térmica

La estabilidad térmica de fósforos es uno de los más importantes parámetros para evaluar un fósforo con posibles aplicaciones en LEDs.

Es bien sabido que la temperatura del paquete de LED aumenta debido a la generación de calor por el propio LED. Los fósforos utilizados en LEDs deben tener un comportamiento de buena estabilidad térmica al menos hasta 150°C .

Los espectros de emisión en función de la temperatura de $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}: 6\% \text{Eu}^{3+}$ bajo una excitación de 394 nm se muestran en la Fig.7.13. La intensidad de emisión disminuye con el incremento de temperatura

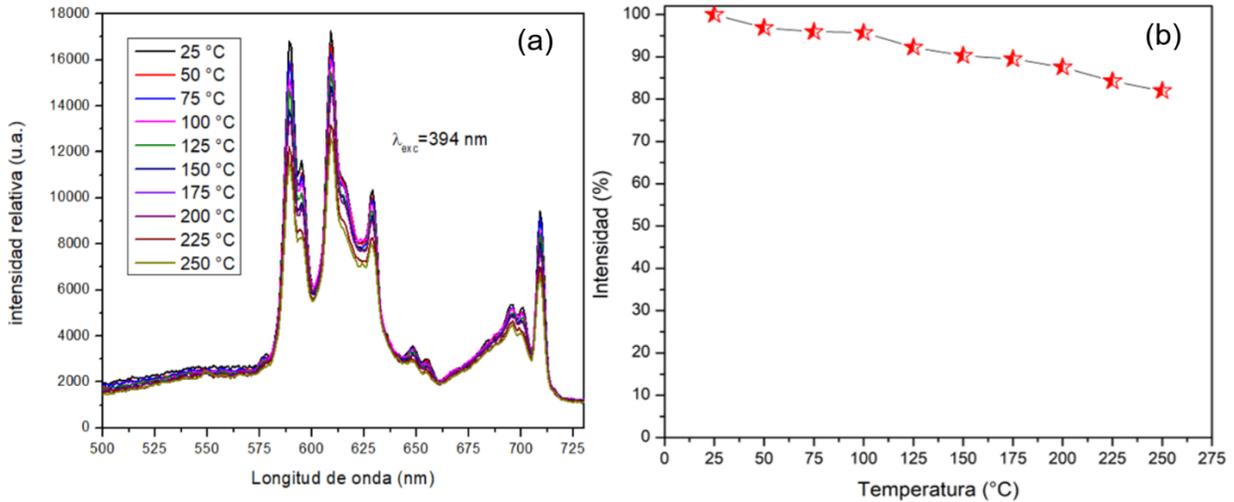


Fig. 7.13.(a) Espectros de emisión ($\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$) del fósforo $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:6\% \text{Eu}^{3+}$ a temperaturas entre 25–250°C. (b) muestra los cambios de la intensidad en función de la temperatura

La estabilidad térmica de cualquier fósforo se define con el parámetro $T_{1/2}$ que se define como la temperatura a la cual la intensidad de emisión disminuye en un 50% de su valor máximo observado a temperatura ambiente.

En nuestro caso no fue posible determinar este parámetro porque en el intervalo de temperatura en que se hizo la medición (20-250°C) a 250°C la intensidad solo disminuyó en un 20%.

La dependencia de la intensidad del ion Eu^{3+} en función de la temperatura, $I(T)$, puede describirse con la ecuación de Arrhenius [154]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + B \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)}$$

Donde I_0 es la intensidad a temperatura ambiente, en este caso a 15-20 °C, B es la velocidad de la extinción de luminiscencia por temperatura, E_A es la barrera de energía, o energía de activación, como resultado del cruce de parábolas del estado emisor ($\text{Eu}^{3+} \text{ } ^5\text{D}_0$) al estado fundamental, k es la constante de Boltzmann ($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV}$) y T es la temperatura.

De acuerdo, a esta ecuación, si se grafica $\ln [I_0/I_T - 1]$ vs $1/kT$ se obtiene una línea recta, la energía de activación E_A se iguala a la pendiente de esta línea.

La Fig.7.14 muestra esta gráfica y aparece con una pendiente de -0.145

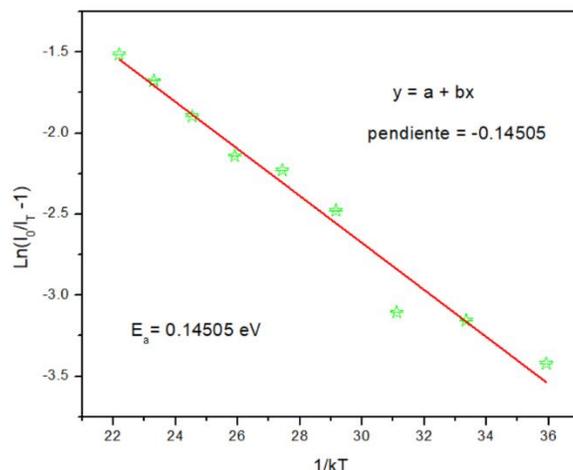


Fig.7.14 Cálculo de la energía de activación del fósforo $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:6\% \text{Eu}^{3+}$

La energía de activación para el fósforo $\text{CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ es de 0.145 eV, este valor es comparable al obtenido para el granate $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, $E_a = 0.19$ eV.

El fósforo $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:6\% \text{Eu}^{3+}$ presenta una disminución en su intensidad de emisión de solo el 20 % a una temperatura de 250°C, indicando que presenta una excelente estabilidad térmica contra el efecto de extinción de luminiscencia por temperatura.

Generalmente, 3 procesos diferentes pueden ser considerados como posibles mecanismos de extinción de luminiscencia por temperatura [155]: 1) relajación por multi-fonón; 2) estimulación térmica a la banda de conducción; 3) cruce de parábolas.

Basado en el diagrama de coordenada configuracional la extinción de luminiscencia por temperatura puede explicarse razonablemente por el proceso de cruce de parábolas térmicamente activado [156]. A temperatura ambiente la mayoría de los electrones regresan al estado fundamental por el proceso de multi-fonón emitiendo luz visible. Bajo radiación UV azul, los electrones son excitados del estado fundamental al 5D_1 ($J=0,1$ y 2). El 5D_2 y 5D_1 son relajados al 5D_0 a través de un proceso radiativo. Con el incremento de temperatura la mayoría de los electrones absorben la energía de activación ΔE y alcanzan la misma energía de la transferencia de carga del $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ y llegan al estado fundamental a través de un proceso no radiativo, que se representa por el cruce de parábolas. (Fig.7.15)

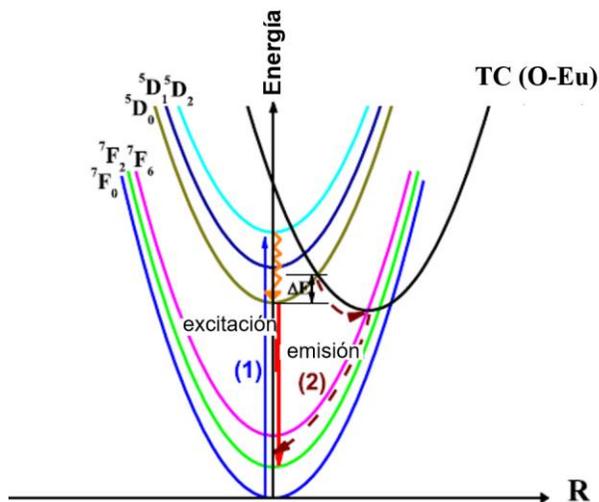


Fig.7.15 Diagrama de coordenada configuracional de Eu^{3+} en $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ que explica el mecanismo de cruce de parábolas en la extinción de luminiscencia por incremento de temperatura.

Es bien conocido que los materiales luminiscentes con altas temperaturas de extinción de luminiscencia usualmente tienen estructuras cristalinas rígidas, de modo que se contrarresta la expansión al incrementar la temperatura, por lo que el desplazamiento de la parábola (ΔR) es lo más pequeño posible.

7.1.8. Tiempos de decaimiento

El tiempo de decaimiento expresa la tasa radiativa de las transiciones con respecto al total de transiciones, siendo éstas de dos tipos posibles, transiciones radiativas y no radiativas, este tiempo es el que tarda en decaer al estado basal de manera radiativa la cantidad de $1/e$ de los electrones en el estado excitado, por lo tanto si hay únicamente un tipo de decaimiento radiativo, dado por una transición electrónica, el comportamiento observado en la curva de decaimiento expresada por la población restante de los electrones en el estado excitado y su decaimiento, se observaría como un comportamiento monoexponencial, si la muestra tuviera dos maneras diferentes de decaimiento radiativo desde el estado excitado al estado basal se obtendría un tiempo de decaimiento para cada una de las transiciones radiativas, ya que el tiempo en el cual tarda de pasar del estado excitado al estado basal tendría que ser diferente siendo una transición radiativa diferente a la otra, a este tipo de comportamiento se le conoce como biexponencial y su ajuste por lo tanto es la suma exponencial de dos términos exponenciales [157].

La manera en la cual pueden ocurrir otro tipo de transición radiativa en una muestra fluorescente, es si el centro activador ocupa dos sitios diferentes en la muestra, ya sea dentro de la misma matriz

anfitriona o por ejemplo en una fase diferente en la muestra, en ambas formas la razón de esta diferencia está en el ambiente electrónico el cual será diferente en los dos sitios, por lo tanto tiempos de decaimiento diferentes, también hay otras maneras de que ocurra una transición radiativa, por supuesto hay que tener en cuenta que puede ocurrir una transferencia de energía de los centros activadores de luminiscencia a otro ion activador de luminiscencia, como otro catión metálico, el anión O^{2-} , o un defecto en la matriz anfitriona [158].

Se acostumbra reacomodar la información obtenida en la intensidad de luminiscencia y ajustarla con una escala logarítmica de base 10, si se observa una recta será monoexponencial, si se observa una gráfica curva, se tendrá un comportamiento biexponencial, que probablemente sea causado porque el ion activador de luminiscencia ocupe otro sitio en la red o haya una transferencia de energía que provoque otra transición electrónica diferente, de la cual obtendremos un tiempo de decaimiento diferente [159].

Los tiempos de decaimiento de Eu^{3+} en la estructura anfitriona $CaY_2Al_4SiO_{12}$ en función de la concentración de Eu^{3+} mostraron ser curvas monoexponenciales. Los resultados se muestran en la Figura 7.16 (a) y 7.16 (b) en base Log_{10} . Las mediciones de tiempo de decaimiento para la emisión de 592 nm de longitud de onda de los iones Eu^{3+} bajo excitación con $\lambda_{ex} = 394$ nm se realizaron en los fósforos $CaY_{2-x}Eu_xAl_4SiO_{12}$ ($x = 0, 0.01, 0.03$ y 0.06).

Estas curvas de decaimiento pueden ser ajustadas usando el software Origin, con una ecuación exponencial de orden uno como se muestra en la siguiente expresión:

$$I = A_1 \exp(-t/t_1)$$

Donde I es la intensidad de luminiscencia en el tiempo t , A_1 es una constante, y t_1 es el tiempo de decaimiento para el componente exponencial.

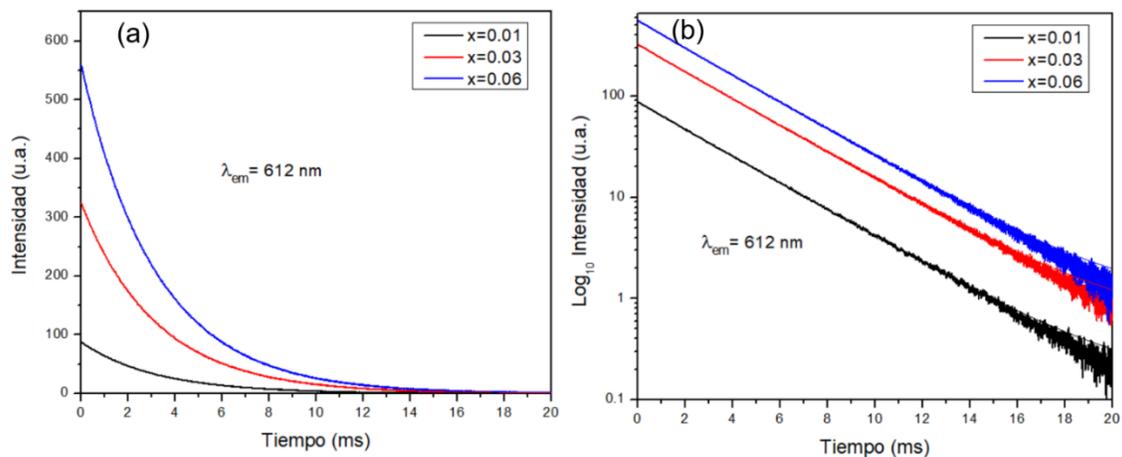


Fig. 7.16. Curvas de decaimiento de $CaY_2Al_4SiO_{12}:Eu^{3+}$

Los tiempos de decaimiento disminuyen ligeramente para las muestras que contienen altas concentraciones de Eu^{3+} . Existen factores que afectan el tiempo de decaimiento de la luminiscencia de los iones Eu^{3+} en las redes anfitrionas individuales, como la energía de la transición de transferencia de carga o la transferencia de energía entre iones activadores de luminiscencia, la composición química de la red, etc. Los tiempos de decaimiento de la emisión de Eu^{3+} desde el sitio dodecaédrico en la red anfitriona $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ se recopilan en la Tabla 7.8

Tabla 7.8 Tiempos de decaimiento de $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$

x	0.01	0.03	0.06
Tiempo de decaimiento (ms)	3.238 ± 0.00128	3.237 ± 0.00105	3.214 ± 0.00102

7.1.9. Eficiencia de luminiscencia

Las mediciones de eficiencia cuántica (QY) de los fósforos se obtuvieron con una esfera de integración, acoplada al espectrofotómetro de fluorescencia F7000.

Las mediciones de eficiencia cuántica realizadas en el espectrofotómetro se basaron en la siguiente expresión: $\phi = \phi_d - (1 - A_d) \phi_I$

donde ϕ_d y ϕ_I son las relaciones entre la intensidad de emisión y absorción bajo excitación directa e indirecta, respectivamente, y A_d es la absorbancia bajo excitación directa [160]. La Fig.7.17 muestra el esquema de configuración de excitación directa e indirecta en la esfera de integración.

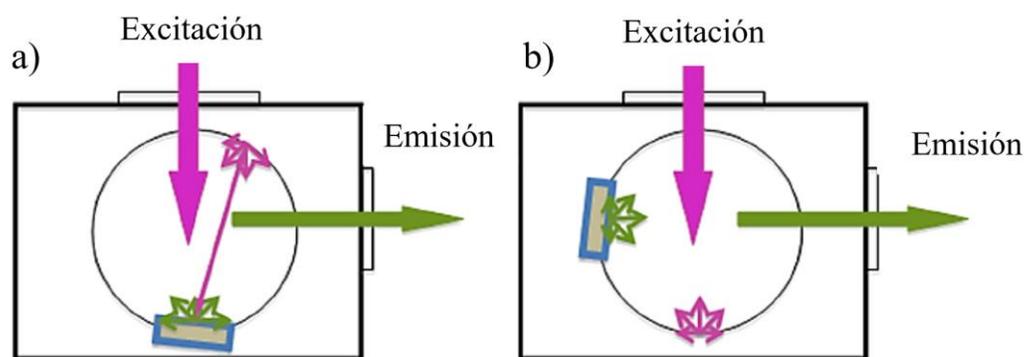


Fig. 7.17. Modos de excitación para medir la eficiencia de luminiscencia (QY) (a) excitación directa (b) excitación indirecta

El estándar de referencia que se utilizó fue el salicilato de sodio, que tiene un valor de eficiencia cuántica de 44%. La longitud de onda de excitación utilizada para las mediciones de eficiencia cuántica en todas las muestras fue de 394 nm. El QY aumenta con el aumento del contenido del ion Eu^{3+} . La eficiencia de luminiscencia más alta fue del 18% para la muestra con un 6% en mol de Eu^{3+} . Los rendimientos cuánticos de los fósforos $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ en función de la concentración del ion Eu^{3+} se presentan en la Fig. 7.18

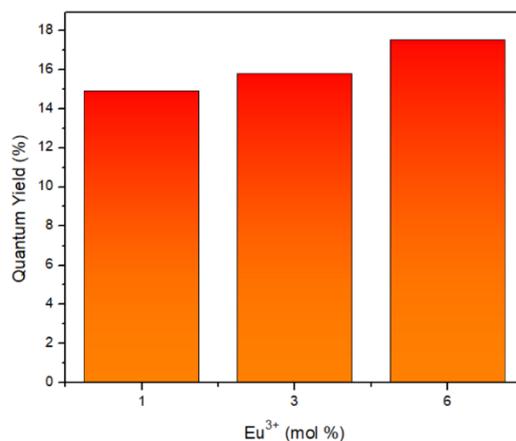


Fig.7.18 Quantum Yield (Eficiencia de luminiscencia) de los fósforos $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ en función de la concentración del ion Eu^{3+}

Los valores de QY se ubicaron entre 15-18%, aumentan ligeramente con el incremento de la concentración de iones Eu^{3+} . Es un QY bajo debido a que la banda de excitación utilizada para excitar los fósforos $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ es la banda centrada en 394 nm que se debe a la transición ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ del ion Eu^{3+} la cual es de baja intensidad, es una transición prohibida por ser $4f \rightarrow 4f$.

7.1.10 Coordenadas cromáticas CIE y temperatura correlacionada del color (CCT)

Las coordenadas de cromaticidad fueron calculadas para las tres diferentes concentraciones de Eu^{3+} en $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ utilizando el diagrama de cromaticidad CIE 1931 y se muestran en la Fig.7.19.

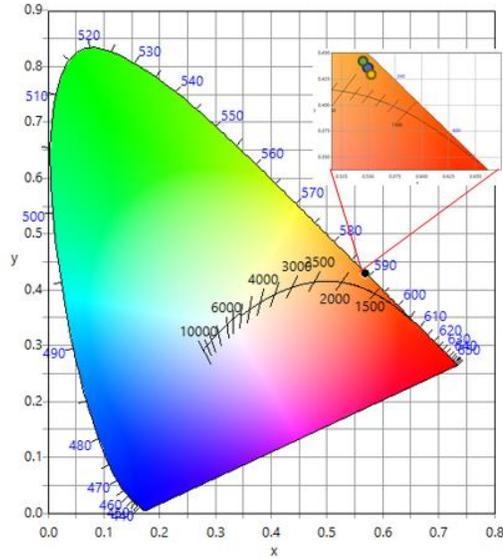


Fig. 7.19. Diagrama de cromaticidad CIE para los fósforos $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ para $x = 0.01, 0.03$ y 0.06 . ($\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$).

Los tres puntos de color de las muestras se ubican en la región naranja.

Los valores del índice de reproducción cromática (CRI), de la temperatura correlacionada del color (CCT), y la eficiencia luminosa de los fósforos se calcularon utilizando las coordenadas cromáticas CIE obtenidas y la fórmula empírica dada por McCamy que utiliza el programa Colorcalculator de Osram. Las coordenadas del color para los fósforos $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ y los valores de CCT se muestran en la Tabla 7.9. Las coordenadas del color, CRI, CCT, la pureza del color y la eficiencia luminosa son cantidades fotométricas.

Pureza de color

La pureza del color se conoce también como saturación, que representa la intensidad cromática de un color [161]. Se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{Pureza del color} = \frac{\sqrt{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2}}{\sqrt{(x_d-x_i)^2 + (y_d-y_i)^2}} \times 100$$

donde (x, y) son las coordenadas CIE de los compuestos sintetizados, (x_i, y_i) son las coordenadas de color de luz blanca, $(0.333, 0.333)$ y (x_d, y_d) son las coordenadas de color de la longitud de onda dominante de la región naranja-rojo. La pureza del color obtenida de los fósforos $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ($x = 0.01, 0.03$ y 0.06) fue de 88.2, 88.5 y 88.4 % respectivamente. Esto indica una pureza del color satisfactoria.

Lumen equivalente (LE)

El flujo luminoso es una medida de la potencia de la luz visible. Flujo fotópico, expresado en lúmenes, se define en función de la sensibilidad del ojo humano, el cual es más sensible al amarillo-verde.

Un lumen equivale a 1.464 mW a 555 nm, en donde el ojo humano tiene la máxima sensibilidad, para otras longitudes de onda, se requiere más de 1.464 mW de potencia para producir un lumen de luz, donde 1 watt a 555 nm = 683.0 lúmenes [162].

Los valores de LE fueron obtenidos con el programa Colorcalculator de Osram utilizando los espectros de emisión de las muestras, los resultados se muestran en la Tabla 7.9.

Tabla 7.9. Propiedades fotométricas de $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0.01, 0.03$ y 0.06)

x	CIE 1931 (x, y)	Pureza de color (%)	CCT (K)	L.E. (lm/W)	λ_{em} (nm)
0.01	x=0.6259 y=0.3737	88.2	1326	219	592
0.03	x=0.6271 y=0.3725	88.5	1252	221	592
0.06	x=0.6266 y=0.3730	88.4	1245	220	592

Estos resultados son comparables a los obtenidos en el sistema $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ [163].

7.1.11 Mezcla YAG: 5% Ce^{3+} + $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$: 6% Eu^{3+}

Se prepararon 2g de YAG:5% Ce^{3+} utilizando el método de coprecipitación y posterior tratamiento térmico [164].

Se mezclaron en cantidades equivalentes los fósforos YAG:5% Ce^{3+} y el $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$: 6% Eu^{3+} hasta conseguir una mezcla homogénea. Se obtuvo el espectro de emisión de esta mezcla bajo una excitación de 405 nm que se ubica dentro del intervalo de emisión del chip de (In,Ga) N. Fig. 7.20.

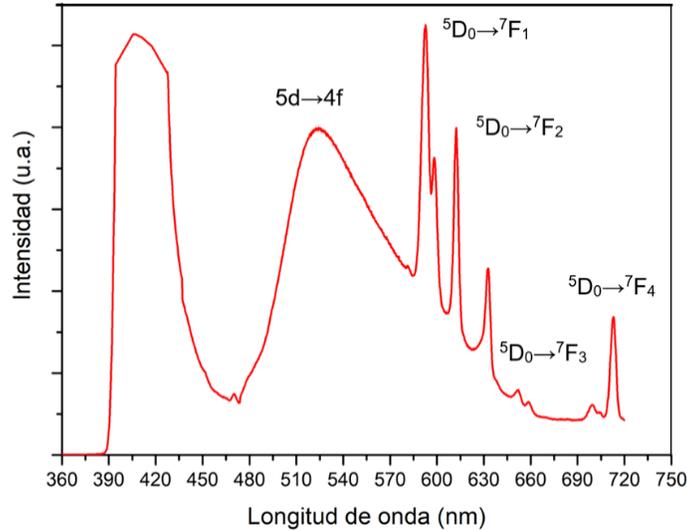


Fig. 7.20. Espectro de emisión de mezcla YAG:Ce³⁺ y CaY₂Al₄SiO₁₂: Eu³⁺ bajo una λ_{exc} de 402 nm

Se observa una banda de emisión en 415 nm de emisión en azul, que se asigna a la emisión del chip de (In,Ga) N. La banda centrada en 525 nm corresponde a la emisión en amarillo del fósforo YAG: Ce³⁺ que se asigna a la transición 5d (²A_{1g}) → 4f (²F_{5/2} y ²F_{7/2}) del ion Ce³⁺. Se observan otras bandas centradas en 592, 612-630, 653-660 nm, que corresponden a las transiciones ⁵D₀→⁷F₁, ⁵D₀→⁷F₂ y ⁵D₀→⁷F₃, respectivamente, del ion Eu³⁺. Con los datos del espectro de emisión se obtienen las coordenadas del color y es posible obtener los valores de CRI y CCT (índice de reproducción cromática y temperatura correlacionada del color), como se muestra en la Fig.7.21.

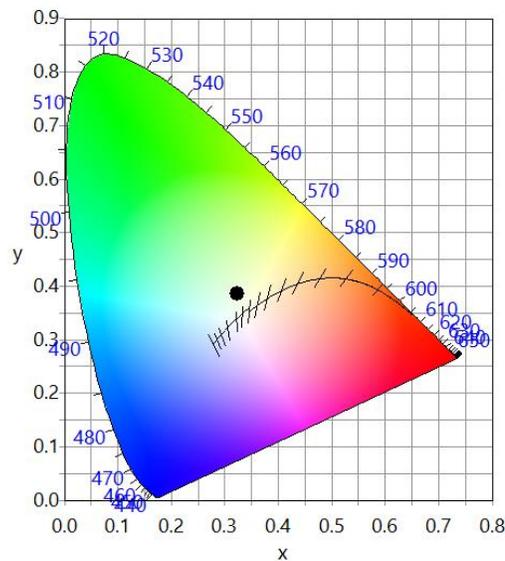


Fig. 7.21. Diagrama de cromaticidad CIE para la mezcla de fósforos YAG:0.05Ce³⁺ + CaY₂Al₄SiO₁₂:0.06 Eu³⁺ bajo una excitación de 405 nm.

El valor de las coordenadas de cromaticidad fue de: $x=0.3221$, $y=0.3863$ indican que es luz blanca. El valor obtenido para CCT fue de 3200 K y el valor obtenido para CRI fue de 71%. Las coordenadas de cromaticidad CIE obtenidas indican emisión blanca, el valor obtenido de la temperatura correlacionada del color (CCT) es de 3200 K un valor que se encuentra en el límite inferior del intervalo recomendable (3200–4000 K) y el valor del CRI de 71% es el mismo que se presenta cuando va solamente el fósforo YAG:Ce, el valor obtenido del CRI no es satisfactorio. La eficiencia de luminiscencia para estos fósforos $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ es muy baja y no se logra mejorar la calidad de la luz blanca producida.

7.2 Sistema $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$

7.2.1. Patrones de difracción de rayos X

La Figura 7.22. muestra los patrones de difracción de las muestras $\text{Mg}_3\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ para $x=0, 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.10 .

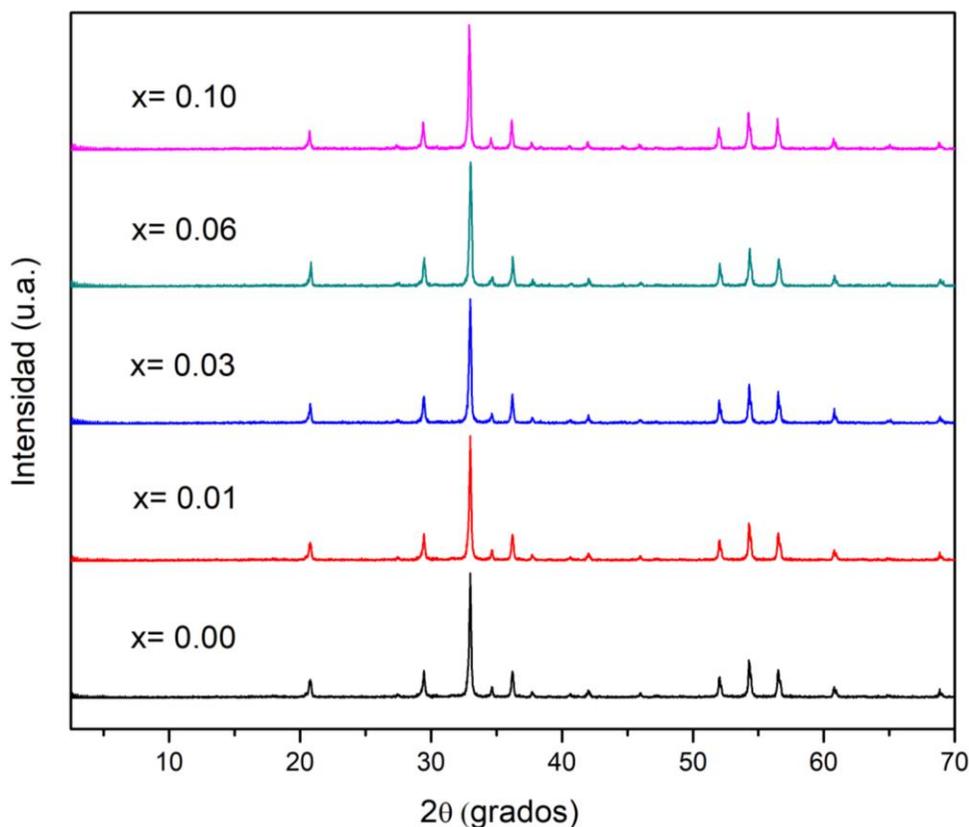


Fig. 7.22. Patrones de difracción de rayos X de las muestras $\text{Mg}_3\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Los patrones de difracción son muy similares, lo que indica que al sustituir los iones Sm^{3+} por algunos iones Y^{3+} no se altera la estructura cristalina de $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Los iones Sm^{3+} sustituyen a los iones

Y^{3+} que se ubican en el sitio dodecaédrico de esta estructura de tipo granate. En el sitio dodecaédrico los iones Y^{3+} presentan número de coordinación 8. El radio iónico de los iones Y^{3+} es de 101.9 pm y el radio iónico de los iones Sm^{3+} con número de coordinación 8 es de 107.9 pm, por lo que se espera un ligero incremento en el parámetro de red de esta estructura con el aumento de la concentración del ion Sm^{3+} .

La Figura 7.23 muestra el patrón de difracción de la muestra $Mg_3Y_{2-x}Sm_xGe_3O_{12}$ para $x=0.03$ con identificación utilizando el software Diffrac-Plus y la base de datos del ICDD.

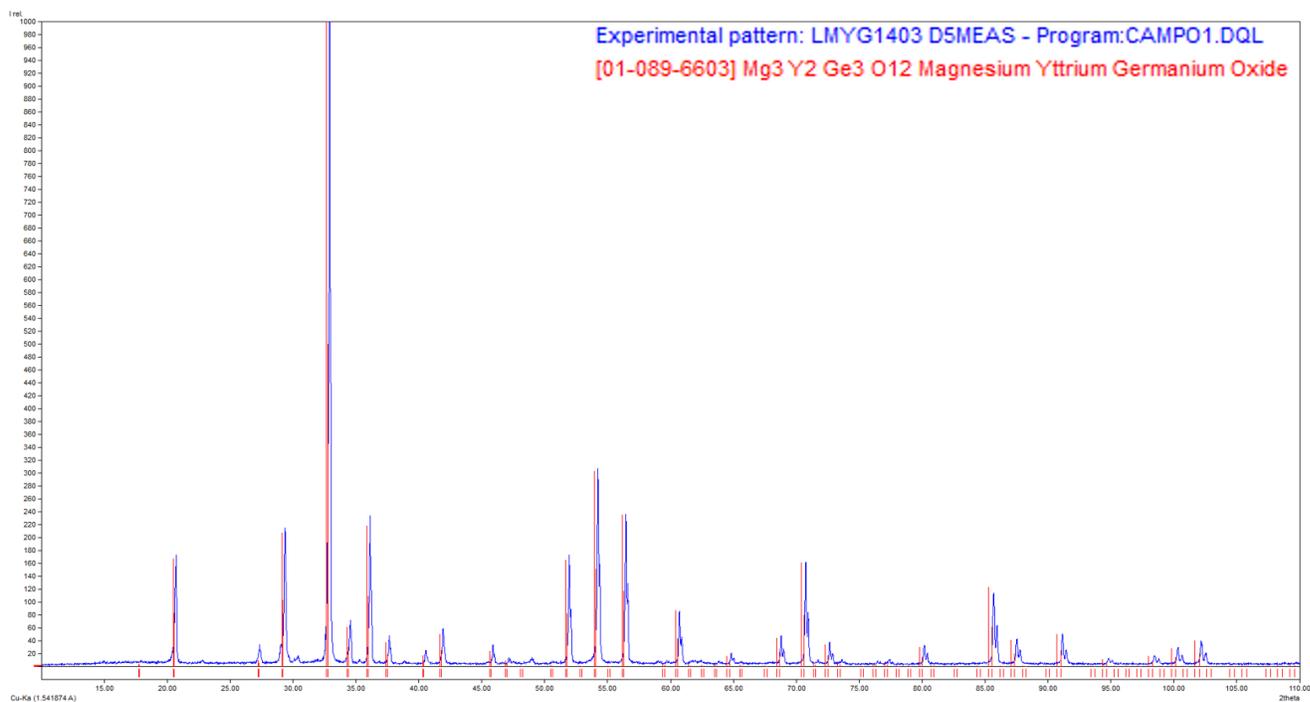


Figura 7.23. Identificación del patrón de difracción de la muestra $Mg_3Y_{1.97}Sm_{0.03}Ge_3O_{12}$

El patrón de difracción identifica una fase cristalina única, representada por la tarjeta de datos cristalográficos con número 01-089-6603 del ICDD, que corresponde al compuesto $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$, es una estructura de tipo granate con grupo espacial $Ia-3d$ (No.230) la tarjeta de datos cristalográficos se encuentra en el Anexo 3. Se observan algunos picos de mínima intensidad que no corresponden a la fase, ubicados en $2\theta = 31, 38$ y 49° , los cuales no se identificaron como otra fase cristalina.

7.2.2. Refinamientos Rietveld

Los refinamientos Rietveld se hicieron para los difractogramas de 4 muestras:

$Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$, $Mg_3Y_{1.97}Sm_{0.03}Ge_3O_{12}$, $Mg_3Y_{1.94}Sm_{0.06}Ge_3O_{12}$, $Mg_3Y_{1.90}Sm_{0.10}Ge_3O_{12}$.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras fueron obtenidos con radiación K_{α} de Cu. La intensidad de la difracción se obtuvo para el intervalo de 2θ de $10-110^{\circ}$, con un tamaño de paso de 0.02° y 6.0 s por paso. Las estructuras cristalinas fueron refinadas con la técnica Rietveld usando el programa Topas 6.0, el perfil de los picos de difracción se modeló con la función pseudo-Voigt. El patrón de difracción teórico se construyó a partir de los datos cristalográficos obtenidos del artículo de D. Levy, J. Barbier [165].

Los parámetros refinados fueron: parámetro de red, tamaño de cristalito, parámetros de ocupación, distancias de enlaces Metal-Oxígeno y distancias de enlaces O-O (aristas en las diferentes posiciones de Wyckoff).

La figura 7.24 muestra los gráficos de los refinamientos de los patrones de difracción de las muestras $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$, $Mg_3Y_{1.97}Sm_{0.03}Ge_3O_{12}$, $Mg_3Y_{1.94}Sm_{0.06}Ge_3O_{12}$ y $Mg_3Y_{1.9}Sm_{0.1}Ge_3O_{12}$.

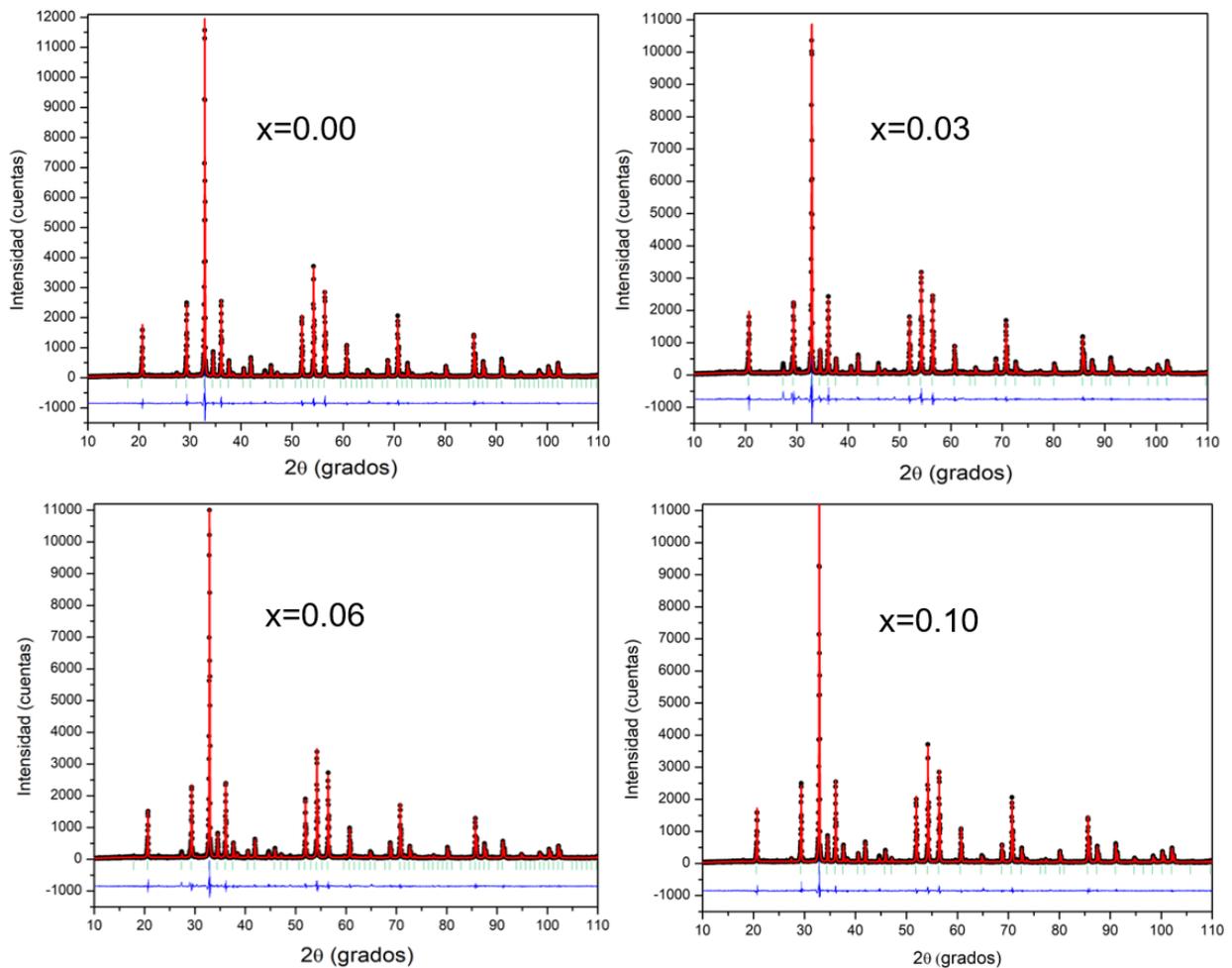


Figura 7.24. Refinamientos Rietveld de los patrones de difracción de las muestras $Mg_3Y_{2-x}Sm_xGe_3O_{12}$ para $x = 0.00, 0.03, 0.06$ y 0.10 .

En las tablas 7.10, 7.11, 7.12 y 7.13 se muestran los resultados de los refinamientos Rietveld.

Tabla 7.10. Datos cristalográficos obtenidos de los refinamientos Rietveld de $\text{Mg}_3\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

Parámetros refinados	x=0.00	x= 0.03	x=0.06	x=0.10
a (Å)	12.232 (1)	12.238 (1)	12.241(1)	12.246 (1)
V (Å ³)	1830.17	1832.86	1834.16	1836.46
Tamaño de cristalito (nm)	364 (5)	302 (5)	272 (7)	323 (7)
R _{wp} (%)	7.8	8.5	8.6	9.3
R _{exp}	7.1	7.7	7.0	8.1
χ^2	1.206	1.218	1.509	1.31

Tabla 7.11. Parámetros de ocupación de $\text{Mg}_3\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (x= 0.01, 0.03 y 0.06)

Iones	Posición Wyckoff	x = 0	x= 0.03	x=0.06	x=0.10
Mg ²⁺	24(c)	0.3333 (2)	0.3333(2)	0.3333 (2)	0.3333 (2)
Y ³⁺	24(c)	0.6666 (1)	0.6581(3)	0.6486 (2)	0.6352 (3)
Sm ³⁺	24(c)	0	0.0086 (3)	0.0181 (3)	0.0315 (2)
Mg ²⁺	16(a)	1	1	1	1
Ge ⁴⁺	24(d)	1	1	1	1
O ²⁻	96(h)	1	1	1	1

Tabla 7.12. Distancias de enlaces y ángulos de la muestra $Mg_3Y_{1.94}Sm_{0.06}Ge_3O_{12}$

Enlaces	Posición Wyckoff	Distancia de enlace (Å)	enlaces	ángulo de enlace (grados)
Mg/Y/Sm/-O (4)	24c	2.4399 (5)	Mg/Y/Eu/-O-Mg	102.21 (9)
Mg/Y/Sm/-O (2)	24c	2.3373 (4)	Mg/Y/Eu/-O-Ge	95.28 (9)
Mg/Y/Sm-O (2)	24c	2.3065 (5)	Mg-O-Ge	127.30 (9)
Mg-O (6)	16a	2.0452 (5)		
Ge-O (4)	24d	1.7641(4)		

Tabla 7.13. Distancias de enlace O-O, arista compartida (d_{88}) y arista no compartida (d_{81}) de $Mg_3Y_{2-x}Sm_xGe_3O_{12}$ para $x = 0, 0.01, 0.03$ y 0.06

x	d_{81} (Å)	d_{88} (Å)	d_{88}/d_{81}
0.00	2.9710 (9)	2.6756 (10)	0.9005
0.03	2.9758 (8)	2.6789 (9)	0.9002
0.06	2.9794 (8)	2.6819 (10)	0.9001
0.10	3.1012 (9)	2.6900 (10)	0.8674

Los resultados mostrados en la **Tabla 7.10** muestran que se obtuvo una sola fase cristalina, la fase de $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$ la cual cristaliza en una estructura de tipo granate inverso.

El parámetro de red en los fósforos $Mg_3Y_{2-x}Sm_xGe_3O_{12}$ ($x = 0.01, 0.03$ y 0.06) presenta una ligera variación con la concentración de iones Sm^{3+} , esto se debe a que el radio iónico del ion Sm^{3+} con número de coordinación 8 es de 106.6 pm y el radio iónico del Y^{3+} con número de coordinación 8 es de 101.9 pm. Los valores del factor de discrepancia (R_{wp}), los valores esperados (R_{exp}) y el índice de bondad de ajuste (χ^2 , donde $\chi = R_{wp} / R_{exp}$) muestran la calidad de los refinamientos.

La **Tabla 7.11** muestra que los iones Y^{3+} y Mg^{2+} se localizan en el sitio dodecaédrico, posición 24c de Wyckoff con una ocupación de 2/3 y 1/3 respectivamente y los iones Sm^{3+} se localizan en este sitio dodecaédrico sustituyendo a los iones Y^{3+} . En la celda unitaria existen 24 sitios dodecaédricos de los cuales 8 son ocupados por los iones Mg^{2+} y los 16 restantes son ocupados por los iones Y^{3+} .

Con los parámetros de ocupación obtenidos para los iones Sm^{3+} , se obtuvieron los valores de las concentraciones del ion Sm^{3+} : 0.0258, 0.0543, 0.0945 para $x= 0.03, 0.06$ y 0.10 , respectivamente.

Los resultados también muestran que los iones Mg^{2+} ocupan todos los sitios octaédricos, posición 16a de Wyckoff, y los sitios tetraédricos los ocupan los iones Ge^{4+} posición 24 a de Wyckoff.

Los resultados de la **Tabla 7.12** muestran las longitudes de enlace de Mg/Y/Sm/-O en el sitio dodecaédrico, en este sitio existen 8 enlaces, 4 enlaces de 2.4399Å , 2 enlaces de 2.3373Å , y 2 enlaces de 2.3065Å , como se aprecia en la Fig.7.25, lo que significa que el sitio dodecaédrico (simetría puntual D_2) presenta una gran distorsión y no presenta simetría de inversión.

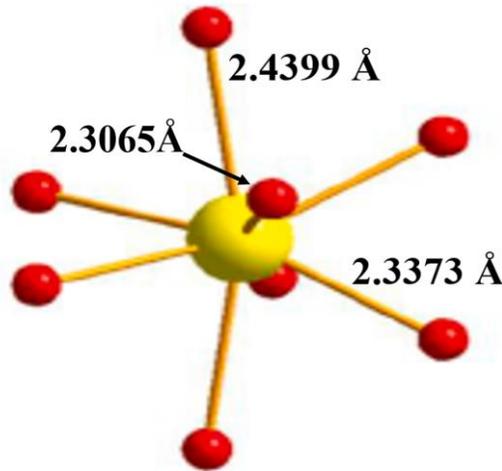


Fig.7.25 Sitio dodecaédrico distorsionado

Los resultados de la **Tabla 7.13** muestran las longitudes de las aristas d_{81} y d_{88} y la relación d_{88}/d_{81}

La arista d_{88} es una arista compartida, dodecaedro-dodecaedro, mientras que la arista d_{81} es una arista no compartida. Se observa en esta Tabla que las aristas tienen longitudes muy diferentes, y que el valor de la relación d_{88}/d_{81} se aleja del valor unidad (1), siendo menor ya que se ubica en el intervalo 0.90-0.86 que nos indica gran distorsión del sitio dodecaédrico.

Se calculó el factor de tolerancia para tener información acerca de la estabilidad de este granate $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ por medio de la expresión:

$$\tau = \frac{3 \sqrt{(R_B + R_D)^2 - \frac{4}{9} (R_A + R_D)^2}}{2 (R_C + R_D)}$$

De acuerdo, a la fórmula general de granates, $A_3B_2C_3D_{12}$, A corresponde a los iones Y^{3+} , B a los iones Mg^{2+} , C corresponde a los iones Ge^{4+} y D a los iones O^{2-} . Los radios iónicos obtenidos de Shannon, Y^{3+} NC 8 = 101.9 pm, Mg^{2+} NC 6 = 72 pm, Ge^{4+} NC 4 = 39 pm, O^{2-} NC4 = 138 pm.

Se obtiene un valor de $\tau = 1.153$, el cual se encuentra dentro del intervalo para óxidos de tipo granate, con lo que se puede afirmar que es una estructura cristalina estable.

7.2.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La Fig. 7.26 muestra 4 imágenes obtenidas de la muestra $Mg_3Y_{1.90}Sm_{0.10}Ge_3O_{12}$

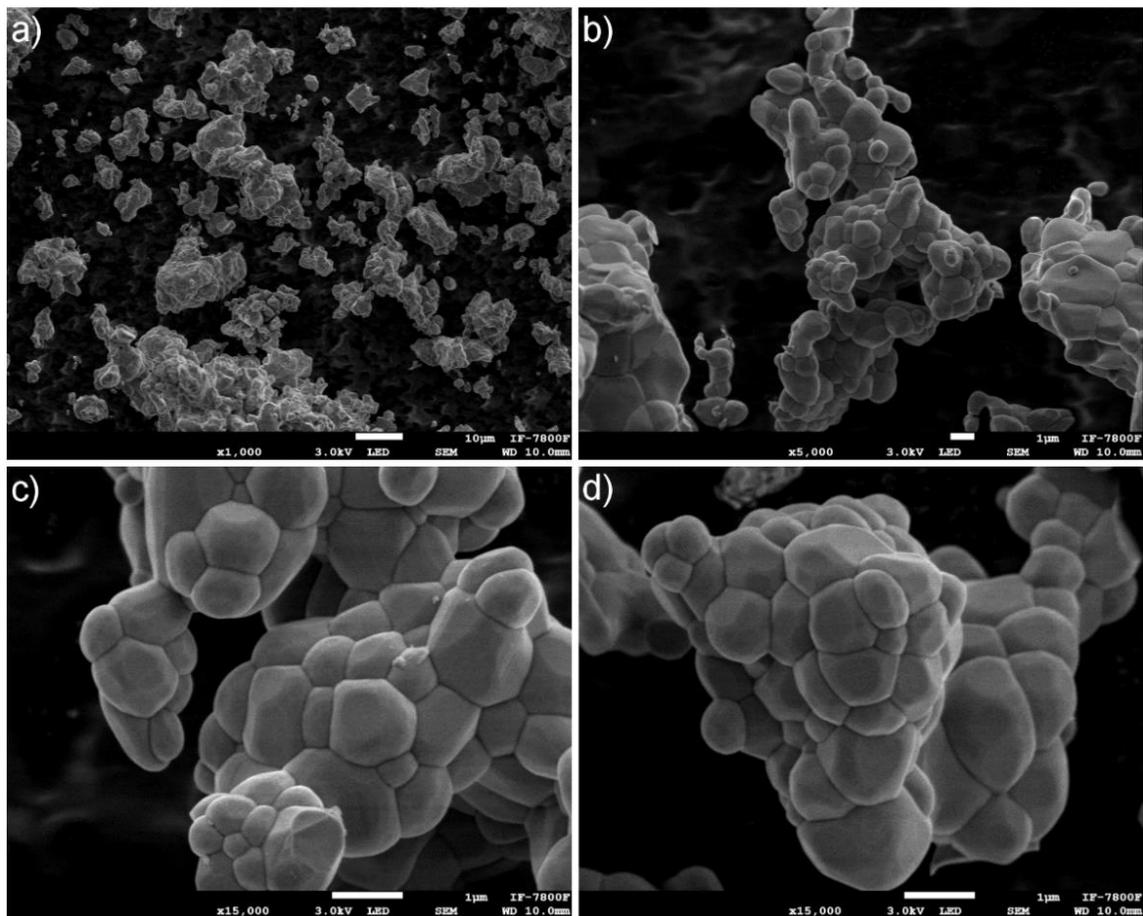


Fig. 7.26. Imágenes SEM del fósforo $Mg_3Y_{1.94}Sm_{0.06}Ge_3O_{12}$.

En las imágenes (a) y (b) se observan partículas sin aglomeración, de formas irregulares, algunas son grandes con longitud aproximada a 30 μm , y otras pequeñas menores a 10 μm . En las imágenes (c) y (d) se observa que estas partículas están formadas por cristalitas.

La Fig.7.27 muestra el espectro de energía dispersiva de rayos X de la muestra $Mg_3Y_{1.94}Sm_{0.06}Ge_3O_{12}$.

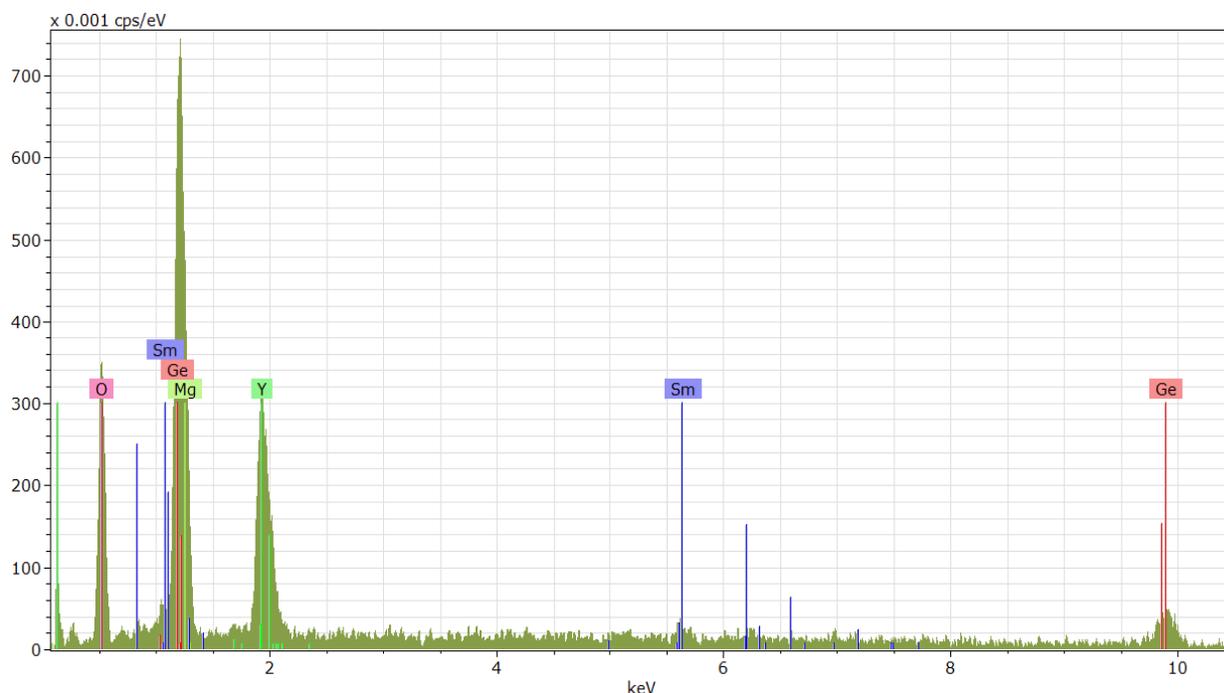


Fig. 7.27. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) de la muestra $Mg_3Y_{1.90}Sm_{0.10}Ge_3O_{12}$

El espectro de EDS de este fósforo detectó elementos presentes en la muestra de Mg, Y, Ge, Sm y O, y ningún otro elemento presente, lo cual confirma la composición química de la muestra $Mg_3Y_{1.90}Sm_{0.10}Ge_3O_{12}$. Se puede afirmar que el fósforo es de alta pureza.

La Tabla 7.14 muestra el % en peso de los elementos detectados.

Tabla 7.14 Concentración de elementos detectados en la muestra

Elemento	% peso
O	29.57
Mg	15.83
Ge	31.36
Y	21.28
Sm	1.96
	100

La composición química del fósforo $Mg_3Y_{1.90}Sm_{0.10}Ge_3O_{12}$ en la superficie de la muestra se estableció utilizando rayos X dispersivos de energía (EDX). Para una típica cuantificación de elementos presentes en una muestra, se registraron datos de tres regiones diferentes de la muestra y se tomó el

promedio como la composición elemental de la muestra. El espectro muestra la presencia de magnesio (Mg), oxígeno (O), silicio (Si), germanio (Ge), ytrio (Y) y samario (Sm). No se detectó ningún otro elemento en la muestra, lo que confirma la pureza de la muestra.

7.2.4. Espectros de reflectancia difusa y cálculo del bandgap.

La Figura 7.28 muestra los espectros de reflectancia difusa de las muestras $Mg_3Y_{2-x}Sm_xGe_3O_{12}$ para $x = 0, 0.03, 0.06$ y 0.10).

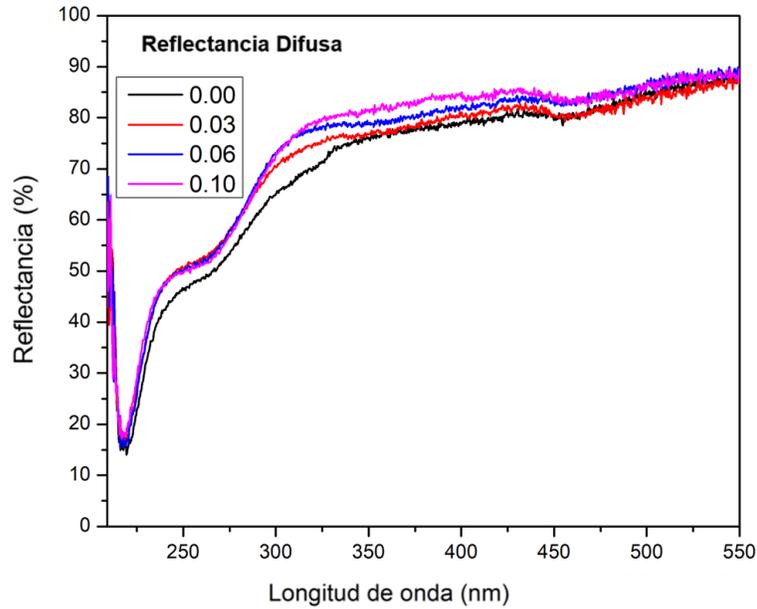


Fig. 7.28. Espectros de reflectancia difusa de $Mg_3Y_{2-x}Sm_xGe_3O_{12}$ para $x = 0, 0.03, 0.06$ y 0.10

El bandgap de los fósforos de $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}:Eu^{3+}$ se calculó de los espectros de reflectancia difusa.

De la ecuación (3)

$$[F(R_\infty)hv]^n = C_2(hv - E_g) \quad \text{ec. (3)}$$

Se sabe que n depende del tipo de transición involucrada, así que cuando $n = 1/2$ es una transición permitida directa, $n = 2$ permitida indirecta, $n = 3/2$ prohibida directa, $n = 3$ prohibida indirecta.

Para estos fósforos se encontró que el valor de $n = 1/2$ se ajustaba mejor a las curvas. La energía del bandgap de los fósforos $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}:Sm^{3+}$ se calculó graficando $(F(R)hv)^2$ como función de hv (eV), la región lineal obtenida de esta gráfica es extrapolada, de tal manera que coincide con el eje x . Esta línea extrapolada coincide con el eje x en 5.42 eV como se observa en la Figura 7.29.

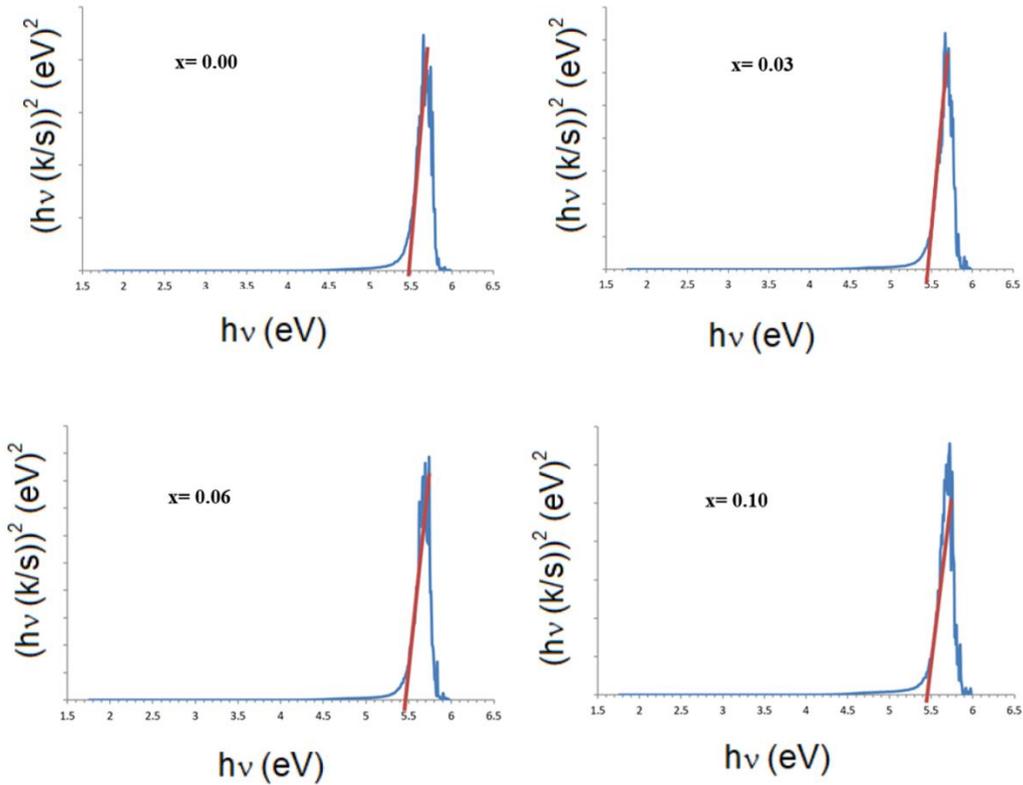


Fig. 7.29. Medición del bandgap usando la función de Kubelka Munk para $\text{Mg}_3\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

Los valores del bandgap aumentan muy ligeramente con la concentración de iones Sm^{3+} [166] como se muestra en la Tabla 7.15.

Tabla 7.15 Valores de bandgap obtenidos de los fósforos $\text{Mg}_3\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

x	0	0.03	0.06	0.10
Bandgap (eV)	5.464	5.442	5.424	5.415

Los valores obtenidos concuerdan con los valores experimentales reportados para $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ [166] y $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ [167].

7.2.5. Espectros de excitación

La figura 7.30. muestra los espectros de excitación de las muestras $\text{Mg}_3\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ para $x=0, 0.03, 0.06$ y 0.10 para una emisión en 618 nm .

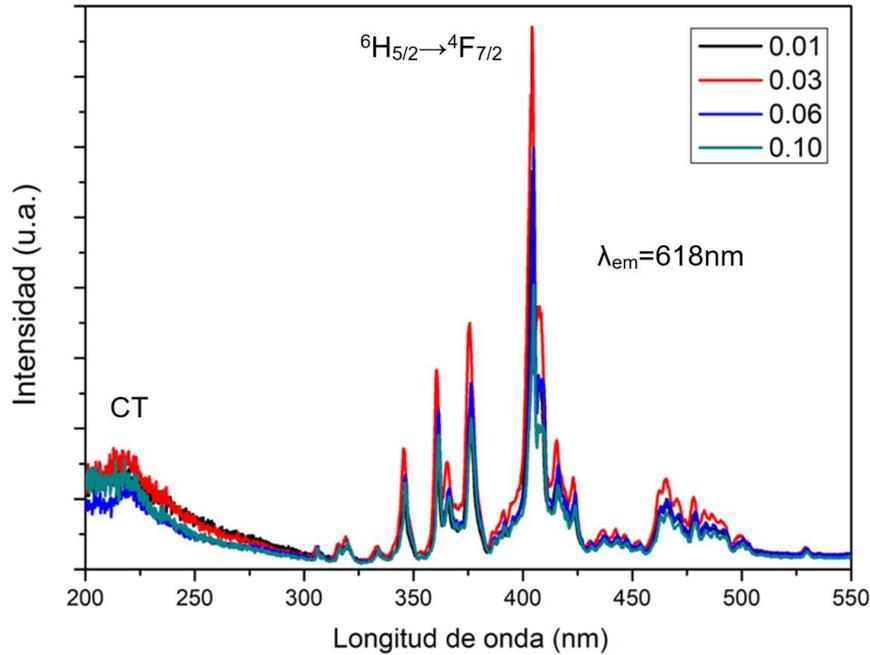


Fig. 7.30. Espectros de excitación de las muestras $\text{Mg}_3\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ para $x=0, 0.03, 0.06$ y 0.10 . Se observan varias bandas de excitación en la región UV, se observa una banda centrada en 220 nm que se asigna a una transición de transferencia de carga de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$; se observan bandas centradas en $306, 315, 319, 333, 346, 361, 377$ y 405 nm que se asignan a las transiciones

${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{P}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{P}_{3/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{9/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{15/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{1/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ respectivamente, del ion Sm^{3+} .

En la región Visible se observan bandas centradas en $418, 423, 438, 445, 454, 471,$ y 500 nm , que se atribuyen a las transiciones: ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ({}^6\text{P}, {}^4\text{P})_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{19/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{17/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ respectivamente, del ion Sm^{3+} [168].

La banda de máxima absorción es la que se encuentra en 405 nm resulta atractiva debido a que se encuentra dentro del intervalo de longitud de onda de emisión del chip de $(\text{In}, \text{Ga})\text{N}$ ($380\text{-}480\text{ nm}$).

La muestra que presenta bandas con mayor intensidad es la muestra con el 3% en mol de Sm^{3+} , es decir, la muestra $\text{Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

7.2.6. Espectros de emisión

En la figura 7.31 se presentan los espectros de emisión de las muestras $\text{Mg}_3\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ para $x=0, 0.03, 0.06$ y 0.10 bajo una longitud de onda de excitación de 405 nm .

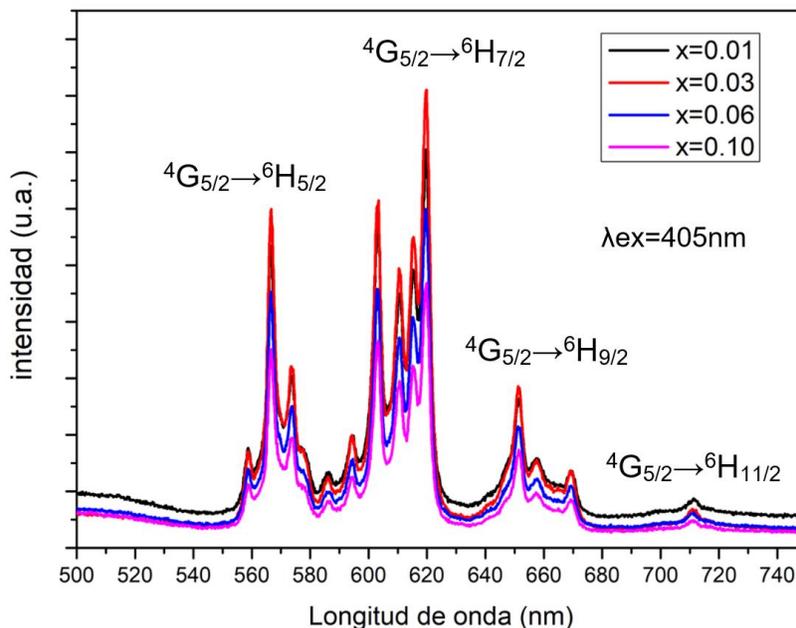


Figura 7.31. Espectros de emisión de las muestras $\text{Mg}_3\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ para $x=0, 0.03, 0.06$ y 0.10 bajo excitación de 405 nm .

Los electrones en el estado excitado del ion Sm^{3+} , se relajan del estado excitado $^4\text{G}_{5/2}$ a través de una relajación no radiativa y finalmente regresan a los estados fundamentales $^6\text{H}_{5/2}$, $^6\text{H}_{7/2}$, $^6\text{H}_{9/2}$, $^6\text{H}_{11/2}$ para producir una emisión naranja-roja.

Los espectros de emisión en estos fósforos muestran 4 prominentes grupos de bandas de emisión en el intervalo de $540\text{--}740\text{ nm}$, que muestran bandas máximas de emisión características centradas $568, 618, 650$ and 711 nm que se atribuyen a las transiciones $^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{9/2}$ y $^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{11/2}$, respectivamente del ion Sm^{3+} .

Se observan bandas centradas en $568, 572, 593, 603, 610, 615, 618, 650, 658, 670$ y 711 nm , que se asignan a las transiciones $568, 572$ ($^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{5/2}$), $603, 610, 615, 618$ ($^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{7/2}$); $650, 658, 670$ ($^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{9/2}$), 711 ($^4\text{G}_{5/2}\rightarrow^6\text{H}_{11/2}$) del ion Sm^{3+} [169].

Las características de luminiscencia de los iones de tierras raras en un campo cristalino se ven alteradas por la simetría de coordinación, lo que puede conducir a la división de los niveles de energía, como se observa en la división de las bandas de emisión atribuidas al efecto Stark (desdoblamiento de campo cristalino). La posibilidad más alta de subniveles de Stark para el multiplete $^{2S+1}\text{L}_J$ es

$(2J+1)/2$ para un número impar de electrones en un orbital f. Por lo tanto, la división de Stark se puede observar para $J=5/2, 7/2$ y $9/2$, como se muestra en estos espectros de emisión [170].

La banda centrada en 618nm es la de mayor intensidad y corresponde a la transición ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ es una transición de dipolo eléctrico, satisface la regla de selección $\Delta J = \pm 1$ donde J es el momento angular. Es una emisión de color rojo intenso. La banda de emisión centrada en 568 nm corresponde a la transición ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ es de dipolo magnético.

De acuerdo a la teoría de Judd-Ofelt, la relación de la intensidad de la transición de dipolo eléctrico (DE) entre la intensidad de la transición de dipolo magnético (DM), $R = I_{DE} / I_{DM}$ relación que se conoce como parámetro de asimetría, se utiliza para determinar la simetría del entorno local alrededor de los iones trivalentes 4f de tierras raras en las diferentes redes anfitrionas.

En este sistema $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}: Sm^{3+}$ se obtuvieron valores del parámetro de asimetría, R, que se muestran en la Tabla 7.16

Tabla 7.16. Parámetro de asimetría en función de la concentración del ion Sm^{3+} en $Mg_3Y_{2-x}Sm_xGe_3O_{12}$

x	transición DM ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	transición DE ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	R
0.01	8553.42	19611.37	2.2928
0.03	9685.33	22032.4	2.2748
0.06	7231.79	16077.19	2.2231
0.10	5777.238	12720.614	2.2018

Cuando $R > 1$, indica que los iones Sm^{3+} ocupan un sitio de baja simetría en la red anfitriona, Efectivamente el ion Sm^{3+} en $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$ ocupa el sitio dodecaédrico que presenta alta distorsión, es un sitio que no presenta simetría de inversión, resultado que mostró el refinamiento Rietveld.

En los espectros de emisión se observa que la muestra que presenta mayor intensidad de emisión es la muestra que contiene el 3% en mol de ion Sm^{3+} , la intensidad de la emisión empieza a disminuir a concentraciones mayores al 3% en mol de Sm^{3+} . Se presenta el fenómeno de extinción de luminiscencia por concentración de iones Sm^{3+} . Se calculó la distancia crítica entre iones Sm^{3+} utilizando la fórmula:

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

Donde V es el volumen de la celda unitaria, $X_c = 0.03$, es la concentración de iones Sm^{3+} , en donde se obtiene la intensidad máxima, N es el número de sitios posibles que pueden ocupar los iones Eu^{3+} en la celda unitaria, que para $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ $N=16$, se obtiene un valor para $R_c = 19.37 \text{ \AA}$.

Como la distancia crítica calculada para este fósforo, $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: 3% Sm^{3+} es mayor a 5 \AA , la transferencia de energía se lleva a cabo mediante el proceso de interacción multipolar [171].

7.2.7 Estabilidad térmica

Los espectros de emisión en función de la temperatura de $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: 3% Sm^{3+} bajo una excitación de 405 nm se muestran en la Fig.7.32. La intensidad de emisión disminuye con el incremento de temperatura.

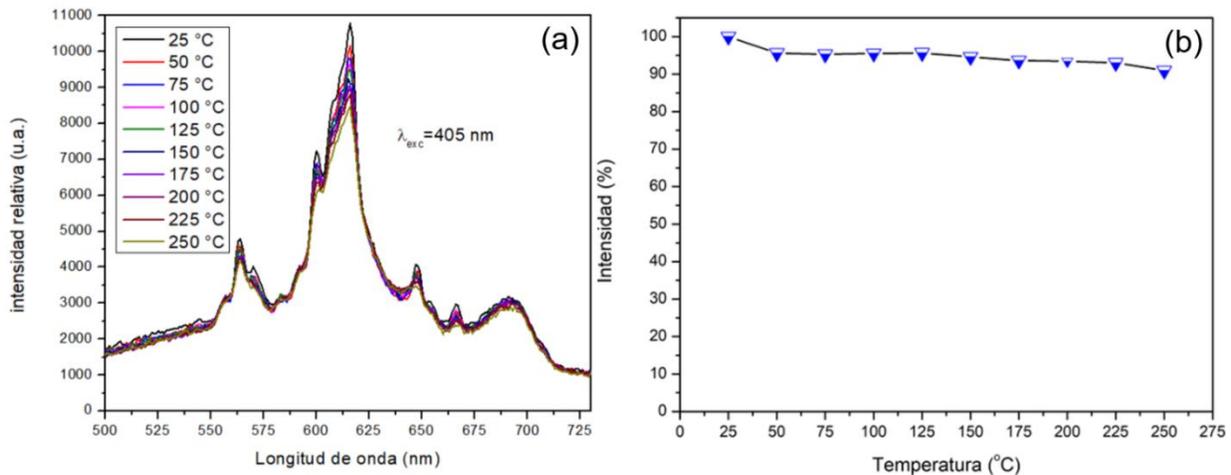


Fig. 7.32.(a) Espectros de emisión ($\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$) del fósforo $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: 3% Sm^{3+} a temperaturas entre 25–250°C. (b) muestra los cambios de la intensidad en función de la temperatura. La estabilidad térmica de cualquier fósforo se define con el parámetro “extinción de luminiscencia por temperatura” $T_{1/2}$ que se define como la temperatura a la cual la intensidad de emisión disminuye en un 50% de su valor máximo observado a temperatura baja.

En nuestro caso no fue posible determinar este parámetro porque el intervalo de temperatura en que se hizo la medición (20-250°C) a 250°C la intensidad solo disminuyó en un 10%.

La dependencia de la intensidad del ion Sm^{3+} en función de la temperatura, $I(T)$, puede describirse con la ecuación de Arrhenius:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + B \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)}$$

Donde I_0 es la intensidad a T (15-20°C), B es la velocidad de la extinción de luminiscencia por temperatura, E_A es la barrera de energía, o energía de activación, como resultado del cruce de parábolas del estado emisor ($\text{Sm}^{3+} 4G_{5/2}$) al estado fundamental, k es la constante de Boltzmann ($8.617 \times 10^{-5} \text{eV}$) y T es la temperatura.

De acuerdo, a la ecuación,

$$\ln\left(\frac{I_0}{I_T} - 1\right) = \frac{E_A}{kT}$$

si se grafica $\ln [I_0/I_T - 1]$ vs $1/kT$ se obtiene una línea recta, la energía de activación E_A se iguala a la pendiente de esta línea (Fig. 7.33).

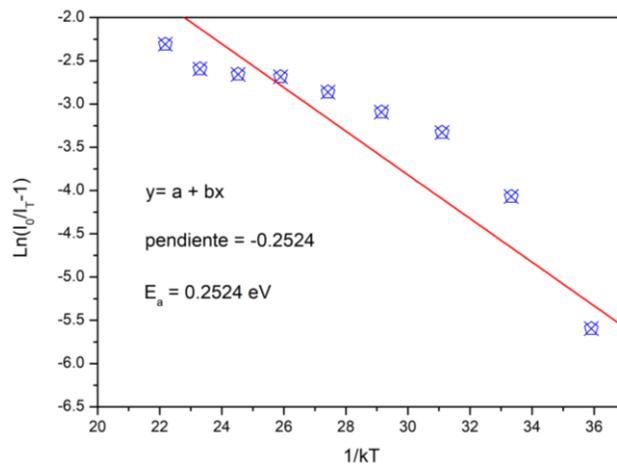


Fig.7.33. Cálculo de la energía de activación del fósforo $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}: 3\% \text{Sm}^{3+}$

La gráfica muestra una pendiente de - 0.2524, lo que indica que la energía de activación del fósforo $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}: 3\% \text{Sm}^{3+}$, es $E_A = 0.2524 \text{ eV}$.

Se obtiene una energía de activación de 0.2524 eV que se compara con el valor reportado en $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}: 0.04 \text{Sm}^{3+}$ de 0.20 eV (ref.166) y con $E_a = 0.291 \text{ eV}$ en el granate $\text{Mg}_3\text{Gd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}: \text{Sm}^{3+}$ (ref.154).

Eliminando el último punto de esta gráfica se obtiene una energía de activación de 0.135, que se aleja bastante de los valores de E_a reportados. Para obtener resultados más confiables se debe obtener un número mayor de puntos en la gráfica, es decir se deben obtener espectros de emisión con pequeños intervalos de temperatura. Otra forma de calcular la energía de activación es utilizando la ecuación 3.8, si se tiene el dato de $T_{1/2}$ y los tiempos de decaimiento radiativo y no radiativo.

7.2.8. Tiempos de decaimiento

Como se mencionó anteriormente la manera en la cual pueden ocurrir otro tipo de transición radiativa en una muestra fluorescente, es si el centro activador ocupa dos sitios diferentes en la muestra, por lo tanto, tiempos de decaimiento diferentes, también hay otras maneras de que ocurra una transición radiativa como una transferencia de energía de los centros activadores de luminiscencia a otro ion activador de luminiscencia.

Se acostumbra reacomodar la información obtenida en la intensidad de luminiscencia y ajustarla con una escala logarítmica de base 10, si se observa una recta será monoexponencial, de otro modo, si se observa una gráfica curva, se tendrá un comportamiento biexponencial, que probablemente sea causado porque el ion activador de luminiscencia ocupe otro sitio en la red o haya una transferencia de energía que provoque otra transición electrónica diferente, de la cual obtendremos un tiempo de decaimiento diferente.

Los tiempos de decaimiento de Sm^{3+} en la estructura anfitriona $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ en función de la concentración de Sm^{3+} mostraron ser curvas monoexponenciales. Las gráficas de decaimiento se muestran en la Figura 7.35 (a) y 7.35 (b) en base Log10. Las mediciones de tiempo de decaimiento para la emisión de 618 nm, bajo excitación con $\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm se realizaron en los fósforos de $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.06$ y 0.10).

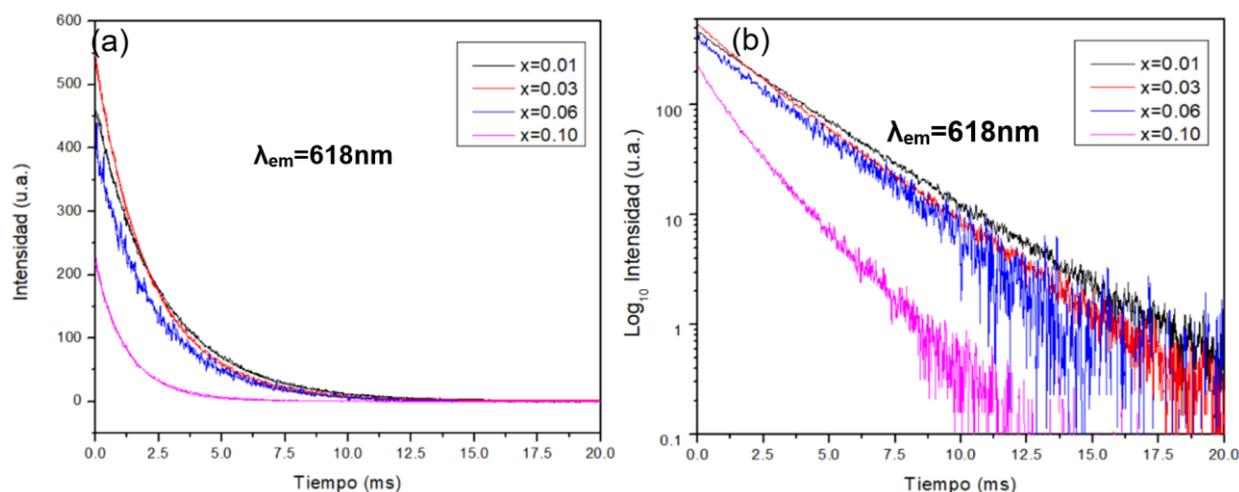


Fig. 7.35. (a) Curvas de decaimiento del Sm^{3+} en las muestras $\text{Mg}_3\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ para $x=0.01$; 0.03 ; $x=0.06$; $x=0.10$; y (b) rendimiento cuántico

Estas curvas de decaimiento se ajustaron usando el programa Origin, con una ecuación exponencial de orden uno como se muestra en la siguiente expresión:

$$I = A_1 \exp(-t/t_1)$$

Donde I es la intensidad de luminiscencia en el tiempo t, A₁ es una constante, y t₁ es el tiempo de decaimiento para la componente exponencial.

Los tiempos de decaimiento de la emisión de Sm³⁺ en la red anfitriona Mg₃Y₂Ge₃O₁₂ se muestran en la Tabla 7.17

Tabla 7.17 Tiempos de decaimiento de Mg₃Y_{2-x}Sm_xGe₃O₁₂

x	0.01	0.03	0.06	0.10
Tiempo de decaimiento (ms)	2.6168 ±0.00287	2.2008 ±0.00273	2.3681 ±0.00677	1.2876 ±0.00264

Los tiempos de decaimiento disminuyen ligeramente con la concentración de iones Sm³⁺ para x= 0.01, 0.03 y 0.06. Para x= 0.10 el tiempo disminuye a 1.287 ms, por lo que podemos suponer se lleva a cabo transferencia de energía asistida por fonones entre los iones Sm³⁺ cuando la concentración es mayor, como es sabido las transiciones no radiativas son más rápidas y por lo tanto su tiempo de decaimiento es menor.

7.2.9. Eficiencia de luminiscencia

Rendimiento cuántico (Quantum yield (QY)), y eficiencia de luminiscencia se consideran términos equivalentes. QY se define como la relación de fotones emitidos entre fotones absorbidos.

Las mediciones de eficiencia cuántica realizadas en el espectrofotómetro de fluorescencia utilizando la esfera de integración, se basaron en la siguiente expresión:

$$\phi = \phi_d - (1-A_d) \phi_I$$

donde ϕ_d y ϕ_I son las relaciones entre la intensidad de emisión y absorción bajo excitación directa e indirecta, respectivamente, y A_d es la absorbancia bajo excitación directa.

Las mediciones de QY de los fósforos se obtuvieron con una esfera de integración, acoplada al espectrofotómetro de fluorescencia F7000, usando luz UV azul.

El estándar de referencia que se utilizó fue el salicilato de sodio, que tiene un valor de eficiencia cuántica de 44%. La longitud de onda de excitación utilizada para las mediciones de eficiencia cuántica en todas las muestras fue de 405 nm. El QY disminuye con el aumento en la concentración del ion Sm³⁺.

Los valores de QY se ubicaron entre 44-38%, disminuyendo ligeramente con el incremento de la concentración de iones Sm^{3+} .

Los rendimientos cuánticos de los fósforos $\text{Mg}_3\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ para $x= 0.03, 0.06$ y 0.10 en función de la concentración del ion Sm^{3+} se presentan en la Fig. 7.36

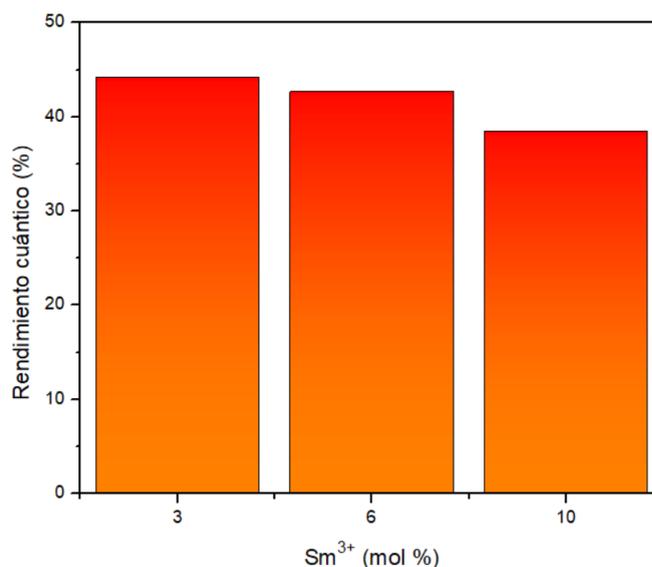


Fig.7.36 Rendimientos cuánticos de los fósforos $\text{Mg}_3\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ para $x= 0, 0.03, 0.06$ y 0.10

La longitud de onda de excitación utilizada para las mediciones de eficiencia cuántica en todas las muestras fue de 405 nm. El QY disminuye con el aumento del contenido de Sm^{3+} . La eficiencia cuántica más alta fue del 44.2% para la muestra con un 3% en mol de Sm^{3+} , se justifica porque esta muestra es la que presenta mayor intensidad de emisión y la intensidad de las muestras con concentración mayor al 3% en mol de iones Sm^{3+} disminuye. Este sistema $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ presenta una alta eficiencia de luminiscencia debido a que la longitud de onda de excitación de 405 nm que corresponde a la transición ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ es permitida por la regla de Laporte al no presentar simetría de inversión [172].

7.2.10 CIE, CRI y pureza del color

Cantidades fotométricas toman en cuenta la sensibilidad espectral del observador, son cantidades que perciben el color de un espectro de emisión.

La percepción del color de la emisión en los fósforos es una cantidad fotométrica y puede ser expresada matemáticamente en términos de las coordenadas dadas por la Comisión Internationale de l'Éclairage (CIE). Las coordenadas de cromaticidad fueron calculadas para las tres diferentes

concentraciones de Sm^{3+} en $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ utilizando el diagrama de cromaticidad CIE 1931 y se muestran en la Fig.7.37.

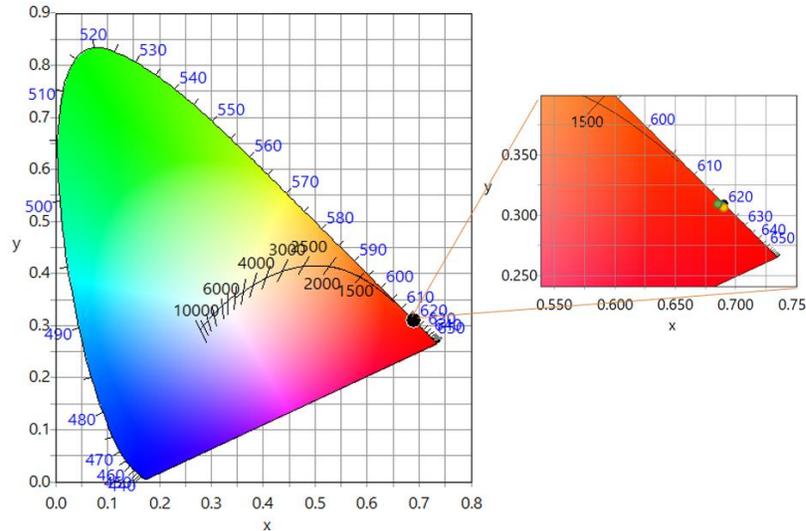


Figura 7.37. Diagrama de cromaticidad CIE de la muestra $\text{Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

Las coordenadas de cromaticidad son: $x=0.67$, $y = 0.31$, se ubican en el rojo intenso.

Los valores de la temperatura correlacionada del color (CCT), el índice de reproducción cromática (CRI), la pureza de color y la eficiencia luminosa de los fósforos se calcularon utilizando las coordenadas cromáticas CIE obtenidas (x , y) y el programa Color calculator de Osram. Estos valores aparecen en la Tabla 7.18.

Tabla 7.18 Propiedades fotométricas de $\text{Mg}_3\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

x	CIE 1931 (x, y)	Pureza de color (%)	CCT (K)	L.E. (lm/W)	λ_{em} (nm)
0.01	$x=0.6920$ $y=0.3078$	88.1	1739	243	618
0.03	$x=0.6907$ $y=0.3092$	88.7	1680	240	618
0.06	$x=0.6913$ $y=0.3085$	88.3	1728	242	618
0.10	$x=0.6914$ $y=0.3085$	88.2	1740	246	618

7.2.11 Mezcla YAG: 5%Ce³⁺ + Mg₃Y₂Ge₃O₁₂: 3%Sm³⁺

Se prepararon 2g de YAG:5%Ce³⁺ utilizando el método de coprecipitación y posterior tratamiento térmico. Se mezclaron en cantidades equivalentes los fósforos YAG: 5%Ce³⁺ y el Mg₃Y₂Ge₃O₁₂: 3% Sm³⁺ hasta conseguir una mezcla homogénea. Se obtuvo el espectro de emisión de esta mezcla bajo una excitación de 405 nm que se encuentra dentro del intervalo de la emisión del chip de (In,Ga) N. Fig. 7.38.

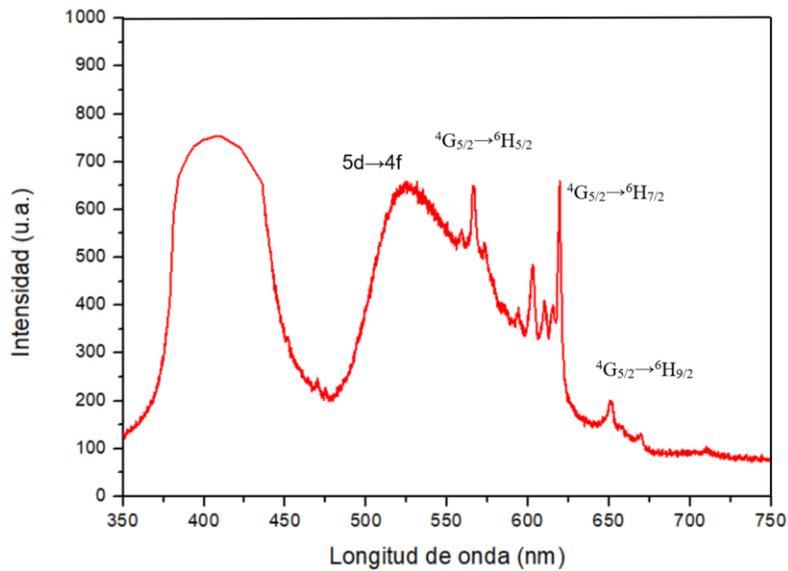


Figura 7.38. Espectro de emisión de la mezcla YAG:Ce³⁺ + Mg₃Y₂Ge₃O₁₂: Sm³⁺ bajo una excitación de 405 nm.

Se observa una banda de emisión en 415 nm de emisión en azul, que se asigna a la emisión del chip de (In,Ga) N. La banda centrada en 525 nm corresponde a la emisión en amarillo del fósforo YAG: Ce³⁺ que se asigna a la transición 5d (²A_{1g}) → 4f (²F_{5/2} y ²F_{7/2}) del ion Ce³⁺. Se observan otras bandas centradas en 550, 603, 618, 647 nm, que corresponden a las transiciones del ion Sm³⁺. Aparece la banda de emisión más intensa del ion Sm³⁺ ubicada en 618 nm, es una banda de emisión angosta de color rojo intenso.

Con los datos del espectro de emisión se obtienen las coordenadas del color y es posible obtener los valores de CRI y CCT como se muestra en la Fig.7.39

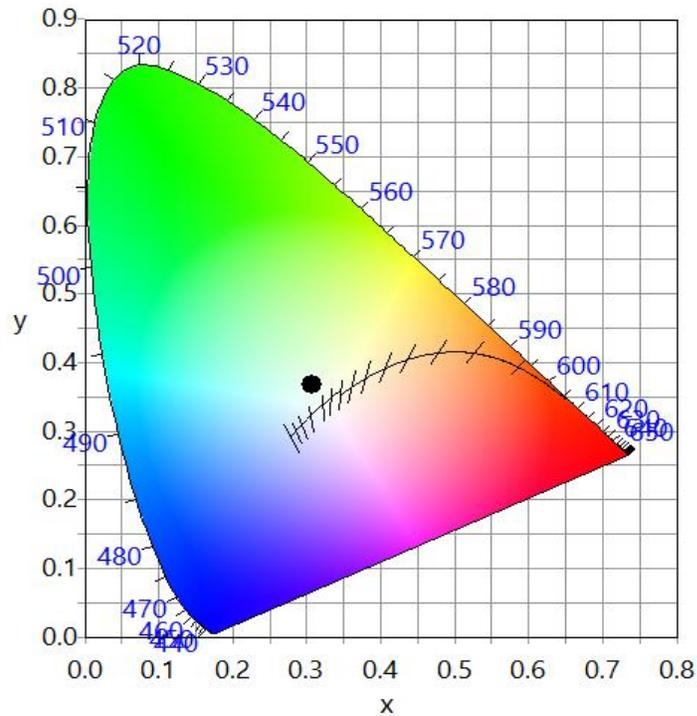


Figura 7.39. Diagrama de cromaticidad CIE de la muestra $\text{Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12} + \text{YAG: Ce}^{3+}$

En este diagrama el punto se ubica en la región de luz blanca, las coordenadas cromáticas son: $x=0.328$, $y=0.351$; es una luz blanca. El valor de la temperatura correlacionada del color (CCT) fue de 4200 K y el índice de reproducción cromática (CRI) fue de 85%. La eficiencia luminosa fue de 258 lm/W.

Estos resultados son muy satisfactorios, porque muestran que se obtiene luz blanca cálida, se mejoró el índice de reproducción cromática de 70 a 85% y se obtuvo un valor satisfactorio de la CCT. Se logró obtener luz blanca de excelente calidad.

El fósforo $\text{Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ tiene potenciales aplicaciones para usarse en LEDs de luz blanca, esto se debe a la alta eficiencia de luminiscencia que presenta y a su banda de emisión angosta y de gran intensidad en rojo profundo (618 nm).

Conclusiones

Conclusiones del sistema $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$

El método de sol-gel en disolventes orgánicos, resultó ser un buen método para obtener los fósforos $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{xEu}^{3+}$

Los patrones de difracción de rayos X nos permitieron identificar dos fases cristalinas: $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ y $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, la primera es una estructura de tipo granate, cúbica centrada en cuerpo, el grupo espacial que la representa es el Ia-3d con simetría puntual $m\bar{3}m$ y la segunda es una estructura tetragonal con grupo espacial P-42₁m con simetría puntual $-42m$

La composición de las fases obtenidas se pudo comprobar mediante espectroscopia de EDS, solo se detectaron los elementos: Ca, Y, Eu, Al, Si y O lo que indica una alta pureza de las muestras.

Los refinamientos Rietveld nos permitieron estudiar la estructura cristalina de los fósforos $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ en detalle. Los resultados del refinamiento nos indicaron que la fase mayoritaria es la de $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ con un 90.53 % en peso. La estructura cristalina que presenta es de tipo granate, el grupo espacial que la representa es el Ia-3d. Los parámetros de red para las diferentes concentraciones del ion Eu^{3+} se ubicaron entre 11.97 y 11.99 Å. Los resultados de los refinamientos también mostraron que el ion Eu^{3+} se ubica en los sitios dodecaédricos (24c Wyckoff) sustituyendo a los iones Y^{3+} .

Los fósforos $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ se excitaron con la banda de excitación centrada en 394 nm que corresponde a la transición ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ del ion Eu^{3+} y mostraron una emisión centrada en 592 nm que corresponde a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ del ion Eu^{3+} , emisión de color naranja.

El fósforo que presentó mayor intensidad de emisión fue el de concentración 6% de Eu^{3+} , a concentraciones mayores la emisión empieza a disminuir, mostrando que este sistema presenta el fenómeno de extinción de luminiscencia por concentración, la distancia crítica calculada entre iones Eu^{3+} fue de 15.22 Å.

El sistema mostró una excelente estabilidad térmica, disminuyendo solo un 20% de su intensidad a una temperatura de 250°C.

Los tiempos de decaimiento fueron de 3.23 ms y la eficiencia de luminiscencia fue de $\approx 18\%$.

Los valores de las coordenadas cromáticas de la mezcla de $\text{YAG}:0.05 \text{Ce}^{3+}$ con $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:0.06 \text{Eu}^{3+}$ fueron de $x=0.3276$, $y=0.04213$, lo que indica un color blanco; el índice de reproducción

cromático (CRI) fue de 70% no indica una mejora en el CRI a los reportados en el LED que lleva solo YAG:Ce³⁺.

La eficiencia de luminiscencia de estos fósforos CaY₂Al₄SiO₁₂: Eu³⁺ es muy baja, por lo que no los hace aplicables en LEDs de luz blanca.

Conclusiones del sistema Mg₃Y₂Ge₃O₁₂: Sm³⁺

El método de sol-gel en solución acuosa y utilizando el ácido cítrico como agente quelante

resultó ser un buen método para obtener los fósforos de Mg₃Y₂Ge₃O₁₂: Sm³⁺

Los patrones de difracción de rayos X nos permitieron identificar solo una fase cristalina, la fase de Mg₃Y₂Ge₃O₁₂ que muestra estructura cristalina de tipo granate, cúbica centrada en cuerpo, con grupo espacial Ia-3d con simetría puntual m-3m.

La composición química de la fase obtenida se pudo comprobar también mediante espectroscopia de EDS, solo se detectaron los elementos: Mg, Y, Sm, Ge y O lo que indica la composición de Mg₃Y₂Ge₃O₁₂

Los refinamientos Rietveld nos permitieron estudiar la estructura cristalina de los fósforos Mg₃Y₂Ge₃O₁₂: Sm³⁺ en detalle. Los parámetros de red para las diferentes concentraciones del ion Sm³⁺ se ubicaron entre 12.23 y 12.24Å. Los resultados de los refinamientos también mostraron que el ion Sm³⁺ se ubica en los sitios dodecaédricos (24c Wyckoff) sustituyendo a los iones Y³⁺, dicho sitio presenta una gran distorsión al presentar 3 longitudes de enlace diferentes del enlace Y/Sm/-O.

Los fósforos Mg₃Y₂Ge₃O₁₂: Sm³⁺ se excitaron con la banda de excitación centrada en 405 nm que corresponde a la transición ⁶H_{5/2}→⁴F_{7/2} del ion Sm³⁺ y mostraron una emisión centrada en 618 nm que corresponde a la transición ⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2} del ion Sm³⁺, emisión de color rojo profundo.

El fósforo que presentó mayor intensidad de emisión fue el de concentración 3% en mol de ion Sm³⁺, a concentraciones mayores la emisión empieza a disminuir, mostrando que este sistema presenta el fenómeno de extinción de luminiscencia por concentración. La distancia crítica calculada entre iones Sm³⁺ fue de 19.37Å.

El sistema mostró una excelente estabilidad térmica, disminuyendo su intensidad inicial solo un 10% a una temperatura de 250°C.

Los tiempos de decaimiento se ubicaron en el intervalo de 2.61 – 1.28 ms.

La eficiencia de luminiscencia fue del 44.2% para la muestra con el 3% de Sm³⁺.

Los valores de las coordenadas cromáticas de la mezcla de YAG:0.05 Ce^{3+} con $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}: 0.06 \text{Eu}^{3+}$ fueron de $x= 0.328$, $y= 0.351$, lo que indica un color perfectamente blanco; el índice de reproducción cromático (CRI) fue de 85%, la temperatura correlacionada del color (CCT) fue de 4200 K y la eficiencia luminosa fue de 258 lm/W. Estos valores indican una gran mejoría en el CRI y en la CCT a los reportados en el LED que lleva solo YAG: Ce^{3+} .

El fósforo $\text{Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ mostró tener las características para ser candidato potencial para aplicarse en LEDs de luz blanca.

Pendientes y Trabajo a Futuro

De cara al futuro, está el diseño y descubrimiento de nuevos fósforos rojos para LEDs de luz blanca basados en sistemas de solución sólida, obtenidos de sustituciones de cationes en diversas estructuras anfitrionas. Considerando el paradigma fundamental de la química inorgánica del estado sólido, el proceso de síntesis/estructura/propiedades, es decir, el proceso de síntesis determinará la estructura y las propiedades físicas del sistema.

El trabajo a futuro se basa en el descubrimiento de nuevos fósforos emisores de rojo de banda estrecha/línea nítida para LEDs blancos, para lograr un equilibrio óptimo entre un alto CRI y una alta eficiencia luminosa en dispositivos de LEDs blancos.

Los futuros trabajos sobre consideraciones estructurales, como la predicción de estructuras, la ingeniería cristalina, el crecimiento de cristales, etc., facilitarán el descubrimiento de nuevos fósforos para LEDs de luz blanca.

Los fósforos a estudiar deberán mostrar exclusión de la reabsorción del color azul por los fósforos que emiten en verde y rojo y deberán también mostrar emisión azul de banda estrecha para la fabricación de LEDs blancos.

Referencias

- [1] B. Johnstone, *Brilliant: Shuji Nakamura and the Revolution in Lighting Technology*, Prometheus Books, Amherst, 2007.
- [2] J. Cho, J.H. Park, J.K. Kim, E.F. Schubert, White light-emitting diodes: history, progress, and future. *Laser Photon Rev* 11 (2017)1600147.
- [3] W. R. Ryckaert, K.A.G. Smet, I.A. Roelandts, M. Van Gils, P. Hanselaer. Linear LED tubes versus fluorescent lamps: An evaluation, *Energy Build.*, 49(2012)429-436.
- [4] S. Nakamura, (InGa)N Growth Using GaN Buffer Layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991) L1705-L1707.
- [5] M.R. Krames, O.B. Shchekin, R. Mueller-Mach, L. Zhou L, G. Harbers, et al. Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting. *J. Disp. Technol.*, 3 (2007)160–75.
- [6] E.F. Schubert. *Light-emitting diodes*. 2nd ed. New York: Cambridge University Press; 2006.
- [7] A.A. Setlur, Phosphors for LED-based solid-state lighting. *Electrochem Soc. Inte.*, 16 (2009)32–36.
- [8] T. Justel, S. Moller, H. Winkler, W. Adam, *Luminescent Materials*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag.
- [9] C. C. Lin, R. S. Liu, Advances in phosphors for light-emitting diodes. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2 (2012)1268–77.
- [10] P. Rai, M.K. Song, H.M. Song, J.H. Kim, Y.S. Kim, I.H.Lee, Y.T. Yu. Synthesis, growth mechanism and photoluminescence of monodispersed cubic shape Ce doped YAG Nanophosphor. *Ceram. Int.*, 38(2012)235–242.
- [11] A.B. Parmentier et al. Structure and luminescence of $(\text{Ca,Sr})_2\text{SiS}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors. *J Phys D Appl Phys.*, 43 (2010) 85401-85409.
- [12]. E.F. Schubert, J.K. Kim, H. Luo, J.Q. Xi., Solid-state lighting-a benevolent technology. *Rep. Prog. Phys.*, 69 (2006)3069–99.
- [13] C.J. Humphreys., Solid-state lighting. *MRS Bull.*, 33(2008) 459–70.
- [14] N.C. George, K.A. Denault, R. Seshadri., Phosphors for solid-state white lighting. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 43 (2013)481–501.
- [15] M.H. Chang, D. Das, P.V. Varde, M. Pecht. Light emitting diodes reliability review *Microelectronics Reliability* 52 (2012) 762–782
- [16] Y.N. Ahn, K.D. Kim, G. Anoop, G.S. Kim, J.S. Yoo, Design of highly efficient phosphor-converted white light-emitting diodes with color rendering indices $(R1-R15) \geq 95$ for artificial lighting, *Sci. Rep* 9 (2019) 16848

- [17] S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, Q.Y. Zhang. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Mater Sci Eng R Reports.*, 71(2010)1–34.
- [18] M.S. Shur, A. Zukauskas. Solid-state lighting: Toward superior illumination. *Proc IEEE.*, 93(2005)1691–703.
- [19] W. L. Jia, Q. Zhao, W. Lu, M. Jiao, B. Shao, H. You, Synthesis, structure, and luminescence properties of $\text{K}_2\text{Ba}_7\text{Si}_{16}\text{O}_{40}:\text{Eu}^{2+}$ for white light emitting diodes, *J. Phys. Chem. C.*, 118 (2014) 4649–4655
- [20] L. Pavasaryte, A. Katelnikovas, A. Momot, G. Reekmans, A. Hardy, M. Van Bael, Eu^{3+} - Doped $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Ln = Er, Tm, Yb, Lu) garnets: Synthesis, characterization and investigation of structural and luminescence properties *Journal of Luminescence* 212 (2019) 14–22
- [21] P. D. Baheti, R. Talewar, S.V. Moharil, Blue LED (InGaN)-driven yellow and red emitting phosphor for white light generation *Materials Letters* 348 (2023) 134727
- [22] Y. Zhou, W. Zhuang, Y. Hu, R. Liu, Z. Jiang, L. Chen, J. Zhong, A broad-band orange-yellow-emitting $\text{Lu}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor for application in warm white light-emitting diodes. *RSC Adv.*, 7 (2017) 46713–46720.
- [23] K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, H. Yamamoto, Luminescence properties of a red phosphor, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, for white light-emitting diodes. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9 (2006):H22–5.
- [24] P. Pust, V. Weiler, C. Hecht, A. Tücks, A.S. Wochnik, et al. Narrow-band red-emitting $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ as a next-generation LED-phosphor material. *Nat. Mater.*, 13(2014)891–896.
- [25] Y.Q. Li, J.E.J. Van Steen, J.W.H. Van Krevel, G. Botty, et al., Luminescence properties of red-emitting $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (M=Ca, Sr, Ba) LED conversion phosphors. *J. Alloys Compd.*, 417(2006)273–9.
- [26] R.J. Xie, N. Hirosaki, Y. Li, T. Takeda, Rare-earth activated nitride phosphors: synthesis, luminescence and applications. *Materials.*, 3(2010)3777–93.
- [27] S. Schmiechen, H. Schneider, P. Wagatha, C. Hecht., Toward new phosphors for application in illumination-grade white pc-LEDs: the nitrimagnesosilicates $\text{Ca}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Sr}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]:\text{Eu}^{2+}$, and $\text{Eu}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]$. *Chem. Mater.*, 26 (2014) 2712–2719.
- [28] P. Pust, F. Hintze, C. Hecht, Group (III) Nitrides $\text{M}[\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{N}_4]$ (M = Ca, Sr, Ba, Eu) and $\text{Ba}[\text{Mg}_2\text{Ga}_2\text{N}_4]$ Structural Relation and Nontypical Luminescence Properties of Eu^{2+} Doped Samples. *Chem. Mater.*, 26, 21 (2014), 6113–6119.
- [29] T. Takahashi, S. Adachi, Mn^{4+} -activated red photoluminescence in K_2SiF_6 phosphor. *J. Electrochem. Soc.*, 155(2008) E183–8.

- [30] T. Jansen, T. Jüstel, M. Kirm, S. Vielhauer, N.M. Khaidukov, V.N. Makhov, Composition dependent spectral shift of Mn⁴⁺ luminescence in silicate garnet hosts CaY₂M₂Al₂SiO₁₂ (M = Al, Ga, Sc). *Journal of Luminescence.*, 198 (2018) 314–319
- [31] S. Adachi, T. Takahashi, Direct synthesis and properties of K₂SiF₆:Mn⁴⁺ phosphor by wet chemical etching of Si wafer. *J. Appl. Phys.*, 104, (2008), 023512.
- [32] D. Chen, Y. Zhou, J. Zhong, A review on Mn⁴⁺ activators in solids for warm white light-emitting diodes. *RSC Adv.*, 6 (2016) 86285–86296.
- [33] G. G. Stokes, On the Change of Refrangibility of Light. *Philos Trans R. Soc. London.*, 142 (1852)463-562.
- [34] J.F. Waymouth, *Electric Discharge Lamps*, MIT Press, Boston, 1971.
- [35] Y.C. Lin, M. Karlsson, M. Bettinelli, Inorganic phosphor materials for lighting. *Top. Curr. Chem.*, 374 (2016) 21.
- [36] S. Castelletto, A. Boretti, Luminescence solar concentrators: A technology update. *Nano Energy.*, 109(2023)108269.
- [37] C. Ronda, *Luminescence: From Theory to Applications*, Editorial Wiley (2007)
- [38] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*; Springer- Verlag: Berlin, (1994).
- [39] A. Kitai, *A. Luminescent Materials and Applications*. John Wiley & Sons, (2008)
- [40] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Fundamentals of Phosphors*, CRC Press, Boca Raton, (2007).
- [41] Y. Jia, S. Poncé, A. Miglio, M. Mikami, X. Gonze, Beyond the one-dimensional configuration coordinate model of photoluminescence. *Phys. Rev. B.*, 100 (2019) 155-159
- [42] R. C. Ropp, *Luminescence and the Solid State*, Elsevier Science Publisher B. V., (1991).
- [43] S. E. Schwartz, The Franck-Condon principle and the duration of electronic transitions. *J. Chem. Educ.*, 50 (1973) 608-613.
- [44] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed.; Springer: New York, (2006).
- [45] P.C. de Sousa Filho, J. F. Lima, O. A. Serra, From Lighting to Photoprotection: Fundamentals and Applications of Rare Earth Materials. *J. Braz. Chem. Soc.*, 26(2015)2471-2495.
- [46] B. Henderson, G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon Press, Oxford (1989).
- [47] B. Di Bartolo (ed) *Energy transfer processes in condensed matter*. Plenum, New York, (1984)
- [48] D. M. Hofmann, R. Munstermann, *Luminescence spectroscopy of semiconductors*. Springer (2016).

- [49] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, Springer, second edition, Switzerland (2015).
- [50] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley: Chichester, 2006.
- [51] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California, Press, Berkeley CA. (1981)
- [52] J. García Solé, L. E. Bausá, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, J. Wiley, Hoboken, 2005.
- [53] J.J. Balmer, Notiz über die Spektralliniendes Wasserstofs. *Annalen der Physik.*, 25(1885) 80-87
- [54] D.L. Dexter, A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.*, 21(1953) 836–850.
- [55] P. A. Dirac, *Principles of quantum mechanics*, Oxford University Press. (1981).
- [56] B. G. Wybourne, L. Smentek, *Optical Spectroscopy of Lanthanides: Magnetic and Hyperfine Interactions* CRC Press, Boca Raton, (2007).
- [57] B. R. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Phys. Rev.*, 127(1962) 127-135.
- [58] G. S. Ofelt, Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 511.
- [59] P.W. Atkins, R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*; Oxford University Press: New York, 1997.
- [60] C.A. Morrison, *Angular Momentum Theory Applied to Interactions in Solids*, Springer, New York, 1988.
- [61] M. Aburto-Crespo, G.A. Hirata, J. McKittrick, Synthesis and characterization of $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ce}_y)_2\text{SiO}_5$ luminescent powders with fast decay time. *J. Lumin.*, 136 (2013) 86–89
- [62] E.F. Huerta, I. Padilla, R. Martinez-Martinez, J.L. Hernandez-Pozos, U. Caldiño, C. Falcony, Extended decay times for the photoluminescence of Eu^{3+} ions in aluminum oxide films through interaction with localized states. *Opt. Mater.*, 34 (2012) 1137–1142.
- [63] G. Blasse, Concentration Quenching of Eu^{3+} Fluorescence *J. Chem. Phys.* 46 (1967)2583–2585
- [64] G. Blasse, Luminescence of inorganic solids: From isolated centers to concentrated systems. *Prog. Solid State Ch.*, 18(1988)79-171.
- [65] Y.C. Lin, M. Bettinelli, M. Karlsson, Unraveling the Mechanisms of Thermal Quenching of Luminescence in Ce^{3+} Doped Garnet Phosphors. *Chem. Mater.*, 31 (2019) 2765–2777.
- [66] C. G. Walrand, K. Binnemans, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 25, Elsevier, Amsterdam, 1998.

- [67] S. Möller, A. Hoffmann, D. Knaut, J. Flottmann, T. Jüstel, Determination of vis and NIR quantum yields of Nd³⁺-activated garnets sensitized by Ce³⁺. *J. Lumin.*, 172(2016)185–190.
- [68] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, R. H. Friend, An improved experimental determination of external photoluminescence, quantum efficiency. *Adv. Mater.*, 9(1997)230–232.
- [69] Lumileds. Luxeon reliability, Reliability Datasheet RD25, Philips Lumileds, 2006.
- [70] CIE, Method of specifying and measuring color rendering properties of light sources CIE Publ. No. 13.3, Central Bureau of the CIE, Vienna, Austria, 1995.
- [71] J. A. Worthey, Color rendering: a calculation that estimates colorimetric shifts, *Col. Res. Appl.*, 29(2004) 43-56.
- [72] Color rendering, Commission Internationale de l'Éclairage Publication 135/2, (1999).
- [73] The Basis of Physical Photometry, CIE Publication No. 18.2, (1983).
- [74] CIE J. Schanda, Encyclopedia of Color Science and Technology, CIE Color-Rendering Index, Springer Science Business Media New York, (2015).
- [75] A. Ryer, Light Measurement Handbook, International Light Inc 1998.
- [76] P. Santa Cruz, F. de Siqueira Teles, Spectra Lux, (2023).
- [77] LED ColorCalculator OSRAM Sylvania, Inc.
- [78] T. Kogure, K.C. Leung, Thermodynamic equilibrium and blackbody radiation. Springer. (2007).
- [79] B. Akos, S. Arpad, S. Janos, The concept of correlated color temperature revisited. *Color Res. Appl.*, 26 (2001)450–457.
- [80] C. S. McCamy, Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Res. Appl.*, 17(1992)142-144.
- [81] L. Seijo, Z. Barandiaran, Host effects on the optically active 4f and 5d levels of Ce³⁺ in garnets, *PCCP* 15 (2013) 19221–19231.
- [82] J.A. Duffy, M.D. Ingram, Nephelauxetic effect and Pauling electronegativity, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1973) 635–636.
- [83] J.L. Skinner, B.B. Laird, L. Root, Inhomogeneous Broadening in Solids: Progress towards a microscopy understanding. *Journal of Luminescence.*, 45 (1990) 6—8
- [84] P. Yang, X. Yu, H. Yu, Effects of crystal field on photoluminescence properties of Ca₂Al₂SiO₇:Eu²⁺ phosphors, *J. Rare Earths*, 30,12, (2012), 1208-1212.
- [85] T. Justel, H. Nikol, C. Ronda, New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays. *Angew Chem Int Ed.*, 37 (1998)3085–103.

- [86] G. Blasse, A. Bril, A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television yellow-emitting $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-Ce}^{3+}$. *Appl. Phys. Lett.*, 1967;11(2):53–56.
- [87] A. H. Wako, F. B. Dejene, H. C. Swart, Effect of Ga^{3+} and Gd^{3+} ions substitution on the structural and optical properties of Ce^{3+} -doped yttrium aluminium garnet phosphor nanopowders. *Luminescence.*, 31 (7) (2016) 1313-1320.
- [88] C.C. Lin, A. Meijerink, R.S. Liu., Critical red components for next-generation white LEDs. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7 (2016)495–503.
- [89] L. Galois, Garnet: From Stone to Star. *Elements.*, 9 (2013) 453–456.
- [90] G. Menzer, Die Kristallstruktur der Granate, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* (1929)300.
- [91] S. Geller, Crystal chemistry of the garnets, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*, 125 (1967)1–47
- [92] J.L. Wu, G. Gundiah, A. Cheetham, Structure-property correlations in Ce-doped garnet phosphors for use in solid state lighting. *Chem. Phys. Lett.*, 441(2007) 250–254
- [93] A. Bordage, C. Brouder, E. Balam, D.Cabaret, et al. Electronic structure and local environment of substitutional V in grossular garnet $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$: K-edge X-ray absorption spectroscopy and first-principles modeling. *American Mineralogist.*, 95(2010) 1161-117
- [94] Z. Song, D. Zhou, Q. Liu, Tolerance factor and phase stability of the garnet structure. *Acta Cryst.*, C75(2019) 1353-1358.
- [95] V. M. Goldschmidt, Die Gesetze der Krystallochemie, *Sci. Nat.*, 14(1926)477–485.
- [96] F. Euler, J.A. Bruce, Oxygen coordinates of compounds with garnet structure. *Acta Crystallogr.*, 19 (1965) 971–978.
- [97] J. L. Wu, G. Gundiah, A.K. Cheetham, Structure–property correlations in Ce-doped garnet phosphors for use in solid state lighting. *Chem. Phys. Lett.*, 441 (2007) 250–254.
- [98] E. Tong, K. Song, Z. Deng, S. Shen, H. Gao, W. Su, et al. Ionic occupation sites, luminescent spectra, energy transfer behaviors in $\text{Y}_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$: Ce^{3+} , Mn^{2+} phosphors for warm white LED. *J Lumin.*, 217(2020)116787.
- [99] A. Juhin, G. Calas, D. Cabaret, L. Galois, J.L. Hazemann, Structural relaxation around substitutional Cr^{3+} in pyrope garnet. *American Mineralogist.*, 93(2008) 800-80
- [100] Z. Song, Z. Xia, Q. Liu, Insight into the relationship between crystal structure and crystal-field splitting of Ce^{3+} doped garnet compounds. *J. Phys. Chem., C* 122 (2018) 3567–3574.
- [101] M. Merli, A. Callegari, E. Cannillo, F. Caucia, M. Leona, R. Oberti, L. Ungaretti, Crystal-chemical complexity in natural garnets: structural constraints on chemical variability. *Eur. J. Mineral.*, 6 (1995) 1239-1250.
- [102] J. Kaur, S. Rania, B. Lal, Luminescence properties of Eu^{3+} doped gadolinium aluminum garnet phosphors. *Optik.*, 212 (2020) 164745.

- [103] M. Borlaf, M. Frankowska, W. Kubiak, T. Graulea, Strong photoluminescence emission at low dopant amount in YAG:Ce and YAG:Eu phosphors. *Mater. Res. Bull.*, 100 (2018) 413–419.
- [104] A. Yousif, S. Som, V. Kumar, H.C. Swart, Comparison and analysis of Eu^{3+} luminescence in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ hosts material for red lighting phosphor. *Mater. Chem. Phys.*, 166 (2015) 167–175.
- [105] A. Nakatsuka, A. Yoshiasa, S. Takeno, Site preference of cations and structural variation in $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$) solid solutions with garnet structure. *Acta Crystallogr.*, B 51 (1995) 737–745.
- [106] A. Katelnikovas, S. Sakirzanovas, D. Dutczak, J. Plewa, et al., Synthesis and optical properties of yellow emitting garnet phosphors for pcLEDs. *Journal of Luminescence.*, 136 (2013) 17–25
- [107] A. A. Setlur, W.J. Heward, Y. Gao, A.M. Srivastava, R.G. Chandran, M.V. Shankar, Crystal chemistry and luminescence of Ce^{3+} -doped $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{Si,Ge})_3\text{O}_{12}$ and its use in LED based lighting. *Chem. Mater.*, 18 (2006) 3314–3322.
- [108] Z. Xia, Q. Liu, Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs. *Progress in Materials Science.*, 84 (2016) 59–117
- [109] J. Ueda, S. Tanabe, Review of luminescent properties of Ce^{3+} -doped garnet phosphors: New insight into the effect of crystal and electronic structure. *Opt. Mater.*, 1(2019)100018.
- [110] Y.Y. Zhao, H.R. Xu, X.Y. Zhang, G.S. Zhu, Y. Yao, S.Q. Lu, Luminescent properties of Eu^{3+} -doped yttrium aluminium garnet films achieved by sol-gel technique, *Mater. Res. Innov.* 19 (2015). S1-413-417.
- [111] I. I. Leonidov, Y. V. Baklanova, L. G. Maksimova, A. P. Tyutyunnik, Crystal structure and spectroscopic properties of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$. *J. Alloys Compd.*, 686 (2016) 204-215.
- [112] D. Uhlich, J. Plewa, T. Justel, Phase formation and characterization of $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Sr}_3\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, and $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ doped by trivalent europium. *J. Lumin.*, 128 (2008) 1649–1654.
- [113] D. Pasinski, J. Sokolnicki, Luminescence study of Eu^{3+} -doped garnet phosphors: Relating structure to emission. *J. Alloys Compd.*, 695 (2017) 1160-1165.
- [114] F. Pelle, J.-P. Denis, B. Blanzat, Crystallographic and spectroscopic studies of europium trivalent doped garnet type germanates, *Mat. Res. Bull.* 12 (1977)511-517.
- [115] I. E. Kolesnikov, A. V. Povolotsky, D. V. Mamonova, E. Yu. Kolesnikov, et al. Asymmetry ratio as a parameter of Eu^{3+} local environment in phosphors. *Journal of Rare Earths.*, 36 (2018) 474-481
- [116] T. Shimizu, J. Ueda, S. Tanabe, Optical and optoelectronic properties of Ce^{3+} doped $\text{Mg}_3\text{Y}_2(\text{Ge, Si})_3\text{O}_{12}$ inverse garnet. *Phys. Status Solidi C*, 12(2012) 2296–2299.

- [117] M. S. Bhagat, K. N. Shinde, N. Singh, M. S. Pathak, P. K. Singh, S. U. Paward, V. Singh, Photoluminescence properties of green emitting $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ garnet phosphor. *Optik.*, 161 (2018) 111–117.
- [118] Z. Pan, W. Li, Y. Xu, Q. Hua, Y. Zheng, Structure and redshift of Ce^{3+} emission in anisotropically expanded garnet phosphor, *RSC Adv.* 6 (2016) 20458e20466
- [119] G. Kriek, G. Doke, A. Antuzevics, I. Pudza, A. Kuzmin, E. Welter, Tunable persistent luminescence of novel $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ garnet. *J. Alloys Compd.*, 922 (2022) 166312.
- [120] M. Liao, Z. Mu, S. Zhang, F. Wu, Z. Nie, Z. Zheng, et al., A red phosphor $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ with high brightness and excellent thermal stability of luminescence for white light-emitting diodes. *J. Lumin.*, 210 (2019) 202–209
- [121] K. Binnemans, Interpretation of europium (III) spectra. *Coord. Chem. Rev.*, 295 (2015) 1-45.
- [122] S. Kaur, A.S. Rao, M. Jayasimhadri, Spectroscopic and photoluminescence characteristics of Sm^{3+} doped calcium aluminosilicate phosphor for applications in w- LED. *Ceram. Int.*, 43 (2017) 7401–7407.
- [123] V. Rao, B. Kumar, K. Jang, Citric based sol-gel synthesis and photoluminescence properties of un-doped and Sm^{3+} doped $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ phosphors, *Ceram. Int.*, 37, 6, (2011), 2001-2005.
- [124] J. Xu, Z. Ju, X. Gao, $\text{Na}_2\text{CaSn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: a novel host lattice for Sm^{3+} -doped long-persistent phosphorescence materials emitting reddish orange light, *Inorg. Chem.*, 16, 52 (24), (2013) 13875-81.
- [125] G. Kriek, A. Antuzevics, K. Smits, Enhancement of persistent luminescence in $\text{Ca}_2\text{SnO}_4:\text{Sm}^{3+}$, *Opt. Mater.*, 113, (2021) 110842
- [126] L. Zych, R. Lach, The effect of powders homogenisation conditions on the synthesis of yttrium aluminium garnet (YAG) by a solid-state reaction. *Ceram. Int.*, 43 (2017) 4029–4036.
- [127] L. D. Thu, D. Q. Trung, T. D. Lam, T. X. Anh, Fabrication of far red emission phosphors $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ (YAG:Eu) by co-precipitation method. *J. Electron. Mater.*, 45 (2016)2468–2471
- [128] A. Katelnikovas, A. Kareiva, Low-temperature synthesis of lutetium gallium garnet (LGG) using sol–gel technique. *Mater. Lett.*, 62 (2008) 1655–1658.
- [129] M. A. Janifer, S. Anand, V. M. Vinosel, S. Pauline, Investigation of Rare Earth Garnet and its Physical Properties Synthesized by Facile Sol-Gel Method. *Mater. Today: Proceedings.*, 8 (2019) 337–345.
- [130] Z. Le, L. Zhou, Z. Jinzhen, Y. Hao, H. Pengde, C. Yan, and Z. Qitu, Citrate sol–gel combustion preparation and photoluminescence properties of YAG:Ce phosphors. *J. Rare Earths.*, 30, (2012) 289–296.
- [131] R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. A.*, 32(1976) 751-767

- [132] The International Centre for Diffraction Data. 12 Campus Boulevard Newtown Square, Pennsylvania 19073 USA.
- [133] H. M. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969) 65-71.
- [134] P. Thompson, D. E. Cox and J. B. Hastings, Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . *J. Appl. Crystallogr.*, 20 (1987) 79-83.
- [135] TOPAS-Academic V6 by Alan A. Coelho Software Brisbane, Australia, <http://www.topas-academic.net/>; Bruker-AXS <http://www.bruker-axs.de/>
- [136] R. A. Young, D. I. Wiles, Profile Shape Functions in Rietveld Refinements. *J. Appl. Crystallogr.*, 15 (1982) 430-438.
- [137] Springer Materials, Springer Nature Switzerland AG, Part of Springer Nature, <https://materials.springer.com/>
- [138] B.K. Agarwal, X-ray Spectroscopy, 2nd ed, Springer-verlag, Berlin] (1991)
- [139] P. Kubelka, F. A. Munk, Contribution to the Optics of Pigments. *Z. Techn. Phys.*, 12 (1931) 593–599.
- [140] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys. Status Solidi B.*, 15(1966) 627–637.
- [141] M. Nowak, B. Kauch, P. Szperlich, Determination of Energy Band Gap of Nanocrystalline SbSi Using Diffuse Reflectance Spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 80 (2009) 046107.
- [142] V. Singh, D. A. Hakeem, G. Lakshminarayana, An insight into the luminescence properties of Ce^{3+} in garnet structured $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors. *Optik.*, 206 (2020) 163833.
- [143] V. Singh, S. Kaur, A.S. Rao, Visible luminescence in Sm^{3+} doped $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ garnet obtained by sol-gel method. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics.*, 245 (2021) 167394
- [144] Y. Zhao, X. Zhang, X. Li, Z. Lu, G. Zhu, L. Liu. Monodispersed spherical Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ particles synthesized from modified homogeneous urea precipitation process. *J. Alloys Compd.*, 829 (2020) 154562
- [145] B.G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths, Interscience Publishers, New York, 1965.
- [146] F. Carvalho, G.J. Piropo, A.F. Lima, M.V. Lalic, Structural, electronic and optical properties of the $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor. *Optical Materials.*, 143(2023)114151
- [147] R. Skaudzius, A. Katelnikovas, D. Ensling, A. Kareiva, T. Jüstel, Dependence of the $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_4$ transitions of Eu^{3+} on the local environment in phosphates and garnets. *J. Lumin.*, 147(2014)290–294
- [148] D. Xu, P. Chen, L. Peng, J. Gao, Y. Xia, H. Jiang, J. Sun, Synthesis, crystal structure and luminescence properties in $\text{Y}_2\text{ZnGe}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$. *J. Solid State Chem.*, 307 (2022) 122807

- [149] G. Blasse, Concentration Quenching of Eu^{3+} Fluorescence. *Chem. Phys.* 46 (1967) 2583–2585.
- [150] A. Setlur, A. M. Srivastava, On the relationship between emission color and Ce^{3+} concentration in garnet phosphors. *Opt. Mater.*, 29(2007)1647–1652
- [151] G. Blasse, Energy Transfer between Inequivalent Eu^{2+} Ions. *J. Solid State Chem.*, 62 (1986) 207.
- [152] Y. Yao, Z. Zhou, Photoluminescence characteristics of a novel red phosphor $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$: structural effect and concentration quenching mechanism. *J. Lumin.*, 179 (2016) 408–412.
- [153] D. Dexter, J. H. Schulman, Theory of concentration quenching in inorganic phosphors. *J. Chem. Phys.*, 22 (1954) 1063-1070.
- [154] Z. Zhang, L. Mei, N. Liu, Q. Guo, L. Liao, Preparation, crystal structure and photoluminescence properties of novel red-emitting phosphor $\text{Mg}_3\text{Gd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{RE}^{3+}$ (RE=Sm, Eu) with high thermal stability. *J. Lumin.*, 240 (2021) 118414
- [155] L. G. Van Uitert, Characterization of energy transfer interactions between rare earth ions. *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1967) 1048-1053.
- [156] Y. Fukuda, Thermal Quenching Analyses of Eu^{2+} -Activated Sr-Containing Sialon Phosphors Using the Thermally Activated Cross-Over Model. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 6 (2017) R69-R74
- [157] M. Bettinelli, A. Speghini, F. Piccinelli, Luminescence spectroscopy of Eu^{3+} in $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. *J. Lumin.*, 131 (2011) 1026–1028.
- [158] P. Loiko, N. Khaidukov, A. Volokitina, Luminescence peculiarities of Eu^{3+} ions in multicomponent $\text{Ca}_2\text{YSc}_2\text{GaSi}_2\text{O}_{12}$ garnet. *Dyes Pigm.*, 150 (2018) 158–164.
- [159] R. Mason, M. Cluoter, R. Goulding, The luminescence decay time of Mn^{2+} activated calcite. *Phys. Chem. Mineral.*, 32 (2005)451-459.
- [160] D. Cervantes-Vásquez, O. E. Contreras, G. A. Hirata, Quantum efficiency of silica-coated rare-earth doped yttrium silicate. *J. Lumin.*, 143 (2013) 226–232.
- [161] A. K. Vishwakarma, M. Jayasimhadri, Pure orange color emitting Sm^{3+} doped BaNb_2O_6 phosphor for solid – state lighting applications. *J. Lumin.*, 176 (2016) 112–117.
- [162] M. S. Rea, J. D. Bullough, J. P. Freysinier, A. Bierman, A proposed unified system of photometry. *Light. Res. Technol.*, 36 (2004)85–111.
- [163] S.K. Sharma, S. Som, R. Jain, A.K. Kunti, Spectral and CIE parameters of red emitting $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ phosphor, *J. Lumin.* 159 (2015) 317e324
- [164] W. Si, C. Ding, S. Ding, Synthesis and characterization of YAG nanoparticles by alkoxide hydrolysis precipitation methods. *J. Nanomater.*, (2014) 1–8.

- [165] D. Levy, J. Barbier, Normal and inverse garnets: $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. *Acta Crystallogr.*, C 55 (1999) 1611–1614.
- [166] C. Ji, Z. Huang, X. Tian, Novel red emitting phosphors $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ with high color purity and excellent thermal stability used in W-LEDs. *J. Alloys Compd.*, 825 (2020) 154176.
- [167] M. Liao, Z. Mu, S. Zhang, F. Wu, Z. Nie, Z. Zheng, X. Feng, Q. Zhang, J. Feng, D. Zhub, A red phosphor $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ with high brightness and excellent thermal stability of luminescence for white light-emitting diodes. *J. Lumin.*, 210 (2019) 202–209
- [168] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 4424–4442.
- [169] P. Dorenbos, The $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides. *J. Lumin.*, 91 (2000) 91–106.
- [170] Z. Jiang, Y. Wang, L. Wang. Enhance yellow-to-orange Emission of $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ Garnet Phosphors for WarmWhite Light-Emitting Diodes. *Journal of The Electrochemical Society.*, 157(2010) J155-J158.
- [171] G. K. Liu, B. Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Springer, Berlin, 2005.
- [172] R. Reisfeld, C.K. Jørgensen, *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Springer, Berlin, 1977.

Anexo 1. Cálculos estequiométricos

CaY_{2-x}Eu_xAl₄SiO₁₂ Para x=0.06

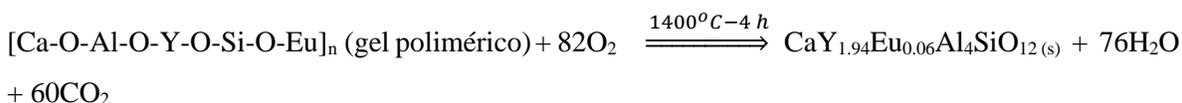
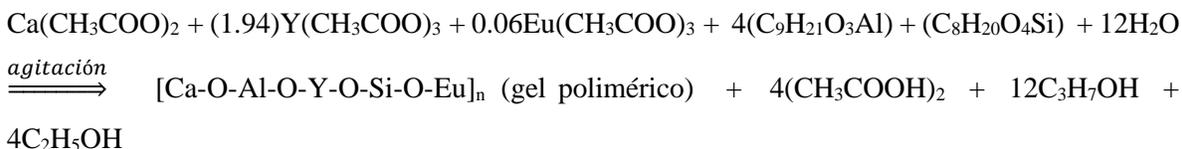


Tabla A 1.1 Peso molecular de la solución sólida CaY_{2-x}Eu_xAl₄SiO₁₂

Elemento	MM (g/mol)	No. de Átomos	Total
Ca	40.08	1	40.08
Y	88.91	1.94	172.4854
Eu	151.96	0.06	9.1176
Al	26.98	4	107.92
Si	28.04	1	28.04
O	15.999	12	191.988
		Total	549.631

De acuerdo con la tabla A 1.1, el compuesto CaY_{1.94}Eu_{0.06}Al₄SiO₁₂, tiene un peso molecular de 549.631 g/mol.

Para preparar 2g de este compuesto, se calcula la cantidad requerida de los reactivos o precursores de la siguiente manera, donde RA es reactivo analítico y RP es reactivo puro:

$$2 \text{ g CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12} \left[\frac{1 \text{ mol CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}}{549.631 \text{ g CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}} \right] \left[\frac{1 \text{ mol Ca}(\text{acet})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}} \right] \left[\frac{176.188 \text{ g RP Ca}(\text{acet})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ca}(\text{acet})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA Ca}(\text{acet})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{99.9 \text{ g RP Ca}(\text{acet})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} \right] = 0.6443 \text{ g RA Ca}(\text{acet})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

$$2 \text{ g CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12} \left[\frac{1 \text{ mol CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}}{549.631 \text{ g CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}} \right] \left[\frac{1.94 \text{ mol Y}(\text{acet})_3}{1 \text{ mol CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}} \right] \left[\frac{266.04 \text{ g RP Y}(\text{acet})_3}{1 \text{ mol Y}(\text{acet})_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA Y}(\text{acet})_3}{99.9 \text{ g RP Y}(\text{acet})_3} \right] = 1.8799 \text{ g RA Y}(\text{acet})_3$$

$$2 \text{ g CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12} \left[\frac{1 \text{ mol CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}}{549.631 \text{ g CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}} \right] \left[\frac{0.06 \text{ mol Eu}(\text{acet})_3}{1 \text{ mol CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}} \right] \left[\frac{329.1 \text{ g RP Eu}(\text{acet})_3}{1 \text{ mol Eu}(\text{acet})_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA Eu}(\text{acet})_3}{99.999 \text{ g RP Eu}(\text{acet})_3} \right] = 0.0718 \text{ g RA Eu}(\text{acet})_3$$

$$2 \text{ g CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12} \left[\frac{1 \text{ mol CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}}{549.631 \text{ g CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}} \right] \left[\frac{4 \text{ mol Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3}{1 \text{ mol CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}} \right] \left[\frac{204.24 \text{ g RP Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3}{1 \text{ mol Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3}{98 \text{ g RP Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3} \right] = 3.0336 \text{ g RA Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$$

$$2 \text{ g CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12} \left[\frac{1 \text{ mol CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}}{549.631 \text{ g CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}} \right] \left[\frac{1 \text{ mol Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4}{1 \text{ mol CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}} \right] \left[\frac{208.33 \text{ g RP Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4}{1 \text{ mol Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4}{98 \text{ g RP Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4} \right] = 0.8290 \text{ g RA Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$$

Para las demás concentraciones se realizó el mismo procedimiento.

Mg₃Y₂Ge₃O₁₂: Sm³⁺ Para x=0.03

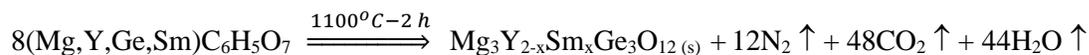
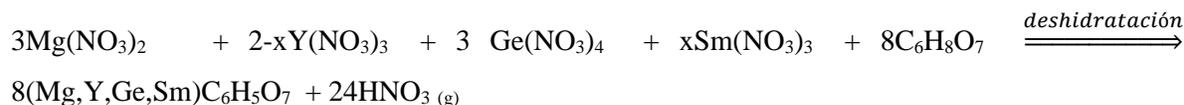
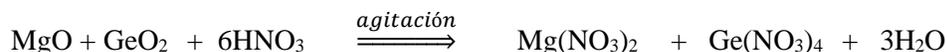


Tabla A 1.1 Peso molecular del compuesto Mg₃Y₂Ge₃O₁₂:Sm³⁺ (Método sol-gel)

Elemento	MM (g/mol)	No. de Átomos	Total
Mg	24.305	3	72.915
Y	88.906	1.97	175.1448
Sm	150.35	0.03	4.5105
Ge	72.64	3	217.92
O	15.999	12	191.988
		Total	662.4786

De acuerdo con la tabla A 1.1, el compuesto $\text{Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, tiene un peso molecular de 662.4783 g/mol.

Se sintetizaron 2 g del compuesto en cuestión, para lo cual se realizaron los siguientes cálculos, por lo tanto, se determinaron las cantidades a emplear de cada uno de los reactivos de partida.

$$2 \text{ g Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12} \left[\frac{1 \text{ mol Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}}{662.4786 \text{ g Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}} \right] \left[\frac{3 \text{ mol MgO}}{1 \text{ mol Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}} \right] \left[\frac{40.3 \text{ g RP MgO}}{1 \text{ mol MgO}} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA MgO}}{95 \text{ g RP MgO}} \right] = 0.3842 \text{ g RA MgO}$$

$$2 \text{ g Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12} \left[\frac{1 \text{ mol Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}}{662.4786 \text{ g Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}} \right] \left[\frac{1.97 \text{ mol Y(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}} \right] \left[\frac{383.01 \text{ g RP Y(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Y(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA Y(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{99.8 \text{ g RP Y(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right] = 2.2824 \text{ g RA Y(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$2 \text{ g Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12} \left[\frac{1 \text{ mol Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}}{662.4786 \text{ g Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}} \right] \left[\frac{0.03 \text{ mol Sm(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}} \right] \left[\frac{444.47 \text{ g RP Sm(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Sm(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA Sm(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{99.9 \text{ g RP Sm(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right] = 0.0402 \text{ g RA Sm(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$2 \text{ g Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12} \left[\frac{1 \text{ mol Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}}{662.4786 \text{ g Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}} \right] \left[\frac{3 \text{ mol GeO}_2}{1 \text{ mol Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}} \right] \left[\frac{104.64 \text{ g RP GeO}_2}{1 \text{ mol GeO}_2} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA GeO}_2}{99.9 \text{ g RP GeO}_2} \right] = 0.9486 \text{ g RA GeO}_2$$

$$2 \text{ g Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12} \left[\frac{1 \text{ mol Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}}{662.4786 \text{ g Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}} \right] \left[\frac{16 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7}{1 \text{ mol Mg}_3\text{Y}_{1.97}\text{Sm}_{0.03}\text{Ge}_3\text{O}_{12}} \right] \left[\frac{210.14 \text{ g RP C}_6\text{H}_8\text{O}_7}{1 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7} \right] \left[\frac{100 \text{ g RA C}_6\text{H}_8\text{O}_7}{99 \text{ g RP C}_6\text{H}_8\text{O}_7} \right] = 10.253 \text{ g RA C}_6\text{H}_8\text{O}_7$$

Anexo 2. ICDD

From: ICDD Editors <editor@icdd.com>
Sent: Thursday, March 16, 2023 6:33:24 AM
To: f50117@hotmail.com <f50117@hotmail.com>
Subject: Request for Diffraction Data from your recently published paper. Ref #3163



March 16, 2023
M. Tapia
f50117@hotmail.com
Reference #3163

Dear Dr. Tapia:

You recently published a paper: Synthesis and photoluminescence properties of garnet red emitting CaY₂Al₄SiO₁₂:Eu³⁺ phosphors, *Ceram. Int.*, (2023) in which powder diffraction data were mentioned.

ICDD publishes unique, pure, single-phase XRD patterns in our PDF database. We would appreciate the opportunity to evaluate the data for possible inclusion in a future release of the Powder Diffraction File™.

In order to proceed we will need the following information:

- Chemical Formula
- Unit Cell
- Space group (if available)
- Wavelength used in the scan
- The raw data scan(s)

The above are the minimum requirements. However, if you can also provide any of the following please include:

- An indexed reflection list
- Atomic coordinates

To submit data, please use our online submission tool (<https://www.icdd.com/data-submission/>). If you have any questions please feel free to email us at editor@icdd.com. Thank you again. We look forward to hearing from you.

Very truly yours,
The ICDD Editorial Team
12 Campus Boulevard
Newtown Square, Pennsylvania 19073
USA





Confidentiality Notice: This e-mail message, including any attachments, is for the sole use of the intended recipient(s) and may contain confidential and privileged information. Unless you are the intended recipient (or authorized to receive for the intended recipient), you may not use, copy or disclose to anyone the message or any information contained in the message. If you have received the message in error, please advise the sender at ICDD by reply e-mail and delete the message. Thank you. Powder Diffraction File is a trademark of JCPDS-International Centre for Diffraction Data.

Anexo 3. Tarjetas de datos cristalográficos

YAG (Y₃Al₅O₁₂)

01-074-2885

Jan 10, 2023 5:36 PM (ma)

Status Alternate QM: Blank Pressure/Temperature: Temperature (Non-ambient) Chemical Formula: Y₃Al₅O₁₂
 Empirical Formula: Al₅O₁₂Y₃ Weight %: Al22.73 O32.34 Y44.93 Atomic %: Al25.00 O60.00 Y15.00
 ANX: A3B5X12 Compound Name: Yttrium Aluminum Oxide Mineral Name: Unnamed_Garnet
 Common Name: Tryptrium pentaAluminum oxide

Radiation: CuKα : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/Ic: 4.23

SYS: Cubic SPGR: Ia-3d (230)
 Author's Cell [AuthCell a: 11.9927(4)Å AuthCell Vol: 1724.85Å³ AuthCell Z: 8,00 AuthCell MolVol: 215.61]
 Density [Dcalc: 4.572g/cm³ Dstruc: 4.57g/cm³] SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 30)
 Temp: 10.000K (Author provided temperature) R-factor: 0.034

Space Group: Ia-3d (230) Molecular Weight: 593.62
 Crystal Data [XtlCell a: 11.993Å XtlCell b: 11.993Å XtlCell c: 11.993Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
 XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 1724.85Å³ XtlCell Z: 8,00]
 Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]
 Reduced Cell [RedCell a: 10.386Å RedCell b: 10.386Å RedCell c: 10.386Å RedCell : 109.47°
 RedCell : 109.47° RedCell : 109.47° RedCell Vol: 862.42Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cI160.00 Prototype Structure: Ca₃Al₂Si₃O₁₂ Prototype Structure (Alpha Order): Al₂Ca₃O₁₂Si₃
 Subfile(s): ICSD Pattern, Alternate Pattern, Common Phase, Inorganic, Mineral Related (Mineral, Natural)
 Entry Date: 07/27/2010 Last Modification Date: 01/17/2013

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12+..
Structure		"The cation distribution and magnetic structure of Y ₃ Fe _{5-x} Al _x O ₁₂ ", Rodic, D., Mitric, M., Tollgren, R., Rundlof, H. J. Magn. Magn. Mater. 232, 1 (2001).

Database Comments: ANX: A3B5X12. Analysis: Al₅O₁₂Y₃. Formula from original source: Y₃Al₅O₁₂. ICSD Collection Code: 93635. Temperature of Data Collection: 10 K. Significant Warning: Reported displacement parameters on non H atoms are outside the range 0.001<U<0.1. Ueq=0.012 used in the calculation. Wyckoff Sequence: h d c a (IA3-D). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (89) - 01-074-2885 (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	*
18.1037	4.896000	320	2	1	1		74.1012	1.278430	38	6	6	4		109.6712	0.942235	1	11	5	4	
20.9338	4.240060	70	2	2	0		75.0823	1.264140	6	7	5	4		110.6783	0.936473	1	10	8	0	
27.8113	3.205180	181	3	2	1		77.0308	1.236950	19	9	3	2		111.6924	0.930814	19	11	6	3	
29.7744	2.998170	241	4	0	0		77.9990	1.224000	1	8	4	4		112.7136	0.925257	3	10	8	2	
33.3857	2.681650	999	4	2	0		78.9636	1.211450	10	8	5	3		113.7425	0.919798	1	12	5	1	
35.0668	2.556850	1	3	3	2		79.9257	1.199270	1	8	6	0		115.8254	0.909164	8	11	7	2	
36.6802	2.448000	203	4	2	2		80.8849	1.187450	6	7	7	2		116.8805	0.903984	26	12	4	4	
38.2349	2.351960	47	4	3	1		81.8410	1.175980	23	10	2	0		117.9456	0.898891	1	12	5	3	
41.1945	2.189560	211	5	2	1		82.7953	1.164830	1	9	4	3		119.0213	0.893883	63	10	8	4	
42.6102	2.120030	49	4	4	0		84.6972	1.143460	24	10	3	1		120.1083	0.888958	11	13	3	2	
46.6486	1.945470	227	6	1	1		86.5937	1.123220	1	8	7	1		121.2073	0.884114	15	12	6	2	
47.9353	1.896210	3	6	2	0		87.5409	1.113490	112	10	4	0		122.3195	0.879347	1	11	7	4	
49.1965	1.850510	1	5	4	1		88.4863	1.104020	12	9	6	1		124.5859	0.870042	2	10	9	3	
51.6498	1.768230	18	6	3	1		89.4320	1.094780	42	10	4	2		125.7427	0.865498	17	8	8	8	
52.8456	1.731000	159	4	4	4		90.3774	1.085770	1	8	7	3		126.9160	0.861026	1	13	4	3	
54.0230	1.696020	1	5	4	3		92.2697	1.068390	22	10	5	1		128.1082	0.856621	1	12	6	4	
55.1827	1.663090	286	6	4	0		93.2163	1.060010	45	8	8	0		129.3198	0.852284	3	14	1	1	
56.3265	1.632000	67	5	5	2		96.0619	1.036010	12	10	5	3		130.5529	0.848012	3	10	10	0	
57.4553	1.602590	246	6	4	2		97.0128	1.028370	8	10	6	0		131.8092	0.843803	1	12	7	3	
60.7612	1.523070	32	6	5	1		97.9666	1.020890	1	11	4	1		134.3993	0.835571	13	14	3	1	
61.8388	1.499090	93	8	0	0		98.9226	1.013570	1	10	6	2		135.7380	0.831544	8	12	8	0	
62.9060	1.476200	4	7	4	1		99.8819	1.006400	5	9	6	5		137.1096	0.827575	1	11	8	5	
63.9631	1.454330	2	8	2	0		100.8423	0.999392	14	8	8	4		138.5175	0.823662	48	12	8	2	
65.0109	1.433400	5	6	5	3		101.8066	0.992523	1	9	8	1		139.9658	0.819804	3	13	6	3	
66.0497	1.413350	7	6	6	0		102.7743	0.985794	24	12	2	0		141.4589	0.816000	42	14	4	2	
67.0802	1.394120	2	7	4	3		103.7456	0.979200	10	10	7	1		143.0027	0.812248	1	11	9	4	
69.1179	1.357910	5	7	5	2		104.7211	0.972736	39	12	2	2		146.2704	0.804897	7	13	7	2	
70.1270	1.340820	52	8	4	0		105.7009	0.966399	1	12	3	1		148.0129	0.801296	4	12	8	4	
72.1253	1.308510	137	8	4	2		107.6750	0.954088	6	10	7	3		149.8447	0.797743	1	12	9	1	
73.1157	1.293210	20	9	2	1		108.6702	0.948106	1	12	4	0								

Mg₃Y₂Ge₃O₁₂

01-089-6603

Dec 5, 2023 10:36 AM (ma)

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Mg₃ Y₂ Ge₃ O₁₂
 Empirical Formula: Ge₃ Mg₃ O₁₂ Y₂ Weight %: Ge32.98 Mg11.04 O29.07 Y26.92
 Atomic %: Ge15.00 Mg15.00 O60.00 Y10.00 ANX: A2B3C3X12
 Compound Name: Magnesium Yttrium Germanium Oxide Common Name: trimagnesium diyttrium trigermanium oxide

Radiation: CuKα : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/c: 5.5

SYS: Cubic SPGR: Ia-3d (230)
 Author's Cell [AuthCell a: 12.2489(12)Å AuthCell Vol: 1837.77Å³ AuthCell Z: 8.00 AuthCell MolVol: 229.72]
 Density [Dcalc: 4.774g/cm³ Dstruc: 4.77g/cm³] SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 30)
 Temp: 298.000K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) R-factor: 0.032

Space Group: Ia-3d (230) Molecular Weight: 660.49
 Crystal Data [XtlCell a: 12.249Å XtlCell b: 12.249Å XtlCell c: 12.249Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
 XtlCell : 90.00° XtlCell Vol: 1837.77Å³ XtlCell Z: 8.00]
 Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.000 c/b: 1.000]
 Reduced Cell [RedCell a: 10.608Å RedCell b: 10.608Å RedCell c: 10.608Å RedCell : 109.47°
 RedCell : 109.47° RedCell : 109.47° RedCell Vol: 918.89Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

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

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++.
Structure		"Normal and inverse garnets: Ca ₃ Fe ₂ Ge ₃ O ₁₂ , Ca ₃ Y ₂ Ge ₃ O ₁₂ and Mg ₃ Y ₂ Ge ₃ O ₁₂ ." Levy, D., Barbier, J. Acta Crystallogr., Sec. C: Cryst. Struct. Commun. 55, 1611 (1999).

Database Comments: ANX: A2B3C3X12. Analysis: Ge₃ Mg₃ O₁₂ Y₂. Formula from original source: Mg₃ Y₂ Ge₃ O₁₂. ICSD Collection Code: 280049. Wyckoff Sequence: h d c a(IA3-D). Unif Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (90) - 01-089-6603 (Fixed Silt Intensity) - Cu Kα 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
17.7220	5.000590	4	2	1	1		72.3024	1.305740	34	6	6	4		107.2842	0.956478	1	10	8	0	
20.4911	4.330640	167	2	2	0		73.2513	1.291150	6	7	5	4		108.2358	0.950699	2	11	6	3	
27.2182	3.273660	10	3	2	1		75.1353	1.263380	1	9	3	2		109.1928	0.945023	4	10	8	2	
29.1376	3.062230	207	4	0	0		76.0711	1.250150	4	8	4	4		110.1552	0.939448	1	12	5	1	
32.6676	2.738940	999	4	2	0		77.0028	1.237330	6	9	4	1		112.0986	0.928587	1	13	2	1	
34.3103	2.611470	61	3	3	2		77.9316	1.224890	1	8	6	0		113.0802	0.923296	35	12	4	4	
35.8865	2.500300	218	4	2	2		78.8570	1.212820	1	10	1	1		114.0691	0.918094	1	12	5	3	
37.4050	2.402210	37	4	3	1		79.7795	1.201100	30	8	6	2		115.0657	0.912979	66	12	6	0	
40.2951	2.236330	17	5	2	1		80.6987	1.189720	2	9	4	3		116.0704	0.907949	1	13	3	2	
41.6770	2.165320	50	4	4	0		82.5309	1.167890	1	7	6	5		117.0839	0.903001	14	12	6	2	
45.6172	1.987030	24	6	1	1		84.3562	1.147210	1	8	7	1		118.1065	0.898133	1	11	8	1	
46.8719	1.936720	9	6	2	0		85.2661	1.137280	123	10	4	0		120.1820	0.888629	1	10	9	3	
48.1014	1.890050	1	5	4	1		86.1750	1.127600	1	10	3	3		121.2363	0.883988	19	8	8	8	
50.4928	1.806000	2	6	3	1		87.0823	1.118170	41	10	4	2		122.3023	0.879420	1	13	4	3	
51.6576	1.767980	165	4	4	4		87.9902	1.108960	1	8	7	3		123.3809	0.874922	1	12	6	4	
52.8042	1.732260	1	5	4	3		89.8028	1.091220	1	10	5	1		124.4735	0.870491	1	13	5	2	
53.9336	1.698620	303	6	4	0		90.7093	1.082660	50	8	8	0		125.5802	0.866128	5	10	8	6	
55.0473	1.666860	1	5	5	2		93.4307	1.058140	1	9	7	2		126.7024	0.861830	1	12	7	3	
56.1455	1.636830	235	6	4	2		94.3392	1.050330	11	10	6	0		128.9984	0.853421	1	14	3	1	
59.3610	1.555610	4	7	3	2		95.2477	1.042700	1	11	4	1		130.1745	0.849308	8	12	8	0	
60.4088	1.531110	87	8	0	0		96.1592	1.035220	1	10	6	2		131.3713	0.845254	1	11	8	5	
61.4454	1.507740	3	7	4	1		97.0721	1.027900	1	9	6	5		132.5903	0.841258	55	12	8	2	
62.4724	1.485400	2	8	2	0		97.9859	1.020740	16	12	0	0		133.8338	0.837318	1	13	6	3	
63.4901	1.464020	3	6	5	3		98.9015	1.013730	1	9	8	1		135.1040	0.833432	36	14	4	2	
64.4982	1.443550	16	6	6	0		99.8210	1.006850	28	12	2	0		139.0993	0.822092	1	14	5	1	
65.4982	1.423910	2	7	4	3		100.7415	1.000120	1	10	7	1		140.5035	0.818414	6	12	8	4	
67.4756	1.386910	1	7	5	2		101.6656	0.993517	40	10	6	4		141.9506	0.814785	1	12	9	1	
68.4530	1.369470	44	8	4	0		102.5926	0.987045	1	12	3	1		144.9964	0.807669	1	15	2	1	
70.3896	1.336460	161	8	4	2		104.4571	0.974470	1	10	7	3		146.6091	0.804180	2	14	6	0	
71.3489	1.320830	5	7	6	1		105.3950	0.968361	2	12	4	0		148.2937	0.800736	1	11	8	7	

Ca₂Al₂SiO₇

00-035-0755

Nov 30, 2023 2:46 PM (ma)

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ca₂Al₂SiO₇ Empirical Formula: Al₂Ca₂O₇Si
 Weight %: Al19.68 Ca29.23 O40.84 Si10.24 Atomic %: Al16.67 Ca16.67 O58.33 Si8.33 Compound Name: Calcium Aluminum Silicate
 Mineral Name: Gehlenite, syn

Radiation: CuKα : 1.5406Å Filter: Graph Mono d-Spacing: Diff. Cutoff: 17.70 Intensity: Diffractometer

SYS: Tetragonal SPGR: P-421m (113)

Author's Cell [AuthCell a: 7.6858(2)Å AuthCell c: 5.0683(2)Å AuthCell Vol: 299.39Å³ AuthCell Z: 2.00 AuthCell MolVol: 149.69]
 Author's Cell Axial Ratio [c/a: 0.659] Density [Dcalc: 3.042g/cm³] SS/FOM: F(30) = 251.1(0.0037, 32)
 Temp: 297.300K (Author provided temperature)

Space Group: P-421m (113) Molecular Weight: 274.20

Crystal Data [XtlCell a: 7.686Å XtlCell b: 7.686Å XtlCell c: 5.068Å XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00° XtlCell : 90.00°
 XtlCell Vol: 299.39Å³ XtlCell Z: 2.00] Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.659 a/b: 1.000 c/b: 0.659]

Reduced Cell [RedCell a: 5.068Å RedCell b: 7.686Å RedCell c: 7.686Å RedCell : 90.00° RedCell : 90.00° RedCell : 90.00°
 RedCell Vol: 299.39Å³]

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

Pearson: tP24.00 Prototype Structure: Ca₂MgSi₂O₇ Prototype Structure (Alpha Order): Ca₂MgO₇Si₂

Mineral Classification: Melilite (Group), Class Member

Subfile(s): Common Phase, Mineral Related (Mineral, Synthetic), Forensic, Inorganic, NBS Pattern, Educational Pattern, Primary Pattern

Entry Date: 07/01/1984 Last Modification Date: 01/11/2013

Cross-Ref PDF #'s: 00-020-0199 (Alternate), 00-025-0123 (Alternate), 01-077-1113 (Alternate), 01-077-1147 (Primary), 01-079-2421 (Alternate),
 01-082-1498 (Primary), 04-001-6870, 04-001-6871, 04-001-6872, 04-001-7263, 04-006-0249, 04-006-1869, 04-010-5352

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. 25 21, 50 (1985).
Additional Pattern		Negro, M., Regourd, M. Silic. Ind. 33, 137 (1968).
Structure		Louisnathan, S. Can. Mineral. 10, 822 (1971).
Structure		Raaz, F. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl., Abt. 1 139, 645 (1930).

Additional Patterns: To replace 00-020-0199. See PDF 01-079-2421, 01-077-1113, 01-082-1498 and 01-077-1147. Color: Colorless.
 Sample Preparation: The sample was prepared by blending "Ca C O₃", "Al₂ O₃" and "Si O₂" in the appropriate molar ratio. After an initial calcine at a low temperature to remove "C O₂", the sample was heated for an extended period in the 1473-1673 K range with periodic grinding. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 297.3 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (73) - 00-035-0755 (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	*
16.3016	5.432970	4	1	1	0		52.2455	1.749460	17	4	1	1		71.7550	1.314350	2	4	3	2	
17.4826	5.068530	3	0	0	1		53.2564	1.718610	6	4	2	0		71.8870	1.312260	1	4	4	1	
20.9785	4.231130	2	1	0	1		53.6846	1.705910	3	3	3	1		73.9291	1.280980	3	6	0	0	
23.1314	3.841960	1	2	0	0		54.2624	1.689100	<1	0	0	3		74.8851	1.266980	2	0	0	4	
23.9864	3.706910	15	1	1	1		55.6645	1.649830	<1	1	0	3		75.1221	1.263570	2	6	1	0	
25.9053	3.436510	2	2	1	0		56.3506	1.631360	2	3	2	2		75.9601	1.251700	5	4	1	3	
29.1313	3.062880	21	2	0	1		56.5113	1.627100	2	4	2	1		76.5527	1.243480	1	5	2	2	
31.4222	2.844600	100	2	1	1		57.0523	1.612950	2	1	1	3		77.1357	1.235530	<1	3	3	3	
32.9321	2.717540	5	2	2	0		59.7563	1.546260	<1	2	0	3		77.8477	1.226000	1	6	1	1	
35.3951	2.533880	4	0	0	2		60.4162	1.530940	<1	4	0	2		79.5022	1.204590	<1	4	2	3	
36.9530	2.430550	17	3	1	0		61.0654	1.516210	9	2	1	3		79.8489	1.200230	<1	5	4	0	
37.3280	2.406990	11	1	0	2		61.4603	1.507410	<1	5	1	0		80.0693	1.197480	<1	4	4	2	
37.5321	2.394370	12	2	2	1		61.7373	1.501310	<1	4	1	2		80.7446	1.189160	<1	2	1	4	
39.1900	2.296810	7	1	1	2		63.0331	1.473530	2	3	3	2		81.3544	1.181780	1	6	2	1	
39.3670	2.286890	11	3	0	1		63.1535	1.471010	2	4	3	1		82.5206	1.168010	2	5	4	1	
41.1519	2.191730	2	3	1	1		64.4372	1.444770	2	5	1	1		84.2334	1.148570	<1	2	2	4	
42.7068	2.115460	1	2	0	2		64.9341	1.434910	3	2	2	3		84.4832	1.145810	2	6	3	0	
44.3729	2.039820	9	2	1	2		65.3062	1.427630	<1	5	2	0		84.7164	1.143250	1	6	0	2	
46.1548	1.965130	2	3	2	1		65.5744	1.422440	2	4	2	2		85.4027	1.135810	1	3	0	4	
47.2699	1.921340	8	4	0	0		66.2220	1.410090	1	3	0	3		85.8881	1.130630	<1	6	1	2	
48.8146	1.864090	4	4	1	0		67.4480	1.387410	2	3	1	3		86.4498	1.124720	3	5	1	3	
49.1127	1.853470	2	2	2	2		68.2069	1.373810	9	5	2	1		89.3099	1.095960	<1	6	2	2	
50.3276	1.811540	8	3	3	0		69.0773	1.358610	3	4	4	0		89.8971	1.090320	2	5	2	3	
50.7817	1.796400	<1	4	0	1		71.1607	1.323860	1	3	2	3								
52.0937	1.754200	25	3	1	2		71.5300	1.317930	<1	5	3	0								



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

Synthesis and photoluminescence properties of garnet red emitting $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors

M. Tapia^{*}, A. Fernández-Osorio, R. Casanova, M. Camacho

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, C.P. 54740, Mexico

ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr P. Vincenzini

Keywords:

 $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$

Garnet

Sol-gel

Photoluminescence

Thermal stability

ABSTRACT

Eu^{3+} doped $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ garnet phosphors were synthesized by using the sol-gel method. The crystal structure of the synthesized phosphors was characterized by X-ray diffraction and Rietveld refinements. The results of X-ray diffraction and Rietveld refinements of the powders sintered at 1400 °C showed the formation of a single phase and the effective concentration of Eu^{3+} ions in this garnet host lattice.

The composition of the substitutional solid solutions of $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$, and 0.15) exhibit efficient red photoluminescence peaking at 596 nm, which can be assigned to the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ intra-configurational transition of Eu^{3+} located at the dodecahedral site in the garnet structure. The photoluminescence properties, such as excitation and emission spectra, decay curves, and quantum yield, are presented. The thermal stability of the as-prepared phosphors was determined. Additionally, the optical bandgap for the samples was estimated with UV-visible diffuse reflectance spectra using the Tauc relation. The correlation between the structural features and luminescence properties was determined. These phosphors with high thermal stability and high color purity can be potentially used in white-light-emitting diodes.

1. Introduction

Commercial white light emitting diodes (W-LEDs) are phosphor-converted LEDs (pc-LEDs) containing a blue emitting (In,Ga)N chip and a yellow emitting phosphor, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce³⁺). Such pc-LEDs emit a bluish, cool, white light with a highly correlated color temperature and a low color rendering index because of the deficiency of the red spectral component. To obtain a warm white light, a red-emitting phosphor should be added to the commercial LEDs [1,2].

Rare-earth (RE)-doped materials are one of the components of W-LEDs, and extensive research is focused on host materials that can provide good stability and excellent luminescence efficiency. Several oxide-based hosts such as silicates, titanates, molybdates, and many others have been studied for their luminescence behavior [3–6]. Among the many hosts, garnet silicates have emerged as a brilliant host that can serve as an extensive luminescent material in lighting and display devices. In general, the flexibility of the garnet structure allows for the replacement of ions at dodecahedral, octahedral, and tetrahedral sites.

The host of commercial YAG:Ce phosphors belong to the garnet structure, and currently, the garnet structure is almost the only oxide host for Ce^{3+} doped materials that could absorb blue light and emit from

green-yellow to orange-red light [7,8]. The general stoichiometric formula of the garnet structure is $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$, where A, B, and C are three different cations with different ionic radii. The unit cell contains three coordination sites: dodecahedral, octahedral, and tetrahedral sites. The garnet compounds have a wide solid solution range, providing variety and tunability for physical and optical properties.

In addition, the Ln^{3+} -doped garnets show many unique advantages, such as high quantum efficiency, short lifetime, high quenching temperature, large red shifting of 5d energy by strong crystal field splitting [9], and luminescent color variation. The spectroscopic properties of Eu^{3+} have been studied in some garnet structure hosts, such as $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [10], $\text{Y}_2\text{ZnGe}_4\text{O}_{12}$ [11], $\text{Li}_7\text{La}_3-x\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ [12], and $\text{Ca}_2\text{YZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ phosphors [13].

In this article, phosphors of the Eu^{3+} doped $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ containing 1, 3, 6, 9, 12, and 15 mol% Eu were prepared by a typical sol-gel method, and the photoluminescence properties were obtained. The crystal structure and the coordination environment of each cation were obtained by X-ray diffraction and Rietveld refinement. In addition, the thermal quenching, the CIE (Commission internationale de l'éclairage) chromaticity coordinates, and the quantum yield (QY) of the phosphors were evaluated.

^{*} Corresponding author.E-mail address: fs0117@hotmail.com (M. Tapia).<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.087>

Received 16 November 2022; Received in revised form 7 February 2023; Accepted 10 February 2023

Available online 11 February 2023

0272-8842/© 2023 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

2. Experimental

2.1. Synthesis

The solid solutions of $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0.01, 0.03, \text{ and } 0.06$) were prepared by a sol-gel method [14] using stoichiometric amounts of yttrium acetate, $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ (Aldrich, 99.9%), calcium acetate, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (Aldrich, 99.5%), europium acetate, $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ (Aldrich, 99.99%), aluminum isopropoxide, $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ (Aldrich, 98%), and TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Aldrich, 98%) as starting materials. Stoichiometric amounts of the starting materials except TEOS were dissolved in appropriate molar ratios in 2-methoxyethanol $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ (Aldrich, 53–55%) under continuous stirring. This solution was carefully mixed with TEOS, and then 10 mL of deionized water was added. By slow evaporation, the sols turned into transparent, highly viscous gels. The gels were dried in an oven at 160°C for 6 h in air. The resulting gel powders were ground in an agate mortar and heated in air at 1400°C for 4 h to remove any organic residue.

2.2. Characterisation methods

The powder diffraction (XRD) patterns of the samples were measured by using a D8 Advance diffractometer (Bruker Corp.) with monochromatized Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) for crystal structure and phase analysis. The step scanning range of 2θ was from 5° to 110° for Rietveld refinements. The step width of 2θ was 0.013° with a scanning speed of 2 s of counting time per step. Rietveld structure refinements were conducted by using TOPAS 4.2 software [15]. The room temperature photoluminescence excitation (PLE), photoluminescence emission spectra (PL) and the luminescence decay curves were measured by using a F-7000 Hitachi fluorescence spectrophotometer. For the characterization of the absolute quantum yield (QY), the original F-7000 Hitachi fluorescence spectrophotometer and quantum yield measurement unit, R928F photomultiplier including the QY software, was used for the calculation. This unit consists of a 60 mm integrating sphere that is placed into the spectrophotometer with its center at the crossing point of the excitation and detection light paths. The photoluminescence emission spectra were corrected by a correction file obtained from a certified tungsten incandescent lamp. The temperature dependent emission spectra were measured by using heating equipment with a temperature controller, which was applied to the present spectrophotometer. Diffuse reflectance spectra (DRS) were recorded on an HR-4000, Ocean Optics spectrophotometer. Scanning electron microscopy (SEM) photographs and energy dispersive X-ray spectra (EDX) were recorded on a JSM-7800F Schottky field emission scanning electron microscope equipped with a secondary electron (SE) and a Bruker Quantax EDX detector. The SEM instrument was operated in the high vacuum mode (pressure $\sim 10^{-7}$ Pa).

3. Results and discussion

3.1. Crystal structure, rietveld refinements, bandgaps, and SEM

Although silicates adopting the garnet structure of the general formula $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_3\text{O}_{12}$ are relatively well investigated, knowledge about the garnets is still insufficient. Garnets crystallize in a body-centered crystal system with eight formula units per unit cell. The respective space group is $Ia\bar{3}d$ (230). The investigated structure, $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$, is an inverse garnet with a mixed $\text{Ca}^{2+}/\text{Y}^{3+}$ occupancy of the dodecahedral site A where the cations are surrounded by 8 oxygen atoms, which is represented by 24c as the Wyckoff position, forming a polyhedron with point symmetry D_2 . The atoms located onto site B, occupied by Al^{3+} , are surrounded by 6 oxygen atoms in a slightly trigonal distorted octahedral coordination with the point symmetry of C_{3i} , which is represented by 16a as the Wyckoff position, and $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ in the tetrahedral sites,

represented by 24d as the Wyckoff position. All the oxygen anions occupy tetrahedral sites 96 h. In the unit cell, 160 atoms exist [16].

The dodecahedral site shares two edges with two tetrahedral sites, four edges with four octahedral sites, and four edges with four dodecahedral sites. Furthermore, the dodecahedral site shares four corners with a tetrahedral site. The dodecahedral coordination may be described as a slightly tetragonally distorted cubic environment, the tetragonality of which typically increases when A ions are substituted by Ln^{3+} ions [17]. Incorporation of Eu^{3+} into the $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ host lattice will lead to a substitution of the Y^{3+} ions in the dodecahedral site. The effective ionic radii of Y^{3+} and Eu^{3+} ions in the eight coordination number are 101.9 and 106.6 p.m. [18], respectively; therefore, the substitutional solid solution is formed.

The trivalent Eu^{3+} ions (ionic radius: $\text{RVIII} = 1.066 \text{ \AA}$ for C.N. = VIII) are expected to replace the Y^{3+} ones ($\text{RVIII} = 1.019 \text{ \AA}$) in the dodecahedral site due to the closeness of their ionic radii. Also, no additional changes are needed to retain charge neutrality. If an Eu^{3+} ion replaces the Ca^{2+} ion, it would form an aliovalent solid solution. In aliovalent solid solutions, ions are substituted by other ions of different charges, and changes must be made to ensure charge neutrality. If the replaceable cation of the host structure has a lower charge than that of the cation which replaces it, cation vacancies may form by leaving out additional cations of the host structure. In $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors, three Ca^{2+} ions are replaced by two Eu^{3+} ions leaving one Ca^{2+} site, V, vacant. Generating cation vacancies requires energy, so the Ca^{2+} substitution by Eu^{3+} is less likely.

Fig. 1 shows the diffraction patterns of the $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ samples for $x = 0, 0.01, 0.03, \text{ and } 0.06$. The XRD patterns are similar, suggesting that the doping of Eu^{3+} does not influence the phase purity in the host lattice. The diffraction peaks of all samples match well with the garnet structure $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, and no obvious impurity peaks are observed (Fig. 2).

The X-ray powder diffraction pattern of the $\text{CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ sample is shown in Fig. 2. The profile is found to be in good agreement with the standard diffraction peaks of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (PDF card ICDD 01-074-2885). The sample crystallizes in the garnet phase with a space group $Ia\bar{3}d$ (230) as reported in the standard data [19].

Rietveld refinements [20] were performed to obtain detailed crystal structure information on the $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, \text{ and } 0.06$) phosphors. The initial structural model of the actual structure of the $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ phosphor was constructed with crystallographic data previously reported for $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

The Rietveld refinement XRD patterns of as-synthesized $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, \text{ and } 0.06$) phosphors are shown in Fig. 3.

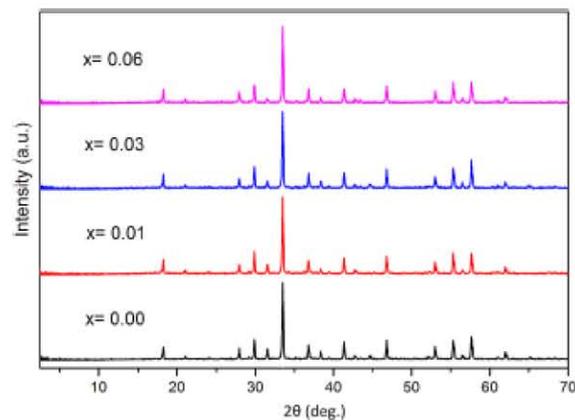


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ for $x = 0, 0.01, 0.03, \text{ and } 0.06$.

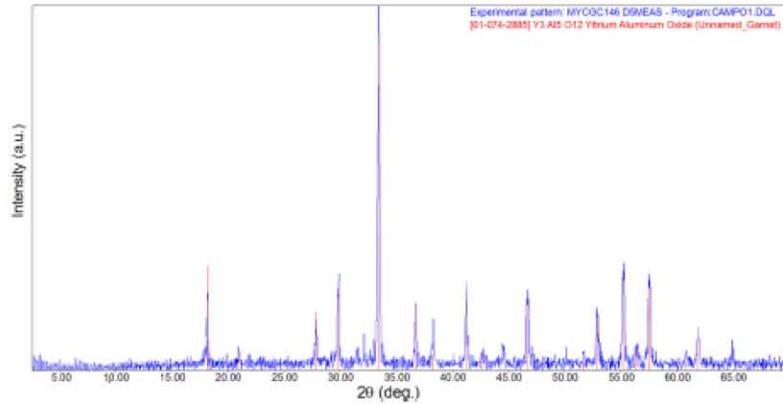


Fig. 2. Identification of the diffraction pattern of the $\text{CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ sample.

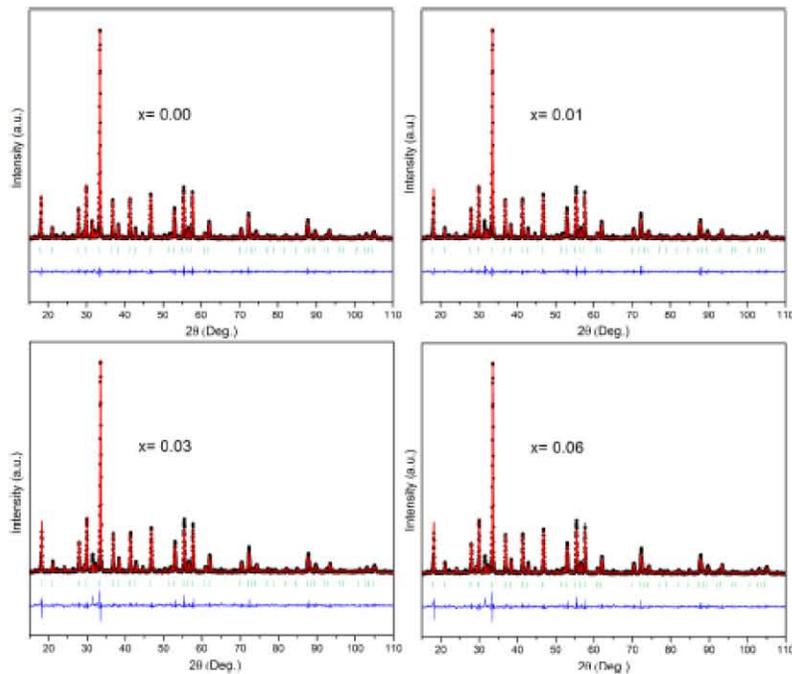


Fig. 3. Rietveld refinement of XRD patterns of the $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0, 0.01, 0.03,$ and 0.06) phosphors.

Details of the structure refinement and the factors indicating the

Table 1
Crystallographic data of as-synthesized $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0.01, 0.03,$ and 0.06) phosphors extracted from the Rietveld refinement XRD patterns.

Refined parameters	$x = 0.00$	$x = 0.01$	$x = 0.03$	$x = 0.06$
Crystal system	Cubic	Cubic	Cubic	Cubic
Space group	$1a\bar{3}d$	$1a\bar{3}d$	$1a\bar{3}d$	$1a\bar{3}d$
$a = b = c$ (Å)	11.978	11.9818	11.9843	11.995
V (Å ³)	1718.51	1720.17	1721.25	1725.84
Z	8	8	8	8
Crystallite size (nm)	322 ± 5	334 ± 7	315 ± 10	321 ± 8
GOF	1.376	1.492	1.24	1.309
R_{wp} (%)	3.790	3.931	9.942	10.505
R_{int} (%)	1.1607	1.4199	1.0695	1.6626

quality of the refinement process are listed in Table 1. The experimental data (black square) match well with the calculated data (red line), as represented by the goodness of fittings ($\text{GOF } \chi = R_{wp}/R_{exp} = 1.67; \chi^2 = 2.79$), where R_{wp} and R_{exp} are the weighted residual error R factor and the expected error R factor, respectively. The occupancy of the constituent atoms is summarized in Table 2, and the selected bond distances and bond angles are summarized in Table 3.

The refinement results indicate that the $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0, 0.01, 0.03,$ and 0.06) phosphors crystallize in the garnet structure type with the $1a\bar{3}d$ space group.

The Rietveld refinements (Table 1) show that the lattice parameter of phosphors increased with the Eu^{3+} ion concentration. This is consistent with an expansion of the host lattice and an increase in the lattice parameter due to the larger ionic radius of Eu^{3+} in comparison to Y^{3+} . The occupancies of all ions are slightly less than expected from the

Table 2
Occupancy parameters of the $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0.01, 0.03, \text{ and } 0.06$) phosphors extracted from the Rietveld refinement data.

Atom	Wyckoff position	$x = 0.00$	$x = 0.01$	$x = 0.03$	$x = 0.06$
		Occp.	Occp.	Occp.	Occp.
Ca^{2+}	24c	0.3333	0.3333	0.3333	0.3333
Y^{3+}	24c	0.6667	0.6636	0.6573	0.6476
Eu^{3+}	24c		0.0031	0.0094	0.0191
Al^{3+}	16a	1	1	1	1
Al^{3+}	24d	0.6667	0.6667	0.6667	0.6667
Si^{4+}	24d	0.3333	0.3333	0.3333	0.3333
O^{2-}	96h	1	1	1	1

Table 3
Bond lengths and bond angles of $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$.

	Wyckoff position	Bond length (Å)	Bonds	Angle (deg.)
Ca/Y-O	24c	2.47255	Ca/Y-O-Al	103.33
Ca/Y-O	24c	2.33937	Ca/Y-O-Si	120.98
Al-O	16a	1.91877	Al-O-Si	133.4
Al/Si-O	24d	1.72306		

nominal composition of the $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0.01, 0.03, \text{ and } 0.06$) phosphors.

The Rietveld refinement results show that the 24c Wyckoff sites are occupied by Ca^{2+} , Y^{3+} , and Eu^{3+} ions; 16a Wyckoff sites are occupied by Al^{3+} ions; 24d Wyckoff sites are occupied by Si^{4+} and Al^{3+} ions; and 96h Wyckoff sites are occupied by O^{2-} ions.

The CaO_8 and YO_8 dodecahedra are all distorted; each dodecahedron presents four Ca/Y-O bonds of a certain length (2.4725 Å) and four Ca/Y-O bonds of a different length (2.3393 Å).

These dodecahedra present lattice sites with inversion symmetry. The structure of $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ consists of the alternating $[\text{Si}/\text{AlO}_4]$ tetrahedra and $[\text{AlO}_6]$ octahedra, which share corners to form a three-dimensional framework. In the framework, eight O^{2-} ions form

distorted dodecahedra, which coordinate the Ca^{2+} and $\text{Y}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ cations. Each oxygen is coordinated by one Si or Al, one Al, and two Ca or Y/Eu ions. In other words, the $[\text{Ca}/\text{Y}/\text{EuO}_8]$ dodecahedra are edge-sharing with four other dodecahedra, four $[\text{AlO}_6]$ octahedra, and two $[\text{Si}/\text{AlO}_4]$ tetrahedra [21]. The composition of the synthesized crystals is confirmed by the EDX analysis, as shown in Fig. 6. The UV-visible diffuse reflectance spectra of $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, \text{ and } 0.06$) phosphors are depicted in Fig. 3. In the figure, we can see a strong absorption intensity within the spectral range of 200–300 nm. The inset of Fig. 3 depicts the optical bandgap estimation for the undoped $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ sample. The optical bandgaps, E_g , can be estimated from the absorption coefficient (α) using the Tauc relation [22]:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n$$

Where α is the absorption coefficient, A is a constant that depends on the transition probability, $h\nu$ is the energy of incident photons, and n is an index that characterizes the optical absorption process. A linear fitting near the reflection edge can be achieved in the $(\alpha h\nu)^{1/n}$ vs $h\nu$ plot to calculate the bandgap of these semiconductor materials. The values of $n = 2, 1/2, 3, \text{ and } 3/2$ correspond to the allowed-indirect, allowed-direct, forbidden-indirect, and forbidden-direct bandgaps, respectively [23]. The UV-visible diffuse reflectance spectra shown in Fig. 3 were fitted with $n = 1/2, 2, 3, \text{ and } 3/2$ based on the Tauc relation. We found that the value of $n = 2$ fitted the curves best. Fig. 3 shows the Tauc plots of the samples when $n = 2$. Therefore, the synthesized phosphors appear to be semiconductors with an indirect-allowed bandgap. The bandgaps, E_g , of the $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, \text{ and } 0.06$) compounds were obtained by extrapolating the linear portion of the plots of $(\alpha h\nu)^2$ vs. photon energy, as shown in the inset of Fig. 4.

The bandgap values (allowed-indirect electronic transitions) are lowest ($E_g = 4.35$ eV) when $x = 0.06$ and highest when $x = 0$ ($E_g = 4.4$ eV). The bandgap values are listed in Table 5.

The experimental bandgap value of the $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ garnet was reported as a 3.28 eV indirect bandgap [24]. This value is somewhat lower than our values but still greater than those values for compounds

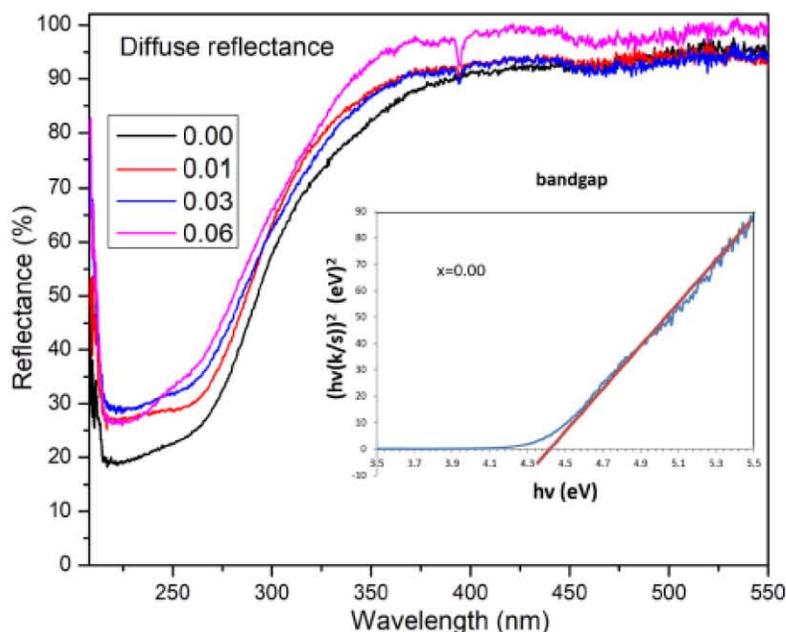


Fig. 4. Diffuse reflectance spectra of $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ for $x = 0, 0.01, 0.03, \text{ and } 0.06$. The inset shows the extrapolation of the bandgap energy for the undoped host material.

Table 4
EDX analysis of the $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:6 \text{ mol}\% \text{Eu}^{3+}$ sample.

Element	Wt%
O	38.52
Al	19.87
Si	5.63
Ca	6.18
Y	27.36
Eu	2.74
Total:	100

Table 5

Symmetry of the crystal field environment around the Eu^{3+} ion in $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0.01, 0.03, \text{ and } 0.06$) phosphors.

x	Transition area ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	Transition area ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ratio	Band gap (eV)
0				4.4
0.01	2573.534	2454.265	0.954	4.39
0.03	9938.925	9047.872	0.91	4.36
0.06	17339.265	13037.096	0.798	4.35

with intermediate x values. The crystallographic structure clearly affects the bandgap value.

The surface morphology of the obtained garnet samples was analyzed using SEM-images of the $\text{CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ sample (Fig. 5). Fig. 5 (a) illustrates the irregularity in shape and size of the sintered material, the particle sizes range from 37 to 55 μm . The particles of the $\text{CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ sample are formed by crystallites, Fig. 5 (b). The composition of the synthesized crystals is confirmed by the EDX analysis (Fig. 6).

The chemical composition of the $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:6 \text{ mol}\% \text{Eu}$ phosphor on the surface of the sample was established using energy-dispersive X-ray (EDX). For a typical quantification of elements present in a sample, data from three different regions of the sample were recorded, and the average was taken as the elemental composition of the sample. The spectrum shows the presence of calcium (Ca), oxygen (O), silicon (Si), aluminum (Al), yttrium (Y), and europium (Eu) in the doped sample. The elemental composition of the $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:6\% \text{Eu}^{3+}$ phosphor shows elemental spots for Ca, O, Si, Al, Y, and Eu, which were distributed homogeneously in the as-obtained phosphor. No other element was detected in the sample. The results are presented in Table 4. The EDX analysis showed that the amount of europium in the sample is very close to that introduced during the synthesis.

3.2. Photoluminescence properties of $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$

The excitation spectra of as-synthesized $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ for $x = 0, 0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, \text{ and } 0.15$ phosphors monitored at a

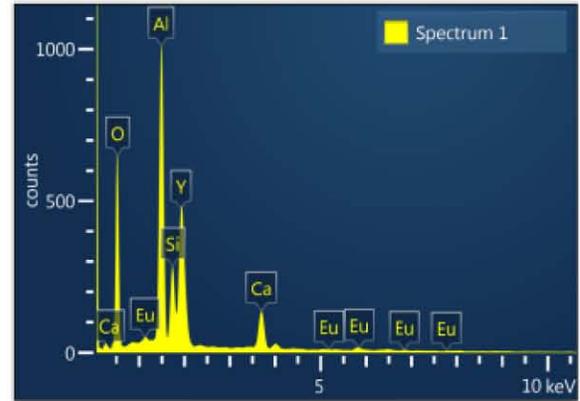


Fig. 6. The elemental composition of the $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:6\% \text{Eu}^{3+}$ sample according to the EDX (energy-dispersive X-ray).

wavelength of 612 nm are shown in Fig. 7 (a). An intense broad band located in 200–280 nm with a maximum at 239 nm is ascribed to the transition by charge transfer (CT). This electronic transition corresponds to an electron transfer from an oxygen 2p orbital to an empty 4f orbital of europium, a transition from $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ions [25]. The CT bands are very intense compared to the $f \rightarrow f$ transitions since the CT transition is allowed by the Laporte selection rule.

$4f \rightarrow 4f$ transitions at longer wavelengths assigned to the Eu^{3+} ion are observed. The band of maximum intensity centered at 394 nm is assigned to the electronic transition ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, from the Eu^{3+} ion. Other bands located at 320, 363, 380, 410, and 464 nm are assigned to the electronic transitions ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_3$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, and ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, respectively [26,27]. All of these intra-orbital transitions are prohibited by parity and by spin, although they are relaxed by the covalence of the bond between $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$. The sample with a europium concentration of 6 mol% ($x = 0.06$) presents bands with greater intensity. The band centered at 394 nm is attractive because it corresponds to the emission wavelength range of the (In, Ga) N chip (380–480 nm).

The emission spectra of the Eu^{3+} -doped garnet structure obtained with selective excitation of 394 nm are presented in Fig. 7 (b). The spectra of Eu^{3+} -doped $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ are similar to the spectra for Eu^{3+} garnets in which Eu^{3+} occupies the dodecahedral site with D_2 symmetry [28]. The local D_2 symmetry is, in fact, a dodecahedral distorted cubic. There are six emission bands centered at 592, 596, 612, 630, 650, and 715 nm, corresponding to the Eu^{3+} emission transitions. In the range of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ transition, the spectra consist of two strong lines centered at 592 and 596 nm, which are consistent with the Eu^{3+} ions in only one site, the dodecahedral site. The bands centered at 612 and 630 nm correspond to the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$; the band centered at 651 is assigned to the

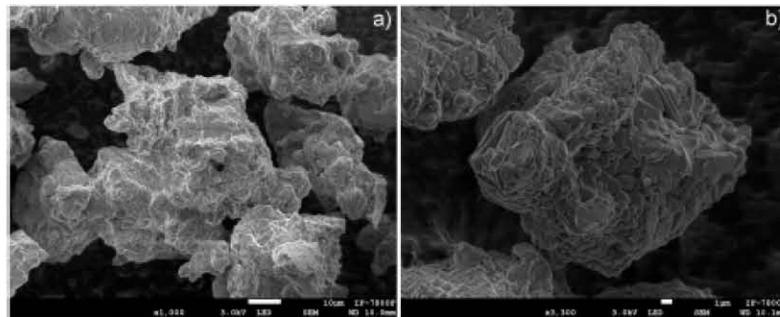


Fig. 5. SEM micrographs of $\text{CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ phosphor obtained under different magnifications: (a) scale 10.0 μm , (b) scale 1.0 μm .

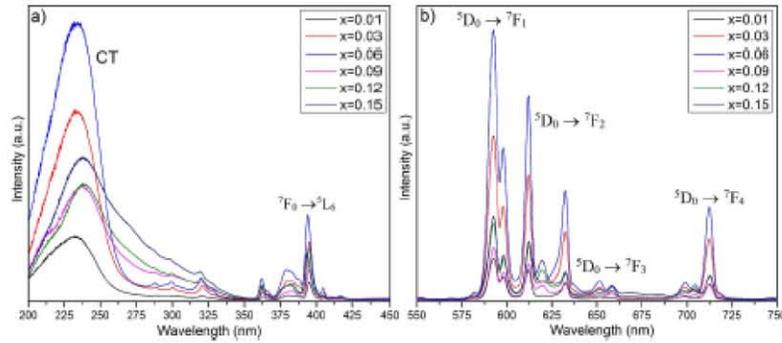


Fig. 7. Excitation (a) and emission (b) spectra of $\text{CaY}_{2-x}\text{EuAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors as a function of Eu^{3+} concentration.

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, and the band centered at 715 nm is assigned to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ [29,30]. The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition does not appear in the spectra; this point symmetry (D_2) forbids the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition, which is barely measurable for the investigated phosphors. The emission spectra are dominated by the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ magnetic transition, which occurs only when Eu^{3+} occupies lattice sites with inversion symmetry [31].

The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition is the most intense transition in the spectra of solids with a centrosymmetric crystal structure. The wavelength of this transition is attributed to a covalent contribution to the bonding between the lanthanide ion and the ligands (nephelauxetic effect) [32, 33].

The emission intensity increased as the Eu^{3+} concentration was increased from 1.0 to 6.0 mol%. As the Eu^{3+} concentration was further increased to 9, 11, and 15 mol%, it began to decrease. This behavior is well known as concentration quenching. It is due to increasing the distance between the Eu^{3+} ions beyond a critical value, which results in non-radiative energy transfer. It is therefore inferred that 6 mol% is the most advantageous Eu^{3+} concentration in the $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors.

To detect the symmetry of the crystal field environment around the Eu^{3+} ion, the intensity ratio (R), called the asymmetry parameter [34], of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transitions, $R = I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$, can be calculated. The symmetry local site without an inversion center of the crystal field environment around Eu^{3+} leads to a higher value of R ($R > 1$), and the opposite would lead to a lower value of R ($1 > R > 0$) [35]. The calculated R values for the $\text{CaY}_{2-x}\text{EuAl}_4\text{SiO}_{12}$ phosphors are listed in Table 5. The R values indicate that the Eu^{3+} ion occupies the inversion symmetry sites. The R values in the studied materials show that R is weakly dependent on the Eu^{3+} concentration in this garnet. This indicates that the distortion of the site symmetry for the Eu^{3+} ions from the centrosymmetric D_2 is for an ideal garnet structure.

Analysis of asymmetry is based on the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition which is strictly forbidden for the Eu^{3+} site with a center of symmetry, and its intensity depends on the distortion (asymmetry) of the Eu^{3+} coordination polyhedron. The intensity of the magnetic dipole $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition usually is independent of the environment of Eu^{3+} . Eu^{3+} takes a single crystallographic position with centrosymmetric D_2 symmetry in $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$. Therefore, the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ forced electric dipole transition (612 nm) appeared much lower than the parity allowed $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ magnetic dipole transition (591 nm) according to Judd-Olfelt theory [36]. The successively lower ($I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$) intensity ratio with increasing Eu^{3+} content well conforms to the high symmetry of the Eu^{3+} site. The intensity of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ is often considered to be constant, and the intensity of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition is directly proportional to the value of the Judd-Olfelt parameters, which are evaluated from the emission spectra by taking the integrated intensity ratios of electric dipole $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, and magnetic dipole $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transitions. The relationships between the Judd-Olfelt parameters and chemical bonding

have been discussed earlier by Jørgensen and Reisfeld [37]. The values of Ω_2 and Ω_4 Judd-Olfelt intensity parameters increase with the Eu^{3+} content. The Ω_4 parameter features higher values mainly for Eu^{3+} -doped zeolites and metal-organic frameworks in contrast to oxides. The relative contribution of emission from the higher excited states can be tuned by variation of the Eu^{3+} concentration in the host matrix because higher doping concentrations favor emission from the $^5\text{D}_0$ level at the expense of emission from the higher excited states.

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ is a well-known, highly efficient, red-emitting phosphor that is still considered to be the best red oxide phosphor because of its good luminescent characteristics, acceptable atmospheric stability, reduced degradation under applied voltages, and the lack of hazardous constituents. In Fig. 8, we present the photoluminescence emission spectrum (PL) of $\text{CaYAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ in comparison with the $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor under excitation wavelengths of 239 and 394 nm.

The PL spectra of the samples under excitation wavelengths of 239 nm, Fig. 8 (a), show that the $\text{CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ phosphor has relatively low PL intensity, which reaches 45% of the corresponding $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ commercial phosphor. The PL spectra of the samples excited with 394 nm, Fig. 8 (b), show that the emission intensity of the $\text{CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ phosphor is higher than the emission intensity of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ commercial phosphor.

The photoluminescence of the $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:6 \text{ mol\% Eu}^{3+}$ sample shows an extraordinarily high thermal quenching temperature, above $T_{1/2} > 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{1/2}$ is defined as the temperature where PL integrals decrease to 50%). The reason for the decreased intensity is ascribed to the thermal quenching via thermal activation through the crossing point between the ground and the excited state [38]. Fig. 9 illustrates the PL spectra of the $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:6\text{mol\%Eu}^{3+}$ phosphor in the temperature range of 25–250 °C.

The emission intensity decreases very slowly with increasing temperature. The PL intensity decreases at 90% at 150 °C, which was much better than the previously reported values of many Eu^{3+} -activated red phosphors, such as $\text{Ba}_5\text{Gd}_3\text{Zn}_4\text{O}_{21}:\text{Eu}^{3+}$ [39], $\text{Na}_3\text{Ge}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ [40], and $\text{Ba}_2\text{La}_4\text{Y}_4(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ [41]. It indicates that the $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:6 \text{ mol\% Eu}$ exhibits high thermal stability. The mechanism for the thermal quenching of Eu^{3+} luminescence in $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ connected with a thermally stimulated crossover of the Franck-Condon shifted $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:6\text{mol\%Eu}^{3+}$ via the route of a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition. The PL measurements show an extraordinarily high thermal quenching temperature, which is explained by the large energy difference between the Franck-Condon shifted $^5\text{D}_0$ state and the $^7\text{F}_1$ ground state, which ensures a high energy barrier for thermal quenching. The PL decay times of Eu^{3+} in the $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ host lattice as a function of the Eu^{3+} concentration and temperature were also studied. All decay curves were single exponential. The results are given in Fig. 10 (a). The PL decay constants are proportional to the probabilities of radiative and non-radiative transitions, thus to the internal efficiency of the activator. They deliver a

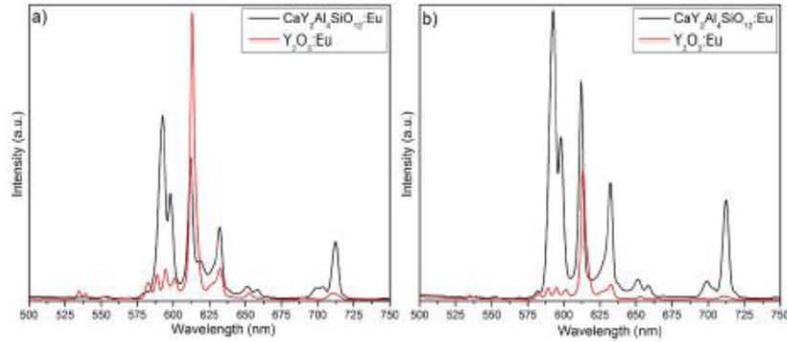


Fig. 8. PL spectra of $\text{CaY}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ under excitation wavelengths of (a) 239 nm (b) 394 nm.

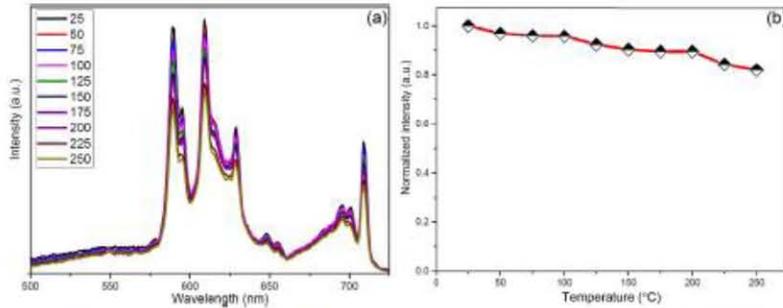


Fig. 9. (a) Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$) of the $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{6\%Eu}^{3+}$ phosphor at various temperatures in the range 25–250 °C, (b) changes in emission intensity of $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{6\%Eu}^{3+}$ with increasing temperature.

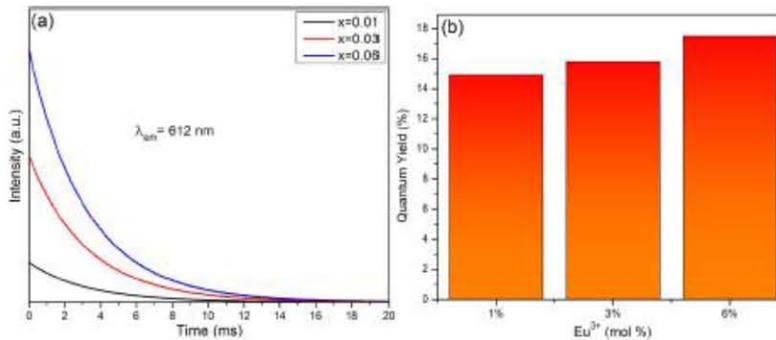


Fig. 10. (a) Decay curves of $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (b) The quantum yield values as a function of Eu^{3+} concentration.

deeper insight into the quenching mechanisms [42]. Decay time measurements for $\lambda_{\text{em}} = 590 \text{ nm}$ emission of Eu^{3+} ions under excitation with $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ were performed on $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0, 0.01, 0.03,$ and 0.06) phosphors.

All of the normalized decay curves can be well-fitted using the single-exponential equation expressed in Eq. (1)

$$I = A_1 \exp(-t/\tau_1) \quad (1)$$

Where I is the luminescence intensity at time t , A_1 is a constant, and τ_1 is the decay time for the exponential component. It is well known that the PL decay constants are proportional to the probabilities of radiative and non-radiative transitions and thus to the internal efficiency of the activator. The decay times are nearly identical regardless of the Eu^{3+} concentration, indicating a similar efficiency. The decay times decrease for

the samples containing high Eu^{3+} concentrations, indicating a stronger thermal quenching for the samples. It can be assumed that there are other factors affecting the luminescence decay time of the Eu^{3+} ions in the individual host lattices, such as the energy of the charge transfer transition, the chemical composition of the lattice, etc. [43]. The decay times of Eu^{3+} emission from the dodecahedral site in the $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ host lattice are collected in Table 6.

In order to characterize inorganic phosphors, it is necessary to measure the absolute fluorescence quantum efficiency, quantum yield (QY). The quantum yield is defined as the ratio between the number of photons emitted and absorbed by the sample during the excitation process [44]. The quantum yield measurements performed in the fluorescence spectrophotometer using an integrating sphere are defined by

Table 6
Luminescence efficiencies in Eu^{3+} -doped garnets compounds.

Garnet	Excitation (nm)	Emission (nm)	QY (%)	Reference
$\text{Li}_3\text{La}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$	396	612	13	[48]
$\text{Li}_6\text{La}_3\text{Ta}_3\text{O}_{12}$	395	613	39	[49]
$\text{Li}_6\text{CaLa}_3\text{Nb}_3\text{O}_{12}$	393	610	25	[50]
$\text{Ca}_2\text{YSc}_2\text{GaSi}_2\text{O}_{12}$	394	707	26.1	[51]
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_3\text{O}_{12}$	392	609	15	[52]
$\text{Ca}_2\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$	254	610	13	[53]
$\text{Sr}_2\text{Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_{12}$	254	594	13	[54]
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)	254	706	16	[55]
$\text{O}_d\text{Al}_5\text{O}_{12}$	239	591	49.6	[56]
$\text{Li}_3\text{Y}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$	394	611	14	[57]
$\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$	394	594	17.5	This work

$$\varphi = \varphi_d - (1 - A_d) \varphi_i \quad (2)$$

Where φ_d and φ_i are the ratios between the fluorescence and absorption intensities under direct and indirect excitation, respectively, and A_d is the absorbance under direct excitation. The reference standard that was used was sodium salicylate which has a quantum yield value of 44%. The excitation wavelength used for the quantum yield measurements in all samples was 394 nm. The QY increases with increasing Eu content. The highest quantum yield was 17.5% for the sample with 6 mol% of Eu^{3+} . The QY of the Eu^{3+} ion will never be close to 100% due to the transition excitation at 394 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) because the emission occurs from the ${}^5\text{D}_0$ energy level. This energy loss occurs by non-radiative transitions from ${}^5\text{L}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_0$, as has been reported [45]. The quantum yields of the $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors were recorded and are presented in Fig. 10(b).

A drawback of Eu^{3+} phosphors, for example, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ or $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$, or $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}$ studied in this work, is their weak absorption in the blue and near UV-spectral range, since the respective 4f-4f transitions at 394 (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) and 465 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$) are spin and parity forbidden. The ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ transition at about 395 nm is the most intense

transition in the absorption spectra of europium (III) compounds, so only a small part of the excitation light is absorbed. Since weak light absorption results in weak luminescence, the problem of weak light absorption can be overcome by the so-called antenna effect or sensitization.

Sensitizers are a different class of impurities that can be added when the activator ions exhibit too weak of an absorption. Sensitizers absorb the energy and then transfer it to the activators. By selecting the right impurity ion, it is frequently possible to change the emission color without modifying the host lattice in which the impurity ions are inserted. Usually, Ce^{3+} or Eu^{2+} can act as good sensitizers owing to their efficient energy absorption in the blue or UV region and effective transfer of energy to activators such as Tb^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} , and Sm^{3+} . Tb^{3+} is an intense green-emitting activator, and it acts as a sensitizer for co-dopants such as Eu^{3+} and Sm^{3+} ions. In order to solve this problem, different kinds of ions have been used to sensitize Eu^{3+} via energy transfer, including rare earth ions (Tb^{3+}) and non-rare earth ions (Bi^{3+}) [46,47]. Another way to solve this problem is to focus on materials in which the Eu^{3+} ions occupy a lattice site with low symmetry and/or have a strong covalent interaction between the activator and the surrounding anions.

There are several Eu^{3+} -doped garnet papers but very few of them report luminescence efficiencies. The Quantum Yields (QY) for Eu^{3+} ions in garnets are summarized in Table 6.

The Commission International de l'Éclairage (CIE) chromaticity coordinates and the correlated color temperature (CCT) for $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ phosphors are shown in Fig. 11.

The luminescence of $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ is typical of an orange-red color and is almost identical to that of commercial $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ red phosphor (color coordinates $\sim (0.650, 0.346)$) [58].

The color coordinates of $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ samples as a function of Eu^{3+} concentration are shown in Fig. 11. The color points of the samples are located in the red region. Furthermore, they are distributed

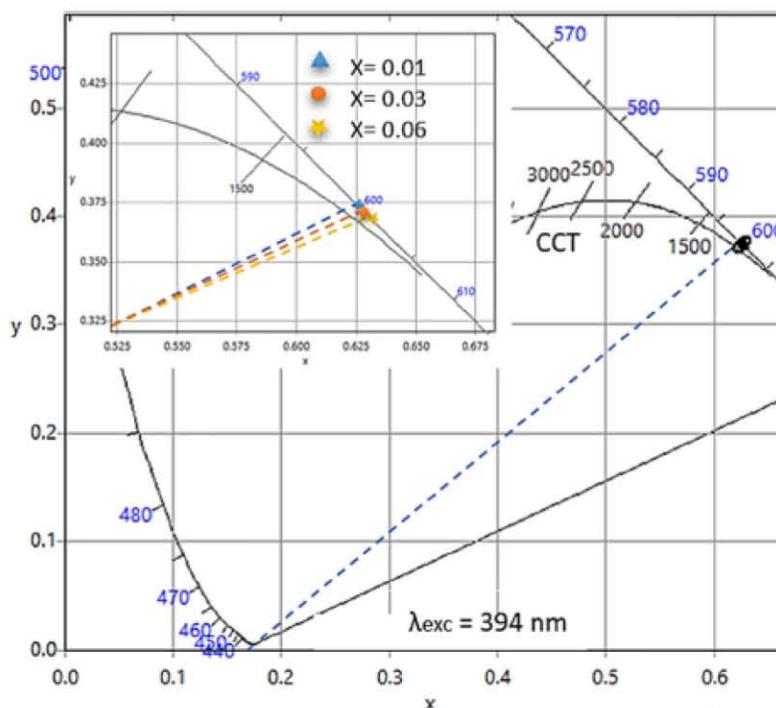


Fig. 11. CIE chromaticity diagram for the luminescence of $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0.01, 0.03,$ and 0.06) phosphors ($\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm).

further from the edge of the CIE1931 chromaticity diagram. With increasing Eu^{3+} concentration, the color points shift closer to the orange region, which is in good agreement with the concentration-dependent emission spectra, where the emission maximum is observed upon increasing Eu^{3+} concentration. The color coordinate for the $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0.01, 0.03, \text{ and } 0.06$) phosphors under 394 nm excitation was found to be about (0.6266, 0.3730). This characteristic index indicates that the $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0.01, 0.03, \text{ and } 0.06$) phosphors emit red light, and that they can be used as red-emitting phosphors for WLEDs.

The color purity of these phosphors was calculated according to the following expression [59]:

$$\text{Color purity} = \frac{\sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \quad (3)$$

where (x, y) denotes the CIE coordinate of the synthesized compounds, (x_i, y_i) represents the color coordinate of the white illumination, and (x_d, y_d) are the color coordinates of the dominant wavelength [60]. The dominant wavelength point can be calculated from the intersection of the connecting line between the equal energy point and the sample point. The color purity of the $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0.01\text{--}0.15$) phosphors is determined to be around 87.64%. This indicates high color purity and excellent chromaticity coordinate characteristics.

The correlated color temperature (CCT) values of the as-synthesized $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0.01, 0.03, \text{ and } 0.06$) phosphors under 394 nm excitation are calculated using the obtained CIE chromaticity coordinate (x, y) data and the empirical formula given by McCamy [61]. The CCT values of the as-synthesized phosphors are 1250 K, 1228 K, and 1220 K, respectively, ranging from 1250 K to 1228 K. These values indicate that the phosphors emit warm light, which is suitable for residential lighting applications (Table 7).

All color coordinates are in the red region, indicating that the $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0.01, 0.03, \text{ and } 0.06$) phosphors showed red emission, and the CIE chromaticity coordinates were nearly constant over the range of x considered.

4. Conclusions

A novel red-emitting phosphor, according to the composition $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, was successfully synthesized in a single phase via a sol-gel method. The Rietveld refinement of the XRD patterns shows that the Eu^{3+} ions exclusively occupy the dodecahedral site in the garnet structure. In this system, the dodecahedral site presents an inversion symmetry. The system presented a crystallite size in the range of 315–334 nm according to the Rietveld refinement. The band structure was investigated with the Kubelka-Munk function and experimentally evaluated with UV/Vis reflectance spectroscopy. The optical bandgap of undoped $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ was found to be about 4.4 eV. The luminescence properties of the active ions in garnets can be directly related to the degree of distortion of the dodecahedral environment around the Eu^{3+} ions. It is possible to conclude that the samples are promising luminescent materials in the orange-red spectral range. The phosphors could also be excited by 394 nm light, and the optimum concentration of the Eu^{3+} ions was $x = 0.06$. Temperature-dependent emission spectra indicated high thermal stability for the studied phosphors.

The $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, \text{ and } 0.06$) phosphors have absolute quantum yields of ~18% ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$), a fluorescence lifetime of ~3.23 ms, and color coordinates of around (0.6266, 0.3730) at room temperature, and they can retain ~90% of their room temperature intensity at 250 °C. For all studied Eu^{3+} containing garnet phosphors, the peak wavelength of the Eu^{3+} in the emission spectra is in the red region, but the quantum yield luminescence is low for application in p-LEDs.

Table 7

Luminescent properties of $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$, $x = 0.01, 0.03, \text{ and } 0.06$ phosphors.

x	Quantum Yield (%)	Decay Time (ms)	CCT (K)	CIE 1931, color point (x, y)	Lumen equivalent (lm/W)	λ_{max} (nm)
0.01	14.9	3.230	1250	$x = 0.6259$ $y = 0.3737$	214	592
0.03	15.8	3.237	1228	$x = 0.6271$ $y = 0.3725$	219	592
0.06	17.5	3.214	1220	$x = 0.6266$ $y = 0.3730$	234	592

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

Author M. Tapia gratefully acknowledges the PhD scholarship from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Mexico).

Authors acknowledge financial support from UNAM-PAPIIT (IT100622).

References

- [1] S. Nakamura, G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, 1997, <https://doi.org/10.1007/978-3-662-03462-0>.
- [2] Z. Xia, Z. Xu, M. Chen, Q. Liu, Recent developments in the new inorganic solid-state LED phosphors, *Dalton Trans.* 45 (2016), <https://doi.org/10.1039/c6dt01230b>.
- [3] N. Zhang, C. Guo, J. Zheng, X. Su, J. Zhao, Synthesis, electronic structures and luminescent properties of Eu^{3+} -doped KGdTiO_4 , *J. Mater. Chem. C* 2 (2014), <https://doi.org/10.1039/c3tc32472a>.
- [4] P. Du, X. Huang, J.S. Yu, Facile synthesis of bifunctional Eu^{3+} -activated NaBiF_4 red-emitting nanoparticles for simultaneous white light-emitting diodes and field emission displays, *Chem. Eng. J.* 337 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.063>.
- [5] L. Krishna Bharat, B. Vengala Rao, J.S. Yu, Polyol mediated solvothermal synthesis and characterization of spindle shaped $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors, *Chem. Eng. J.* 255 (2014), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.107>.
- [6] Q. Zhang, X. Wang, X. Ding, Y. Wang, A potential red-emitting phosphor $\text{BaZrGe}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ for WLED and FED applications: synthesis, structure, and luminescence properties, *Inorg. Chem.* 56 (2017), <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00591>.
- [7] S. Nishihara, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto, Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED, *Opt. Mater.* 33 (2011) 688–691, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.06.005>.
- [8] M. Kottaisamy, P. Thiyagarajan, J. Mishra, M.S. Ramachandra Rao, Color tuning of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ phosphor and their blend for white LEDs, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008), <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.09.005>.
- [9] S. Geller, Crystal chemistry of the garnets, *Zeitschrift Fur Krist. - New Cryst. Struct.* 125 (1967), <https://doi.org/10.1524/zkri.1967.125.125.1>.
- [10] L. Pavasaryte, A. Katelnikova, A. Momot, G. Reelmann, A. Hardy, M. Van Bael, P. Adriaensens, T.C.K. Yang, A. Kareiva, Eu^{3+} -doped $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er, Tm, Yb, Lu}$) garnets: synthesis, characterization and investigation of structural and luminescence properties, *J. Lumin.* 212 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.04.005>.
- [11] D. Xu, P. Chen, L. Peng, J. Gao, Y. Xia, H. Jiang, J. Sun, Synthesis, crystal structure and luminescence property in $\text{Y}_2\text{ZnGe}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, *J. Solid State Chem.* 307 (2022) <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122807>.
- [12] K. Park, D.A. Hakeem, D.H. Kim, G.W. Jung, S.W. Kim, Synthesis and photoluminescence properties of new garnet-type red-emitting $\text{Li}_7\text{La}_3\text{xZr}_{20-2x}\text{Eu}^{3+}$ phosphors, *Scripta Mater.* 179 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.12.039>.
- [13] X. Wang, Z. Zhao, Q. Wu, Y. Li, Y. Wang, A garnet-based $\text{Ca}_2\text{Zr}_2\text{Al}_3\text{SiO}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphor for n-UV light emitting diodes and field emission displays: electronic structure and luminescence properties, *Inorg. Chem.* 55 (2016), <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01711>.
- [14] Y.Y. Zhao, H.R. Xu, X.Y. Zhang, G.S. Zhu, Y. Yao, S.Q. Lu, Luminescent properties of Eu^{3+} -doped yttrium aluminum garnet films achieved by sol-gel technique, *Mater. Res. Innovat.* 19 (2015) S1413–S1417, <https://doi.org/10.1179/1482591715Z.0000000001582>.

- [16] A. Cobelo, TOPAS-academic, Coelho Software, Brisbane, Australia, Powder Diff. (2007).
- [17] M.S. Bhagat, K.N. Shinde, N. Singh, M.S. Pathak, P.K. Singh, S.U. Pawar, V. Singh, Photoluminescence properties of green emitting $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ garnet phosphor, *Optik* 161 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.02.016>.
- [18] A. Nakatsuka, A. Yoshizawa, S. Takano, Site preference of cations and structural variation in $\text{Y}_3\text{Fe}_5-x\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$) solid solutions with garnet structure, *Acta Crystallogr. B* 51 (1995), <https://doi.org/10.1107/S0108768194014813>.
- [19] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976), <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [20] International centre for diffraction data, www.icdd.com.
- [21] R.A. Young, D.B. Wiles, Profile shape functions in Rietveld refinements, *J. Appl. Crystallogr.* 15 (1982) 430–438, <https://doi.org/10.1107/S002189958201251X>.
- [22] Z. Gong, D. Zhou, Q. Liu, Tolerance factor and phase stability of the garnet structure, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 75 (2019), <https://doi.org/10.1107/S2053229619011975>.
- [23] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mater. Res. Bull.* 3 (1968), [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-0).
- [24] V. Singh, S. Kaur, A.S. Rao, Visible luminescence in Sm^{3+} doped $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}$ garnet obtained by sol-gel method, *Optik* 245 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167394>.
- [25] V. Singh, D.A. Hakeem, G. Lakshminarayana, An insight into the luminescence properties of Ce^{3+} in garnet structured $\text{CaY}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors, *Optik* (2020) 206, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163833>.
- [26] P. Dorenbos, The Eu^{3+} charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds, *J. Lumin.* 111 (2005), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.07.003>.
- [27] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015), <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- [28] R. Skuduziuc, A. Katalnikova, D. Enseling, A. Karsiva, T. Jüstel, Dependence of the $5D_0 \rightarrow 7F_4$ transitions of Eu^{3+} on the local environment in phosphates and garnets, *J. Lumin.* 147 (2014), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.11.051>.
- [29] G. Blasse, B. Grabmaier, *Luminescent Materials*, 1994.
- [30] H. Luo, L. Ning, Y. Dong, A.J.J. Bos, P. Dorenbos, Electronic structure and site occupancy of lanthanide-doped (Sr , Ca)(Y , Lu) $2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ garnets: a spectroscopic and first-principles study, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016), <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09077>.
- [31] E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, P. Porcher, M. Taibi, J. Aride, Optical study of europium-doped garnet $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, *J. Alloys Compd.* 183 (1992), [https://doi.org/10.1016/0925-5383\(92\)90646-Q](https://doi.org/10.1016/0925-5383(92)90646-Q).
- [32] Y.R. Shen, C.M. Li, V.C. Coota, K.L. Bray, Laser site-selective excitation spectroscopy of Eu^{3+} -doped yttrium aluminum garnet, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 68 (2003), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.014101>.
- [33] Q. Sun, S. Wang, B. Devalkumar, L. Sun, J. Liang, T. Salzhövel, S.J. Dhoble, X. Huang, Double perovskite $\text{Ca}_2\text{LuTaO}_6:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphors: synthesis, structure and photoluminescence characteristics, *J. Alloys Compd.* 804 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.260>.
- [34] D. Pasinaki, J. Sokolnicki, Luminescence study of Eu^{3+} -doped garnet phosphors: relating structure to emission, *J. Alloys Compd.* 695 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.243>.
- [35] Y.H. Liu, L. Chen, X.P. Zhou, R.H. Liu, W.D. Zhuang, Structure, luminescence and thermal quenching properties of Eu doped $\text{Sr}_2-x\text{Ba}_x\text{Si}_2\text{S}_8$ red phosphors, *J. Solid State Chem.* 246 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.11.009>.
- [36] G. Jia, P.A. Tanner, C.K. Duan, J. Dupont-Olyve, Eu^{3+} spectroscopy: a structural probe for yttrium orthoborate phosphors, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010), <https://doi.org/10.1021/jp910329k>.
- [37] G.S. Opeit, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, *J. Chem. Phys.* 37 (1962), <https://doi.org/10.1063/1.1701366>.
- [38] C.K. Jørgensen, R. Reisfeld, Judd-Ofelt parameters and chemical bonding, *J. Less Common. Met.* 93 (1983), [https://doi.org/10.1016/0022-5083\(83\)90454-X](https://doi.org/10.1016/0022-5083(83)90454-X).
- [39] W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*, second ed., 2006.
- [40] B. Tian, B. Chen, Y. Tian, X. Li, J. Zhang, J. Sun, H. Zhong, L. Cheng, S. Pu, H. Zhong, Y. Wang, X. Zhang, H. Xia, R. Hua, Excitation pathway and temperature dependent luminescence in color tunable $\text{Ba}_5\text{O}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013), <https://doi.org/10.1039/c3cc00915g>.
- [41] H. Guo, X. Huang, Y. Zeng, Synthesis and photoluminescence properties of novel highly thermal-stable red-emitting $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors for UV-excited white-light-emitting diodes, *J. Alloys Compd.* 741 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.316>.
- [42] S. Wang, Y. Xu, T. Chen, W. Jiang, J. Liu, X. Zhang, W. Jiang, L. Wang, A novel red phosphor $\text{Ba}_2\text{La}_4\text{Y}_4(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ with high quantum yield and thermal stability for warm white LEDs, *J. Alloys Compd.* 789 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.229>.
- [43] L.J. Lyu, D.S. Hamilton, Radiative and nonradiative relaxation measurements in Ce^{3+} doped crystals, *J. Lumin.* (1991) 48–49, [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(91\)90116-D](https://doi.org/10.1016/0022-2313(91)90116-D).
- [44] J. Ha, Z. Wang, E. Novitskaya, G.A. Hirata, O.A. Graeve, S.P. Ong, J. McKittrick, An integrated first principles and experimental investigation of the relationship between structural rigidity and quantum efficiency in phosphors for solid state lighting, *J. Lumin.* 179 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.07.006>.
- [45] S. Leyre, E. Coutino-Gonzalez, J.J. Joo, J. Rychlaert, Y. Meuret, D. Poelman, P. F. Smet, G. Durinck, J. Hofkens, G. Deconinck, P. Hanselaer, Absolute determination of photoluminescence quantum efficiency using an integrating sphere setup, *Rev. Sci. Instrum.* 85 (2014), <https://doi.org/10.1063/1.4903852>.
- [46] S. Möller, A. Hoffmann, D. Knaut, J. Flotmann, T. Jüstel, Determination of via and NIR quantum yields of Nd^{3+} -activated garnets sensitized by Ce^{3+} , *J. Lumin.* 158 (2015) 365–370, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.10.004>.
- [47] Z. Li, B. Zhong, Y. Cao, S. Zhang, Y. Lv, Z. Mu, Z. Hu, Y. Hu, Energy transfer and tunable luminescence properties in $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphors, *J. Alloys Compd.* 707 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.154>.
- [48] X.S. Peng, J. Chen, Y.H. Chen, Y.C. Jiang, R.P. Wei, W.D. Zhou, H.J. Li, H. Guo, Optical thermometry based fluorescence intensity ratio in $\text{Y}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphors, *J. Alloys Compd.* 885 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161010>.
- [49] H. Deng, Z. Gao, N. Xue, J.H. Jeong, R. Yu, A novel Eu^{3+} -doped garnet-type tellurate red-emitting phosphor with high thermal stability and color purity, *J. Lumin.* 192 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.07.063>.
- [50] S. Zhang, P. Zhang, X. Liu, Z. Yang, Y. Huang, H.J. Seo, A red-emitting phosphor of $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ti}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ with garnet-like structure and near-UV/blue light excitation, *J. Lumin.* 203 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.06.036>.
- [51] P. Du, Q. Meng, X. Wang, Q. Zhu, X. Li, X. Sun, J.G. Li, Sol-gel processing of Eu^{3+} doped $\text{Li}_6\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ garnet for efficient and thermally stable red luminescence under near-ultraviolet/blue light excitation, *Chem. Eng. J.* 375 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121937>.
- [52] P. Louko, N. Khaidukov, A. Volokitina, I. Zhidkova, E. Vilejshikova, A. Novichkov, V. Azeev, J.M. Serres, X. Mateos, K. Yumashev, Luminescence peculiarities of Eu^{3+} ions in multicomponent $\text{Ca}_2\text{YSc}_2\text{Ga}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$ garnet, *Dyes Pigments* 150 (2018), <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.059>.
- [53] I.I. Leonidov, Y.V. Baldanova, L.G. Maksimova, A.P. Tyutyunnik, L.A. Akhshiev, E. G. Vorobtsov, T.A. Denisova, V.G. Zubkov, Crystal structure and spectroscopic properties of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, *J. Alloys Compd.* 606 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.296>.
- [54] M. Bettinelli, A. Speghini, F. Piccinelli, A.N.C. Neto, O.L. Malta, Luminescence spectroscopy of Eu^{3+} in $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$, *J. Lumin.* 131 (2011), <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.01.016>.
- [55] D. Uhlir, J. Plewa, T. Jüstel, Phase formation and characterization of $\text{Sr}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Sr}_3\text{In}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, and $\text{Ca}_3\text{Ca}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ doped by trivalent europium, *J. Lumin.* 128 (2008) 1649–1654, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.03.022>.
- [56] I.E. Kolesnikov, D.V. Tolstikova, A.V. Kurochkin, A.A. Manzhina, M.D. Mikhailov, Eu^{3+} concentration effect on luminescence properties of $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles, *Opt. Mater.* 37 (2014), <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.06.015>.
- [57] J. Li, J.G. Li, Z. Zhang, X. Wu, S. Liu, X. Li, X. Sun, Y. Salda, Effective lattice stabilization of gadolinium aluminate garnet (GdAG) via Lu^{3+} doping and development of highly efficient $(\text{Gd,Lu})\text{AG}:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 13 (2012), <https://doi.org/10.1080/1460-6996/13/3/035007>.
- [58] W. Zhang, H.J. Seo, Luminescence and structure of a novel red-emitting phosphor Eu^{3+} -doped tellurate garnet $\text{Li}_3\text{Y}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, *J. Alloys Compd.* 553 (2013), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.113>.
- [59] S.K. Sharma, S. Som, R. Jain, A.K. Kunti, Spectral and CIE parameters of red emitting $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ phosphor, *J. Lumin.* 159 (2015) 317–324, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.11.010>.
- [60] E.P. Schubert, *Light-emitting Diodes*, second ed., 2006, <https://doi.org/10.1017/CBO9780511790546>.
- [61] X. Huang, B. Li, H. Guo, D. Chen, Molybdenum-doping-induced photoluminescence enhancement in Eu^{3+} -activated CaWO_4 red-emitting phosphors for white light-emitting diodes, *Dyes Pigments* 143 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.04.037>.
- [62] IECNA, *IECNA Lighting Handbook*, 2018.