

TESIS DEFENDIDA POR

**Carlos Eduardo Rodríguez García**

Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

---

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores

*Director del Comité*

---

Dr. Oscar Raymond Herrera

*Miembro del Comité*

---

Dr. Néstor Perea López

*Miembro del Comité*

---

Dr. Oscar Edel Contreras López

*Miembro del Comité*

---

Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza

*Miembro del Comité*

---

Dra. Laura Viana Castrillón

*Coordinador del programa de posgrado en  
Física de Materiales*

---

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales

*Director de Estudios de Posgrado*

1 de diciembre de 2011

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN  
SUPERIOR DE ENSENADA**



---

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS  
EN FÍSICA DE MATERIALES**

---

**Materiales luminiscentes nanoestructurados con emisión en verde**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

Presenta:

**CARLOS EDUARDO RODRÍGUEZ GARCÍA**

Ensenada, Baja California, México, Diciembre de 2011.

**RESUMEN** de la tesis de Carlos Eduardo Rodríguez García, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en **Física de Materiales**. Ensenada, Baja California. Diciembre de 2011.

## **Materiales luminiscentes nanoestructurados con emisión en verde**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores

Director de Tesis

En este trabajo se produjeron polvos de materiales luminiscentes nanoestructurados de aluminatos de europio con emisión en verde. Se utilizó la técnica de síntesis por combustión asistida con presión con valores iniciales de 0 hasta 500 psi. Se prepararon precursores impurificados con las concentraciones atómicas (at. %) de europio de  $x = 1.5\%$ ,  $3.0\%$ ,  $5.0\%$ ,  $10.0\%$  y  $15.0\%$ . También, se prepararon polvos precursores con relación de razón atómica de 2:1 entre el aluminio y europio. Los precursores fueron tratados a diferentes temperaturas ubicadas en el rango de 1050-1200 °C y en atmósferas de amoníaco o hidrógeno. Por medio de la técnica de difracción de rayos-X se encontró que los polvos reducidos con amoníaco y con concentraciones de  $1.5\%$  y  $3.0\%$  poseen fases de alúminas. Se observó la fase ortorrómbica de  $\text{EuAlO}_3$  en los polvos reducidos con amoníaco y cuyas concentraciones fueron de  $10.0\%$  y  $15.0\%$ . Los polvos reducidos con hidrógeno mostraron la presencia de la fase de  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  con estructura monoclinica. Para el porcentaje  $15.0\%$  de europio se obtuvo un polvo que contiene el  $95\%$  de fase  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  con estructura monoclinica. La morfología fue analizada por medio de microscopía electrónica de barrido y de microscopía electrónica de transmisión. Los polvos reducidos con amoníaco y de fase ortorrómbica  $\text{EuAlO}_3$  mostraron una morfología de nanocristales poligonales facetados con un diámetro promedio de 4.12 nm. Los polvos tratados con hidrógeno y de fase monoclinica  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  mostraron una morfología de nanobarras con longitudes entre 100 nm y 250 nm. Se estudiaron detalladamente las propiedades fotoluminiscencentes y catodoluminiscencentes. La emisión verde consistió de un espectro ancho centrado en 500 nm -525 nm cuando los polvos se excitaron con luz UV y visible en el rango de 360 nm- 450 nm. La luminiscencia verde es producida por las transiciones permitidas  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$  del ión  $\text{Eu}^{2+}$ . Por otro lado, las mediciones de catodoluminiscencia muestran que la emisión se localiza en  $\lambda = 535$  nm. Las buenas propiedades fotoluminiscencentes que muestran los materiales producidos en este trabajo, los ubica como candidatos potenciales para aplicaciones en diodos emisores de luz blanca (WLEDs) basados en materiales luminiscentes convertidores de luz.

**Palabras Clave:** Luminiscencia verde, aluminatos de europio,  $\text{Eu}^{2+}$ .

**ABSTRACT** of the thesis presented by Carlos Eduardo Rodríguez García as a partial requirement to obtain the DOCTOR OF SCIENCE degree in **Materials Physics**. Ensenada, Baja California, México. December 2011.

## **Nanostructured luminescent materials with green emission**

Nanostructured luminescent materials of europium aluminates powders with green emission were produced in this work. Pressure-assisted combustion synthesis was used with initial pressures from 0 to 500 psi. We prepared precursors to produce the europium aluminates powders doped with the europium atomic concentrations of  $x = 1.5 \%$ ,  $3.0 \%$ ,  $5.0 \%$ ,  $10.0 \%$  and  $15.0 \%$ . Also, europium aluminates precursor powders with an atomic ratio between the Al / Eu ratio of 2:1 were prepared. The precursor powders were treated at different temperatures ( $1050-1200^{\circ}\text{C}$ ) in ammonia or hydrogen atmosphere. X-ray diffraction analysis identified alumina phases in the  $1.5 \%$  and  $3.0 \%$  Eu-doped aluminates reduced with ammonia. The  $\text{EuAlO}_3$  phase with orthorhombic structure was identified in the  $10.0 \%$  and  $15.0 \%$  Eu-doped aluminate powders. The powders reduced with hydrogen showed the presence of the  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  monoclinic structure. The  $15.0 \%$  Eu-doped aluminate powders reduced with hydrogen contained  $95 \%$  of the  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  monoclinic phase. Morphology was determined by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The powders containing the orthorhombic  $\text{EuAlO}_3$  phase and reduced with ammonia showed polygonal and faceted nanocrystals with average diameter of  $4.12 \text{ nm}$ . The powders treated with hydrogen containing the  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  monoclinic phase showed nanorods in the range of  $100 \text{ nm} - 250 \text{ nm}$  in length. Photoluminescence and cathodoluminescence were analyzed in detail. The green emission consisted of a centered broadband with maximum emission located in the range of  $500 \text{ nm} - 525 \text{ nm}$  when the reduced powders were excited with light ranging from the  $360 \text{ nm}$  to  $450 \text{ nm}$ . Green emission is produced by the  $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1 \text{ Eu}^{2+}$  allowed transitions band. Cathodoluminescence analysis revealed a green broadband emission centered at  $\lambda = 535 \text{ nm}$ . Due to the intense green emission, these materials are proposed as candidates for the construction of white light-emitting diodes (WLEDs) based on light converter materials.

**Keywords:** Green luminescence, europium aluminates,  $\text{Eu}^{2+}$ .

## **Dedicatorias**

A Dios

a la Humanidad

a mis padres Jesús y Yolanda

## Agradecimientos

Agradezco primeramente a Dios, a mis padres, a mis abuelos, a mis bisabuelos y a todo mi árbol genealógico del cual provengo.

Agradezco al Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores (GRAN OSO), mi director de tesis por la paciencia hacia mi persona, por las enseñanzas, por el ejemplo y la dirección en este trabajo de investigación.

De manera muy especial agradezco al Dr. Oscar Raymond Herrera (RAYO DE MAR), por las grandes enseñanzas, por las sugerencias y por el gran aporte a esta tesis y a mi formación académica. A los Dres. Felipe Francisco Castellón Barraza (EL CASTILLO FRANCO), Oscar Edel Contreras López (PEZ DE SOL) y Néstor Perea López (PEZ DE ORO) por su apoyo, guía y motivación en el desarrollo de esta investigación.

De manera muy especial agradezco a la maestra Isabel Pérez Montfort (ERES AMOR) por corregir la versión escrita del documento de tesis y por transmitirme el amor por escribir.

A los jóvenes estudiantes del grupo de materiales luminiscentes que me apoyaron en la etapa experimental: Jorge Rochin, Manuel Romero, Amanda López, Marcelo Tejeda y Gustavo Acosta.

A los Dres. Gabriel Alonso y Edgar Reynoso por su apoyo en las mediciones de espectroscopía Raman.

A los técnicos académicos del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM: Israel Gradilla, Eloisa Aparicio, Eric Flores, Francisco Ruíz y Alex Tizado.

Al todo el personal técnico, académico y administrativo del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM.

Agradezco a el personal administrativo y de la dirección de estudios de posgrado de CICESE (Dolores, Ivonne, Norma y Citlali), muchas gracias.

A todos mis maestros y compañeros estudiantes del CNYN-UNAM.

A mis amigos, los cuales han tolerado mi neurosis de científico durante esta etapa de mi vida: Jorge I. Moreno, Sandra de la Toba, Abraham Obrador, Liliana López, Elizabeth Duran y Tadeo Meza.

Por el apoyo económico con la beca con número de registro 199504 agradezco a CONACYT.

# Contenido

	Página
<b>Resumen en español</b>	<b>i</b>
<b>Resumen en inglés</b>	<b>ii</b>
<b>Dedicatorias</b>	<b>iii</b>
<b>Contenido</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>xiv</b>
<b>Capítulo I</b> .....	<b>1</b>
<b>1.Introducción</b> .....	<b>1</b>
1.1 Antecedentes del $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ .....	5
1.2 Estructura del $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ .....	7
1.3 Hipótesis.....	9
1.4 Objetivo general .....	9
1.5 Objetivos específicos .....	9
1.6 Organización de la tesis .....	10
<b>Capítulo II</b> .....	<b>11</b>
<b>2. Marco Teórico</b> .....	<b>11</b>
<b>2.1 Materiales luminiscentes</b> .....	<b>11</b>
2.1.1 Fosforescencia y fluorescencia.....	11
2.1.2 Sólidos inorgánicos luminiscentes .....	12
2.1.3 Sólidos cristalinos impurificados como materiales luminiscentes .....	12
2.1.4 Semiconductores como materiales luminiscentes .....	15
2.1.5 Semiconductores emisores de luz .....	17
<b>2.2 Modelo de coordenadas configuracional</b> .....	<b>19</b>
2.2.1 Los iones de tierras raras ( $4f^n$ ).....	23
2.2.2 Notación electrónica y términos espectroscópicos.....	24
2.2.3 Reglas de selección .....	27
2.2.4 Emisión del $\text{Eu}^{3+}$ .....	28
2.2.5 Emisión del $\text{Eu}^{2+}$ .....	29
2.2.6 Mecanismos de luminiscencia del compuesto $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ .....	33

# Contenido (continuación)

	<b>Página</b>
<b>2.3 Aplicaciones de los materiales luminiscentes en diodos emisores.....</b>	<b>34</b>
<b>Capítulo III.....</b>	<b>37</b>
<b>3. Materiales y Métodos.....</b>	<b>37</b>
<b>3.1 Introducción.....</b>	<b>37</b>
3.1.1 Síntesis por combustión asistida por presión .....	37
3.1.2 Polvos precursores de $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ obtenidos por la síntesis A.....	39
3.1.3 Polvos precursores de $(\text{Eu}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ por la síntesis B .....	40
3.1.4 Reducción de los polvos precursores .....	41
3.1.5 Tratamientos térmicos en amoníaco, hidrógeno y aire.....	42
<b>3.2 Técnicas de caracterización.....</b>	<b>44</b>
3.2.1 Difracción de rayos-X.....	44
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.....	45
3.2.3 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X .....	47
3.2.4 Medidas de reflectancia difusa.....	48
3.2.5 Fotoluminiscencia .....	52
3.2.6 Caracterización por catodoluminiscencia.....	53
3.2.7 Espectroscopía Raman .....	55
<b>Capítulo IV.....</b>	<b>57</b>
<b>4.1 Resultados de la síntesis A.....</b>	<b>57</b>
4.1.1 Resultados de polvos precursores por la síntesis A.....	57
4.1.2 Difracción de rayos-X de los polvos precursores de la síntesis A .....	57
4.1.3 Morfología de los polvos precursores .....	59
4.1.4 Fotoluminiscencia de los polvos precursores.....	60
4.1.5 Muestra de $\text{EuAlO}_3$ con estructura ortorrómbica.....	62
4.1.6 Difracción de rayos-X después de reducción con $\text{H}_2$ .....	65
4.1.7 Espectroscopía UV/Vis de los polvos reducidos.....	66
4.1.8 Propiedades luminiscentes después de la reducción con $\text{H}_2$ .....	67

# Contenido (continuación)

	<b>Página</b>
4.1.9 Morfología de los polvos después de la reducción con H <sub>2</sub> .....	71
4.1.10 Difracción de rayos-X después de la reducción con NH <sub>3</sub> .....	73
4.1.11 Fotoluminiscencia después de la reducción con NH <sub>3</sub> .....	74
<b>4.2 Resultados de la síntesis B</b> .....	<b>76</b>
4.2.1 Polvos precursores y tratados con NH <sub>3</sub> .....	77
4.2.2 Difracción de rayos-X de los polvos precursores.....	77
4.2.3 Difracción de rayos-X después de la reducción con NH <sub>3</sub> .....	78
4.2.4 Morfología antes y después de la reducción con NH <sub>3</sub> .....	80
4.2.5 Espectroscopía UV/Vis de las muestras reducidas en amoníaco .....	83
4.2.6 Fotoluminiscencia antes y después de la reducción con NH <sub>3</sub> .....	86
<b>4.3 Polvos tratados reducidos con hidrógeno</b> .....	<b>92</b>
4.3.1 Difracción de rayos-X de la fase monoclinica de EuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	92
4.3.2 Morfología de la estructura monoclinica de EuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	94
4.3.3 Espectroscopía Raman de los polvos reducidos.....	96
4.3.4 Espectroscopía UV/Vis del EuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	98
4.3.5 Fotoluminiscencia de los aluminatos obtenidos por reducción con hidrógeno.....	100
4.3.6 Caracterización por catodoluminiscencia.....	103
<b>Capítulo V</b> .....	<b>106</b>
<b>5. Conclusiones</b> .....	<b>106</b>
<b>Trabajo Futuro</b> .....	<b>108</b>
<b>Literatura citada</b> .....	<b>109</b>
APÉNDICE A.....	118
APÉNDICE B .....	119
APÉNDICE C .....	125
APÉNDICE E .....	127

## Lista de Figuras

Figura		Página
1	Espectro de luminiscencia de dos muestras de $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ , obtenidas en distintas condiciones de reducción.....	6
2	Arriba, representación de la celda unitaria de la estructura monoclinica de $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ . Los átomos de Eu poseen coordinación 6 con los átomos de O y forman octaedros en la red cristalina. Los átomos de Al forman tetraedros con los átomos de O. Abajo, se resalta un tetraedro de fórmula $\text{AlO}_4$ con caras semitransparentes en morado, el octaedro de fórmula $\text{EuO}_6$ se ilustra con caras semitransparentes en azul claro.....	8
3	Representación bidimensional de una red anfitriona que contiene átomos activadores de la luminiscencia.....	12
4	a) Esquema de un material luminiscente excitado directamente. EXC = energía de excitación, EM = emisión; b) diagrama de estados del activador A, donde R y NR significan emisión radiativa y no radiativa, respectivamente.....	14
5	a) Esquema de un material luminiscente excitado indirectamente. EXC = energía de excitación, EM = emisión, TE= transferencia de energía; b) diagrama de estados del ión S que transfiere energía al activador A.....	14
6	Diagrama bidimensional de bandas de energía de un semiconductor intrínseco.....	16
7	Diagrama conceptual de semiconductores intrínsecos y extrínsecos.....	17
8	Diagramas de energía vs momentum $\mathbf{k}$ de un semiconductor de a) brecha directa y b) indirecta.....	19
9	Esquema representativo de bandas de un semiconductor a) tipo n y b) tipo p.....	19
10	Esquema bidimensional de los modos de vibración de un centro luminiscente de $\text{TR}^{+3}$ (círculo azul), y vecinos $\text{O}^{-2}$ (círculos rojos y café claro). a) El ión vecino vibra a una distancia $Q$ arbitraria del centro luminiscente que corresponde a un estado excitado; b) el ión $\text{O}^{-2}$ vecino se encuentra a una distancia $Q_0$ que corresponde a la distancia de equilibrio -de mínima energía-, la cual representa el estado base.....	20
11	Diagrama configuracional de los estados básico y excitado de un centro luminiscente bidimensional.....	21
12	Desdoblamiento de los niveles de energía debidos a la repulsión electrostática (coulombiana), acoplamiento espín-órbita y campo del cristal. Los números en el campo del cristal corresponden al $\text{Eu}^{3+}$ en $\text{Y}_2\text{O}_3$ .....	26
13	a) Emisión del $\text{Eu}^{3+}$ en la red $\text{SrIn}_2\text{O}_4$ y b) diagrama de niveles del $\text{Eu}^{3+}$ (no a escala).....	29
14	a) Configuración octaédrica del metal (M) y los seis ligandos (L) y b) desdoblamiento del nivel d.....	31

## Lista de Figuras (continuación)

Figura		Página
15	Diagrama esquemático de los niveles de energía $4f^7$ y $4f^6 5d^1$ del $\text{Eu}^{2+}$ como función del campo cristalino $\Delta$ . Las flechas en colores representan los colores de emisión como función de la intensidad del campo del cristal $\Delta$ .....	32
16	Diagrama de coordenadas configuracional para el $\text{Eu}^{2+}$ .....	32
17	Esquemas de diferentes maneras de producir luz blanca por medio de LEDs. (a) Excitando con un diodo azul un material luminiscente amarillo, (b) excitando con un diodo de UV de onda larga a tres materiales luminiscentes azul, verde y rojo y (c) excitando con un diodo azul a dos materiales luminiscentes verde y rojo.....	35
18	a) Diagrama de un WLED que utiliza dos materiales luminiscentes (ML) verde y rojo y un diodo emisor UV-azul (InGaN-chip).....	36
19	Diagrama de flujo del método de síntesis por combustión asistido por presión (PACS, por sus siglas en inglés), método utilizado para producir los polvos precursores en la síntesis A.....	41
20	a) Esquema de horno tubular utilizado en los tratamientos térmicos reductores. b) Diagrama de flujo del procedimiento.....	42
21	Modelo de la irradiación de un haz de rayos-X sobre un arreglo atómico, en el que se produce el fenómeno de difracción.....	45
22	Diagrama de los procesos involucrados originados durante la interacción del haz de electrones con la muestra.....	47
23	Esquema que ilustra el fenómeno de reflectancia difusa. Se observan los procesos de absorción y dispersión.....	49
24	Esquema del espectrofluorómetro Hitachi FL-4500.....	54
25	Arreglo experimental del sistema de catodoluminiscencia utilizado para obtener los espectros de los materiales luminiscentes.....	54
26	Modos de vibración de complejos octaédricos y tetraédricos. Arriba los seis modos de vibración de un complejo octaédrico $\text{XY}_6$ donde X es el átomo central y los Y son los átomos ligantes. Abajo, los cuatro modos de vibración de los tetraedros $\text{XY}_4$ .....	56
27	Patrones de DRX de los polvos precursores producidos por PACS al aplicar diferentes presiones iniciales (0-500psi). Las líneas verticales corresponden al patrón de difracción estándar de la estructura ortorrómbica $\text{EuAlO}_3$ (JCPDS 30-0012). *: fase de $\text{Eu}(\text{OH})_3$ (JCPDS 83-2305) y fase @: $\text{EuOOH}$ (JCPDS 18-0510).....	57
28	Patrones de DRX de tres muestras producidas por el método de PACS. Presión inicial: 200 psi; diferentes tiempos $\tau$ de expulsión de vapores de agua. *: fase de $\text{Eu}(\text{OH})_3$ , @: fase $\text{EuOOH}$ y O: fase ortorrómbica de $\text{EuAlO}_3$ .....	59

## Lista de Figuras (continuación)

Figura		Página
29	a) Micrografía de MET de un nanorodillo encontrado en el polvo precursor sintetizado a 200 psi. Estos nanorodillos son típicos del compuesto $\text{Eu}(\text{OH})_3$ . b) Micrografía de granos ovalados coalescentes característicos de la estructura ortorrómbica del $\text{EuAlO}_3$ .....	60
30	Gráfica comparativa de los espectros de luminiscencia de emisión de los polvos precursores producidos con diferentes presiones iniciales (0-500 psi). La longitud de onda de excitación es $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$ .....	61
31	Radio asimétrico ( $\Phi$ ) de las transiciones prohibidas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ del europio trivalente como función de la presión inicial.....	62
32	Patrón de DRX de la muestra de referencia de $\text{EuAlO}_3$ producida para demostrar el desvanecimiento de las transiciones del $\text{Eu}^{3+}$ . En líneas verticales se ilustra el patrón con número de ficha JCPDS 30-0012 de la estructura ortorrómbica.....	63
33	Espectro de fotoluminiscencia de la muestra de referencia de $\text{EuAlO}_3$ sintetizada a partir de polvos precursores donde se observa la ausencia de las líneas características de las transiciones del $\text{Eu}^{3+}$ .....	64
34	Imagen de MEB de la muestra de referencia de $\text{EuAlO}_3$ . Se observa una superficie rugosa y homogénea con cúmulos de granos irregulares.....	65
35	Patrones de DRX de polvos precursores reducidos en $\text{H}_2$ aplicando un tratamiento térmico de $1100^\circ\text{C}$ por 1 h. O: fase ortorrómbica, $\text{EuAlO}_3$ . El patrón estándar con número de ficha JCPDS 74-0794 que corresponde a la beta tridimita $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ se grafica debajo de los patrones de DRX experimentales.....	66
36	Espectro de absorbancia de la muestra obtenida a 500 psi después del tratamiento con $\text{H}_2$ (1 h, $1100^\circ\text{C}$ ). $E_{\text{II}} = 3.4 \text{ eV}$ y $E_{\text{III}} = 5.2 \text{ eV}$ que corresponden a $\lambda_{\text{II}} = 370 \text{ nm}$ (absorbancia del $\text{Eu}^{2+}$ ) y $\lambda_{\text{III}} = 254 \text{ nm}$ (absorbancia del $\text{Eu}^{3+}$ ), respectivamente.....	67
37	Espectros de fotoluminiscencia de excitación-emisión de las muestras sintetizadas con diferentes presiones después del tratamiento térmico en atmósfera de $\text{H}_2$ .....	68
38	Espectro de catodoluminiscencia del polvo reducido con $\text{H}_2$ y sintetizado inicialmente por PACS con 500 psi. Se observan las dos emisiones $\lambda_{\text{II}} = 535 \text{ nm}$ (transición $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ del $\text{Eu}^{2+}$ ) y $\lambda_{\text{III}} = 611 \text{ nm}$ (transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ del $\text{Eu}^{3+}$ ).....	70
39	Esquema hipotético sobre la conformación del grano por las dos estructuras $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ y $\text{EuAlO}_3$ .....	70

## Lista de Figuras (continuación)

Figura		Página
40	Columna izquierda: imágenes de MEB de microvarillas observadas en los polvos reducidos con H <sub>2</sub> y sintetizados inicialmente con las presiones a) 500 psi, c) 400 psi y e) 200 psi. Columna derecha: b), d) y f) histogramas que estiman los tamaños promedio de las microvarillas...	72
41	Fotografía con cámara digital: a la izquierda polvos precursores producidos por PACS con tres diferentes presiones iniciales (200, 400 y 500 psi) y a la derecha polvos reducidos con H <sub>2</sub> durante 1 h. Todas las muestras se expusieron a una lámpara de luz UV que emite una longitud de onda de $\lambda_{exc} = 365$ nm.....	73
42	Comparación de los patrones de DRX de los polvos reducidos en NH <sub>3</sub> con tratamiento térmico de a) 1 h, #: Fases de óxido de europio: Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Eu <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (JCPDS 34-0072 y JCPDS 43-1041) y b) 18 h, O: fase EuAlO <sub>3</sub> ..	74
43	Espectro de fotoluminiscencia del polvo reducido con NH <sub>3</sub> durante 18 h. La longitud de onda de excitación fue $\lambda_{exc} = 398$ nm.....	75
44	Comparación de los patrones de DRX de los polvos precursores producidos por PACS para las concentraciones x= 1.5, 5, 10 y 15 at. % de Eu. Fases cristalinas: $\alpha$ ) $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (JCPDS 50-1496), $\gamma$ ) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (JCPDS 10-0425), ‘*’) AlOOH (JCPDS 21-1307) y ‘m’ ) Eu <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (JCPDS 72-0682).....	77
45	Comparación de los patrones de DRX de los polvos precursores producidos por PACS para la concentración del a) x = 3 % de Eu primer experimento, b) segundo experimento bajo mismas condiciones y c) después de tratar térmicamente con NH <sub>3</sub> durante 1 h. N+*) fase cristalina nitrato de hidracina con aluminio (JCPDS 24-0004).....	78
46	Comparación de los patrones de DRX de las muestras impurificadas con distintas concentraciones después de la reducción a alta temperatura (1100 °C) con NH <sub>3</sub> . Fases cristalinas: $\alpha$ ) $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (JCPDS 50-1496), $\delta$ ) $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (JCPDS 46-1131) y la fase principal de EuAlO <sub>3</sub> (JCPDS 30-0012) indexada para la muestra impurificada con x = 15 %.....	79
47	Arriba, secuencia de micrografías de MEB de polvos precursores producidos por PACS para las concentraciones de impurificación x = 1.5, 3, 5, 10 y 15 % de Eu. Se observan los poros aparentes del polvo precursor impurificado con x = 10 % de Eu. Abajo, dos micrografías de MET a diferentes escalas del polvo precursor impurificado con el x = 10 % de Eu, ahí se observan aparentes poros en el rango de 10-100 nm....	81
48	Gráfica de valores de cantidad de área superficial en polvos precursores y en muestras tratadas a alta temperatura (1100°C) con NH <sub>3</sub> durante 1h..	82

## Lista de Figuras (continuación)

Figura		Página
49	a) Imagen de MEB del polvo precursor impurificado con $x = 10\%$ de Eu; se observan los poros micrométricos aparentes. b) Histograma de distribución de tamaño de poro. c) Imagen de MET de la muestra impurificada con $x = 10\%$ después del tratamiento térmico ( $1100^\circ\text{C}$ ) durante 1 h con $\text{NH}_3$ . Se observan nanocristales poligonales aparentemente facetados. d) Histograma de distribución de diámetros de estos nanocristales poligonales.....	84
50	Espectros de absorbancia de las muestras reducidas en amoníaco y con diferentes porcentajes de europio.....	85
51	Espectros de fotoluminiscencia de los polvos precursores: a) excitación, y b) emisión.....	89
52	Espectros de fotoluminiscencia de las muestras tratadas con $\text{NH}_3$ : a) excitación y b) emisión.....	90
53	Comparación de los difractogramas de las muestras reducidas a una temperatura de $1050^\circ\text{C}$ en atmósfera de hidrógeno y cuyos porcentajes son del $10.0\%$ y $15.0\%$ de europio.....	92
54	a) Polvo precursor sin reducción producido por PACS ( $x = 15\%$ de Eu). En el eje inferior, las líneas verticales rojas representan el patrón de la estructura ortorrómbica $\text{EuAlO}_3$ . b) Comparación de los patrones DRX del polvo reducido con $\text{H}_2$ ( $x = 15\%$ de Eu) y O: fase ortorrómbica del $\text{EuAlO}_3$ (JCPDS 30-0012). M: fase monoclinica del $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ , debajo de la comparación en líneas verticales verdes se grafica el patrón de DRX obtenido de la simulación de la estructura $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ .....	93
55	a) Patrón estándar de la estructura $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ isoestructural a la $\beta$ - $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . El patrón teórico se calculó con el programa Diamond 3.0 tomando las posiciones espaciales del fichero ICSD 26466 (ver apéndice A) pero cambiando los parámetros del átomo $\text{Sr}^{2+}$ por los del $\text{Eu}^{2+}$ . B) Patrón de DRX de la estructura monoclinica obtenida al reducir el polvo precursor ( $x = 15\%$ ) con $\text{H}_2$ durante 1 h a $1050^\circ\text{C}$ .....	95
56	a) Cúmulo de nanovarillas observadas por MET encontrados en el polvo luminiscente con estructura $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ . b) Detalle de nanovarillas, mostrando cierto grado de coalescencia.....	95
57	Espectros Raman de las muestras tratadas con hidrógeno a diferentes temperaturas y cuyo porcentaje de impurificación es de $x = 15.0\%$ . Se excito las muestras con un haz de laser de longitud de onda $\lambda = 632\text{ nm}$ de He-Ne.....	97
58	Espectros de absorbancia de los polvos reducidos con hidrógeno y tratados térmicamente a las temperaturas de $1050^\circ\text{C}$ , $1100^\circ\text{C}$ y $1200^\circ\text{C}$ .....	99

## Lista de Figuras (continuación)

Figura		Página
59	Gráfica de la derivada de primer orden de la absorbancia de los polvos luminiscentes tratados a diferentes temperaturas en atmósfera de hidrógeno.....	99
60	Espectro de fotoluminiscencia de excitación y de emisión de los polvos reducidos en flujo de hidrógeno a tres diferentes temperaturas.....	101
61	Esquema que representa el mecanismo de fotoluminiscencia en el polvo que contiene la mayor cantidad de compuesto $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ con estructura monoclinica.....	102
62	Diagrama de coordenadas configuracional del complejo del $\text{Eu}^{2+}$ en la estructura $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ .....	102
63	Espectro de catodoluminiscencia del $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ . Se obtuvo utilizando una fuente de bombardeo de electrones de 4keV.....	103
64	Esquema para explicar la catodoluminiscencia en la estructura $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ . Np son niveles profundos de la misma banda $4f^65d^1$ .....	104
65	Espectros de emisión de las muestras que poseen mayor intensidad luminiscente y que fueron producidas en este trabajo, tomando como precursores bases de la síntesis A y la síntesis B. Se indican los valores de temperatura, gas reductor utilizado, y el tipo de precursor.....	105

## Lista de Tablas

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
I	Transiciones electrónicas permitidas y prohibidas para un ión libre.....	27
II	Valores de parámetros constantes y variables en las dos rutas de síntesis, A y B, para producir los polvos precursores.....	38
III	Lista de los polvos precursores tratados en atmósfera de hidrógeno. Se muestran las condiciones específicas de ruta, presión o porcentaje, temperatura y tiempo de tratamiento térmico.....	43
IV	Lista de los polvos precursores tratados en atmósfera de amoníaco. Se muestran las condiciones específicas de ruta, presión o porcentaje, temperatura y tiempo de tratamiento térmico.....	44
V	Valores de porcentajes atómicos de los elementos Eu, Al y O obtenidos por EDX para las muestras reducidas en H <sub>2</sub> .....	71
VI	Resumen de fases encontradas y etiquetadas en los gráficos comparativos de los polvos precursores y muestras reducidas en la síntesis B.....	80
VII	Valores máximos de las bandas de absorción de las muestras reducidas con amoníaco.....	85
VIII	Valores de la brecha energética de las muestras impurificadas con diferentes porcentajes de europio después de ser tratadas con amoníaco...	86
IX	Transiciones del Eu <sup>3+</sup> encontradas en los espectros de luminiscencia de polvos precursores.....	87
X	Posición y asignación de las señales por espectroscopía Raman de las muestras tratadas con hidrógeno a diferentes temperaturas.....	97

# Capítulo I

## 1. Introducción

La naturaleza presenta una gran cantidad de fenómenos luminiscentes; ejemplos de éstos son: las auroras boreales, el brillo de algunos insectos como las luciérnagas, la luz que emiten algunos animales marinos como las medusas, la luz que emiten ciertos minerales, etc. Estos fenómenos siempre han causado sorpresa y asombro entre los humanos. En la actualidad, la comprensión de las leyes físicas y químicas que rigen tales fenómenos ha motivado la investigación y posibilitado el desarrollo de muchos dispositivos cuyo funcionamiento se basa en la luminiscencia.

Diversos dispositivos creados por el hombre contienen algún material luminiscente (ML); entre éstos podemos mencionar las lámparas fluorescentes, las pantallas planas, las pantallas de teléfono celular, las televisiones de tubo de rayos catódicos y los diodos emisores de luz (LEDs, por sus siglas en inglés), entre otros. Los anteriores dispositivos facilitan la vida en la sociedad moderna, haciéndola práctica y sencilla. Estos ejemplos son suficientes para definir y conocer a los materiales luminiscentes (ML) respecto a su utilidad y/o función.

En la ciencia de materiales un ML es un sólido cristalino que convierte un cierto tipo de energía en radiación electromagnética y esa conversión no proviene de la radiación del cuerpo negro [Blasse y Grabmaier 1994]. Un tipo de radiación de cuerpo negro es la radiación térmica. La radiación térmica se manifiesta cuando se calienta un sólido a una temperatura superior a los 600°C; en este punto el sólido emite radiación infrarroja. La radiación térmica o radiación calorífica se distingue de las demás radiaciones en que su intensidad y frecuencia varían con la temperatura de forma similar a como lo hace un cuerpo negro. Así que la luz emitida por un cuerpo caliente como consecuencia de la radiación térmica no es luminiscencia. De esta manera, podemos distinguir la luminiscencia de la radiación térmica y de la incandescencia.

En un ML la luminiscencia se produce cuando éste absorbe energía de alguna fuente de excitación y se clasifica según el tipo de fuente de la que provenga dicha energía. Por ejemplo, si la fuente de excitación en el ML son fotones, entonces la luminiscencia se denomina fotoluminiscencia; si son electrones, catodoluminiscencia; si son campos eléctricos, electroluminiscencia; si es fricción, triboluminiscencia; si es calor, termoluminiscencia ( $T < 600^{\circ}\text{C}$ ), y si son rayos-X, roentgenluminiscencia. Existen ML que pueden absorber energía de distintas fuentes de excitación. Esta característica los hace muy útiles para las aplicaciones tecnológicas que se mencionaron anteriormente. La radiación electromagnética emitida por un ML generalmente está ubicada en el rango del visible (400 -700 nm) del espectro electromagnético, aunque también existen ML que emiten en las regiones del ultravioleta o el infrarrojo cercano.

Una aplicación directa de los ML, de importancia económica a nivel mundial, se da en la tecnología de iluminación por estado sólido. Se ha estimado que se reduciría hasta en un 80 % el costo de producción de la luz artificial a nivel mundial si se cambiaran las fuentes de luz que se utilizan principalmente en la actualidad (bombilla eléctrica y lámparas fluorescentes) por la nueva tecnología de iluminación por estado sólido [Tsao *et al.* 2010]. En muchos países en vías de desarrollo la bombilla eléctrica y las lámparas de descarga de gas mercurio son las principales fuentes de iluminación artificial doméstica y pública. La primera utiliza aproximadamente el 5 % de la energía consumida en la transformación de luz; el resto se pierde mayoritariamente en calor ya que utiliza como base de funcionamiento el efecto termoiónico, lo que se traduce en una muy baja eficiencia. La segunda presenta una eficiencia de alrededor del 12 %. La lámpara fluorescente tiene la ventaja de que funciona por medio de luminiscencia. No obstante, las lámparas fluorescentes utilizan el mercurio como una componente esencial y, como es bien conocido, el mercurio es un contaminante altamente tóxico tanto para el hombre como para los ecosistemas.

En vista de estos antecedentes, la producción de nuevos ML eficientes y de baja toxicidad es un área de oportunidad para la investigación en ciencia básica de materiales y la tecnología de iluminación por estado sólido. En este contexto, la investigación ha puesto

gran interés en la producción de nuevos diseños de fuentes de iluminación que posean ciertas características; entre ellas: 1) que sean de bajo consumo eléctrico; 2) que su principio de funcionamiento sea la luminiscencia, 3) que no emitan calor ni CO<sub>2</sub>, 4) que sean ecológicamente viables, y 5) que posean alto índice de rendimiento de color (IRC) [Kim y Schubert 2008].

En la última década, la ciencia de los materiales se ha enfocado en producir ML que emitan en los colores primarios –rojo, verde y azul- para diferentes aplicaciones. La importancia de estos colores radica en que, por ser colores primarios, mediante su combinación se logra una amplia gama de colores así como la luz blanca [Schubert 2006]. Además, una lámpara de iluminación blanca que tenga como base los tres componentes logra una buena calidad lumínica y un alto índice de rendimiento de color (IRC=80-95) [Muthu *et al.* 2002; Žukauskas *et al.* 2008]. Para obtener estos tres componentes, actualmente la investigación en ciencia de materiales se ha puesto como meta desarrollar óxidos nanoestructurados luminiscentes dopados con iones de tierras raras (TR) [Ye *et al.* 2010]. Las TR han sido implementadas como impurezas (concentración de dopante < 5 % atómico), y se ha tenido éxito en la producción de óxidos nanoestructurados luminiscentes [Hirata *et al.* 2005; Chander 2005].

Los óxidos nanoestructurados son química y térmicamente estables en comparación con los materiales de composición orgánica o inorgánica, basada en azufre, fósforo y/o cloro, los cuales reaccionan químicamente al aplicarse en los dispositivos optoelectrónicos, siendo esto último una desventaja para la tecnología [Holloway *et al.* 1999]. Además, el tamaño nanométrico de los granos de estos óxidos les confiere una mayor área superficial [Qing *et al.* 2002; Zhang *et al.* 2009], convirtiéndolos en candidatos ideales para su inmediata aplicación en pantallas planas, tubos de rayos catódicos, lámparas fluorescentes y diodos emisores blancos. En el caso de pantallas de emisión de campo (field emission displays, FED por sus siglas en inglés), para generar las componentes roja, verde y azul se han utilizado materiales como: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, ZnS:Cu:Ag:Al y ZnS:Ag:Cl, respectivamente. Estos materiales han mostrado dificultades ya que existe un decaimiento de la eficiencia luminosa al aplicar altos voltajes disminuyendo el tiempo de vida de la FED [Holloway *et*

*al.* 1999]. Por lo anterior, la investigación e innovación de óxidos dopados con TR aplicables a la tecnología de las FED sigue en desarrollo [Feldman *et al.* 2003].

Por otra parte, en 1994, Nakamura inventó el diodo emisor de luz (LED) UV-azul de nitruro de galio e indio (InGaN) [Nakamura 1997]. Este tipo de LED tiene la capacidad de emitir luz con longitudes de onda desde el UV de onda larga hasta el azul (365 - 450 nm). Como consecuencia, los diodos UV-azules de InGaN han sido utilizados como fuentes excitadoras de ML nanocristalinos y microcristalinos.

Se ha propuesto que este diodo sea una componente esencial en el diseño del LED blanco (WLED por sus siglas en inglés) [Schubert 2006]. Un diseño de WLED que se tiene como prototipo es aquel construido por un diodo de InGaN recubierto de una resina donde se encuentran mezclados tres ML que, al ser excitados con la luz UV-azul (365-450 nm), convierten energía emitiendo en los colores rojo, verde y azul, respectivamente [Ye *et al.* 2010]. La suma de estos tres colores provoca que la emisión de la luz obtenida del diseño del LED sea blanca de alta calidad, por provenir de la combinación de los colores primarios. Este diseño de WLED posee las siguientes ventajas: 1) bajo consumo energético, 2) tamaño compacto, 3) menor emisión de CO<sub>2</sub> y 4) largo tiempo de vida del dispositivo (5000-10000 h) [Narendran *et al.* 2005]. En este contexto, este prototipo de WLED requiere de ML óptimos para su construcción que tengan las siguientes características: 1) que sean excitables en el UV-azul (365-450 nm), 2) de composición química estable (i.e. óxidos) y 3) nanoestructurados. Las componentes luminiscentes verde y roja son importantes en los dispositivos optoelectrónicos y WLEDs. Para obtener la componente verde han sido utilizados compuestos como el ZnS:Cu, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu, entre otros, aunque presentan ciertas inconveniencias: el primero no es estable químicamente al integrarse en los dispositivos [Holloway *et al.* 1999]; el segundo es fosforescente, lo que lo convierte en un material no apto para ser utilizado en lámparas de estado sólido blancas y lámparas compactas fluorescentes [Kato *et al.* 2001].

En vista de la demanda de ML verdes, este trabajo se enfoca principalmente en producir aluminatos de europio (EuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y EuAlO<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>) nanoestructurados luminiscentes

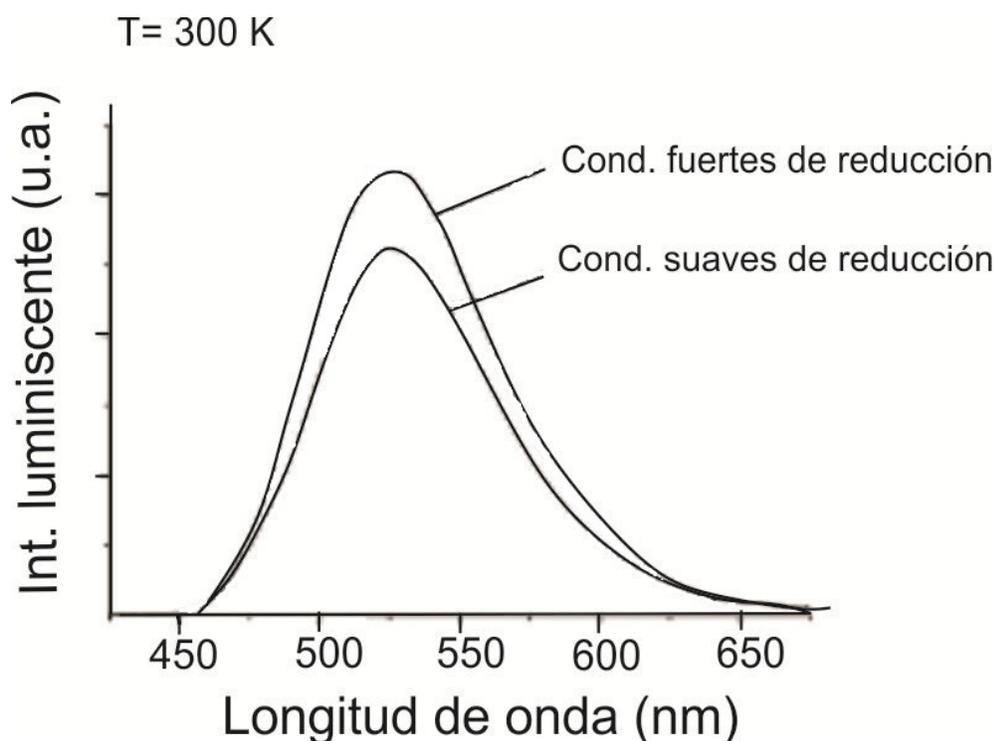
con emisión en verde utilizando la técnica de síntesis de combustión asistida con presión y tratamientos de reducción a altas temperaturas. Se investigaran las condiciones de temperatura y duración de tratamiento térmico para la síntesis de la fase monoclinica de  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  nanoestructurado, y así contribuir al mejoramiento de los métodos de producción de los materiales luminiscentes para la tecnología de iluminación por estado sólido [Schierning *et al.* 2005].

### 1.1 Antecedentes del $\text{EuAl}_2\text{O}_4$

Los aluminatos ( $\text{MAl}_2\text{O}_4$ , M = Ca, Ba y Sr) impurificados con tierras raras [Hölsä *et al.* 2001] han sido sugeridos como alternativas viables para generar la componente espectral verde que funciona como parte esencial de los WLEDs basados en ML. Los aluminatos de europio  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{EuAlO}_3:\text{Eu}^{2+}$  emiten en el color primario verde [Schierning *et al.* 2005; Meister *et al.* 2007; Hirata *et al.* 2005] y han sido considerados como materiales prometedores para aplicaciones optoelectrónicas; sin embargo, no se han estudiado su estructura ni su luminiscencia. Particularmente el compuesto  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  ha sido difícil de obtener ya que se requieren altas temperaturas y periodos largos de tratamiento térmico [Schierning *et al.* 2005]. La síntesis del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  se ha dificultado debido al rango de temperatura (1250-1350°C) para su obtención, así como también por los largos tiempos de los tratamientos térmicos. En 2005, Shiernieng reportó la síntesis por estado sólido de la fase monoclinica de  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  con un tratamiento térmico de 1250°C por 30 h. Shiernieng encontró gran dificultad en reproducir la síntesis del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  dadas estas condiciones de temperatura y duración del tratamiento térmico [Schierning *et al.* 2005].

Como mencionamos anteriormente, el compuesto  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  muestra una emisión brillante en verde. Su espectro de emisión (centrado en 520 nm) se excita con longitudes de onda que se encuentran en un rango de entre 320-460 nm, haciendo de éste un convertidor de la luz UV al verde, que puede ser utilizada como componente en la fabricación de WLEDs [Schierning *et al.* 2005; Meister *et al.* 2007; Hirata *et al.* 2005]. Por otro lado, se ha determinado que las condiciones de síntesis y reducción afectan en gran medida la eficiencia de la emisión en verde del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ . El compuesto  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  cristaliza en una estructura monoclinica similar a la del compuesto  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  (estructura  $\beta$ -tridimita).

También se encontró que existe un incremento en la luminiscencia al someter al compuesto  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  a una atmósfera fuertemente reductora (95 %  $\text{N}_2$  + 5 %  $\text{H}_2$ ). En la Figura 1 se observan los espectros de luminiscencia de las muestras producidas por Schierning y colaboradores, excitando con luz UV de longitud de onda  $\lambda = 178$  nm las cuales se trataron térmicamente en presencia de dos tipos de atmósfera: una fuertemente reductora y otra suavemente reductora. Se puede notar que en condiciones fuertes de reducción existe un incremento en la intensidad luminiscente [Schierning *et al.* 2005].



**Figura 1.** Espectro de luminiscencia de dos muestras de  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ , obtenidas en distintas condiciones de reducción [Schierning *et al.* 2005].

En recientes investigaciones [Zorenko *et al.* 2007] estudiaron las propiedades luminiscentes del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  en polvo de tamaño microcristalino. Se utilizó la técnica de fotoluminiscencia a bajas temperaturas y se logró un incremento en la intensidad luminiscente [Zorenko *et al.* 2007]. Sin embargo, se requieren condiciones normales de presión y temperatura (CNPT) para el funcionamiento de los dispositivos en los que se aplican los materiales luminiscentes acoplados a la tecnología de los WLEDs. En 2007,

Meister *et al* encontraron que la eficiencia cuántica interna de emisión para el  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  es de ~34 %; sin embargo, en este trabajo las condiciones de reducción y de reproducibilidad de la síntesis no fueron las óptimas [Meister *et al.* 2007].

Las dificultades encontradas en cuanto a la obtención y caracterización del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  son las siguientes (1) la caracterización de la estructura cristalina no está estudiada (2) no se conoce al precursor que se requiere para obtener la estructura monoclinica por medio de la técnica de síntesis por combustión asistida por presión (PACS, por sus siglas en inglés) [Hirata *et al.* 2008]; (3) en otros trabajos [Schierning *et al.* 2005; Zorenko *et al.* 2007] se proponen métodos imprácticos para la producción de  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  debido a los largos tratamientos térmicos, y (4) no existe en la literatura un modelo de la luminiscencia del  $\text{Eu}^{2+}$  en su coordinación 6 y en geometría octaédrica como se encuentra en la molécula de  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ .

Investigaremos las condiciones de temperatura y duración de tratamiento térmico para la síntesis de la fase monoclinica de  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  nanoestructurado, y así contribuir al mejoramiento de los métodos de producción de los materiales luminiscentes para la tecnología de iluminación por estado sólido.

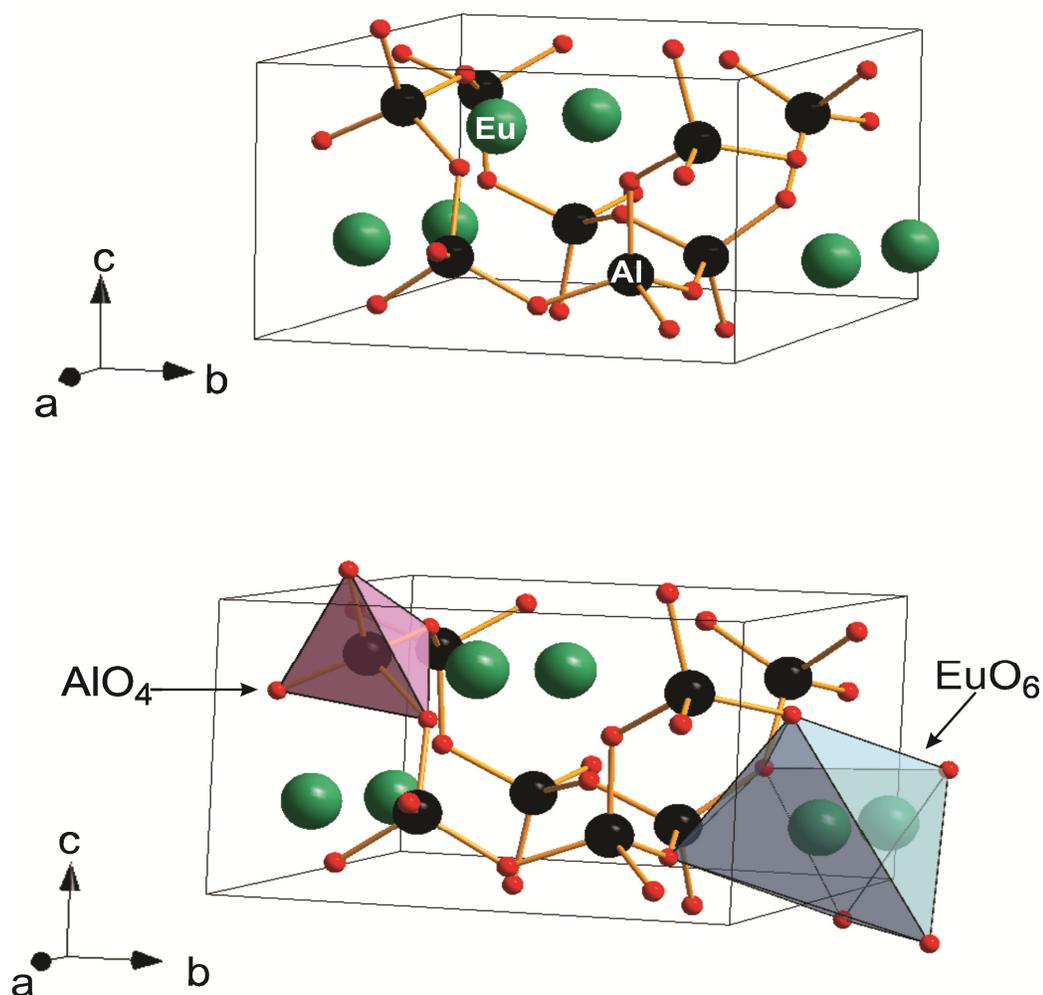
## 1.2 Estructura del $\text{EuAl}_2\text{O}_4$

El  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  es isoestructural a la fase  $\beta$ - $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  (estructura  $\beta$ -tridimita  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ) porque poseen el mismo grupo espacial  $P12_11$  [Schierning *et al.* 2005]. Además, los radios iónicos del  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$ , contenidos en los compuestos  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ , son muy similares: 1.31 Å y 1.32 Å [Cotton y Wilkinson 1981], respectivamente.

La celda unitaria del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  contiene 28 átomos, 4 de Eu, 8 de Al y 16 de O, pertenece al grupo espacial  $P12_11$  y exhibe una red cristalina monoclinica con parámetros de red  $a = 8.447$  Å,  $b = 8.816$  Å y  $c = 5.163$  Å y ángulos  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 93.42^\circ$  y  $\gamma = 90^\circ$  isoestructural a la  $\beta$ - $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . La  $\beta$ -tridimita fue descubierta por Schulze en 1981 [Schulze y Müller-Buschbaum 1981]. El estudio de los patrones de difracción de rayos-X ha

demostrado que existe similitud entre el patrón de difracción de rayos-X de la  $\beta$ - $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  y el del compuesto  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ , los cuales poseen una fase monoclnica [Schierning *et al.* 2005].

En este trabajo de tesis se simuló la estructura (Figura 2) del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  monoclnico utilizando los datos cristalográficos de la  $\beta$ - $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ , pero cambiando los valores para el átomo de  $\text{Eu}^{2+}$ . Para lo anterior, se utilizó el programa Diamond versión 3.1. En el apéndice A se describen las posiciones cristalográficas utilizadas en la simulación.



**Figura 2.** Arriba, representación de la celda unitaria de la estructura monoclnica de  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ . Los átomos de Eu poseen coordinación 6 con los átomos de O y forman octaedros en la red cristalina. Los átomos de Al forman tetraedros con los átomos de O. Abajo, se resalta un tetraedro de fórmula  $\text{AlO}_4$  con caras semitransparentes en morado, el octaedro de fórmula  $\text{EuO}_6$  se ilustra con caras semitransparentes en azul claro.

### 1.3 Hipótesis

El  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  posee propiedades luminiscentes para aplicaciones en lámparas de estado sólido, debido a su luminiscencia color verde brillante, a que es químicamente inerte, a su durabilidad y a su baja toxicidad. Con base en lo anterior, la hipótesis de este trabajo consiste en que se pueden producir polvos nanoestructurados de  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  con emisión en verde. Utilizando la técnica de síntesis por combustión asistida con presión se producirán polvos precursores y con cortos tiempos de reducción y altas temperaturas. Se obtendrá la fase monoclinica del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  que, excitada en el rango del UV-azul ( $\lambda = 365\text{-}450\text{ nm}$ ), emitirá luminiscencia en verde.

### 1.4 Objetivo general

Se propone como proyecto de tesis de doctorado sintetizar compuestos aluminatos de europio nanoestructurados con emisión en verde y caracterizar sus propiedades luminiscentes.

### 1.5 Objetivos específicos

Para cumplir con los objetivos generales nos planteamos los siguientes objetivos específicos:

- Síntesis de  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  con estructura monoclinica y de morfología nanoestructurada.
- Síntesis de materiales precursores nanocristalinos con las diferentes concentraciones atómicas porcentuales específicas de europio de  $x = 1.0, 3.0, 5.0$  y  $15.0\%$ , utilizando la técnica de síntesis por combustión asistida con presión.
- Reducción de los polvos precursores utilizando flujos de agentes reductores como amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) o hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) dentro de un reactor tubular a alta temperatura ( $\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) y con periodos cortos de tratamiento térmico ( $\sim 1\text{ h}$ ). En esta etapa se producirá el polvo luminiscente  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ .
- Optimización de las condiciones de síntesis y reducción del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ .

- Caracterización de los polvos luminiscentes obtenidos por diferentes técnicas de análisis: difracción de rayos X (DRX), espectroscopía dispersiva de rayos-X (EDX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopía UV-visible con reflectancia difusa, fotoluminiscencia (PL) y catodoluminiscencia (CL).
- Producción de  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  con una mayor cantidad de fase monocónica, reduciendo la temperatura y la duración del tratamiento térmico.

## **1.6 Organización de la tesis**

Esta tesis incluye los siguientes capítulos: I. Introducción a la luminiscencia, definición de material luminiscente, antecedentes del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ , hipótesis y los objetivos del trabajo de investigación. II. Marco teórico donde se definen los conceptos básicos para explicar los resultados y discusiones de este trabajo. III. Descripción de la metodología utilizada para producir los materiales nanoestructurados con emisión en verde. Aquí se incluye la descripción de las técnicas de caracterización de los materiales sintetizados. IV. Resultados obtenidos así como su análisis y discusión. V. Conclusiones de este trabajo. Se anexan al final, una sección de apéndices donde se definen los detalles técnicos utilizados en la metodología de esta tesis.

# Capítulo II

## 2. Marco Teórico

En este apartado se definen los conceptos básicos necesarios para comprender la física de los materiales luminiscentes (ML). También se explican los procesos físicos específicos, como son las transiciones luminiscentes de los iones  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ , entre otros. Por último, se aborda el uso de polvos de materiales luminiscentes en los diodos emisores de luz blanca.

### 2.1 Materiales luminiscentes

En esta tesis estudiamos materiales luminiscentes en fase sólida y en forma de polvo. Proponemos aplicaciones que requieren esta forma para adaptarse a dispositivos diodos emisores de luz basados en el principio de conversión de luz de materiales luminiscentes.

Un material luminiscente (ML) es un material que convierte energía en radiación electromagnética, la cual emite en dos rangos del espectro: luz visible y/o luz ultravioleta sin radiación del cuerpo negro [Blasse y Grabmeier 1994]. La luminiscencia se produce a través de la desexcitación de electrones que pasan de niveles excitados a niveles basales de los átomos o moléculas que actúan como activadores de la luminiscencia. Los materiales luminiscentes más eficientes son sólidos cristalinos. No obstante, también existen materiales luminiscentes líquidos y amorfos, los cuales pueden ser más convenientes en otras aplicaciones [Blasse y Grabmeier 1994].

#### 2.1.1 Fosforescencia y fluorescencia

Un ML que logra emitir radiación en función del tiempo de vida,  $\tau$ , de una transición radiativa, por varios segundos ( $\tau > 10^{-3}$  s) o hasta horas después de que ha sido apagada la fuente de excitación, se denomina *fosforescente*, y un ML que deja de emitir al retirar el estímulo energético ( $\tau \leq 10^{-3}$  s) se denomina *fluorescente*. En aplicaciones de iluminación por estado sólido y pantallas los materiales luminiscentes son predominantemente

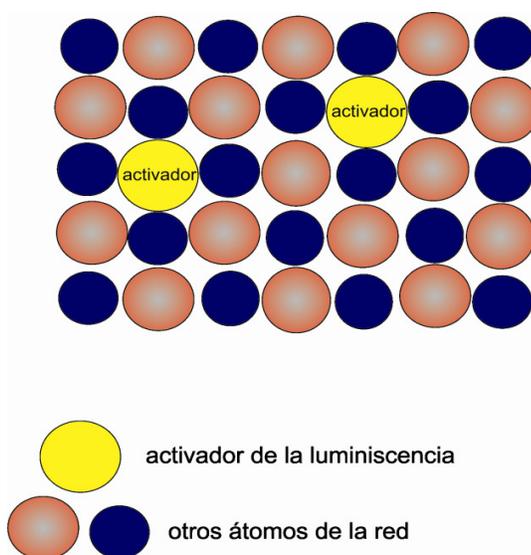
fluorescentes ya que se requiere que los materiales luminiscentes no permanezcan emitiendo al retirar la fuente de energía [Sheu *et al.* 2003; Ronda 2008].

### 2.1.2 Sólidos inorgánicos luminiscentes

Los materiales sólidos inorgánicos luminiscentes generalmente son: a) semiconductores de brecha directa, b) redes cristalinas anfitrionas impurificadas con bajas concentraciones de tierras raras (TR) o metales de transición (MT). La técnica para producir la luminiscencia en cada caso es diferente [Blasse y Grabmeier 1994]. No obstante, ambos procesos involucran la relajación de electrones de estados electrónicos excitados a estados basales. Las aplicaciones que estos materiales tienen son varias, por ejemplo: materiales luminiscentes convertidores utilizados en la construcción de lámparas de estado sólido y pantallas. Las emisiones en los colores primarios de estos materiales luminiscentes convertidores se utilizan como base para la elaboración de diodos emisores de luz blancas (WLEDs) [Jüstel *et al.* 1998].

### 2.1.3 Sólidos cristalinos impurificados como materiales luminiscentes

Un sólido que cristaliza en alguna de las catorce redes de Bravais puede ser impurificado con alguna tierra rara o un metal de transición que tenga la función de activador (A) de la luminiscencia (Figura 3).



**Figura 3.** Representación bidimensional de una red anfitriona que contiene átomos activadores de la luminiscencia.

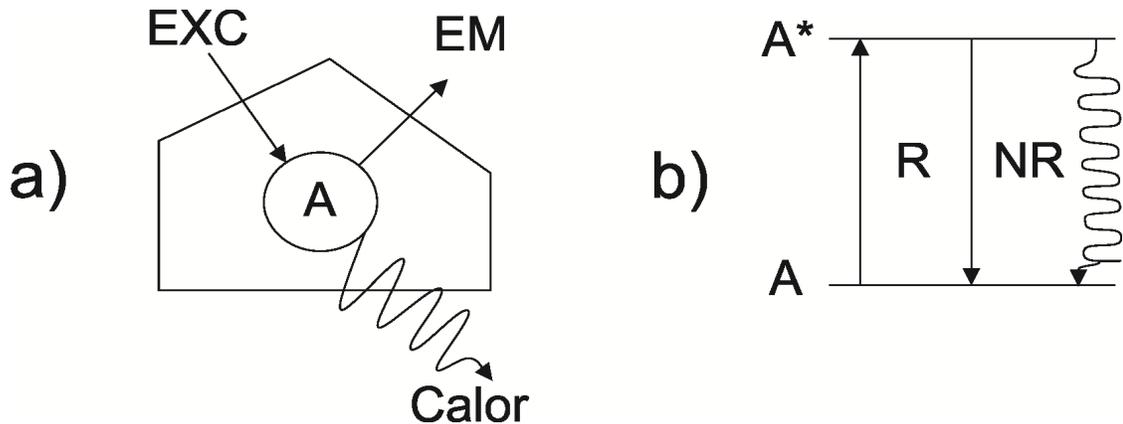
En este caso el sólido se denomina red anfitriona. Sin embargo, la TR o el MT podrán activar la luminiscencia si las condiciones de la red anfitriona se reúnen para lograrla. Entre éstas destacan las siguientes:

- a) Que la red cristalina lleve a cabo las transiciones prohibidas o permitidas del ión activador, o que permita las transiciones del tipo de transferencia de carga.
- b) Que exista un mecanismo de transferencia de energía de la excitación externa hacia el activador.
- c) Que no exista inhibición de la luminiscencia por efectos de concentración.

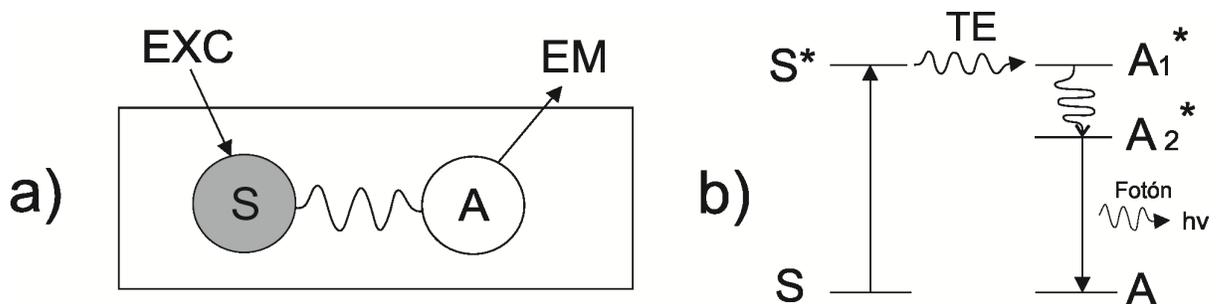
La mayoría de los materiales luminiscentes en forma de polvo son cristalinos. Además, existe un cierto grado de estabilidad en sus propiedades físicas y químicas si el material posee alta cristalinidad. Lo ideal es que el polvo de material luminiscente posea una sola fase y de esta manera se garantiza la incorporación del activador en la red cristalina del material. El activador o impureza usualmente se incorpora en forma de sustitución con un átomo de la red anfitriona, el cual posee un radio iónico similar al de la impureza. Una vez que en la red es colocada la impureza, ésta adquiere la coordinación más estable, de tal forma que la compensación de carga del compuesto se minimice.

La excitación de estos activadores puede ser de dos maneras: directa o indirecta. En la excitación directa la energía es absorbida directamente por el ión activador (impureza); la luminiscencia ocurre cuando los electrones se desexcitan y llegan a niveles internos del ión activador mediante transiciones radiativas. Sin embargo, también existen emisiones no radiativas (fonones), las cuales disipan calor. En la Figura 4 se ilustra esquemáticamente la excitación de un ión activador de forma directa. Dos ejemplos de materiales luminiscentes que son excitados directamente son  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  (rubí) y el  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , donde las redes cristalinas anfitrionas son  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , y los iones dopantes son  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente. En otros casos la excitación es indirecta y ocurre por medio de una transferencia de energía (TE). En esta excitación un ión (S) que es parte de la red anfitriona

absorbe la energía de la fuente de excitación para después transferirla al ión activador (A). El esbozo de una excitación indirecta se puede observar en la Figura 5 a).



**Figura 4.** a) Esquema de un material luminescente excitado directamente. EXC = energía de excitación, EM = emisión; b) diagrama de estados del activador A, donde R y NR significan emisión radiativa y no radiativa, respectivamente.



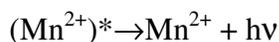
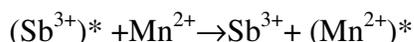
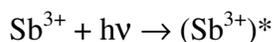
**Figura 5.** a) Esquema de un material luminescente excitado indirectamente. EXC = energía de excitación, EM = emisión, TE= transferencia de energía; b) diagrama de estados del ión S que transfiere energía al activador A.

En la Figura 5 b) podemos ver que el ión pasa de un estado base S a un estado excitado S\*, transfiere su energía al ión activador A que, a su vez, pasa al estado excitado A1\* para liberar energía no radiativa hasta llegar a un estado excitado de menor energía A2\* y, finalmente, relajarse a un estado base A emitiendo con una energía del fotón correspondiente a

$$E=h\nu \quad (1)$$

donde  $h$  es la constante de Planck ( $4.14 \times 10^{-15} \text{ eVs}^{-1}$ ) y  $\nu$  es la frecuencia del fotón (Hertz).

Un ejemplo de material luminiscente que es excitado indirectamente es el  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+}\text{Mn}^{2+}$  (material utilizado en lámparas fluorescentes). Aquí el ión  $\text{Sb}^{3+}$  absorbe la energía de excitación y después la transfiere al ión  $\text{Mn}^{2+}$ . En un espectro de emisión se puede observar que al irradiar este material con luz ultravioleta (UV) de longitud de onda de 254 nm, se producen dos emisiones: una de color azul correspondiente al ión  $\text{Sb}^{3+}$  y otra amarilla que corresponde al  $\text{Mn}^{2+}$ . Sin embargo, en un espectro de absorción observamos que la luz UV no es absorbida por el ión  $\text{Mn}^{2+}$ , por lo que podemos inferir que existe una transferencia de energía  $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ . Esto último se puede representar por medio de un proceso que involucra estados excitados y emisión de fotones:



Hay que enfatizar que la concentración de impurezas en este proceso no debe ser alta<sup>1</sup> [Blasse y Grabmaier 1994], porque para concentraciones mayores se presenta el fenómeno de inhibición de la luminiscencia por efectos de esa misma concentración. Tener una gran cantidad de iones puede provocar un apantallamiento de los orbitales en los que ocurren las transiciones y ocasionar que muchas de ellas no se lleven a cabo.

#### 2.1.4 Semiconductores como materiales luminiscentes

Los semiconductores luminiscentes son materiales que tienen la propiedad de emitir fotones con gran eficiencia cuando se les excita a través de alguna fuente de energía como luz ultravioleta (UV), electrones acelerados, campos eléctricos, etcétera. Por ejemplo, la lámpara fluorescente -un tubo de vidrio que contiene vapor de mercurio y se recubre con un

---

<sup>1</sup> Diversos autores confirman que la inhibición de la luminiscencia aparece a partir de que la concentración atómica se incrementa a partir del rango 5.0-15 % atómico en adelante para semiconductores y aislantes. Otros autores recomiendan una cantidad menor a  $10^{20}$  de activadores por  $\text{cm}^3$  para que no aparezca este efecto.

ML que absorbe la luz violeta y UV emitida por dicho vapor cuando éste se somete a un bombardeo electrónico que emite luz con longitudes de onda mayores dando un color casi blanco. También los semiconductores luminiscentes son utilizados en pantallas de televisión catodoluminiscentes. En éstas la imagen se forma barriendo un haz de electrones que colisionan sobre una pantalla recubierta por un ML, los electrones golpean la pantalla y excitan el material causando la emisión de luz. Una televisión a color utiliza tres diferentes cañones de electrones y tres diferentes materiales luminiscentes sobre la pantalla. El sulfuro de zinc impurificado con plata ( $\text{ZnS:Ag}$ ) emite el color azul; el silicato de zinc dopado con manganeso ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ ), el color verde, y el vanadato de itrio dopado con europio ( $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ ), el color rojo [García Gutiérrez 2001].

En general, los sólidos cristalinos poseen bandas de energía electrónica bien definidas. La teoría cuántica de bandas de energía establece que en la formación de un sólido las funciones de onda de los electrones de los átomos constituyentes se traslapan, formando así dichas bandas. En un dieléctrico las bandas de valencia y de conducción están separadas por una brecha de energía  $E_g$  (Figura 6).

Una manera de definir los semiconductores se basa en el valor de la brecha energética: si la brecha energética está ubicada aproximadamente entre 1.0 eV y 4.0 eV, el material se considera semiconductor; si es mayor que 4.0 eV, es un aislante. Por otra parte, los sólidos cuyas bandas de conducción y de valencia poseen un traslape, o brecha de energía igual a cero, son metales.



**Figura 6.** Diagrama bidimensional de bandas de energía de un semiconductor intrínseco.

La calidad de los semiconductores se puede valorar con base en las imperfecciones que éste contenga; estas imperfecciones se clasifican como vacancias, defectos e impurezas. Las vacancias se definen como la ausencia de uno o varios átomos en la estructura cristalina. Las dislocaciones son fallas más abruptas en la estructura periódica, un ejemplo de ellas son las maclas<sup>2</sup>. Por último, las impurezas son átomos dopantes que provocan la generación de estados energéticos en la brecha energética y pueden estar localizados cerca de la banda de valencia o la banda de conducción, según las características del ión que impurifica la red cristalina.

Con estas definiciones de las imperfecciones podemos ahora definir a los semiconductores sin impurezas como intrínsecos y a los que contienen imperfecciones como extrínsecos. Esto se puede observar con mayor detalle en el mapa ilustrado en la Figura 7.

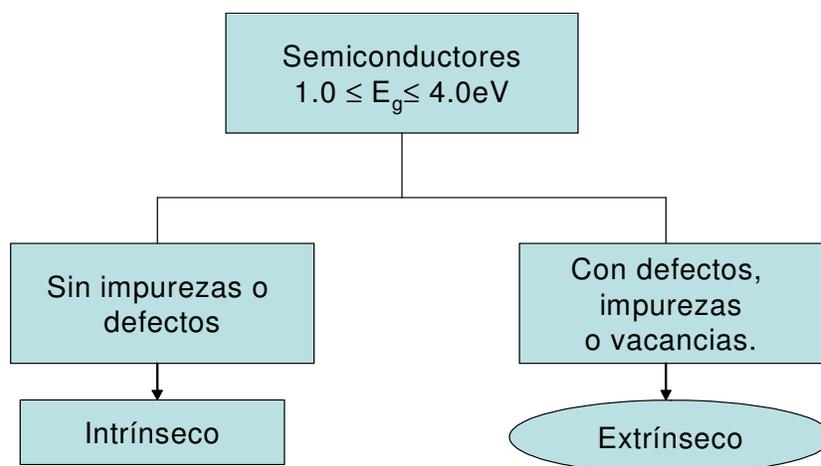


Figura 7. Diagrama conceptual de semiconductores intrínsecos y extrínsecos

### 2.1.5 Semiconductores emisores de luz

Un semiconductor logra una emisión de luz si su brecha energética es directa. En la Figura 8 ilustramos esto mediante un diagrama de energía  $E$  versus  $\mathbf{k}$ , donde  $\mathbf{k}$  es el vector de momento del electrón para dos direcciones cristalográficas: a) con brecha energética

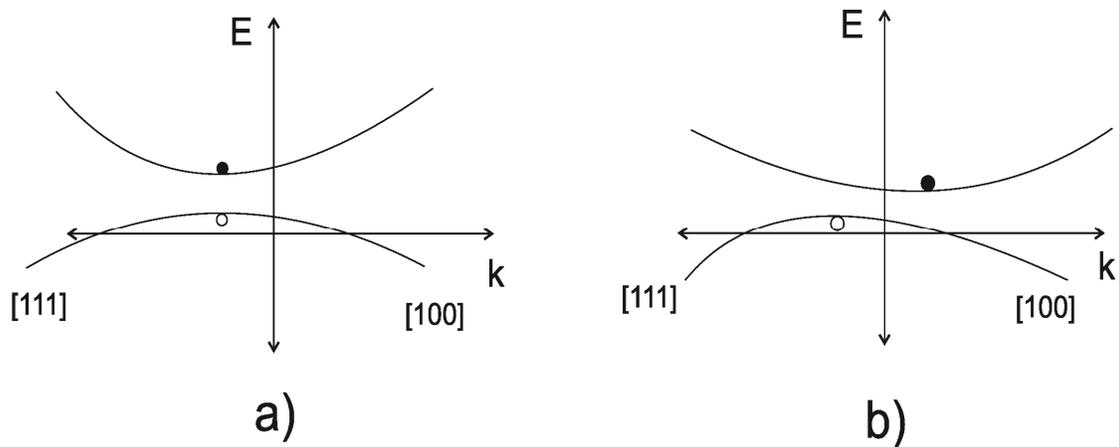
<sup>2</sup> Macla: pequeña diferencia en la orientación cristalográfica de dos partes del interior de un grano.

directa, donde el valor mínimo de la banda de conducción coincide con el máximo de la banda de valencia para el mismo valor del vector de onda  $\mathbf{k}$ , y b) con una brecha de energía indirecta, donde el valor del mínimo de la banda de conducción no coincide con el máximo de la banda de valencia. La ocupación de los electrones en dichas bandas, que está regida por el principio de exclusión de Pauli, determina las propiedades optoelectrónicas del sólido.

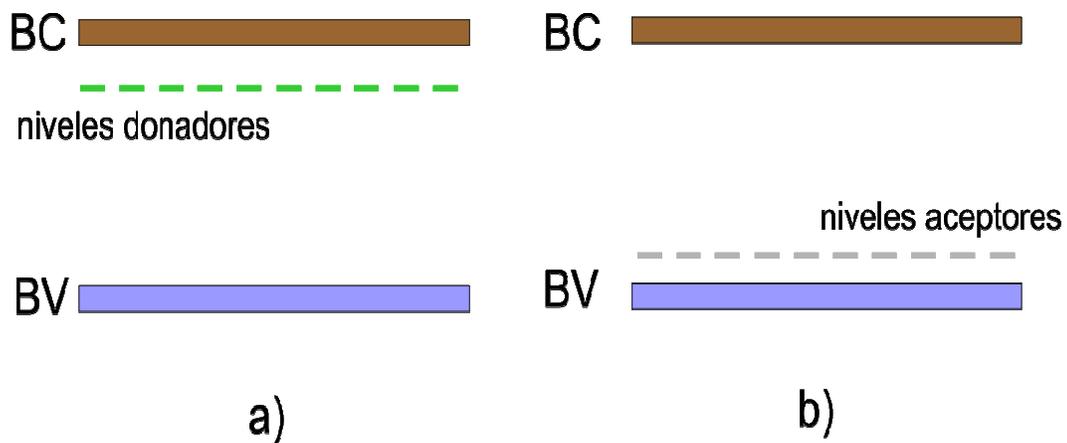
En la práctica, los semiconductores en su gran mayoría son extrínsecos, es decir, poseen vacancias, defectos o impurezas. Estas imperfecciones generan niveles de energía en la brecha energética del semiconductor, y de acuerdo con la localización de estos niveles energéticos se define una subclasificación de los semiconductores extrínsecos como tipo-n o tipo-p.

*Semiconductores tipo n.* Son aquellos materiales que poseen niveles, creados en la brecha energética, que se localizan cerca de la banda de conducción (Figura 9 a)) y donde existe alta probabilidad de que un electrón se logre promover a esos niveles para luego regresar a la banda de valencia por medio de un proceso de desexcitación radiativa. Estos niveles son donadores de electrones. Una manera de producir estos materiales se lleva a cabo mediante la introducción de impurezas (iones) con un estado de oxidación (EO) mayor que la de los átomos que constituyen el cristal.

*Semiconductores tipo p.* Materiales en los cuales los niveles energéticos están localizados cerca de la banda de valencia (Figura 9 b)), de tal forma que los electrones excitados pueden caer a estos niveles desde la banda de conducción por un proceso de desexcitación radiativa. Los niveles de este tipo de semiconductor son aceptores de electrones. Una manera de producir estos semiconductores consiste en introducir impurezas con un EO menor que la de los átomos que constituyen el cristal.



**Figura 8.** Diagramas de energía vs momentum  $k$  de un semiconductor de a) brecha directa y b) indirecta.

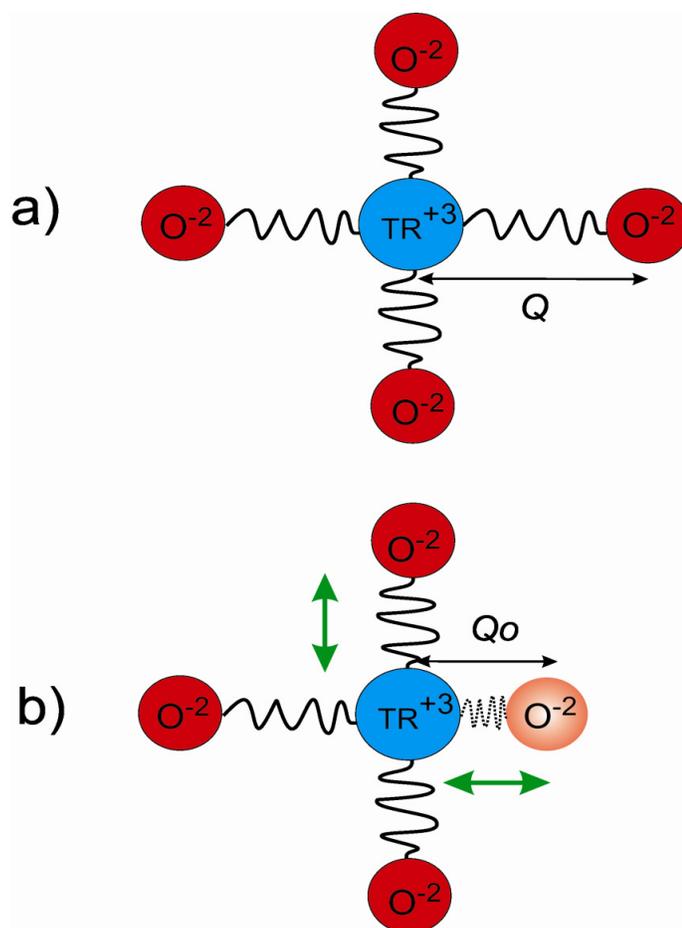


**Figura 9.** Esquema representativo de bandas de un semiconductor a) tipo n y b) tipo p.

## 2.2 Modelo de coordenadas configuracional

El modelo de coordenadas configuracional explica la luminiscencia extrínseca localizada. Este esquema fue propuesto en 1936 por Von Hippel y tiene como objetivo describir cualitativamente los procesos que ocurren en los centros luminiscentes. En este modelo se considera como centro luminiscente un ión activador, por ejemplo; una tierra rara (TR) incorporada en la red anfitrión. Este centro luminiscente está ligado a sus primeros vecinos, y estas interacciones se modelan a través de potenciales tipo oscilador armónico que

obedecen la ley de Hooke. En la Figura 10 se muestra el diagrama bidimensional de un ión de tierra rara con estado de oxidación +3 ( $\text{TR}^{3+}$ ) que actúa como centro luminiscente y está ligado a cuatro átomos de oxígeno que son sus iones vecinos, donde los átomos de oxígeno vibran en sólo un modo vibracional de adentro hacia afuera en forma simétrica alrededor del centro luminiscente. La coordenada configuracional  $Q$  describe la vibración y representa la distancia promedio entre el centro luminiscente y los iones vecinos. En este modelo, la distancia de equilibrio  $Q_0$  se asocia al estado base en la aproximación del oscilador armónico; la distancia  $Q$  se asocia con un valor fuera de equilibrio del modo vibracional, el cual a su vez se asocia a un estado excitado.



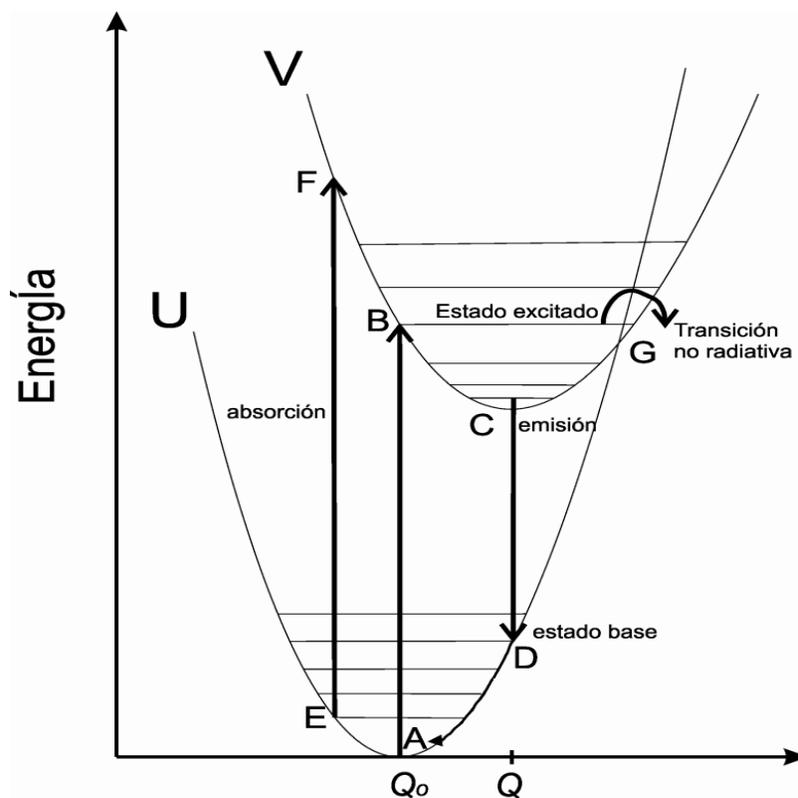
**Figura 10.** Esquema bidimensional de los modos de vibración de un centro luminiscente de  $\text{TR}^{3+}$  (círculo azul), y vecinos  $\text{O}^{2-}$  (círculos rojos y café claro). a) El ión vecino vibra a una distancia  $Q$  arbitraria del centro luminiscente que corresponde a un estado excitado; b) el ión  $\text{O}^{2-}$  vecino se encuentra a una distancia  $Q_0$  que corresponde a la distancia de equilibrio -de mínima energía-, la cual representa el estado base.

La energía de los modos vibracionales de un oscilador armónico es

$$E = \frac{1}{2}k(Q - Q_0)^2, \quad (2)$$

donde  $k$  es una constante de fuerza del enlace y la coordenada configuracional es  $Q$ .

Al graficar la energía *versus*  $Q$  se obtienen dos parábolas asociadas a distintas configuraciones electrónicas, cada una de las cuales tiene un conjunto de estados ligados y sus correspondientes niveles energéticos. Consideramos el estado base de la configuración electrónica representada por la curva **U** y un estado excitado de la configuración electrónica representada por la curva **V** (ver Figura 11). Existe una diferencia  $\Delta Q = Q - Q_0$  entre la distancia  $Q$  fuera de equilibrio del estado excitado y la distancia de equilibrio del estado base  $Q_0$ . Esta diferencia describe la interacción entre los electrones y las vibraciones del centro luminiscente [Blasse y Grabmeier, 1994].



**Figura 11.** Diagrama configuracional de los estados básico y excitado de un centro luminiscente bidimensional.

Las eigenenergías del oscilador armónico cuántico son

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu ; n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

donde  $\nu$  es la frecuencia del oscilador,  $h$  la constante de Planck, y el número cuántico  $n$  representa al nivel de energía. La frecuencia del oscilador está dada por la siguiente relación:

$$\nu = \left(\frac{1}{2\pi c}\right) \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz y  $\mu$  es masa reducida entre el centro luminiscente (de masa  $M$ ) y el ión (de masa  $m$ ).

$$\mu = \frac{mM}{(m+M)} \quad (5)$$

En el modelo de coordenadas configuracional se consideran dos frecuencias, una que representa el modo de vibración  $\nu_m$  del sistema centro luminiscente-ión vecino y otra  $\nu$  asociada a la energía de los fotones que absorben o emiten los electrones del sistema centro luminiscente-ión al pasar del estado base de la configuración electrónica  $\mathbf{U}$  al estado excitado de la configuración electrónica  $\mathbf{V}$ , y/o viceversa.

Para el estado base  $n = 0$  ( $E = \frac{1}{2} h\nu$ ) existe una mayor probabilidad de encontrar al sistema en equilibrio ( $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_0$ ), y en este caso la configuración electrónica del sistema está representada por la curva  $\mathbf{U}$ . En cambio, cuando  $n$  corresponde a un nivel altamente excitado, la configuración electrónica está representada por la curva  $\mathbf{V}$ .

En el diagrama de coordenadas configuracional de la Figura 11, la posición de equilibrio del estado base del centro luminiscente está representado por  $\mathbf{A}$ . El centro pasa al estado excitado en la posición  $\mathbf{B}$  si absorbe la energía correspondiente. Se ha dibujado la

transición **A**→**B** con una línea vertical, apuntando hacia arriba, porque se ha supuesto que la excitación electrónica ocurre en un tiempo pequeño comparado con el tiempo necesario para que el núcleo del centro luminiscente se mueva apreciablemente en la red. Esto se conoce en la literatura científica como principio de Frank-Condon [Vij 1998]. Después de que el centro luminiscente ha alcanzado el estado base **B**, se relaja hacia la posición de equilibrio representada por **C** y cede su exceso de energía en forma vibracional a la red del sólido (como fonones). Una vez que el centro ha alcanzado la posición de equilibrio en **C** en el estado excitado, entonces puede regresar al estado básico en la posición **D** con la consecuente emisión de energía electromagnética (emisión de fotones). Finalmente, el centro en **D** se relaja hacia la posición de equilibrio **A** y, de nuevo, cede su energía en forma fonónica. Podemos notar en la Figura 11 que la energía en forma de fotones emitida por el centro luminiscente siempre es menor que la energía absorbida (de excitación). Esta diferencia de energía se conoce comúnmente como corrimiento de Stokes. Este corrimiento puede proporcionar información de la interacción entre el ión activador y los iones vecinos. La naturaleza de esta interacción determina en buena medida la curvatura del centro luminiscente, así como su desplazamiento relativo a lo largo del eje coordenado.

En general, el diagrama de coordenadas configuracional puede explicar en forma cualitativa transiciones radiativas y no radiativas. Este modelo sólo es aplicable cuando la excitación y emisión se dan en el mismo ión activador luminiscente; dicha excitación es llamada luminiscencia extrínseca localizada [Blasse y Grabmeier 1994].

### 2.2.1 Los iones de tierras raras (4f<sup>n</sup>)

La denominación de *tierras raras* de la serie de elementos comprendidos entre el número atómico  $Z = 58$  y  $Z = 71$  tiene dos razones. La primera se debe a que en la naturaleza dichos elementos se encuentran en forma de óxidos, y en la química de principios del siglo XX a los compuestos óxidos extraídos de las minas se les asociaba con la palabra *tierras*. La segunda involucra el estado de oxidación de estos elementos, que generalmente al estar combinados es +3 (excepto el Eu y Ce que también poseen el +2 y +4, respectivamente) y hace más difícil aislarlos de los minerales en los que se encuentran (como la monazita, [Ce, La, Pr, Nd, Th]PO<sub>4</sub>); la denominación de *raras*, entonces, proviene del hecho de que es

difícil separar y aislar a dichos elementos sin que reaccionen con el oxígeno del ambiente, y su poca concentración en nuestro planeta.

Una de las distinciones atómicas de las *tierras raras* es la semioocupación electrónica de los orbitales basales  $4f$ , que están apantallados por los orbitales  $5s$ ,  $5p$  y  $6s$ . Los electrones contenidos en los orbitales  $4f$  pueden excitarse por medio de la absorción de energía y subir a niveles excitados  $4f^*$  dando lugar a transiciones prohibidas. Estas transiciones prohibidas pueden llevarse a cabo cuando la *tierra rara* es introducida como impureza dentro de una red cristalina en un sitio donde el campo cristalino es inhomogéneo, lo que provoca una relajación de las reglas de selección para las transiciones radiativas [Blasse y Grabmeier 1994].

### 2.2.2 Notación electrónica y términos espectroscópicos

En espectroscopía se describen los subniveles –de los  $n$  niveles- de la configuración electrónica de los átomos con las letras  $s, p, d, f, g$ , que corresponden a estados con momento angular  $l = 0, 1, 2, 3, 4$ , respectivamente. Un ejemplo ilustrativo de esta notación sería considerar un subnivel electrónico con cinco electrones, es decir,  $n = 3$  y  $l = 2$ , el cual se puede escribir como  $3d^5$ . El subnivel anterior corresponde a una de las subcapas del manganeso [Kitai 1993]. El acoplamiento espín-órbita requiere de la introducción de un nuevo número cuántico  $j$ , y es consecuencia de la interacción de los momentos magnéticos de la órbita y del espín del electrón. De hecho, la expresión para el nuevo número  $j$  es  $j = l \pm 1/2$ , el cual posee un desdoblamiento para cada nivel de energía; pero si  $l = 0$  no existe momento magnético orbital.

Los efectos producidos por la saturación de los niveles en un átomo multielectrónico generan la interacción tipo Russell-Saunders (LS). La interacción LS es una interacción entre el momento angular orbital total  $L$  del sistema multielectrónico y el momento angular total de espín  $S$ . En un sistema multielectrónico el momento angular orbital total  $L$  se define como

$$L = \sum l_i, \quad (6)$$

donde el subíndice  $i$  corresponde al electrón  $i$ -ésimo, y el momento angular de espín total  $S$  está definido como

$$S = \sum s_i \quad (7)$$

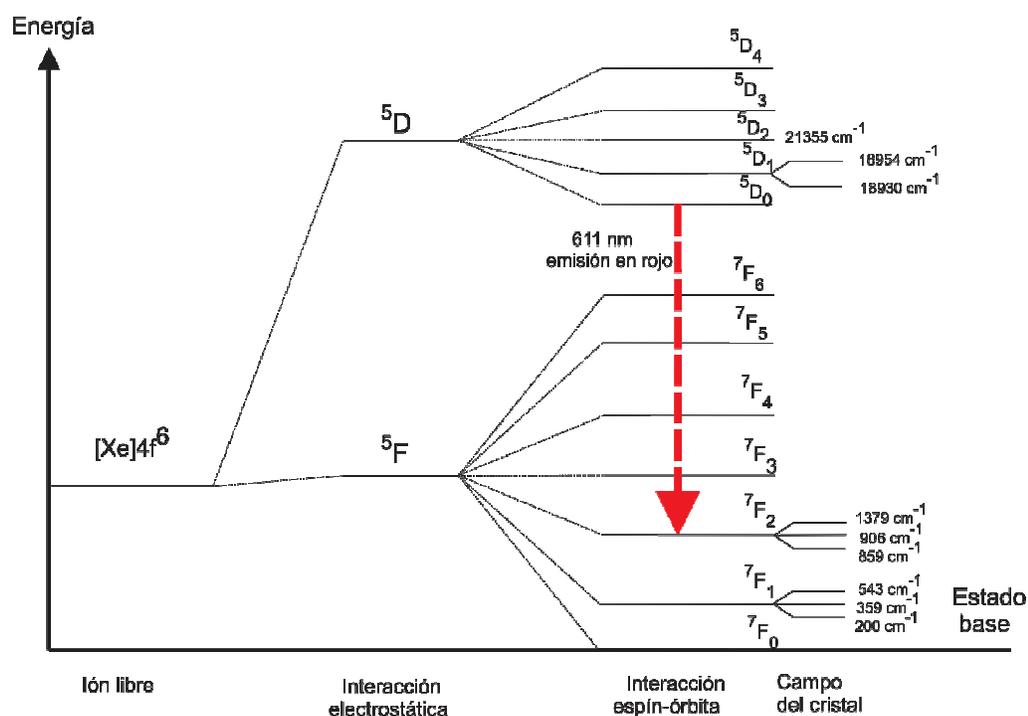
En mecánica cuántica el momento angular total de una partícula es  $j = l + s$ . En sistemas con más de una partícula las reglas cuánticas del acoplamiento del momento angular conducen a que el valor del momento angular total  $J$  está acotado por la desigualdad

$$|L-S| \leq J \leq |L+S|, \quad (8)$$

donde los valores de  $J$  varían en una unidad; es decir, existen  $J$  valores posibles:  $J = L+S$ ,  $J = L+S-1$ ,  $J = L+S-2 \dots J = |L-S|$ , con  $J_{max} = L+S$  y  $J_{min} = |L-S|$ . A partir de esto, se define el término espectral  $^{2S+1}L_J$  conocido como el esquema de acoplamiento  $LS$  o Russell-Saunders. Las reglas de Hund dictaminan el arreglo de los términos desde el nivel de energía más bajo hasta el más alto. Estas reglas son [Nassau 2001]:

1. El término con la máxima multiplicidad  $(2S+1)$  permanecerá con la energía más baja.
2. Para una multiplicidad  $(2S+1)$  dada, el término con el más alto valor de  $L$  permanecerá con la energía más baja.
3. Para átomos con el nivel de energía lleno por debajo de la mitad de su capacidad, el sub-nivel con el valor de  $J$  más bajo permanecerá con la energía más baja.

En la Figura 12 se muestra un ejemplo que ilustra estas tres situaciones. Estas reglas se cumplen en general, pero existen excepciones. Hay muchos otros esquemas de acoplamiento que pueden dar una mejor aproximación de los niveles de energía [Martin y Wiese 1999]. La descripción de los términos espectrales puede llegar a ser bastante complicada cuando hay más de un electrón en la órbita más externa.



**Figura 12.** Desdoblamiento de los niveles de energía debidos a la repulsión electrostática (coulombiana), acoplamiento espín-órbita y campo del cristal. Los números en el campo del cristal corresponden al  $\text{Eu}^{3+}$  en  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

El término espectral para el estado fundamental en cada átomo se puede determinar por medio de un cálculo sencillo. Por ejemplo, en el  $\text{Eu}^{3+}$  (Figura 12) con configuración electrónica  $4f^6$  el valor del número cuántico  $m_l$ , que está asociado con la proyección del momento angular  $l$  en el eje  $z$ , puede tomar los valores 3, 2, 1, 0, -1, -2 y -3 para cada electrón, ocupando cada subnivel con el mismo spin  $+1/2$ . Como  $S$  es la suma de todos los espines, entonces  $S = 6 \times 1/2 = 3$ . Si  $L = 3$ ,  $J_{max} = 6$ . Sin embargo,  $J$  también puede tomar los valores 5, 4, 3, 2, 1 y 0. De acuerdo con las reglas de Hund, la multiplicidad más alta ( $2S+1 = 7$ ) corresponde al nivel de energía más bajo y el valor más alto de  $L$  ( $L = 3$ ) también será colocado en el nivel de energía más bajo ( $F$ ). Puesto que  $4f^6$  llena menos de la mitad al orbital, entonces  $J = 0$ . Así, el estado base para  $4f^6$  es  ${}^7F_0$ . Cuando se llena al orbital con más de la mitad de electrones permitidos, entonces el nivel más bajo es asignado al valor más alto de  $J$  (por ejemplo, para el  $\text{Tb}^{3+}$  el estado base es  ${}^7F_6$ ).

### 2.2.3 Reglas de selección

Para un ión libre las transiciones se clasifican en prohibidas y permitidas, generalmente estas transiciones se dan en los estados adyacentes tal como se muestra en la Tabla I [Nassau 2001].

**Tabla I.** Transiciones electrónicas permitidas y prohibidas para un ión libre.

<b>Transiciones permitidas</b>	<b>Transiciones prohibidas</b>
s ↔ p	d* ↔ d
f ↔ d	f* ↔ f

Una transición permitida es aquella en la que la transición de los electrones se da entre diferentes orbitales o niveles y el momento angular total cambia en alguna unidad o cantidad. Por lo general, están prohibidas las transiciones entre estados que tienen la misma paridad (funciones de onda con la misma simetría: par o impar), y si éstas ocurren producen una emisión muy débil. Esto se conoce como la regla de selección de Laporte, que básicamente indica que no es permitido a los electrones redistribuirse entre ellos en el mismo orbital ya que las transiciones sólo ocurren entre distintos orbitales caracterizados por funciones de onda par e impar [Nassau 2001; Laidler y Meiser 1982].

Las reglas de selección permitidas respecto de los números cuánticos son

$$\Delta n = \pm 1, \pm 2, \dots, \Delta l = \pm 1 \text{ y } \Delta j = 0, \pm 1. \quad (9)$$

Las transiciones más comunes que pueden realizar los electrones son de tipo dipolar eléctrica (E1), dipolar magnética (M1) y cuadripolar eléctrica (E2). E1 es permitida para el ión libre, mientras que M1 y E2 son prohibidas (la probabilidad de que ocurran es baja). Cada tipo de transición está gobernada por ciertas reglas de selección. Las reglas de selección en términos del esquema de acoplamiento *LS* para E1 permitido es [Nassau 2001; Martin y Wiese 1999]

$$\Delta S = 0, \Delta L = 0, \pm 1 \quad (10)$$

Aquí, el momento del espín no cambia y la transición ocurre al menos entre dos estados adyacentes. Para M1 las reglas son las mismas que para E1, sólo que se agrega la regla  $\Delta J = 0, \pm 1$ . Para E2 las reglas de selección son [Martin y Wiese 1999]

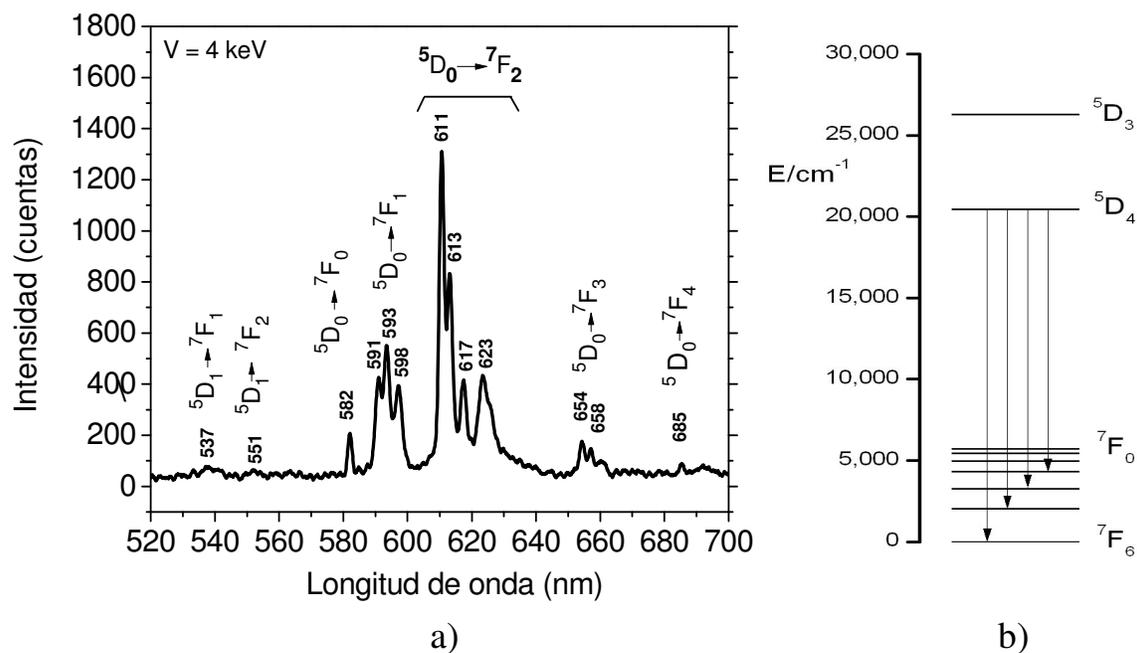
$$\Delta S = 0, \Delta L = 0, \pm 1, \pm 2. \quad (11)$$

Cuando el ión activador se incorpora dentro de la red anfitriona, el campo eléctrico del cristal que lo rodea puede provocar el desdoblamiento de los niveles de energía del activador. Cada nivel puede desdoblarse en determinado número de subniveles. Esto es lo que se conoce como efecto Stark, y el desdoblamiento de subniveles a través de él se ilustra en la Figura 12. El número de subniveles es  $2J + 1$  para  $J$  entero y  $J + 1/2$  para  $J$  semientero. El número de subniveles se determina por la simetría del campo del cristal que rodea al ión activador [Kano 1999].

### 2.2.4 Emisión del $\text{Eu}^{3+}$

Las líneas de emisión del ión  $\text{Eu}^{3+}$  se ubican alrededor de la región del rojo (611 nm) del espectro visible. La emisión en rojo del  $\text{Eu}^{3+}$  se ha utilizado como una componente básica en aplicaciones como la generación de la luz en lámparas fluorescentes y dispositivos de despliegue. Las líneas de emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  se deben a la transición del nivel  $^5D_0$  del estado excitado hacia los niveles  $^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) del estado basal configuración  $4f$  (Figura 12). Estas transiciones se denominan *prohibidas* porque se llevan a cabo entre los orbitales de igual paridad  $4f-4f^*$ , violando así algunas reglas de selección. Debido a la cercanía de estos orbitales  $4f$ , las líneas espectrales que denotan las transiciones del ión  $\text{Eu}^{3+}$  se definen por picos angostos semejantes a una delta de Dirac.

En la Figura 13 a) se presenta la emisión del ión  $\text{Eu}^{3+}$  en la red del  $\text{SrIn}_2\text{O}_4$ . Los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  se incorporan de forma de sustitución en los sitios del  $\text{In}^{3+}$  en la red de  $\text{SrIn}_2\text{O}_4$  [Rodríguez *et al.* 2008]. La Figura 13 b) ilustra el diagrama de los niveles de energía del  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura 13.** a) Emisión del  $\text{Eu}^{3+}$  en la red  $\text{SrIn}_2\text{O}_4$  y b) diagrama de niveles del  $\text{Eu}^{3+}$  (no a escala).

### 2.2.5 Emisión del $\text{Eu}^{2+}$

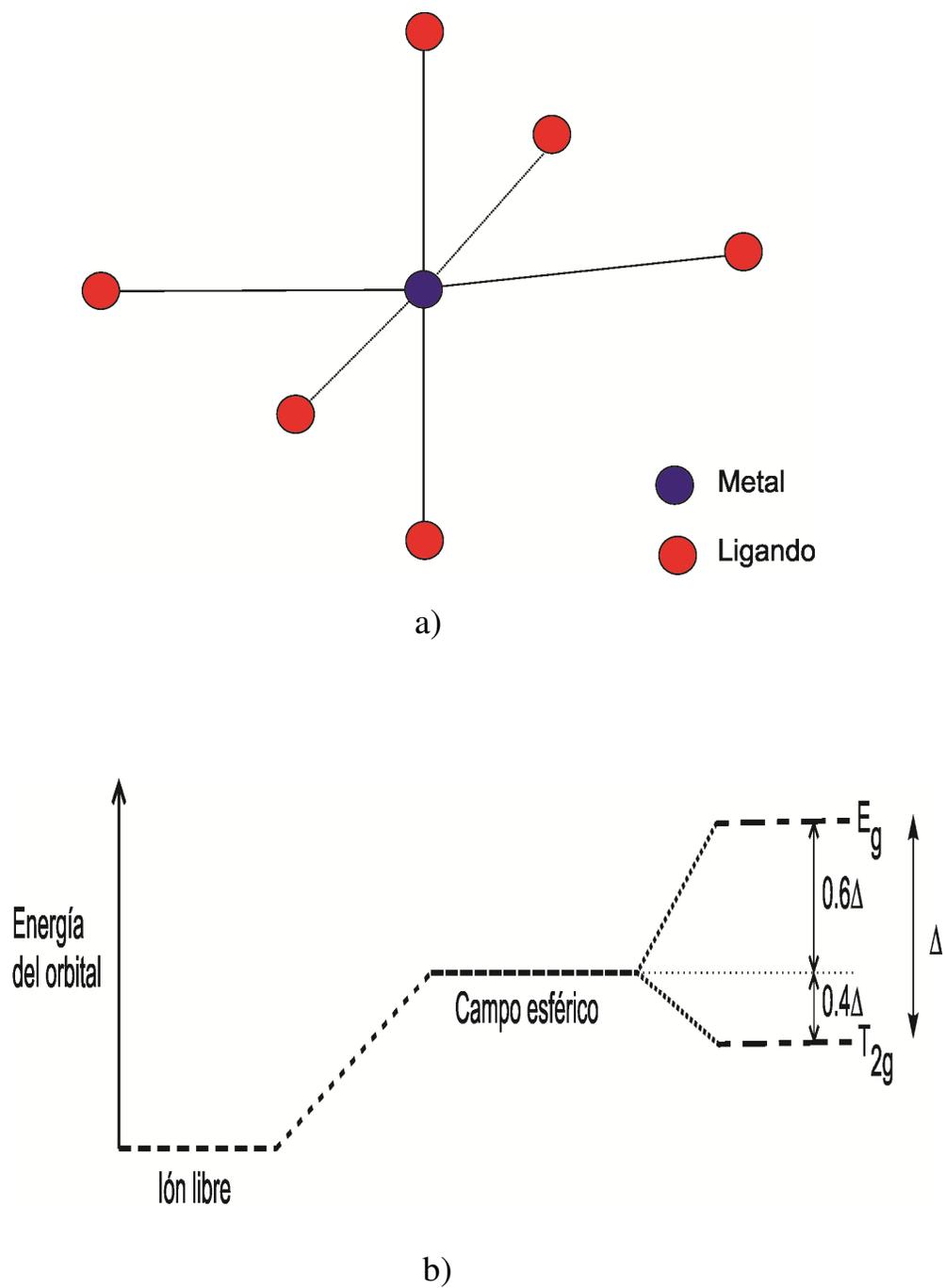
Muchos iones de las *tierras raras* muestran una banda de emisión. En ésta la transición se debe al retorno del electrón del nivel  $5d$  al nivel  $4f$ . En este grupo de las tierras raras el ión más conocido y más ampliamente aplicado a este respecto es el  $\text{Eu}^{2+}$  ( $4f^7$ ), cuya emisión puede variar –dependiendo de la red anfitriona usada– desde el ultravioleta cercano hasta el amarillo, con tiempos de decaimiento de hasta un microsegundo. La diferencia en la emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  entre las diferentes redes anfitrionas está determinada por la covalencia, que reduce la diferencia de energía entre la configuración  $4f$  y  $5d$ , y el desdoblamiento del nivel  $5d$  por efecto del campo cristalino ( $\Delta$ ) de la red. Este desdoblamiento lo explica la teoría del campo cristalino (TCC) [Bethe 1929; Van 1935].

La TCC considera átomos de metales (M) y átomos de ligandos (L) en diferentes geometrías, las cuales pueden ser octaédricas, cubica, tetraédrica y cuadrada plana, entre otras [Bethe 1929]. En el caso del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  la estructura geométrica formada entre el

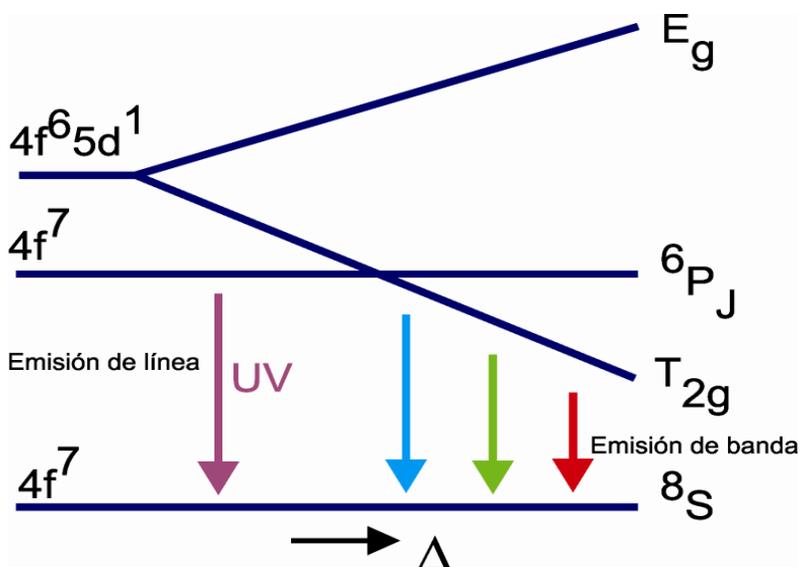
átomo de Eu y los átomos de O es octaédrica (Figura 14 a)), formándose octaedros tipo  $\text{EuO}_6$ ; entre el átomo de Al y los átomos de O la configuración geométrica es tetraédrica, es decir, se forman tetraedros  $\text{AlO}_4$ .

En un sistema octaédrico los cinco orbitales del nivel d del átomo ligando (Figura 14 b) se desdoblan por efecto del campo cristalino en dos grupos de orbitales:  $T_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) y  $E_g$  ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) [Cotton y Wilkinson 1981]. El grupo de orbitales  $T_{2g}$  es de menor energía y está estabilizado a  $2/5 \Delta$  del baricentro; el grupo  $E_g$  es de mayor energía y está situado a  $3/5\Delta$  del baricentro. Como se ha observado en diferentes redes cristalinas impurificadas con europio y de composición tipo óxido [Dorenbos 2002], el desdoblamiento en grupos  $T_{2g}$  y  $E_g$  de los niveles 5d del  $\text{Eu}^{2+}$  presenta cambios en su emisión, que puede ir desde el UV (360 nm) hasta el rojo (680 nm). Experimentalmente se ha observado que existe un corrimiento hacia el rojo de la emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  al intensificarse la magnitud del campo cristalino  $\Delta$  [Dorenbos 2002]. La longitud de onda del corrimiento hacia el rojo no se puede predecir con exactitud, a pesar de que muchos autores [Dorenbos 2002; Ronda 2005] han hecho esfuerzos por extrapolar resultados experimentales de las emisiones de las diferentes redes cristalinas impurificadas con  $\text{Eu}^{2+}$  (el mismo caso ocurre con el  $\text{Ce}^{3+}$ ) con diferentes configuraciones [Perea 2006].

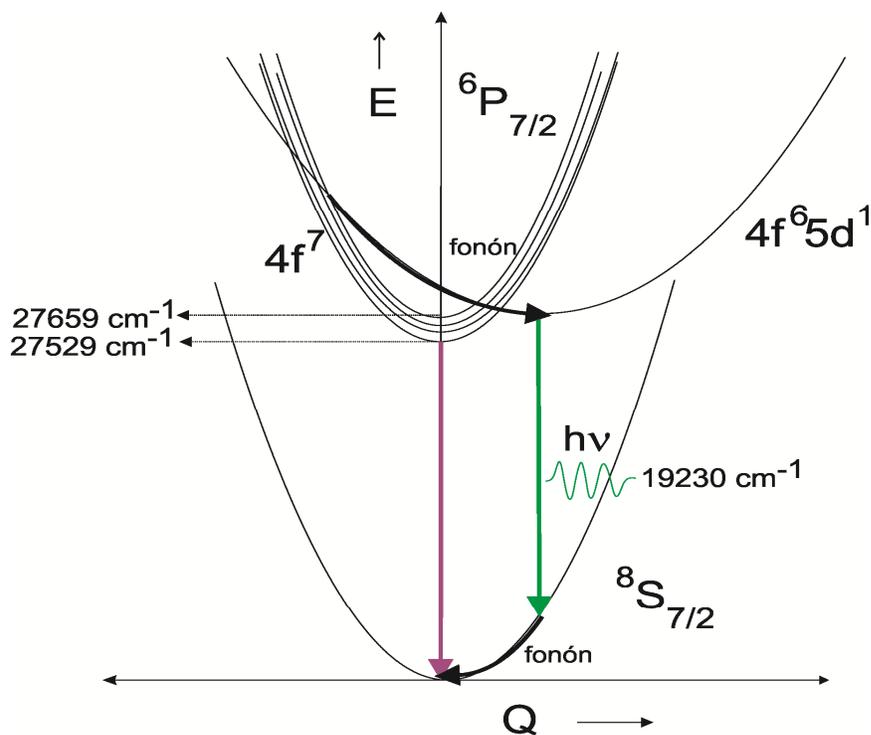
En la Figura 15 se muestra un diagrama esquemático de los niveles de energía del  $\text{Eu}^{2+}$  como función del campo del cristal y el corrimiento de Stokes. También se pueden observar las flechas a color que representan los colores de emisión como función de la intensidad del campo cristalino. Si el campo del cristal es débil y la suma de la covalencia baja, la componente más baja de la configuración  $4f^65d$  del  $\text{Eu}^{2+}$  puede cambiar a más alta energía, tal que el nivel  ${}^6P_{7/2}$  de la configuración  $4f$  permanece por debajo de éste. En la Figura 16 se muestra un diagrama de coordenadas configuracional con los cuatro niveles  ${}^6P_{7/2}$  y la componente más baja de la configuración  $4f^65d$  [Blasse y Grabmaier 1994. Ronda 2008].



**Figura 14.** a) Configuración octaédrica del metal (M) y los seis ligandos (L) y b) desdoblamiento del nivel d.



**Figura 15.** Diagrama esquemático de los niveles de energía  $4f^7$  y  $4f^6 5d^1$  del  $\text{Eu}^{2+}$  como función del campo cristalino  $\Delta$ . Las flechas en colores representan los colores de emisión como función de la intensidad del campo del cristal  $\Delta$ .



**Figura 16.** Diagrama de coordenadas configuracional para el  $\text{Eu}^{2+}$ .

### 2.2.6 Mecanismos de luminiscencia del compuesto $\text{EuAl}_2\text{O}_4$

En este apartado se resumen algunos procesos que han sido propuestos en la literatura y que apoyan la explicación de la luminiscencia del compuesto  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ .

**Vibraciones de la red cristalina del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ .** Al irradiar los polvos de  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  la energía puede ser absorbida por la red cristalina en general; estas vibraciones pueden absorberse después por los átomos de oxígeno o de aluminio. Estos átomos están conectados de forma directa o indirecta con el ion  $\text{Eu}^{2+}$  transfiriendo la energía por medio de modos oscilantes, como se describió en el modelo de coordenadas configuracional. Estos modos oscilantes poseen ciertas frecuencias cuantizadas para transferirle energía al  $\text{Eu}^{2+}$ . La energía asociada a esas frecuencias es la energía que se transfiere. Esta energía es no radiativa y es la principal contribución para el corrimiento de Stokes [Kitai 2003. Blasse y Grabmaier 1994].

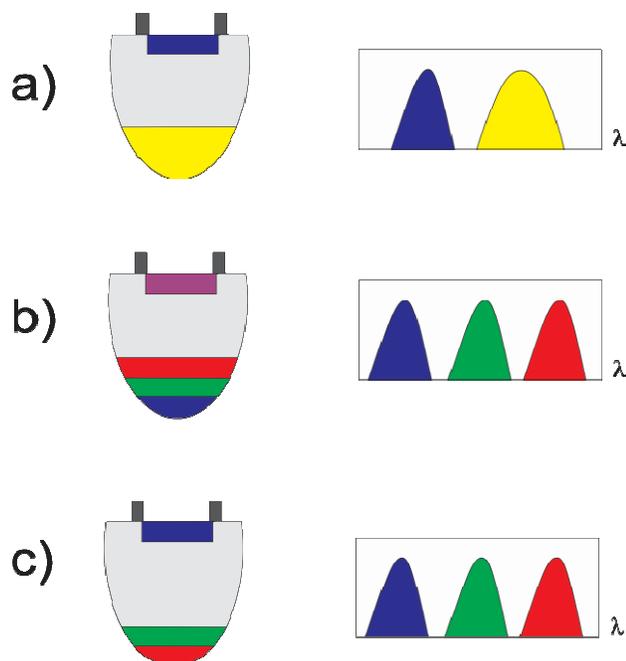
**La transferencia de energía entre vacancias de oxígeno y el ión  $\text{Eu}^{2+}$ .** La existencia de vacancias de oxígeno ( $\text{Vo}$ ) en los polvos reducidos de  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  es altamente probable debido a que estos polvos provienen de un polvo precursor producido por el método de combustión, el cual provoca la formación de un alto grado de vacancias [Schiernieg *et al.* 2005]. Aunado a eso, el tratamiento térmico de corta duración (1 h, 1050°C) hace que este material no se relaje en su fase estable. Estas vacancias pueden ocasionar la existencia de centros no luminiscentes [Schiernieg *et al.* 2005; Hirata *et al.* 2008] y recombinarse con los iones  $\text{Eu}^{2+}$ . Hay una transferencia de energía por migración, es decir, un traslado de electrones de los niveles excitados del  $\text{Eu}^{2+}$  hacia los centros no luminiscentes provocados por las  $\text{Vo}$ . Después regresan al estado base  $4f^6$  del  $\text{Eu}^{2+}$ . Es decir, las  $\text{Vo}$  forman una trampa de electrones y provocan un corrimiento mayor de Stokes. Esto se pudo comprobar indirectamente con estudios de catodoluminiscencia.

**La transferencia de energía entre los iones  $\text{Eu}^{2+}$ - $\text{Eu}^{2+}$ .** En la estructura  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ , la separación de los iones es de  $\sim 5 \text{ \AA}$ , por lo que es altamente probable que exista transferencia de energía a través de resonancia cuántica, debido al traslape de las funciones de onda de los iones  $\text{Eu}^{2+}$ , tal como ha sido discutido por otros autores en este material y en

la  $\beta$ - $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  [Poort *et al.* 1995]. No obstante, esta energía es menor que la que se presenta en el caso de la asistencia por fonones. En el compuesto  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  la concentración del activador (en nuestro caso el Eu) de la luminiscencia es del 100 %, estequiométrico. Esta concentración provoca que la distancia sea corta entre iones de  $\text{Eu}^{2+}$  y puede provocar el fenómeno de inhibición de la luminiscencia. Otros compuestos que poseen distancias pequeñas entre sus activadores muestran alta eficiencia de la luminiscencia a temperatura ambiente [Dorenbos, 2003], ejemplos de ellos son  $\text{CeF}_3$  y  $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ , por lo que es poco probable que el mecanismo de inhibición de la luminiscencia esté presente en la estructura del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ .

### 2.3 Aplicaciones de los materiales luminiscentes en diodos emisores

Combinando las componentes de color rojo, verde y azul obtenidas de los materiales luminiscentes se puede obtener luz blanca de alto índice de rendimiento de color ( $\text{IRC} > 85$ ) en los diodos emisores de luz [Jüstel *et al.* 1998]. También se puede obtener emisión blanca combinando las emisiones azul y amarilla (Figura 17 a)), pero logrando un menor índice de rendimiento de color ( $\text{IRC} = 50-70$ ) y con una ausencia considerable de la componente del rojo [Grandjean 2010]. Un valor alto del IRC de la luz blanca extraída del diodo emisor blanco es esencial para los requerimientos estándares de iluminación industrial, comercial y doméstica [Muthu *et al.* 2002]. Con base en lo anterior, un diodo emisor blanco con las tres componentes (Figuras 17 b y c) de color (rojo, verde y azul) es superior en cuanto a calidad lumínica [Sheu *et al.* 2003; Ronda 2008]. El uso de diodos emisores de luz rojo, verde y azul (RVA) requiere de una electrónica complicada ya que se necesita modular la intensidad de las emisiones RVA de los diodos por separado (como en el caso de la Figura 17 c) [Ronda. 2008]. En los múltiples intentos por realizar esto, se ha encontrado dificultad en el manejo de las corrientes eléctricas en la modulación de las intensidades de las componentes R, V y A, así como variaciones en la temperatura de operación del diodo por efectos de la modulación de las corrientes; estos dos últimos factores hacen que el tiempo de vida del diodo emisor de luz blanca se reduzca, convirtiendo en impráctica esta manera de producir luz blanca.



**Figura 17.** Esquemas de diferentes maneras de producir luz blanca por medio de LEDs. a) Excitando con un diodo azul un material luminiscente amarillo, b) excitando con un diodo de UV de onda larga a tres materiales luminiscentes azul, verde y rojo y c) excitando con un diodo azul a dos materiales luminiscentes verde y rojo.

El diodo emisor blanco de tres colores RVA se considera como el paradigma de la generación entrante de las lámparas de estado sólido. Algunas compañías internacionales como Phillips-Lumileds y Osram-Sylvania actualmente desarrollan prototipos de diodos emisores blancos que utilizan materiales luminiscentes RVA y que se excitan con un diodo de InGaN de UV de onda larga y/o azul [Schubert 2006].

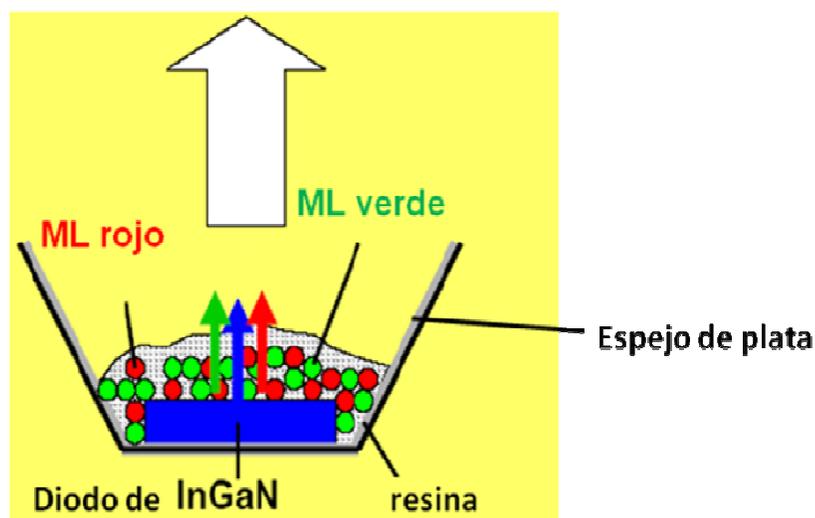
### **Prototipo de diodo emisor blanco basado en materiales luminiscentes**

Como se mencionó anteriormente, el mercado de los diodos blancos que utilizan materiales luminiscentes está dominado por el prototipo de diodo dicromático que utiliza las componentes azul y amarilla. Este diodo blanco está formado por un diodo emisor azul de InGaN (generalmente de área  $1\text{mm}^2$  y  $1\text{W}$  de potencia), el cual está contenido en una resina transparente de silicón. Sobre la resina también se encuentra disperso el polvo finamente molido del material luminiscente amarillo  $(\text{Y,Gd})_3\text{AlO}_{12}:\text{Ce}$  (también

denominado YAG:Ce) [Schubert 2006; Ronda 2008]. Estos diodos utilizan corrientes eléctricas en el rango de 150 mA-1000 mA y las potencias generadas pueden ir desde 1W hasta 5W.

El funcionamiento del diodo es muy sencillo, la luminiscencia azul proviene del diodo de InGaN que excita al material luminiscente en forma de polvo de YAG:Ce, el cual emite fosforescencia en amarillo. Durante el proceso, parte de la luz azul se transmite emergiendo del dispositivo y en combinación con la fluorescencia amarilla (también presente) se forma luz blanca [Schubert 2006].

Muy recientemente, el diseño tricromático de WLED se ha propuesto utilizando tres materiales luminiscentes verde, rojo y azul que tengan la capacidad de excitarse en el UV de onda larga (365-400 nm) y que en la combinación produzcan luz blanca. También es posible que los materiales verde y rojo se exciten con luz azul (400-450 nm) y junto con la componente azul transmitida, producir luz blanca con alto índice de rendimiento de color [Schubert 2006; Ronda 2008; Jüstel *et al.* 1998]. En la Figura 18 se muestra el diseño de un prototipo que contiene dos materiales luminiscentes verde y rojo, que se excitan con la luz azul del diodo de InGaN (450 nm) [Russell *et al.* 2008].



**Figura 18.** a) Diagrama de un WLED que utiliza dos materiales luminiscentes (ML) verde y rojo y un diodo emisor UV-azul (InGaN-chip) [Ronda 2008; Jüstel *et al.* 1998].

# Capítulo III

## 3. Materiales y Métodos

### 3.1 Introducción

Esta tesis tiene como objetivo general la síntesis de materiales luminiscentes nanoestructurados con emisión en verde. Para producirlos se siguieron dos etapas. En la primera etapa se sintetizaron precursores por medio de la síntesis por combustión asistida por presión (PACS, por sus siglas en inglés). A estos polvos por facilidad les llamamos precursores. En la segunda etapa los precursores se sometieron a procesos de reducción en presencia de atmósferas reductoras generadas por flujos controlados de  $H_2$  o  $NH_3$ . Al finalizar esta última etapa se obtuvieron muestras de materiales luminiscentes nanoestructurados con emisión en verde.

#### 3.1.1 Síntesis por combustión asistida por presión

La síntesis por combustión asistida por presión (PACS) es un método recientemente utilizado con éxito en la fabricación de materiales nanoestructurados [Ozuna *et al.* 2004; Bosze *et al.* 2003]. Los materiales nanoestructurados generados utilizando esta técnica poseen alta calidad cristalina, y la producción de algunos tipos de fases se ha asociado a la aplicación de presión en el orden de centenas de libras por pulgada cuadrada (psi por sus siglas en inglés) o en el orden de unidades de MPa para esta técnica [Hirata *et al.* 2008].

Para preparar un material luminiscente nanoestructurado mediante la técnica PACS, primero se mezclan los reactivos químicos disolviendo en agua desionizada, se agrega después el combustible, para luego calentar gradualmente hasta la temperatura de ignición (150 – 350°C). El combustible origina una reacción autosostenida que, dependiendo de su composición y de la cantidad de material a producir, varía en el rango de uno a tres segundos. El resultado final es un óxido en polvo de naturaleza compleja (al cual hemos llamado precursor). Mediante esta técnica es posible controlar con precisión la composición final de los materiales, así como producir polvos luminiscentes de tamaños nanométricos y

sub-micrométricos [Patil *et al.* 2002]. Comúnmente, la técnica PACS se utiliza para producir los precursores que después son tratados con calor, y de esa manera se forman materiales con fases monocristalinas o policristalinas [Mimani *et al.* 2001].

En esta investigación, para producir los polvos precursores por medio de PACS, se exploraron dos rutas de producción las cuales se distinguieron como: síntesis A y síntesis B. Las principales diferencias entre la síntesis A y la síntesis B radicarón en la relación de la razón atómica de los elementos aluminio y europio (Al/Eu) y las presiones utilizadas. Las condiciones para esta razón se enlistan en la Tabla II.

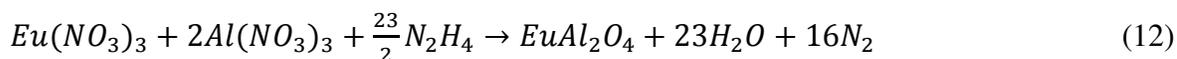
**Tabla II.** Valores de parámetros constantes y variables en las dos rutas de síntesis, A y B, para producir los polvos precursores.

Síntesis A	Síntesis B
Al/Eu = 2:1 (parámetro constante)	P = 400 psi (parámetro constante)
Presión inicial variable (psi)	Al/Eu = variable, at. % de Eu variable
0	65.70, 1.50 at. %
200	32.33, 3.0 at. %
300	19.0, 5.0 at. %
375	9.0, 10.0 at. %
400	5.66, 15.0 at. %
450	-----
500	-----

Después de obtener los polvos precursores aplicando los parámetros de la Tabla II, se aplicaron los tratamientos de alta temperatura.

### 3.1.2 Polvos precursores de $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ obtenidos por la síntesis A

En la síntesis A, se tomó la ecuación química (12) para producir los precursores del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ . La ecuación (12) se ajustó para obtener como producto el compuesto  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ .



El método de síntesis PACS utiliza un rango de temperatura de 150-350°C y se combina con una presión inicial que puede ser del orden de centenas de libras por pulgada cuadrada (psi) o de unidades de mega pascales (MPa). Al aplicar el método PACS durante la síntesis A, exploramos diferentes presiones: P = 0, 200, 300, 375, 400, 450 y 500 psi.

### Preparación de la solución para la síntesis A

En la Figura 19 se muestra un diagrama de flujo que ilustra el proceso de la técnica PACS, la cual es utilizada en la síntesis A y en la síntesis B. Para producir los precursores en la síntesis A los reactivos utilizados fueron  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, de grado reactivo 99.99 %),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, Puratronic 99.999 %) y  $\text{N}_2\text{H}_4$  (hidracina Alfa Aesar de 98.5 % de pureza).

La masa deseada se calculó programando la ecuación química (12) en una hoja de cálculo electrónica de datos que genera automáticamente las cantidades necesarias de cada componente y la cantidad de masa deseada (ver apéndice B).

Se programó la ecuación química (12) para obtener 1.5 g de polvo precursor. Las cantidades de los nitratos de europio y aluminio se midieron en una balanza analítica con precisión de  $10^{-4}$  g. Después de pesar los reactivos, se colocaron en un vaso de precipitados de vidrio Pyrex de 250 ml, al cual se le agregó una cantidad suficiente de agua desionizada (~ 25 ml), de manera que se disolvieran los nitratos. Se colocó la mezcla en agitación magnética por 15 min. Después de esto último, dentro de una cámara de guantes se agregó la hidracina (calculada de acuerdo a la ecuación 12) al vaso con la disolución y se esperó a que se estabilizaran los gases emitidos por la hidracina al reaccionar con el aire. Más tarde,

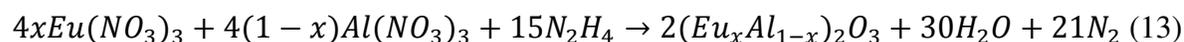
se extrajo el vaso de precipitado de la cámara de guantes y se agitó durante aproximadamente 10 min. Después se colocó dentro de un reactor tipo Batch, modelo Parr con controles de temperatura y presión, bajo una atmósfera con flujo controlado. En seguida, se incrementó la temperatura del reactor hasta el rango de 100-150°C y, se mantuvo en ese rango por 15 min con el propósito de expulsar los vapores de agua. Las presiones iniciales en la síntesis A fueron: 0, 200, 300, 375, 400, 450 y 500 psi, realizando cada proceso de síntesis desde temperatura ambiente hasta los 340°C. Al llegar a esa temperatura, se mantuvo en el reactor por diez minutos, alcanzando presiones promedio de 800 psi (~5.5 MPa). Finalmente, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente bajo un flujo de argón. Como resultado de la síntesis A, se obtuvieron polvos precursores con las siguientes características a simple vista: esponjosos, homogéneos y de color blanco. Posteriormente, estos polvos precursores se sometieron a los tratamientos reductores aplicando altas temperaturas (~1100 °C) y flujos de hidrógeno puro o amoníaco.

### 3.1.3 Polvos precursores de $(Eu_xAl_{1-x})_2O_3$ por la síntesis B

En la síntesis B se utilizó la ecuación química (13) que se ajustó para obtener un precursor que tuviera la composición de  $(Eu_xAl_{1-x})_2O_3$ , donde  $x$  es la concentración atómica de europio. Las  $x$  exploradas fueron:  $x = 1.5, 3, 5, 10$  y  $15 \%$ .

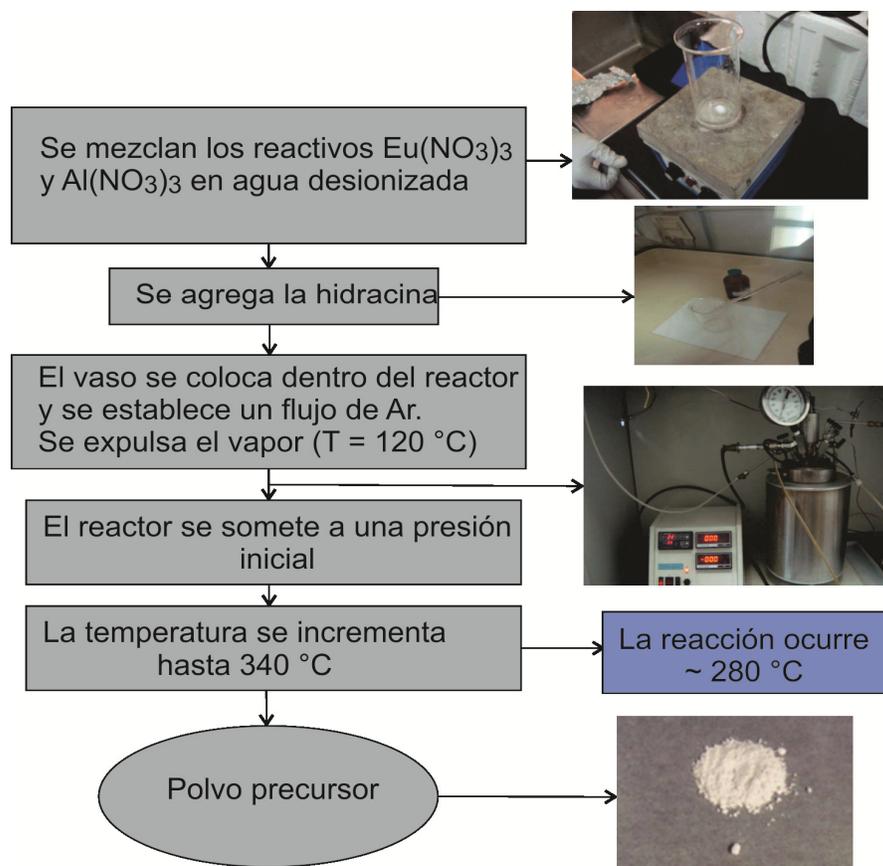
La presión inicial explorada en la síntesis B fue fijada en 400 psi y se iniciaron todos los experimentos desde temperatura ambiente hasta 340°C.

La reacción química en la síntesis B fue la siguiente:



La ecuación (13) fue programada en una hoja de cálculo electrónica de base de datos que genera automáticamente las cantidades necesarias de cada componente, fijando la concentración  $x$  y la cantidad de masa deseada (ver apéndice B). Los experimentos se programaron para obtener 1.5 g del producto en las concentraciones mencionadas anteriormente.

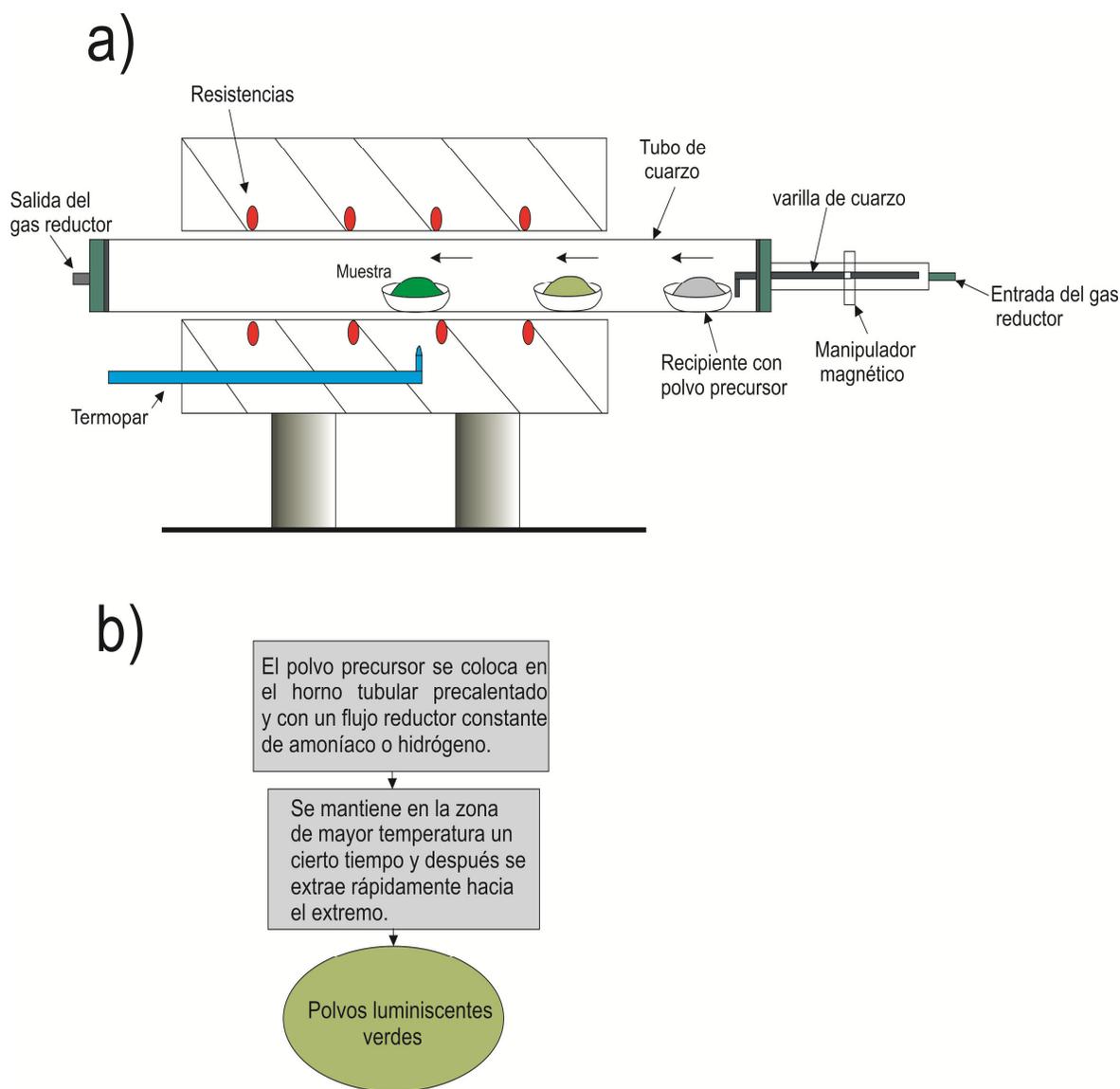
Se siguió el mismo diagrama de flujo mostrado en la Figura 19 que describe la técnica PACS, aplicando las variantes que implica la síntesis B.



**Figura 19.** Diagrama de flujo del método de síntesis por combustión asistido por presión (PACS, por sus siglas en inglés), método utilizado para producir los polvos precursores en la síntesis A.

### 3.1.4 Reducción de los polvos precursores

En esta etapa los polvos precursores producidos en las síntesis A y B fueron tratados con altas temperaturas ( $\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) y en atmósferas de hidrógeno o amoníaco de ultra alta pureza. Como resultado de esta etapa, se obtuvieron materiales luminiscentes nanoestructurados con emisión verde. Para esto se utilizó un horno tubular (marca thermoline), cuyo esquema se ilustra en la Figura 20 a).



**Figura 20.** a) Esquema de horno tubular utilizado en los tratamientos térmicos reductores. b) Diagrama de flujo del procedimiento.

### 3.1.5 Tratamientos térmicos en amoníaco, hidrógeno y aire

Las Tablas III y IV se enlistan la relación de muestras y los parámetros de condiciones iniciales de diferentes tratamientos térmicos en donde se utilizaron como gases reductores amoníaco e hidrógeno, respectivamente. Se seleccionaron tres polvos precursores producidos en la síntesis A con las presiones iniciales de 200, 400 y 500 psi. Se sometieron a tratamiento térmico aplicando una temperatura de 1100 °C durante 1 h (el esquema de los

pasos de la reducción se muestra en la Figura 20 b), lo que se llevó a cabo en atmósfera de hidrógeno producida por un flujo de de 90 mL/min.

Los polvos precursores obtenidos con presiones iniciales 200, 400 y 500 psi en la síntesis A se sometieron a tratamiento térmico de 1100 °C durante 1 h en atmósfera de amoníaco producida con un flujo de 50 mL/min de amoníaco.

El polvo precursor sintetizado por síntesis A con presión inicial de 200 psi recibió un primer tratamiento de 1 h y otro de 18 h con flujo de amoníaco.

Los polvos precursores producidos en la síntesis B fueron tratados térmicamente a una temperatura de 1100 °C durante 1 h utilizando atmósfera de amoníaco.

Los polvos precursores producidos por medio de la síntesis B -con concentraciones de  $x = 10$  y 15 % de Eu- se sometieron durante 1 h en atmósfera de hidrógeno a una temperatura de 1100 °C. Asimismo, el polvo precursor con  $x = 15$  % se sometió a barridos de temperaturas de 1050, 1100 y 1200 °C durante 1 h utilizando atmósfera de hidrógeno.

Utilizando el polvo precursor de síntesis A producido con 200 psi se genero una muestra - en forma de pastilla- de  $\text{EuAlO}_3$  ortorrómbica, la cual se trató térmicamente ( $T = 1250^\circ\text{C}$ ) durante doce horas en aire.

**Tabla III.** Lista de los polvos precursores tratados en atmósfera de hidrógeno. Se muestran las condiciones específicas de ruta, presión o porcentaje, temperatura y tiempo de tratamiento térmico.

<b>Ruta</b>	<b>Presión (psi) o % de Eu</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (h)</b>
<b>A</b>	200	1100	1.0
<b>A</b>	400	1100	1.0
<b>A</b>	500	1100	1.0
<b>B</b>	10.0 %	1050	1.0
<b>B</b>	15.0 %	1050, 1100, 1200,	1.0

**Tabla IV.** Lista de los polvos precursores tratados en atmósfera de amoníaco. Se muestran las condiciones específicas de ruta, presión o porcentaje, temperatura y tiempo de tratamiento térmico.

Ruta	Presión (psi) o % de Eu	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
A	200	1100	1.0, 6.0, 18.0
B	1.5 %	1100	1.0
B	3.0 %	1100	1.0
B	5.0 %	1100	1.0
B	10.0 %	1100	1.0
B	15.0 %	1100	1.0

## 3.2 Técnicas de caracterización

En este apartado hacemos una descripción de las técnicas de caracterización utilizadas para estudiar las propiedades de estructura y morfología de los polvos producidos en esta tesis. También se describen las técnicas de fotoluminiscencia, catodoluminiscencia, espectroscopía UV/Vis por reflectancia difusa y espectroscopía Raman.

### 3.2.1 Difracción de rayos-X

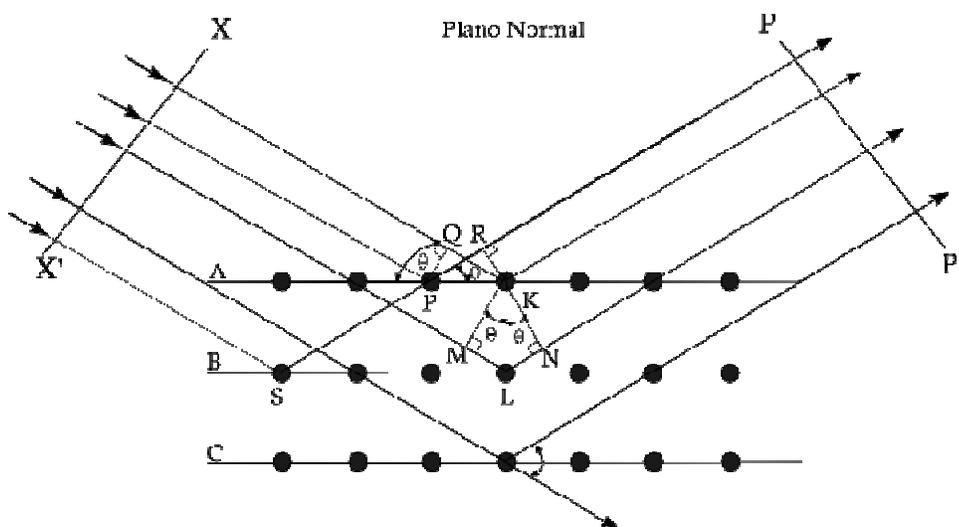
La técnica de difracción de rayos-X (DRX) es comúnmente utilizada para identificar compuestos o fases de materiales cristalinos. Es el caso de los polvos luminiscentes producidos en esta investigación. En esta técnica, un haz de rayos-X se hace incidir sobre la muestra en polvo, de tal manera que los cristales que conforman la muestra interaccionan con el haz, el cual es difractado de acuerdo al arreglo atómico de la estructura de los cristales. El haz difractado es registrado por medio de un detector de rayos-X. La difracción registrada de estos rayos-X corresponde a los planos cristalinos de la estructura de los cristales que constituyen el polvo. Estos planos de los materiales cristalinos difractan -en primer orden- los rayos-X de acuerdo a la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (14)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X;  $d$  la distancia interplanar, y  $\theta$  es el ángulo donde ocurre la difracción. Esto se esquematiza en la Figura 21.

El arreglo experimental comúnmente empleado en esta técnica es el de Bragg-Brentano, donde el haz incide a un ángulo  $\theta$  respecto a la dirección del plano normal a la muestra y el detector se localiza en un ángulo  $2\theta$  respecto al plano en cuestión [Jiménez 2003].

Los patrones de difracción de rayos-X se obtuvieron en un equipo Philips X'Pert con radiación  $\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$  operando con un voltaje de 40 kV y 30 mA de corriente eléctrica.



**Figura 21.** Modelo de la irradiación de un haz de rayos-X sobre un arreglo atómico, en el que se produce el fenómeno de difracción.

### 3.2.2 Microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión

La morfología y el tamaño de grano de una gran cantidad de materiales producidos en este trabajo fueron analizados usando el microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM-5300, el cual operó a 15 kV en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNYN) de la UNAM, Ensenada, Baja California. Otras mediciones se realizaron con el microscopio de

alta resolución FEI XL30-SFEG con resolución de 2 nm, operando con voltaje promedio de 20 kV en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnología A.C. (IPICYT) en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P. También se analizó la morfología de las muestras y los patrones de difracción de electrones por medio del microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010 operado con un voltaje de aceleración de 200 kV en el CNYN-UNAM, Ensenada, Baja California.

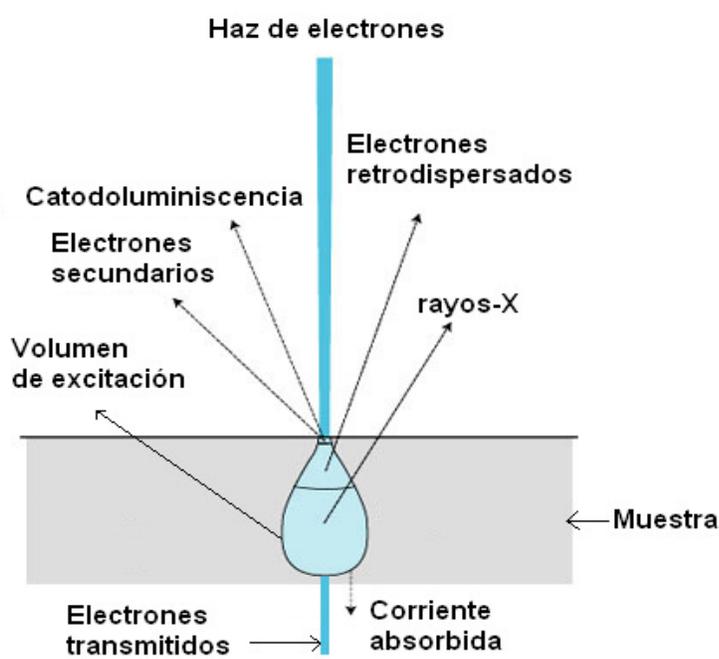
### **Principio de operación del microscopio electrónico de barrido**

El principio de operación del MEB consiste en hacer incidir un haz de electrones acelerados -con energías desde unos cientos de eV hasta unas 30 KeV- en las muestras analizadas. El haz se enfoca sobre la superficie de dicha muestra para realizar un barrido en la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. La muestra interacciona con el haz de electrones enfocado. Las múltiples colisiones de la interacción del haz con la muestra provocan la emisión de varios elementos como: electrones retrodispersados, electrones secundarios, rayos-X y catodoluminiscencia (Figura 22). La imagen es formada por medio de los electrones secundarios. Los electrones secundarios generados por el impacto del haz de electrones con la muestra son colectados por un detector y amplificados para cada posición del haz. La variación de la intensidad de la señal, producto de la interacción del haz con la superficie de la muestra, provoca a su vez una variación en la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con el haz. Del barrido sobre la variación de la intensidad de la señal se genera una imagen topográfica magnificada de la muestra.

### **Principio de operación del microscopio electrónico de transmisión**

El microscopio electrónico de transmisión (MET) es otra técnica utilizada en la ciencia de los materiales para analizar la morfología, la estructura cristalográfica y la composición química de un material. El MET posee mayor resolución (~0.24 nm) [Beeston, Horne y Markham 1990] que el MEB, así que permite el análisis de características en una escala ubicada en el rango de unidades de nanómetros utilizando haces de electrones con energías en el rango de 60-350 keV. El sistema utilizado en el MET colecta los electrones

transmitidos a través de la muestra muy fina y utiliza un cañón de electrones para producir el haz primario que será focalizado por lentes y aperturas en un haz coherente y muy pequeño. Los electrones interactúan con la muestra al atravesarla y se forma una imagen focalizada por un sistema de lentes electrostáticas y electromagnéticas, el cual se proyecta sobre una pantalla fluorescente o sobre un detector digital como lo es una cámara de dispositivo de carga acoplada CCD (por sus siglas en inglés Charge Coupled Device). Una revisión más detallada de esta técnica se puede encontrar en la referencia [Beeston, Horne y Markham 1990].



**Figura 22.** Diagrama de los procesos involucrados originados durante la interacción del haz de electrones con la muestra.

### 3.2.3 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDX) es una técnica mediante la cual se puede estudiar la composición química elemental de los polvos de un material luminescente. Para los polvos de los materiales luminescentes nanoestructurados de nuestro trabajo fueron estudiados mediante un sistema KEVEX que se localiza en el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5300. Este sistema cuenta con un detector de rayos-X, que surgen de hacer incidir un haz de electrones de alta energía ( $> 10$  keV) sobre un

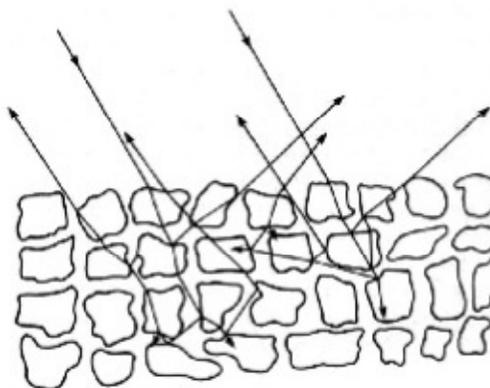
material. Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y generan la emisión de rayos-X, con una longitud de onda ( $\lambda$ ) característica de los elementos presentes en la muestra. Estos rayos-X son característicos de los niveles energéticos de los átomos; así es posible identificar los elementos que constituyen la muestra. Además, si se cuenta con perfiles estándares de concentración, es posible también determinar la estequiometría del material analizado. La precisión de este sistema es del orden de  $\pm 5\%$ , de tal manera que los resultados obtenidos son cualitativos y semicuantitativos [Jenkins *et al.* 1994]. En este trabajo los espectros EDX para algunas muestras representativas se incluyen en el apéndice C.

### **3.2.4 Medidas de reflectancia difusa**

La espectroscopía de reflectancia estudia la radiación reflejada por la muestra, la cual puede ser especular o difusa. La reflectancia especular viene descrita por las leyes de Fresnel y predomina cuando el material sobre el que se produce la reflexión tiene valores bajos de los coeficientes de absorción para la longitud de onda incidente; cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflectante son mucho mayores que la longitud de onda.

La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son regularmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

Las medidas de reflectancia, en condiciones normales, contienen las dos componentes de la reflexión (ver Figura 23). La componente especular contiene muy escasa información sobre la composición, por lo que su contribución a las medidas se minimiza con la posición del detector respecto a la muestra, mientras que la componente difusa es la que aporta información útil acerca de la muestra, por lo que es la base de las medidas que se realizan con esta técnica.



**Figura 23.** Esquema que ilustra el fenómeno de reflectancia difusa. Se observan los procesos de absorción y dispersión.

La reflectancia difusa se explica por la teoría de Kubelka-Munk. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción  $k$  y de dispersión  $s$ . En el caso de muestras opacas y de espesor infinito, la función Kubelka-Munk (K-M) se describe mediante:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (15)$$

donde  $R_{\infty}$  es la reflectancia absoluta de la muestra, que es la fracción de radiación incidente que es reflejada. En análisis cuantitativo la ecuación puede escribirse en función de la concentración del el compuesto o elemento absorbente ( $c$ ) como: siendo  $a$  la absorptividad molar

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{ac}{s} \quad (16)$$

En la práctica, en vez de usar la reflectancia absoluta  $R_{\infty}$  se utiliza la reflectancia relativa  $R$  que es la relación entre las intensidades de luz reflejadas por la muestra y por un estándar. El estándar es un material estable, con una elevada reflectancia absoluta y relativamente constante en el UV-visible (200 – 790 nm), tal como el teflón, sulfato de

bario, óxido de magnesio o placas cerámicas de alúmina de alta pureza. Rescribiendo la ecuación de K-M en términos de reflectancia se obtiene:

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{ac}{s} \quad (17)$$

Así, para aquellas muestras que siguen esta relación, un gráfico de  $f(R)$  en función de la concentración es una línea recta con una pendiente de  $a/s$ . Sin embargo, si la matriz presenta absorción o si el compuesto o elemento tiene bandas de absorción intensas, la reflectancia difusa de las muestras no cumple la ecuación de K-M y el gráfico de  $f(R)$  frente a la concentración no es lineal.

Se acepta que la ecuación de K-M, como la ley de Beer, es una ecuación límite que sólo puede aplicarse a bandas absorbentes de baja intensidad; o sea, cuando el producto de la absorptividad por la concentración es bajo. Este supuesto se cumple en UV/Vis pero como no puede aislarse la absorción del compuesto o elemento de la absorción de la matriz (que frecuentemente absorbe fuertemente a la misma longitud de onda que el compuesto o elemento), se producen desviaciones

de la ecuación. Desde un punto de vista práctico, una alternativa muy utilizada es la aplicación de una relación entre la concentración y la reflectancia relativa análoga a la ley de Beer:

$$\text{Log} \frac{R_{\text{estándar}}}{R_{\text{muestra}}} = \text{Log} \frac{1}{R_{\text{muestra}}} + \text{Log} R_{\text{estándar}} \approx \frac{ac}{s} \quad (18)$$

Para radiación monocromática el  $\text{Log} R_{\text{estándar}}$  es constante y la ecuación puede escribirse como:

$$A = \text{Log} \frac{1}{R} = a'c, \quad (19)$$

donde  $A$  es la absorbancia aparente,  $R$  la reflectancia relativa,  $c$  la concentración y  $a'$  una constante de proporcionalidad. Aunque esta expresión no tiene las bases teóricas de la ecuación de K-M, proporciona resultados muy satisfactorios en las condiciones usadas en muchas aplicaciones de la espectrofotometría por reflectancia difusa.

La absorción de la radiación UV-visible sigue la ley de Beer y, por tanto, las medidas de transmisión pueden utilizarse con fines cuantitativos. Así pues, se puede definir la absorbancia como:

$$A = \text{Log} \frac{I}{I_0} \quad (20)$$

donde  $I_0$  es la intensidad de energía incidente e  $I$  la intensidad de la radiación detectada después de pasar a través de la muestra.

Sin embargo, de manera análoga a lo que sucede en las regiones del visible y del infrarrojo, se pueden producir desviaciones del cumplimiento de la ley por causas tales como cambios en los enlaces por puente de hidrógeno, complejación o procesos químicos. Cuando se analizan muestras sólidas por transmisión, no puede suponerse directamente que cualquier sistema siga la ley de Beer, ya que por efecto de la dispersión parte de la radiación puede sufrir reflectancia difusa y en este caso  $\log I/T$  no representa la atenuación de la radiación por absorción. Desde un punto de vista práctico, para realizar análisis mediante medidas de transmisión se procede del mismo modo que en reflectancia, es decir, utilizando una  $A$  aparente. De todos modos, la instrumentación utilizada en este tipo de medidas está diseñada para minimizar los efectos de la dispersión de radiación y, por tanto, la señal analítica depende fundamentalmente de la absorbancia de la muestra. La medida de sólidos por transmisión presenta como principales ventajas respecto a medidas por reflectancia que tiene mayor sensibilidad y homogeneidad espectral, debido a que, para registrar el espectro, se utiliza una porción mayor de muestra, pero tiene como principal inconveniente que componentes muy sensibles a la radiación (termosensibles) pueden ser afectados por la gran cantidad de energía que atraviesa la muestra. Una variación de esta metodología son las medidas por transmitancia de luz. En este caso se mide la

transmitancia después que la radiación haya atravesado dos veces la muestra, la segunda después que un reflector colocado al lado de la muestra provoque que el haz de luz pase una segunda vez por la misma antes de llegar al detector.

En este trabajo, los causantes de la luminiscencia y fluorescencia son los iones de europio trivalente ( $\text{Eu}^{3+}$ ) y divalente ( $\text{Eu}^{2+}$ ), en los polvos precursores y polvos reducidos. Se efectuaron análisis de absorbancia tomando como referencia valores de la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ya que los materiales producidos son aluminatos de europio ( $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{EuAlO}_3$ ).

Se obtuvieron los espectros de absorbancia de los materiales nanoestructurados con emisión en verde en las regiones UV-visible (200-1100 nm) del espectro electromagnético. Para ello se utilizó un espectrofotómetro modelo AvaSpec -con resolución de 20 nm acoplado con fibras ópticas- y una fuente luminosa de doble lámpara de deuterio (con rango de 215 nm- 500 nm) y halógeno (500 nm-2500 nm) modelo AvaLight-DH-S-BAL operando con una potencia de 90 W.

### **3.2.5 Fotoluminiscencia**

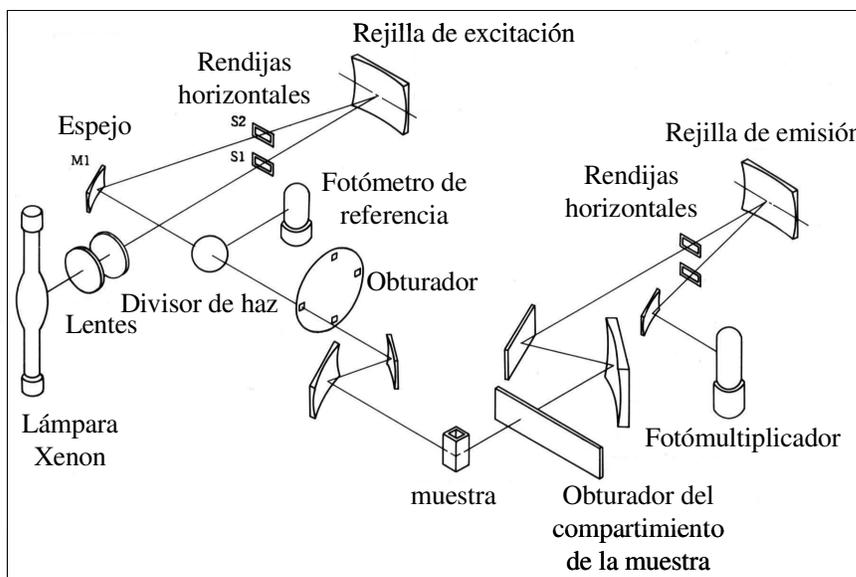
La fotoluminiscencia (FL) se genera cuando se excita la muestra de un material luminiscente con radiación electromagnética. Esta luz es absorbida por los centros activadores excitando los estados electrónicos, y al pasar de un estado electrónico excitado a uno de equilibrio, los electrones liberan energía en forma de luz visible.

Este proceso consta de dos etapas básicas: excitación y desexcitación. En la excitación, a través de la irradiación de luz, por ejemplo UV-Visible, los electrones en el material pueblan estados excitados permitidos. Durante la relajación, los electrones regresan a su estado basal. El exceso de energía se disipa en forma de luz (proceso radiativo), pero también mediante procesos no radiativos (producción de fonones) que son modos cuantizados de vibraciones en la red del material. La energía de la luz emitida es proporcional a la diferencia de energía entre los niveles implicados en el proceso de transición que se lleva a cabo entre el estado excitado y el estado basal. Cuando la radiación fotoluminiscente del material posee una longitud de onda de emisión mayor que la radiación electromagnética con la cual se excitó y el tiempo entre el proceso de

excitación y emisión es menor que un milisegundo la fotoluminiscencia se denomina fluorescencia. La fotoluminiscencia de los materiales luminiscentes nanoestructurados con emisión en verde -producidos en esta tesis- fue analizada mediante un espectrofluorómetro Hitachi FL-4500. En la Figura 24 se muestra el esquema de este espectrofluorómetro. El haz de luz colimado proviene de una lámpara de xenón, pasa a través de rejillas y espejos a una longitud de onda definida para excitar la muestra. La emisión de luz del material luminiscente es detectada por un fotomultiplicador, el cual registra el espectro de luminiscencia del material.

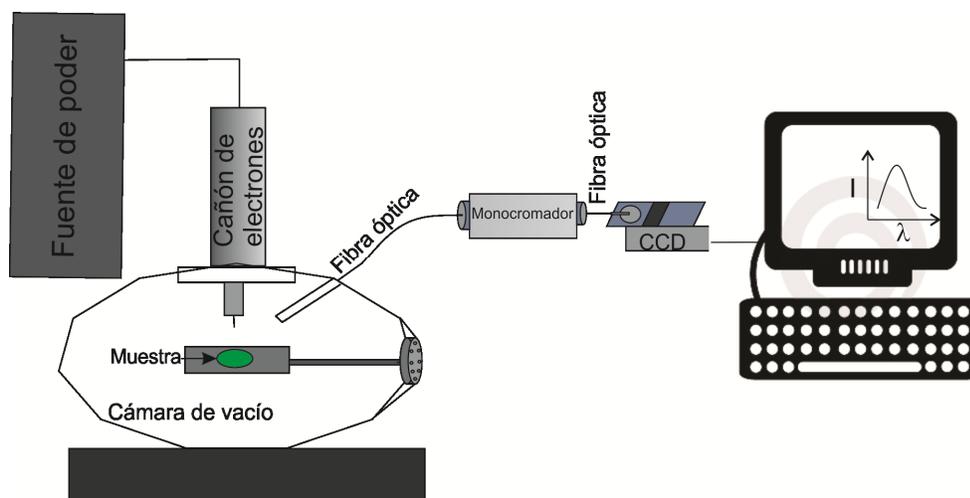
### **3.2.6 Caracterización por catodoluminiscencia**

En general, la palabra catodoluminiscencia (CL) se emplea al utilizar electrones de alta energía como medio de excitación. Cuando un haz de electrones se impacta sobre un material luminiscente, cierta cantidad de ellos son retrodispersados, perdiendo su energía elásticamente. Por otro lado, los electrones que no son retrodispersados pierden su energía a través de la red cristalina del material por medio de procesos de dispersión inelástica y la formación de electrones secundarios. En el proceso de interacción inelástica se genera una gran variedad de procesos como la emisión de electrones secundarios, la producción de pares electrón-hueco, fluorescencia, rayos-X, electrones Auger y efectos térmicos [Vij 1998]. La fluorescencia de un material luminiscente detectada por esta técnica en ocasiones corrobora la fluorescencia obtenida mediante la irradiación con luz UV-visible y nos indica que la emisión no sólo proviene de la superficie del material luminiscente sino también del bulto, a esta fluorescencia se le denomina catodoluminiscencia. La caracterización por catodoluminiscencia de los polvos con emisión en verde producidos en este trabajo se llevó a cabo en un sistema equipado con una cámara de ultra alto vacío (presión base:  $10^{-7}$  torr) y un cañón de electrones marca Kimball Physics modelo EGPS-12B con rango entre 100 – 10,000 eV y corriente de 80  $\mu$ A. La emisión se colectó a través de una fibra óptica acoplada con un monocromador y registrada por un CCD InstaSpec IV el cual se conectó a una computadora mediante una tarjeta electrónica.



**Figura 24.** Esquema del espectrofluorómetro Hitachi FL-4500.

Posteriormente, los datos correspondientes a la intensidad de catodoluminiscencia fueron procesados en una computadora. En la Figura 25 se muestra un esquema del arreglo experimental usado para la obtención de las medidas de catodoluminiscencia. Todas las mediciones se realizaron operando el cañón de electrones con un voltaje de 4 kV y 80  $\mu$ A de corriente. Las medidas se efectuaron a temperatura ambiente.



**Figura 25.** Arreglo experimental del sistema de catodoluminiscencia utilizado para obtener los espectros de los materiales luminiscentes.

### 3.2.7 Espectroscopía Raman

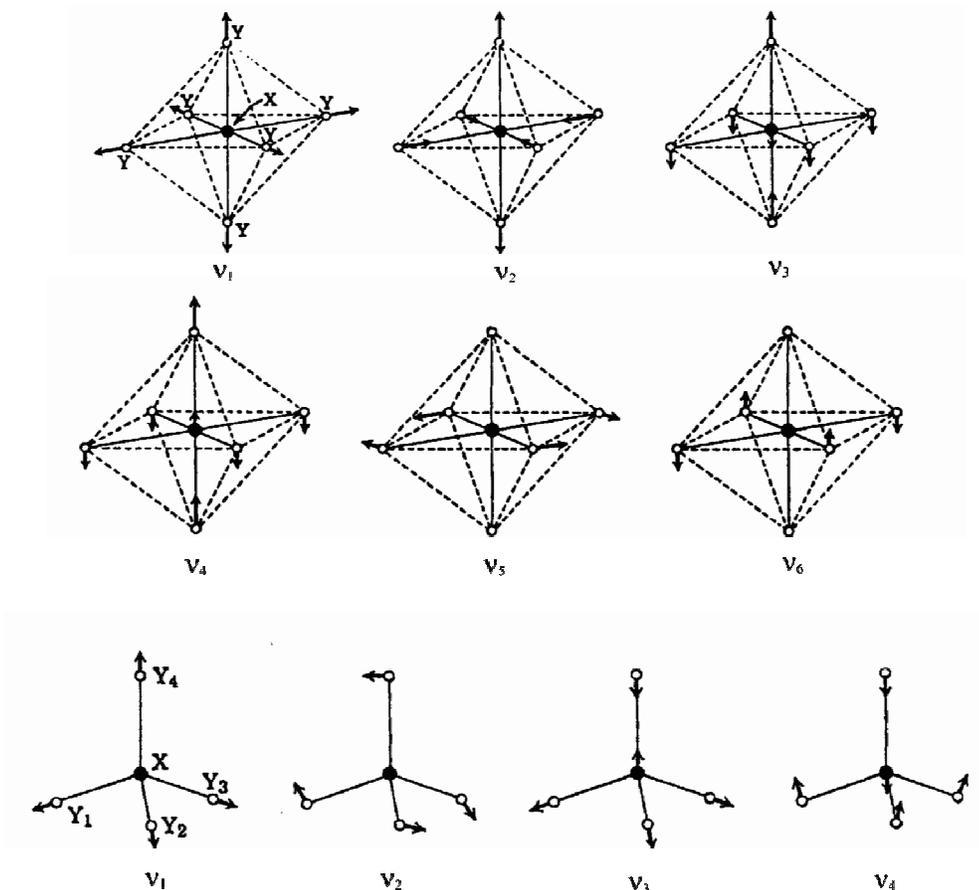
La espectroscopía Raman estudia la luz dispersada en lugar de la absorbida o emitida. Una molécula puede absorber un fotón si la energía de éste coincide con una diferencia entre niveles cuánticos. Pero la colisión entre fotón y molécula también puede dispersar el fotón, independientemente de la energía de éste. La mayoría de los fotones dispersados no sufren ningún cambio en su frecuencia y energía, pero una pequeña fracción intercambia energía con la molécula durante la colisión. Las líneas Raman son muy débiles ya que sólo un 0.001 % de la radiación incidente se dispersa, y, de ésta, sólo 1 % es radiación Raman. La dispersión Raman no es una interacción de resonancia. La interacción se produce entre la polarización de la nube electrónica y el vector oscilante de la radiación. La regla de selección global para esta espectroscopía dice que la vibración tiene que cambiar la polarización de la molécula para que sea activa. Los materiales luminiscentes pueden presentar un traslape de la señal de dispersión Raman con la emisión luminiscente, por lo que es difícil obtener los espectros Raman.

En este trabajo se realizó el análisis de espectroscopía Raman de algunas muestras representativas, con la finalidad de observar los modos de vibración y de esa manera poder determinar aproximadamente cuanta energía se pierde por transferencia no radiativa, ya que los materiales luminiscentes estudiados en el presente trabajo son convertidores de luz UV a luz verde.

Conforme a lo encontrado en la literatura para la estructura beta-tridimita las vibraciones que se pueden encontrar son las de los enlaces Al-O-Al que se encuentran en los tetraedros mostrados en la Figura 2 que representa la celda unitaria del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  [Cordoncillo *et al.* 2009]. No obstante también se pueden encontrar vibraciones debidas a los enlaces Eu-O. El rango de energía en el cual se encuentran estas líneas Raman correspondientes a los modos vibracionales va de los  $100 \text{ cm}^{-1}$  hasta los  $800 \text{ cm}^{-1}$  [Sócrates 2001]. El compuesto  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  con estructura monoclinica está formado por octaedros  $\text{EuO}_6$  y tetraedros  $\text{AlO}_4$ . Un octaedro con formula  $\text{XY}_6$ , donde X es el átomo central y Y los átomos ligandos, tiene seis modos de vibración los cuales son denotados con  $\nu_1 \dots \nu_6$ . Estos modos de vibración y su nomenclatura se pueden ver en la Figura 26 arriba. El tetraedro del tipo  $\text{XY}_4$  posee cuatro

modos de vibración y son denotados por  $v_1 \dots v_4$  (ver Figura 26 abajo) [Handbook of Raman Spectroscopy 2001]. No todos los modos de vibración son activos en la espectroscopía Raman. La regla de selección global para que la espectroscopía Raman sea activa dice que la vibración tiene que cambiar la polarizabilidad de la molécula o del complejo octaédrico o tetraédrico, para este caso.

Las mediciones de los espectros Raman de algunas muestras representativas se realizaron en un espectrómetro Raman marca Horiba Scientific XPLORE modelo Olympus BX41 equipado con un objetivo de cien aumentos (100 x). Se utilizó un haz láser de longitud de onda  $\lambda = 632 \text{ nm}$  de He-Ne modelo Olympus TH4-100. Todas las mediciones fueron hechas a temperatura ambiente.



**Figura 26.** Modos de vibración de complejos octaédricos y tetraédricos. Arriba los seis modos de vibración de un complejo octaédrico  $XY_6$  donde X es el átomo central y los Y son los átomos ligantes. Abajo, los cuatro modos de vibración de los tetraedros  $XY_4$ .

# Capítulo IV

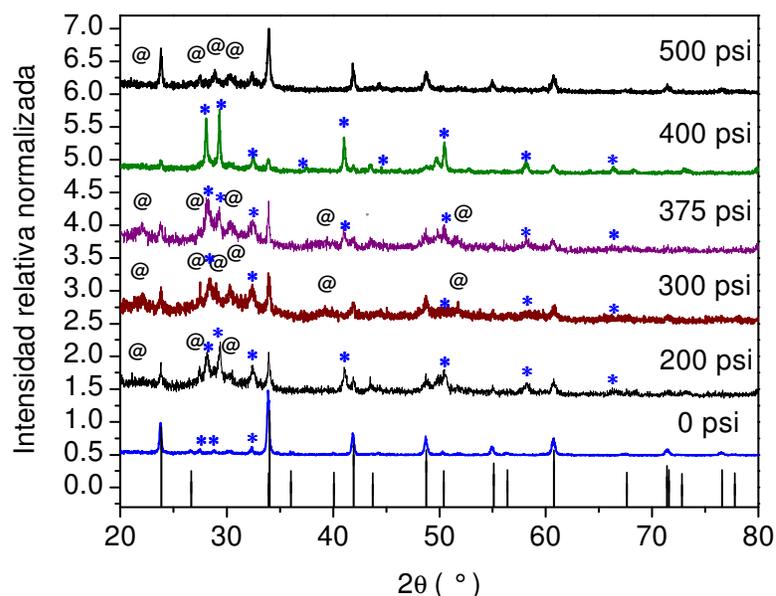
## 4.1 Resultados de la síntesis A

En este apartado se muestran los resultados de microestructura, morfología y propiedades ópticas de los aluminatos de europio con emisión en verde producidos en este trabajo. Primero se presentaran los resultados obtenidos mediante la síntesis A. Después se muestran los resultados de la síntesis B. Se ordenó el contenido conforme se llevo a cabo la investigación experimental.

### 4.1.1 Resultados de polvos precursores por la síntesis A

### 4.1.2 Difracción de rayos-X de los polvos precursores de la síntesis A

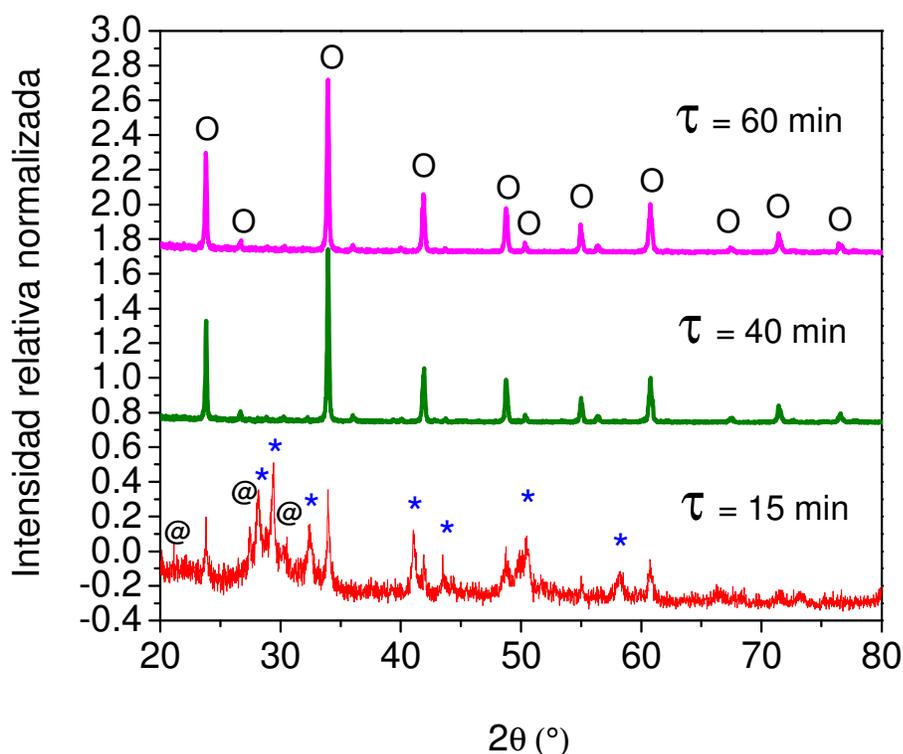
En la Figura 27 se comparan los patrones de DRX de los polvos precursores producidos con la técnica PACS. Se logran distinguir tres fases cristalinas. Una de ellas corresponde a la fase ortorrómbica del  $\text{EuAlO}_3$  descrita con la ficha JCPDS 30-0012.



**Figura 27.** Patrones de DRX de los polvos precursores producidos por PACS al aplicar diferentes presiones iniciales (0-500psi). Las líneas verticales corresponden al patrón de difracción estándar de la estructura ortorrómbica  $\text{EuAlO}_3$  (JCPDS 30-0012). \*: fase de  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  (JCPDS 83-2305) y fase @:  $\text{EuOOH}$  (JCPDS 18-0510).

El patrón estándar de la ficha 30-0012 corresponde a la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 2010) de la ICDD (International Centre for Diffraction Data) y se muestra en esta gráfica en líneas verticales. Las otras dos fases que se distinguen corresponden a los compuestos de hidróxido de europio  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  (etiquetada con \*) y  $\text{EuOOH}$  (etiquetada con @). Se encontró que la presencia de las fases de hidróxido de europio no fue una sorpresa, ya que el rango de temperatura (200-300°C) reportado en la obtención de este material coincide con el rango de temperatura experimental empleado en este trabajo con la técnica PACS [Yang *et al.* 2007; Brittain *et al.* 1987]. Nos dimos cuenta que la aparición de las fases de hidróxido de europio está relacionada con la cantidad de agua destilada agregada para disolver los nitratos e hidracina. En el método PACS existe un paso que permite la expulsión de vapores de  $\text{H}_2\text{O}$ , manteniendo el reactor en un rango de temperatura de 100-150°C durante quince minutos. Con el fin de esclarecer si existe una relación entre el tiempo  $\tau$  de expulsión de vapores y la producción de la fase  $\text{Eu}(\text{OH})_3$ , realizamos variaciones en el tiempo de expulsión de vapores, siempre con la misma cantidad inicial de  $\text{H}_2\text{O}$  (25 ml) para después seguir los pasos de PACS, fijando la presión inicial. De tal forma que podríamos controlar la formación de estas fases en los precursores con la técnica PACS. En la Figura 28, ilustramos los patrones de DRX de tres muestras producidas por PACS. Las cuales crecidas para valores de  $\tau = 15, 40$  y  $60$  min, utilizando una presión inicial de 200 psi. Se observó que para  $\tau = 60$  min el material precursor posee predominantemente la fase ortorrómbica que corresponde al  $\text{EuAlO}_3$ .

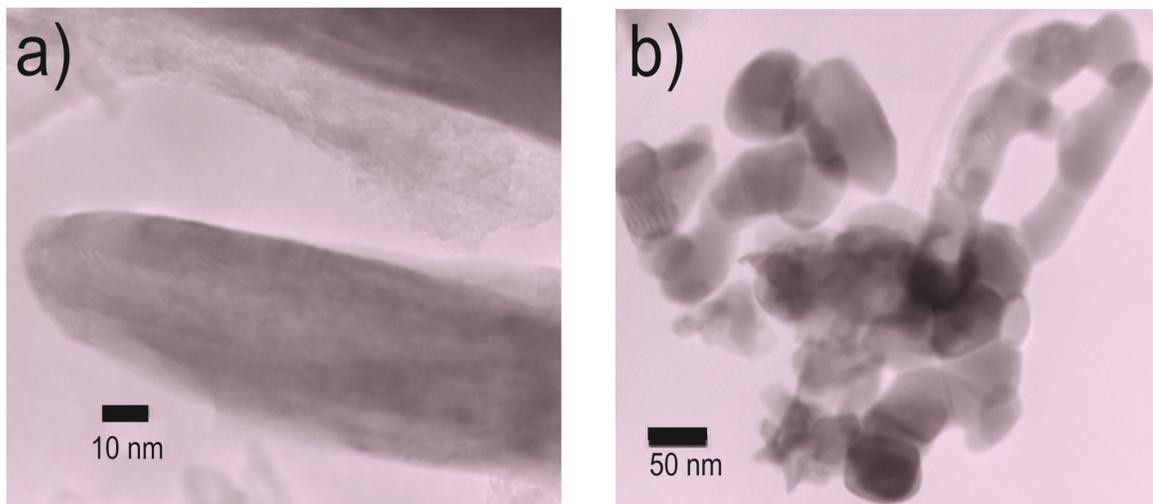
La morfología que muestra la Figura 29 a) se ha observado anteriormente en otros trabajos, y es la morfología típica asociada al  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  [Du *et al.* 2007; Yang *et al.* 2007]. Esta fase se presentó en todos los polvos precursores en los que se expulsó el vapor de agua durante 15 min. El compuesto  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  posee una fase hexagonal en la que el  $\text{Eu}^{3+}$  se localiza en sitios altamente simétricos por lo que el  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  no es luminiscente [Yang *et al.* 2007]. En cambio, el compuesto  $\text{EuOOH}$ , que también se encontró en los polvos precursores, posee estructura monoclinica [Brittain *et al.* 1987], donde el  $\text{Eu}^{3+}$  se localiza en sitios no centro-simétricos, y es intensamente luminiscente [Blasse y Grabmaier 1994].



**Figura 28.** Patrones de DRX de tres muestras producidas por el método de PACS. Presión inicial: 200 psi; diferentes tiempos  $\tau$  de expulsión de vapores de agua. \*: fase de  $\text{Eu}(\text{OH})_3$ , @: fase  $\text{EuOOH}$  y O: fase ortorrómbica de  $\text{EuAlO}_3$ .

### 4.1.3 Morfología de los polvos precursores

La fase principal encontrada en los polvos precursores corresponde al  $\text{EuAlO}_3$ . La observación (ver Figura 29 b)) por MET del polvo precursor sintetizado inicialmente a 200 psi, mostró que la morfología predominante está constituida por granos alargados, semiovalados, coalescentes, de longitudes en el rango de 40-120 nm. La coalescencia de granos es un fenómeno que se ha observado al sintetizar materiales por medio de la técnica de combustión y se le atribuye a las altas temperaturas alcanzadas. Esta coalescencia es típica de los materiales nanoestructurados que al aplicar altas temperaturas tienden a agregarse para convertirse en materiales de tamaño submicrométrico o micrométrico. No obstante, para los materiales luminiscentes es mejor un tipo de estructura submicrométrica o nanométrica debido a la mayor cantidad de área activa al fenómeno de luminiscencia.

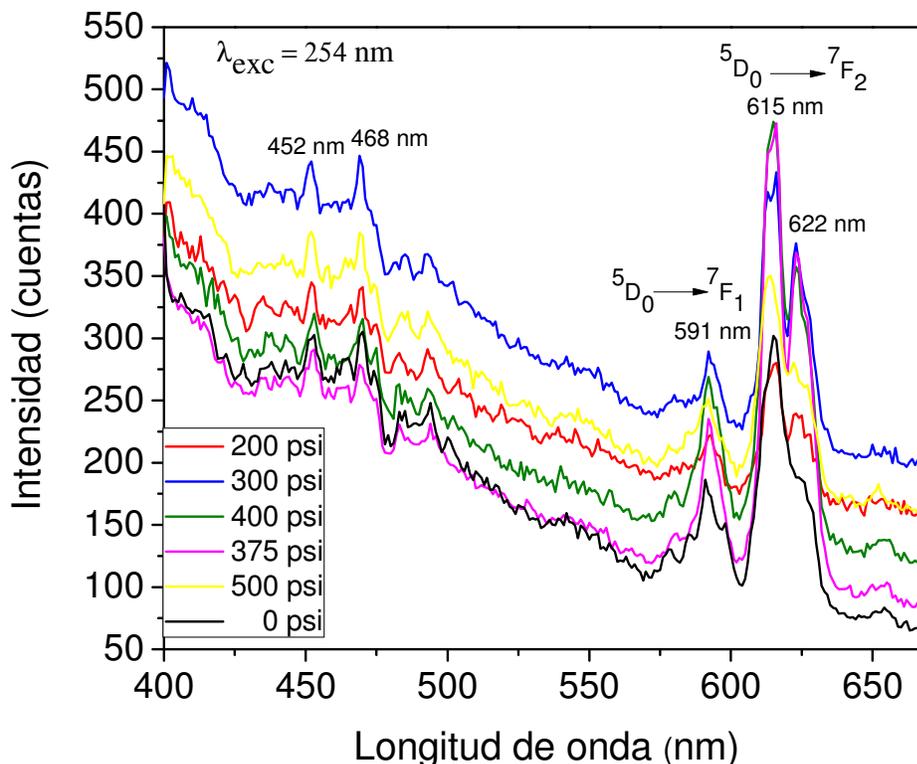


**Figura 29.** a) Micrografía de MET de un nanorodillo encontrado en el polvo precursor sintetizado a 200 psi. Estos nanorodillos son típicos del compuesto  $\text{Eu}(\text{OH})_3$ . b) Micrografía de granos ovalados coalescentes característicos de la estructura ortorrómbica del  $\text{EuAlO}_3$ .

#### 4.1.4 Fotoluminiscencia de los polvos precursores

En la Figura 30 se comparan los espectros de fotoluminiscencia de los polvos precursores sintetizados con diferentes presiones iniciales. En todos los espectros están presentes las transiciones  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  ( $\lambda = 615 \text{ nm}$ ) y  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  ( $\lambda = 591 \text{ nm}$ ) características del  $\text{Eu}^{3+}$  [Shionoya 1999]. En todos los casos, la intensidad de la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  es mayor que la intensidad de la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ . La aparición de estas transiciones indica que el ion  $\text{Eu}^{3+}$  se encuentra localizado en un sitio de baja simetría. En sitios de baja simetría existe un campo cristalino efectivo distorsionado, el cual promueve que se lleven a cabo las transiciones prohibidas interatómicas 4f-4f de las tierras raras [Blasse y Grabmaier 1994].

Como ya se comentó anteriormente el  $\text{Eu}^{3+}$  es un ión que pertenece a las tierras raras y es uno de los más estudiados en el campo de los materiales luminiscentes. La luminiscencia roja depende totalmente de la localización del ión, ya sea en un sitio no-centrosimétrico o un centrosimétrico para que no suceda la emisión o esta suceda, respectivamente [Blasse y Grabmaier 1994].



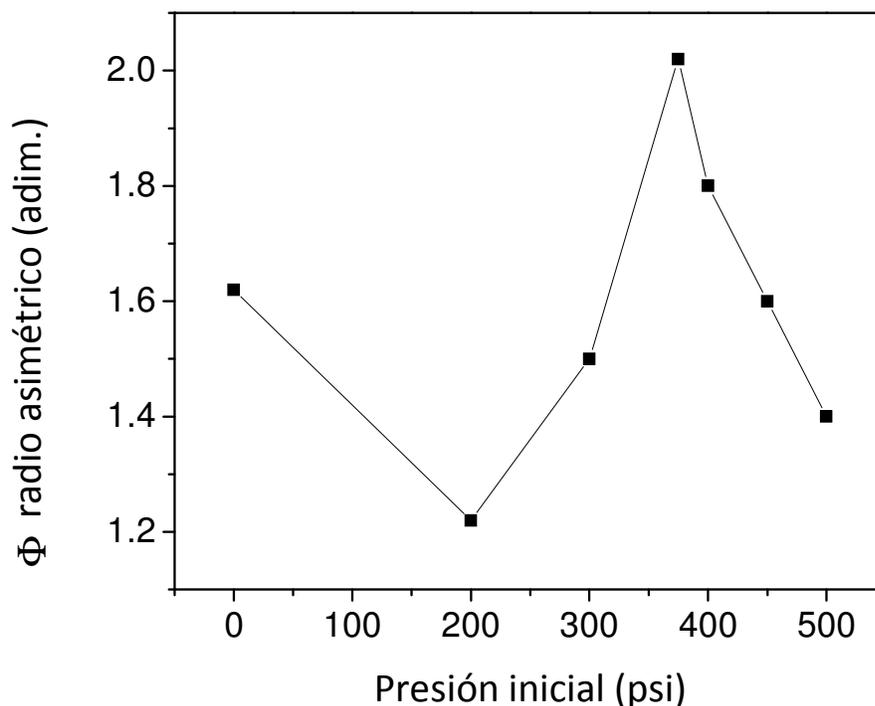
**Figura 30.** Gráfica comparativa de los espectros de luminiscencia de emisión de los polvos precursores producidos con diferentes presiones iniciales (0-500 psi). La longitud de onda de excitación es  $\lambda_{exc} = 254$  nm.

Una manera de medir indirectamente esta baja simetría se realiza mediante la determinación del radio asimétrico ( $\Phi$ ) de las transiciones  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , y  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  [Kim *et al* 2007]. El radio asimétrico ( $\Phi$ ) se define como la cantidad adimensional

$$\Phi = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1), \quad (19)$$

donde  $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$  y  $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$  son las intensidades absolutas de las transiciones correspondientes [Kim *et al* 2007]. Para valores de  $\Phi > 1$  indican campos cristalinos heterogéneos debido a la baja simetría de los sitios de localización de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  [Blasse y Grabmaier 1994]. La determinación de los radios asimétricos se obtuvieron de los espectros de fotoluminiscencia de los polvos precursores, excitando a éstos con luz UV de

$\lambda_{exc} = 254$  nm de longitud de onda. Observamos claramente que el polvo precursor sintetizado con presión a 375 psi muestra un espectro de fotoluminiscencia con un radio asimétrico mayor (ver Figura 31) y, en consecuencia, muy baja simetría, la cual coincide también con la mayor intensidad luminiscente.



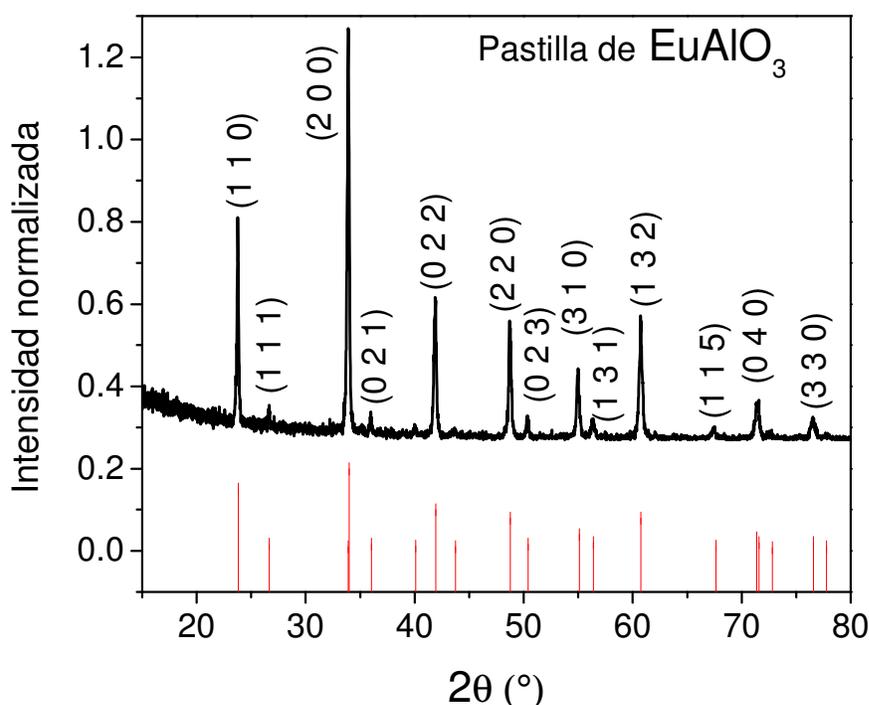
**Figura 31.** Radio asimétrico ( $\Phi$ ) de las transiciones prohibidas  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  del europio trivalente como función de la presión inicial.

#### 4.1.5 Muestra de $\text{EuAlO}_3$ con estructura ortorrómbica

Se generó una muestra -en forma de pastilla- de  $\text{EuAlO}_3$  ortorrómbica, la cual se trató térmicamente ( $T = 1250^\circ\text{C}$ ) durante doce horas en aire. Esto para comprobar la sospecha de que al someter a largos periodos en una atmósfera de aire el precursor de síntesis A que poseía estructura ortorrómbica mayoritariamente se podría convertir en una fase monoclinica como lo que ocurría en otros compuestos [Raymond *et al.* 2005]. No obstante del tratamiento térmico a alta temperatura, se mantuvo la estructura ortorrómbica del  $\text{EuAlO}_3$ . Para producir la pastilla se utilizaron 2 g de polvos precursor sintetizado

inicialmente con una presión de 200 psi; el polvo se prensó aplicando  $\sim 2$  Ton/cm<sup>2</sup> de presión. Las dimensiones de la pastilla que se obtuvo fueron de 1.4 cm de diámetro y 1.5 mm de espesor. Después se aplicó el tratamiento térmico, lo que disminuyó el volumen de la pastilla en aproximadamente un 8 %.

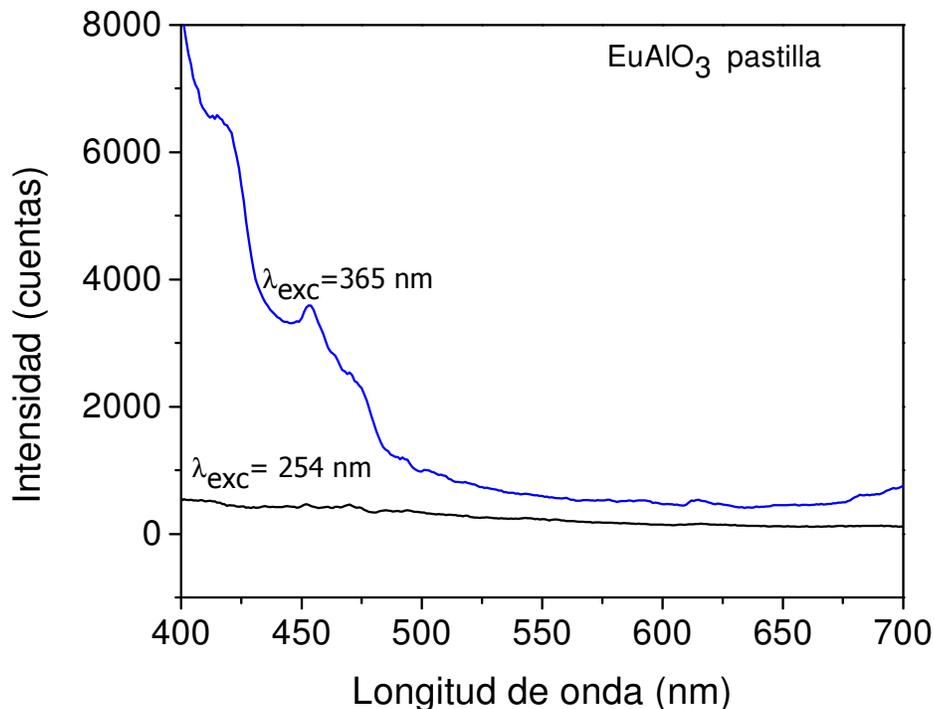
El espectro de DRX mostrado en la Figura 32 ilustra que esta muestra de referencia posee una sola fase cristalina correspondiente a la fase ortorrómbica de EuAlO<sub>3</sub>. Cuando el compuesto EuAlO<sub>3</sub> cristaliza en la fase ortorrómbica, los iones Eu se ubican en sitios con centrosimetría de tipo cristalográfico C [Kajiura y Shinagawa 1970].



**Figura 32.** Patrón de DRX de la muestra de referencia de EuAlO<sub>3</sub> producida para demostrar el desvanecimiento de las transiciones del Eu<sup>3+</sup>. En líneas verticales se ilustra el patrón con número de ficha JCPDS 30-0012 de la estructura ortorrómbica.

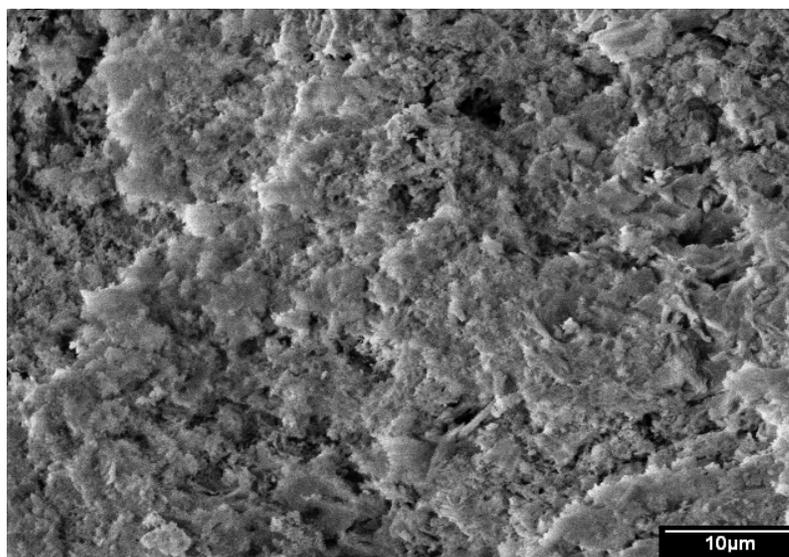
En este caso, las transiciones prohibidas 4f-4f no se llevan a cabo, ya que el campo cristalino cancela los dipolos magnético y eléctrico de estas transiciones [Blasse y Grabmaier 1994]. Las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  se desvanecen debido al efecto del campo cristalino. Esto se ilustra en la Figura 33, donde la muestra es excitada con luz UV

de longitud de onda corta  $\lambda_{exc} = 254$  nm (línea negra) y con luz UV de longitud de onda larga  $\lambda_{exc} = 365$  nm (línea azul) y no se observan estas transiciones.



**Figura 33.** Espectro de fotoluminiscencia de la muestra de referencia de  $\text{EuAlO}_3$  sintetizada a partir de polvos precursores donde se observa la ausencia de las líneas características de las transiciones del  $\text{Eu}^{3+}$ .

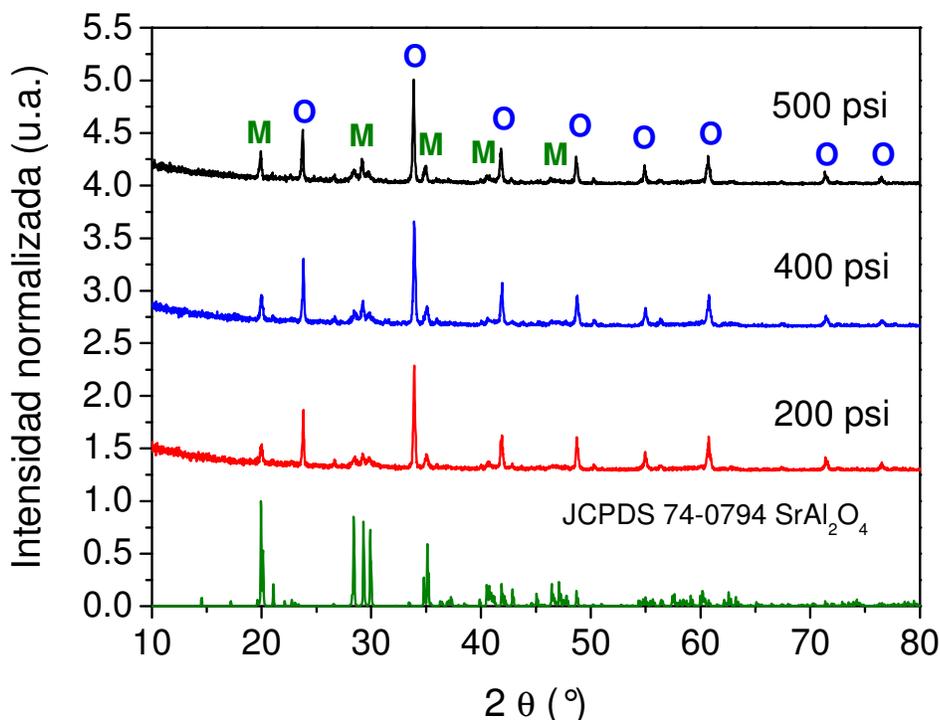
La morfología de la muestra de referencia (Figura 34) está conformada por una superficie rugosa, de naturaleza homogénea, compuesta por cúmulos de granos irregulares. Por medio de la espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDX) se realizó un análisis cuantitativo elemental con la finalidad de observar si existía otro tipo de contaminantes en las muestras relevantes para esta tesis. El espectro EDX de la muestra de referencia de  $\text{EuAlO}_3$  se incluye en el apéndice C. Sólo las líneas características de Eu, Al y O están presentes en los espectros EDX. El análisis cuantitativo elemental fue: O = 57.13 at. % Al = 28.52 at. % y Eu = 14.34 at. %, que coincide aproximadamente -dentro del margen de error- con la los porcentajes de composición teóricos del  $\text{EuAlO}_3$  que son Eu = 20.0 at. %, Al = 20.0 at. % y O = 60.0 at. %.



**Figura 34.** Imagen de MEB de la muestra de referencia de  $\text{EuAlO}_3$ . Se observa una superficie rugosa y homogénea con cúmulos de granos irregulares.

#### **4.1.6 Difracción de rayos-X después de reducción con $\text{H}_2$**

De los polvos precursores conformados por las fases de  $\text{EuAlO}_3$  y de hidróxido de europio producidos en la síntesis A, seleccionamos tres muestras para reducir las en atmósfera de hidrógeno. Estudiamos los polvos precursores obtenidas a las presiones:  $P = 200, 400$  y  $500$  psi. Después de la reducción del flujo de  $\text{H}_2$  mantenido durante una hora a  $1100^\circ\text{C}$ , se obtuvieron los difractogramas que se observan en la Figura 35. Del análisis de los patrones de DRX se observa que existen dos fases, denotadas en la Figura 35 con las letras O (ortorrómbica  $\text{EuAlO}_3$ ) y M (monoclínica  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ ). La fase predominante es la fase ortorrómbica  $\text{EuAlO}_3$  (~80 %). De acuerdo con las intensidades de los picos principales que corresponden a las fases  $\text{EuAlO}_3$  y  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ , la tendencia es que, si se aumenta la presión inicial de síntesis, y posteriormente se reduce, se produce una mayor cantidad de fase monoclínica, la cual alcanza sus niveles más altos a 500 psi.



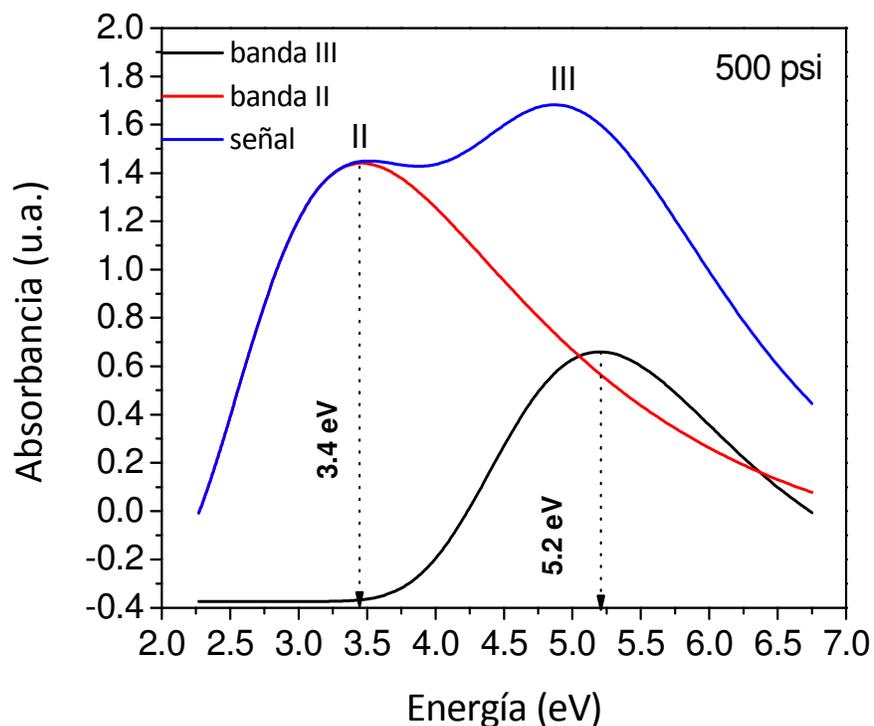
**Figura 35.** Patrones de DRX de polvos precursores reducidos en  $H_2$  aplicando un tratamiento térmico de  $1100^\circ C$  por 1 h. O: fase ortorrómbica,  $EuAlO_3$ . El patrón estándar con número de ficha JCPDS 74-0794 que corresponde a la beta tridimita  $SrAl_2O_4$  se grafica debajo de los patrones de DRX experimentales.

En el proceso de reducción el hidrógeno se ioniza la molécula de  $H_2$  y se separa en protones, proveedores de electrones. Los iones  $Eu^{3+}$  que están localizados en los polvos precursores se convierten en  $Eu^{2+}$  por acción de los protones, y producen la estructura monoclinica  $EuAl_2O_4$ . En cambio, el  $EuAlO_3$  que no fue reducido, posee iones  $Eu^{3+}$ .

#### 4.1.7 Espectroscopía UV/Vis de los polvos reducidos

La Figura 36 muestra el espectro de absorbancia (en azul) del polvo reducido con  $H_2$  que contiene las dos fases,  $EuAlO_3$  y  $EuAl_2O_4$ . El perfil del espectro de absorbancia está conformado por dos bandas anchas etiquetadas con II y III. Estas bandas se deconvolucionaron ajustando dos funciones gaussianas distintas. Así se obtuvieron dos curvas que representan las diferentes contribuciones de absorbancia de las dos fases. Este perfil no fue un resultado inesperado, ya que los polvos reducidos son una solución sólida que contiene dos fases ( $EuAlO_3$  y  $EuAl_2O_4$ ) y proyectan las absorbancias de los iones  $Eu^{2+}$  y  $Eu^{3+}$  [Freed y Katcoff 1948; Blasse y Grabmaier 1994]. Las curvas roja y negra son

curvas que resultaron de la deconvolución (los detalles de la deconvolución se explican en el apéndice E) del espectro de absorbancia. La curva negra representa la deconvolución en  $E_{II} = 3.4 \text{ eV}$  y corresponde a la absorbancia de los iones  $\text{Eu}^{2+}$ .



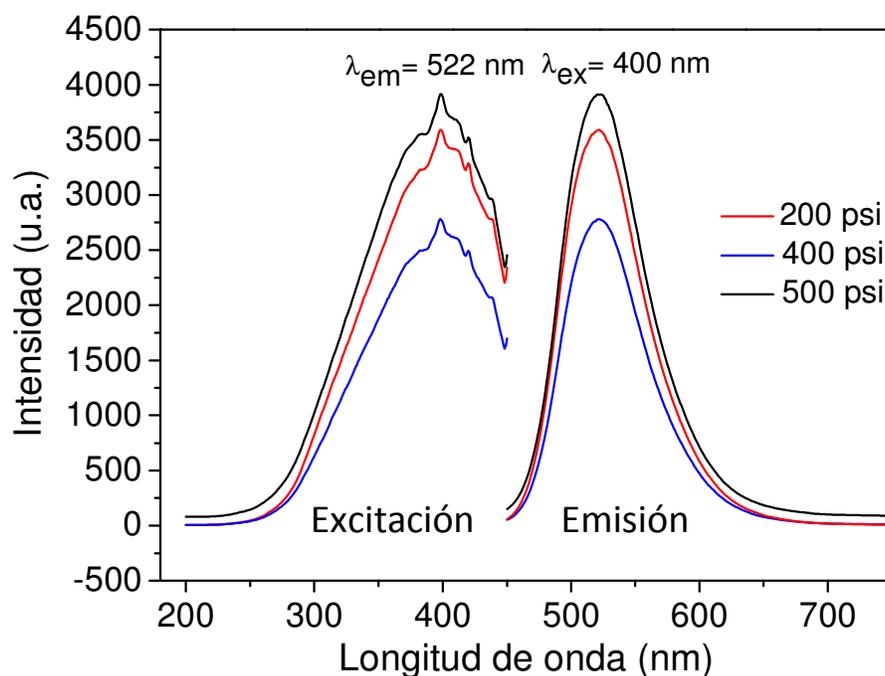
**Figura 36.** Espectro de absorbancia de la muestra obtenida a 500 psi después del tratamiento con  $\text{H}_2$  (1 h,  $1100^\circ\text{C}$ ).  $E_{II} = 3.4 \text{ eV}$  y  $E_{III} = 5.2 \text{ eV}$  que corresponden a  $\lambda_{II} = 370 \text{ nm}$  (absorbancia del  $\text{Eu}^{2+}$ ) y  $\lambda_{III} = 254 \text{ nm}$  (absorbancia del  $\text{Eu}^{3+}$ ), respectivamente.

Es importante recalcar que éstos se localizan en la estructura monoclinica  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ . La curva roja deconvolucionada está centrada en  $E_{III} = 5.20 \text{ eV}$  y corresponde a la absorción del ión  $\text{Eu}^{3+}$  localizado en la estructura ortorrómbica  $\text{EuAlO}_3$  [Freed y Katcoff 1948].

#### 4.1.8 Propiedades luminiscentes después de la reducción con $\text{H}_2$

La Figura 37 compara los espectros de fotoluminiscencia de excitación y emisión de los polvos reducidos, sintetizados por PACS con las tres diferentes presiones: 200, 400 y 500 psi. En los tres casos se observa una banda de excitación que inicia desde 200 nm y llega hasta 460 nm, además está centrada en  $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$ . Las bandas de emisión se obtuvieron

excitando en cada caso con una longitud de onda de  $\lambda_{exc} = 400$  nm. Las bandas de emisión de los tres polvos reducidos iniciaban desde 450 nm hasta 700 nm, y están centradas en un máximo en  $\lambda_{em} = 522$  nm (emisión verde intensa). Esta emisión es característica de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  y es producida por las transiciones permitidas  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$  [Blasse y Grabmaier 1994].



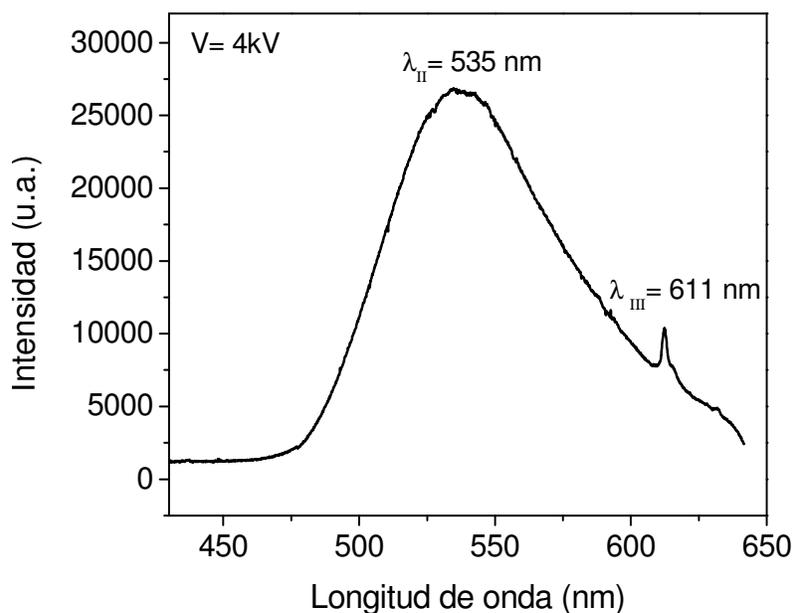
**Figura 37.** Espectros de fotoluminiscencia de excitación-emisión de las muestras sintetizadas con diferentes presiones después del tratamiento térmico en atmósfera de  $\text{H}_2$ .

Un resultado interesante, que está en armonía con el propósito de esta tesis, fue la producción de materiales luminiscentes nanoestructurados con emisión en verde. Los espectros mostrados en la Figura 37 demuestran el hecho anterior. Las tres muestras que provienen de tratar térmicamente los polvos precursores producidos por PACS en atmósfera de puro hidrógeno, emiten en verde con un máximo de emisión centrado en  $\lambda = 522$  nm. Un hecho muy favorable, para las aplicaciones propuestas en esta tesis, es que el espectro de fotoluminiscencia de excitación de las muestras mencionadas está ubicado en el ultravioleta de onda larga (long-UV), centrado en  $\lambda_{exc} = 400$  nm. Esta característica

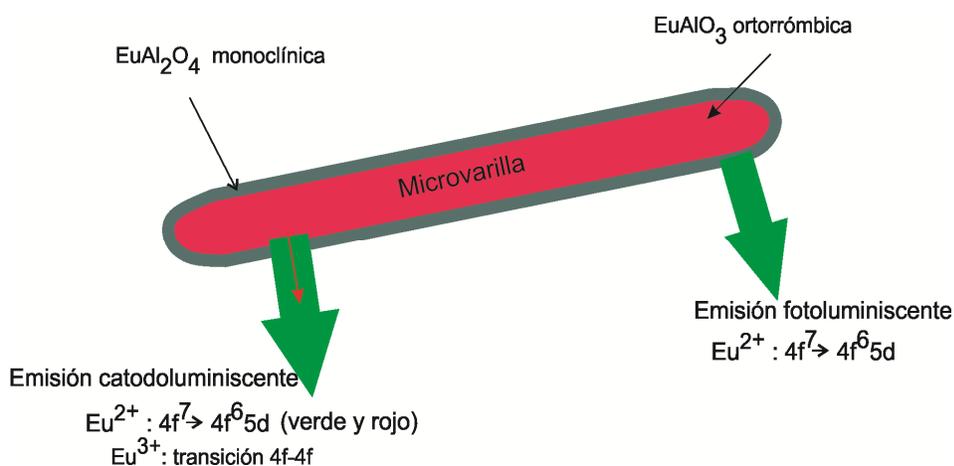
convierte a estos materiales en buenos candidatos para aplicaciones directas en la construcción de WLEDs [Ye *et al.* 2010]. En la Figura 38 se muestra el espectro de catodoluminiscencia del polvo reducido con  $H_2$ , sintetizado inicialmente por PACS con 500 psi. Se observa una banda ancha de emisión catodoluminiscente centrada en  $\lambda_{II} = 535$  nm que corresponde a las transición permitida  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$  del ión  $Eu^{2+}$ . También se puede observar, sobrepuesto a la banda ancha, un pico angosto de menor intensidad centrado en  $\lambda_{III} = 611$  nm, el cual corresponde a la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  del ión  $Eu^{3+}$ . La transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  asociada al ión  $Eu^{3+}$  sólo se puede observar con el análisis de catodoluminiscencia, en contraste con el análisis de fotoluminiscencia que sólo exhibe la transición  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$  asociada al ión  $Eu^{2+}$ . Lo anterior es una consecuencia de la gran diferencia de energía entre los fotones y los electrones.

En el caso de la fotoluminiscencia, la energía de los fotones excitantes asociada al máximo de excitación ( $\lambda_{exc} = 400$  nm) es  $E_{FL} = 3.1$  eV. En contraparte, los electrones utilizados en catodoluminiscencia ( $V = 4$  kV y  $I = 80$   $\mu A$ ) poseen una energía de  $E_{CL} = 4$  keV, existiendo una diferencia de tres órdenes de magnitud entre la energía de los fotones y la de los electrones. De tal manera que utilizando electrones es posible excitar los iones  $Eu^{3+}$  contenidos en la fase  $EuAlO_3$ . Esquemáticamente, esto lo podemos observar en el diagrama de la Figura 39, donde suponemos un grano tipo varilla con los extremos ovalados de tamaño submicrométrico, el cual es grano elongado que está formado por una cáscara de fase  $EuAl_2O_4$  y un núcleo de fase  $EuAlO_3$ . Cuando excitamos con fotones de UV, éstos solamente penetran algunas decenas de nanómetros en la superficie del grano tipo varilla, y la fase que se excita es solamente la de  $EuAl_2O_4$  que está en la superficie en forma de cascarón, según el esquema de la Figura 39. Por otro lado, cuando se irradia el grano con electrones con la energía mencionada, éstos poseen la propiedad de penetrar decenas de micras [Fujita y Taguchi 1982] y logran excitar tanto la estructura monoclinica de  $EuAl_2O_4$  que forma al cascarón como la estructura ortorrómbica del núcleo  $EuAlO_3$ , obteniéndose la emisión tanto del  $Eu^{2+}$  como del  $Eu^{3+}$  contenidos en el grano. En contraste con lo que se observó en las mediciones de luminiscencia de muestra de referencia de  $EuAlO_3$ , aquí sí se logró realizar la transición  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  del  $Eu^{3+}$  ya que, a diferencia de la

muestra de referencia, los polvos reducidos sólo se trataron térmicamente durante 1 h, tiempo no suficiente para formar una estructura ortorrómbica ideal de  $\text{EuAlO}_3$ . No obstante, con este tiempo se puede formar la estructura ortorrómbica distorsionada de  $\text{EuAlO}_3$  que sí logra la emisión roja del  $\text{Eu}^{3+}$  al irradiarla con electrones [Hirata *et al* 2005].



**Figura 38.** Espectro de catodoluminiscencia del polvo reducido con  $\text{H}_2$  y sintetizado inicialmente por PACS con 500 psi. Se observan las dos emisiones  $\lambda_{\text{II}} = 535 \text{ nm}$  (transición  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$  del  $\text{Eu}^{2+}$ ) y  $\lambda_{\text{III}} = 611 \text{ nm}$  (transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  del  $\text{Eu}^{3+}$ ).



**Figura 39.** Esquema hipotético sobre la conformación del grano por las dos estructuras  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{EuAlO}_3$ .

#### 4.1.9 Morfología de los polvos después de la reducción con H<sub>2</sub>

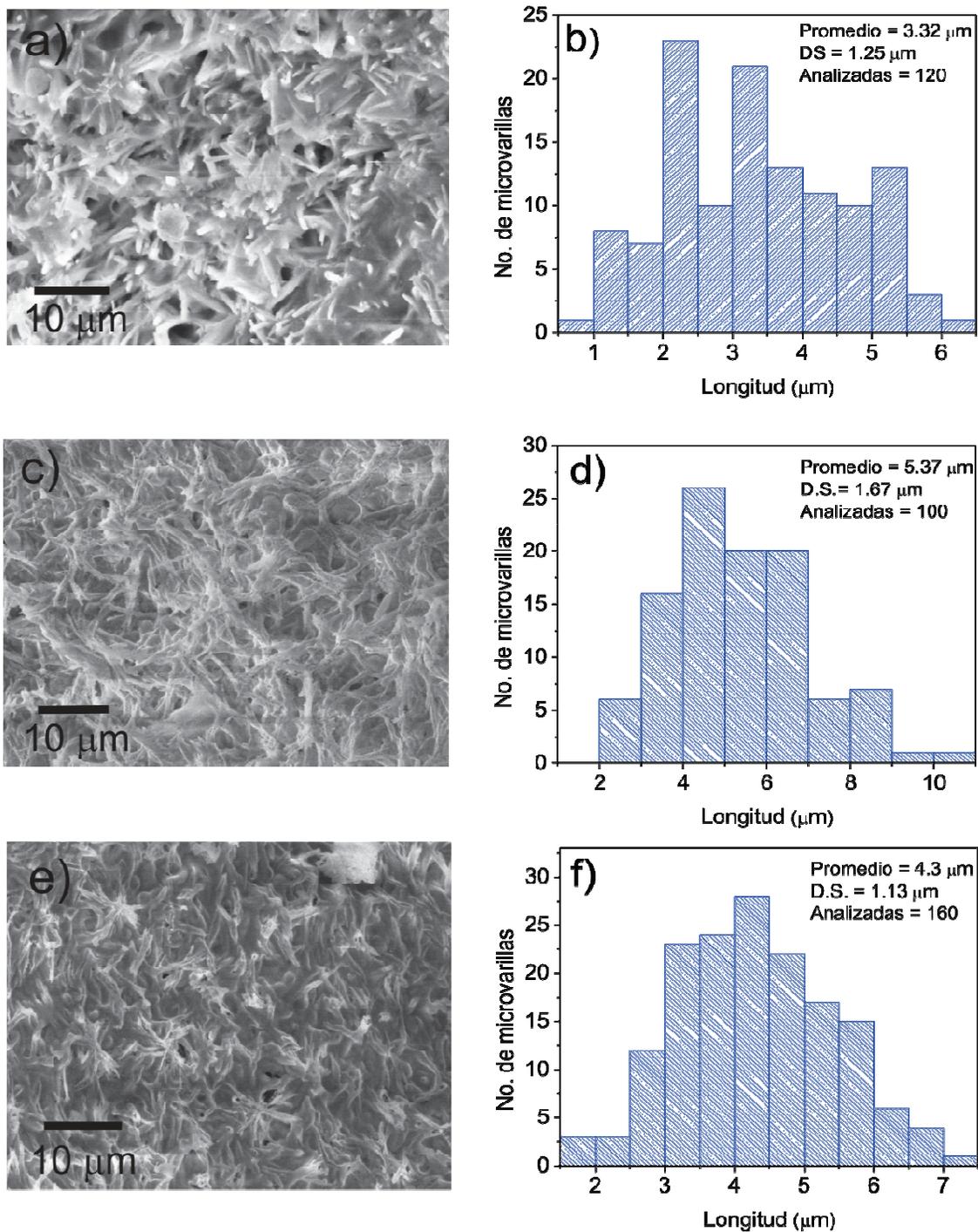
Por medio de MEB se observa un tipo de morfología de los polvos después del tratamiento con alta temperatura en atmósfera de hidrógeno. La morfología se describe como de microvarillas (Figuras 40 a), b) y c)) con puntas romas y algunos casos en cúmulos. En las tres muestras sintetizadas con diferentes presiones iniciales (200, 400 y 500 psi), por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB) se observaron varillas de tamaño micrométrico. Paralelamente, se presentan los histogramas de muestreo de las longitudes promedio de las morfologías.

Con el fin de observar la existencia de contaminantes en las muestras reducidas, realizamos espectroscopía EDX. En la Tabla V se enlistan los valores en concentraciones atómicas de los porcentajes observados de acuerdo a las trazas encontradas en los espectros de los polvos sintetizados con 200, 400 y 400 psi. Sólo encontramos las señales características del europio, el aluminio y el oxígeno, de tal manera que en los polvos precursores los contaminantes están por debajo del límite de detección del equipo.

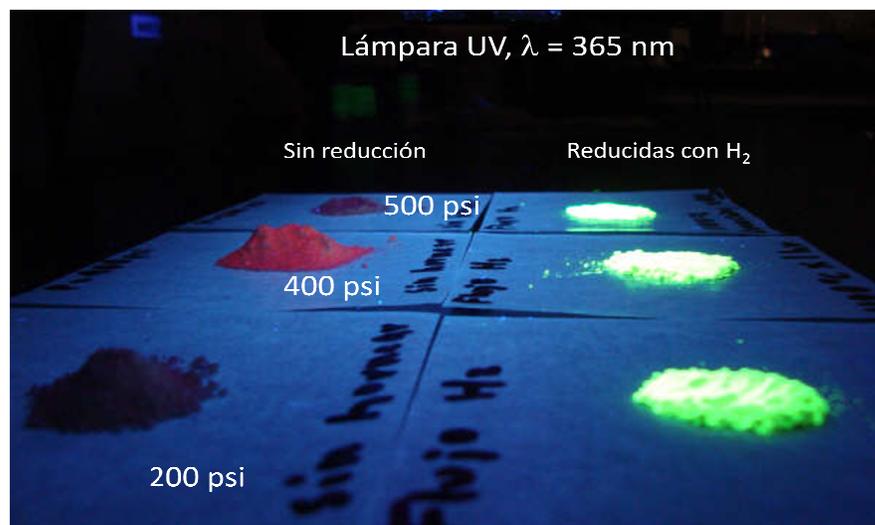
**Tabla V.** Valores de porcentajes atómicos de los elementos Eu, Al y O obtenidos por EDX para las muestras reducidas en H<sub>2</sub> (los espectros EDX se muestran en el apéndice C)

<b>Presión inicial (psi)</b>	<b>200</b>	<b>400</b>	<b>500</b>
<b>at. % Eu</b>	17.11	18.43	18.16
<b>at. % Al</b>	26.31	25.25	25.47
<b>at. % O</b>	56.58	56.32	56.37

En la Figura 41 se observa una fotografía tomada con cámara digital (7.2 megapíxeles, marca Sony) de los polvos precursores antes y después de la reducción con H<sub>2</sub>. Para la fotografía, los polvos se excitaron mediante una lámpara de luz UV de longitud de onda de  $\lambda = 365$  nm; la lámpara está colocada aproximadamente a 10 cm de las muestras. A simple vista, podemos observar la naturaleza brillante y la intensa emisión de los materiales luminiscentes verdes después de la reducción. Los polvos antes de la reducción (sólo PACS) muestran una emisión roja poco intensa bajo la luz UV ( $\lambda = 365$  nm), y en consecuencia son poco aplicables.



**Figura 40.** Columna izquierda: imágenes de MEB de microvarillas observadas en los polvos reducidos con  $\text{H}_2$  y sintetizados inicialmente con las presiones a) 500 psi, c) 400 psi y e) 200 psi. Columna derecha: b), d) y f) histogramas que estiman los tamaños promedio de las microvarillas.



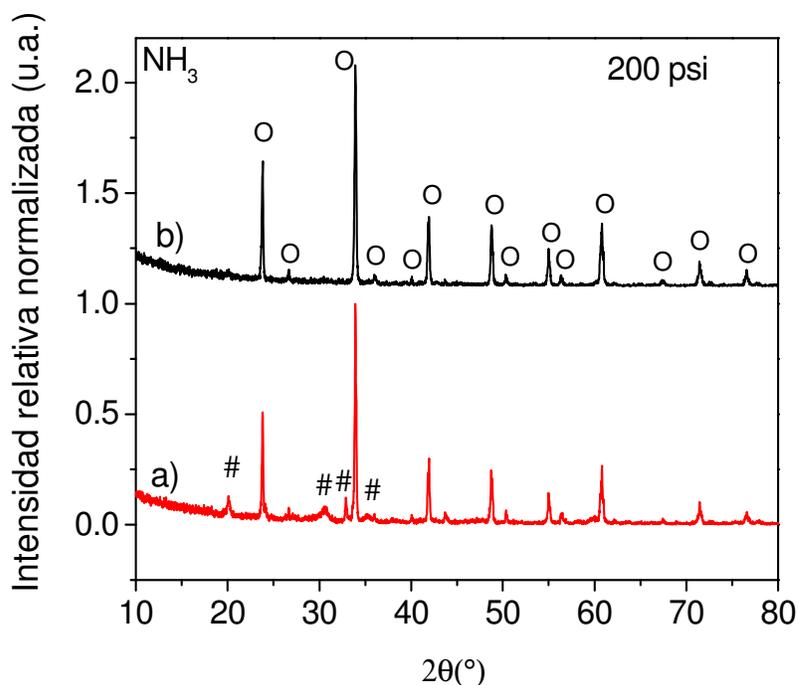
**Figura 41.** Fotografía con cámara digital: a la izquierda polvos precursores producidos por PACS con tres diferentes presiones iniciales (200, 400 y 500 psi) y a la derecha polvos reducidos con  $H_2$  durante 1 h. Las muestras se expusieron a una lámpara de luz UV que emite una longitud de onda de  $\lambda_{exc} = 365$  nm.

#### 4.1.10 Difracción de rayos-X después de la reducción con $NH_3$

El polvo precursor producido por PACS con una presión de 200 psi en la síntesis A se trató térmicamente y con un flujo de  $NH_3$  de 50 mL/min. Aplicamos dos diferentes tiempos de tratamiento a temperatura de 1100 °C por 1 h y 18 h, respectivamente.

Para el polvo tratado durante 1 h (Figura 42 a)), observamos que la señal de principal de difracción de rayos-X corresponde a los picos característicos de la estructura ortorrómbica de  $EuAlO_3$ . No obstante, observamos líneas de difracción de fases de óxidos de europio que son los compuestos  $Eu_2O_3$  y  $Eu_3O_4$  (JCPDS 34-0072 y JCPDS 43-1041), las cuales se denotan en el difractograma con el símbolo “#”.

En la Figura 42 b) se exhibe el patrón de difracción de rayos-X del polvo tratado durante 18 h observamos que la fase final obtenida es la ortorrómbica de  $EuAlO_3$ , esta fase se denota con el símbolo “O”. Para este caso no se observa la presencia de fases de óxido de europio.



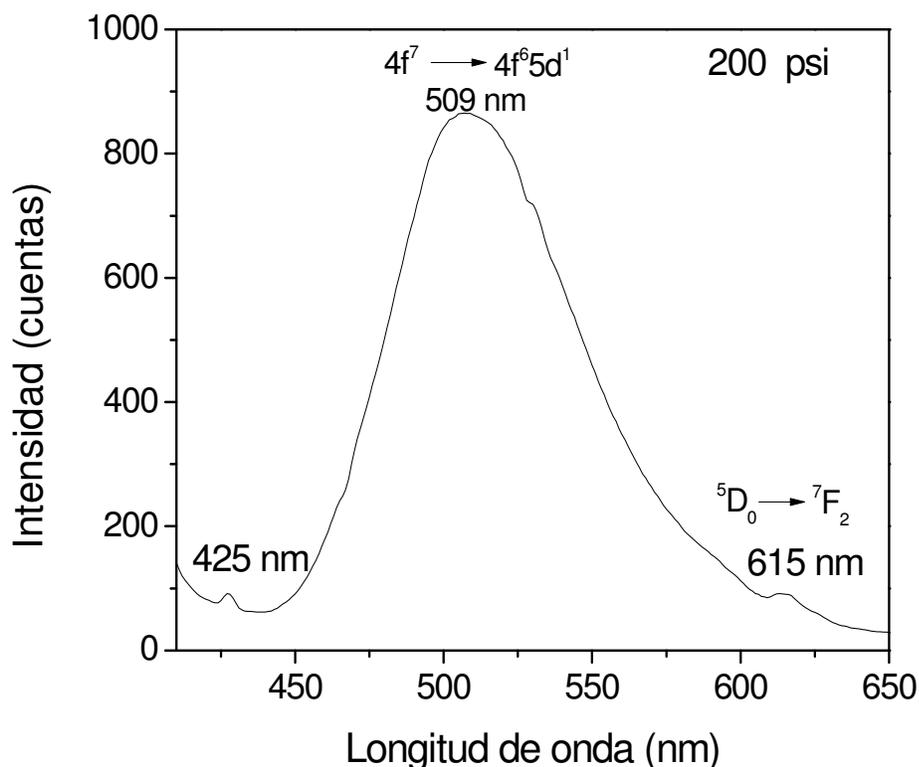
**Figura 42.** Comparación de los patrones de DRX de los polvos reducidos en  $\text{NH}_3$  con tratamiento térmico de a) 1 h, #: Fases de óxido de europio:  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  (JCPDS 34-0072 y JCPDS 43-1041) y b) 18 h, O: fase  $\text{EuAlO}_3$

#### 4.1.11 Fotoluminiscencia después de la reducción con $\text{NH}_3$

La fase ortorrómbica de  $\text{EuAlO}_3$ , cuando está distorsionada, presenta normalmente un pico de baja intensidad centrado en 615 nm, debido a la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  del  $\text{Eu}^{3+}$  [Blasse y Grabmaier, 1994]. Este pico se observa en la Figura 43; no obstante, la emisión principal es un pico ancho centrado en  $\lambda = 509$  (verde), lo cual indica una reducción del  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Eu}^{2+}$  únicamente en la superficie de los granos del polvo. De tal manera que lo que tenemos son granos policristalinos cuya estructura principal es la fase ortorrómbica de  $\text{EuAlO}_3$ , en cuya superficie se encuentran los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ .

Dos objetivos específicos de esta tesis fueron: 1) producir materiales luminiscentes nanoestructurados con emisión en verde, y 2) producir la estructura monoclinica del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  aplicando PACS y tratamientos de corta duración en atmósferas reductoras. Hasta este punto, el primer objetivo se cumplió ya que los materiales producidos en la síntesis A son luminiscentes en verde. En cambio, la fase monoclinica se obtuvo en un menor porcentaje y sólo cuando se utilizó  $\text{H}_2$  como gas reductor en los tratamientos con alta temperatura. Una observación que sobresale es que cuando se utiliza  $\text{NH}_3$  en los

tratamientos térmicos la fase monoclinica del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  de ambos polvos está ausente. El  $\text{NH}_3$  no actúa sobre los polvos precursores para producir la estructura monoclinica ya que la descomposición del  $\text{NH}_3$  en comparación con la del  $\text{H}_2$  resulta ser menor y como consecuencia provee una menor cantidad de protones, es decir, menor poder reductor.



**Figura 43.** Espectro de fotoluminiscencia del polvo reducido con  $\text{NH}_3$  durante 18 h. La longitud de onda de excitación fue  $\lambda_{\text{exc}} = 398 \text{ nm}$ .

También, respecto a la energía para romper los enlaces, es importante observar que el  $\text{NH}_3$  aun a altas temperaturas sigue una ruta más larga de descomposición que la que sigue el  $\text{H}_2$ , y su gasto energético es mayor para lograr la producción de iones  $\text{H}^+$  donadores de electrones. El  $\text{H}_2$  posee una energía de descomposición de  $436 \text{ kJmol}^{-1}$  [*Handbook of Chemistry and Physics*, 1999] y genera iones hidronio  $\text{H}^+$ , siguiendo la reacción:  $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^+ + 2e^-$  ( $e^-$  = electrones libres). Por otro lado, el  $\text{NH}_3$  comúnmente se descompone mediante la reacción  $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}^+ + e^-$ , de ahí que primero se utilizan  $1017 \text{ kJmol}^{-1}$  [*Handbook of Chemistry and Physics*, 1999] para romper los enlaces

N-H y se suma la energía necesaria para romper los enlaces de  $H_2$  de  $436 \text{ kJmol}^{-1}$ . Por lo tanto, el gasto energético es mucho mayor en el caso del  $NH_3$  y la tasa de descomposición de  $NH_3$  es menor que la del  $H_2$ . Una consecuencia de esto podría ser que el flujo constante de  $NH_3$  no le permita permanecer durante suficiente tiempo para interactuar con los polvos y esto disminuya la probabilidad de que los iones  $H^+$  donen sus electrones. De acuerdo a esta hipótesis, es más probable que la fase monoclinica de  $EuAl_2O_4$  se produzca utilizando  $H_2$  en lugar de  $NH_3$ . Este hecho lo pudimos constatar más adelante en la síntesis B.

## 4.2 Resultados de la síntesis B

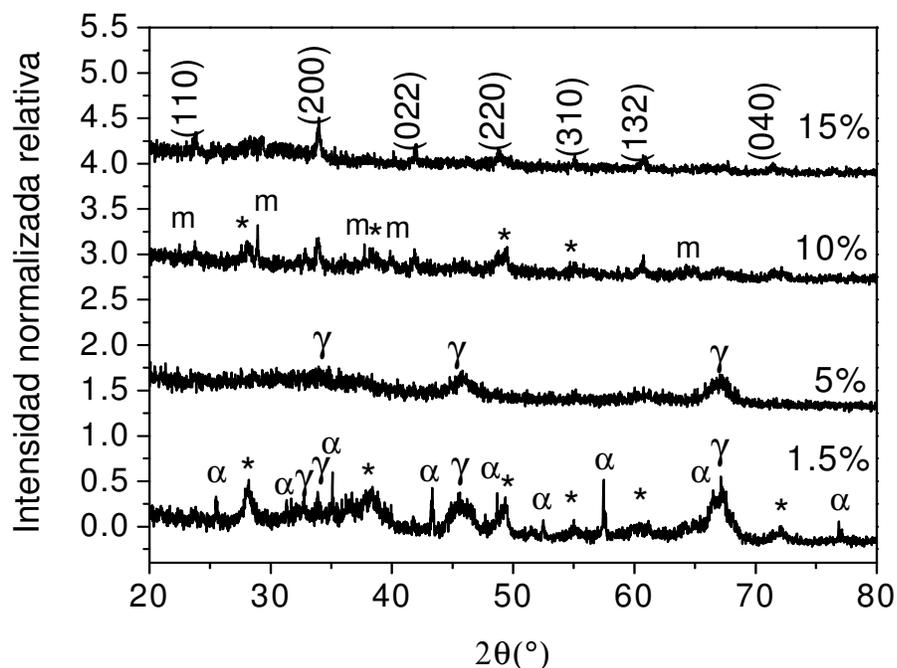
En esta síntesis se partió de precursores obtenidos mediante la fórmula  $(Eu_xAl_{1-x})_2O_3$  (siendo  $x$  la concentración atómica porcentual de Eu). Es decir, el europio se incorporó en el compuesto  $Al_2O_3$  para diferentes porcentajes utilizando la técnica de síntesis por combustión con presión fija de 400 psi. Se exploraron los siguientes valores de  $x = 1.5, 3, 5, 10$  y  $15 \%$  de europio para obtener los polvos precursores como base de los aluminatos de europio luminiscentes en verde. En un trabajo previo, se obtuvo la fase ortorrómbica de  $EuAlO_3:Eu^{2+}$  siguiendo el método de síntesis por combustión sin presión ( $P = 0$ ) con porcentajes de  $x \geq 10.0 \%$  y tratando térmicamente en amoníaco y en hidrógeno estos precursores [Ramos 2004]. Teniendo esta referencia, se desconocían los efectos de la presión en la producción de los aluminatos de europio, y, de manera muy particular, que no se obtenía la fase monoclinica del  $EuAl_2O_4$  siguiendo esta ruta (sin presión) [Ramos 2004]. De tal manera que en este trabajo se exploró la síntesis por combustión asistida por presión y los porcentajes mencionados arriba con el fin de producir precursores que dieran como resultado después de la reducción la fase monoclinica de  $EuAl_2O_4$ .

En este apartado describiremos y analizaremos los resultados obtenidos en la síntesis B. Se obtuvieron materiales luminiscentes verdes después de reducir los polvos precursores con amoníaco ( $NH_3$ ) e hidrógeno ( $H_2$ ) y someterlas a altas temperaturas. Todos los precursores impurificados con europio ( $x = 1.5, 3.0, 5.0, 10.0$  y  $15.0 \%$ ) fueron tratados en amoníaco. Solo los precursores impurificados con  $x = 10.0 \%$  y  $x = 15.0 \%$  de europio fueron tratados en hidrógeno. Primero se mostraran resultados de los polvos reducidos en  $NH_3$ . En seguida de estos se muestran los resultados de los polvos tratados con  $H_2$ .

### 4.2.1 Polvos precursores y tratados con $\text{NH}_3$

### 4.2.2 Difracción de rayos-X de los polvos precursores

La Figura 44 compara los patrones DRX de los polvos precursores sintetizados por medio de PACS con distintas concentraciones de europio, con presión inicial fija de 400 psi. Los patrones de DRX de los polvos precursores para valores del 1.5 % y 5.0 % están dominados por la mezcla de las fases  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , coincidiendo con un reporte previo [Ozuna *et al.* 2004]. En la Figura 44, también aparece una fase residual de  $\text{AlOOH}$  etiquetada con el símbolo \*. La aparición de esta fase es atribuida a la coincidencia de los rangos de temperatura de la técnica PACS (100-340°C) y de la formación del compuesto  $\text{AlOOH}$  [Candela *et al.* 1992]. Además, la presencia de agua como precursor de la síntesis B también favorece la formación de este compuesto.



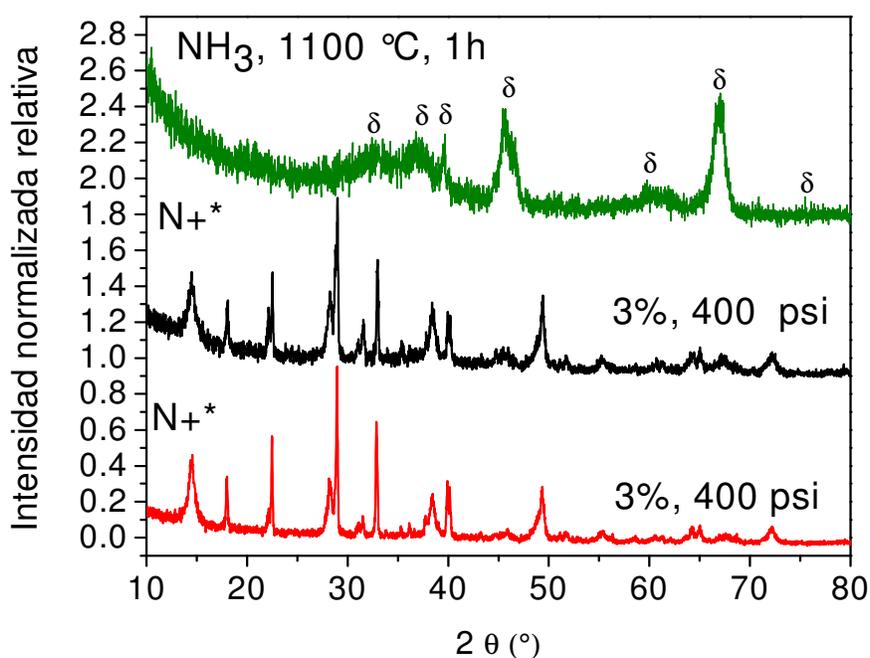
**Figura 44.** Comparación de los patrones de DRX de los polvos precursores producidos por PACS para las concentraciones  $x = 1.5, 5, 10$  y  $15$  at. % de Eu. Fases cristalinas:  $\alpha$ )  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 50-1496),  $\gamma$ )  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 10-0425), ‘\*’)  $\text{AlOOH}$  (JCPDS 21-1307) y ‘m’)  $\text{Eu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (JCPDS 72-0682).

Para concentraciones mayores de 10.0 % y 15 % la fase principal que aparece es la ortorrómbica (O). El difractograma de la muestra impurificada con el 15 % sólo presenta

picos de difracción correspondientes a la fase ortorrómbica de  $\text{EuAlO}_3$ , que están señalados con los índices de Miller.

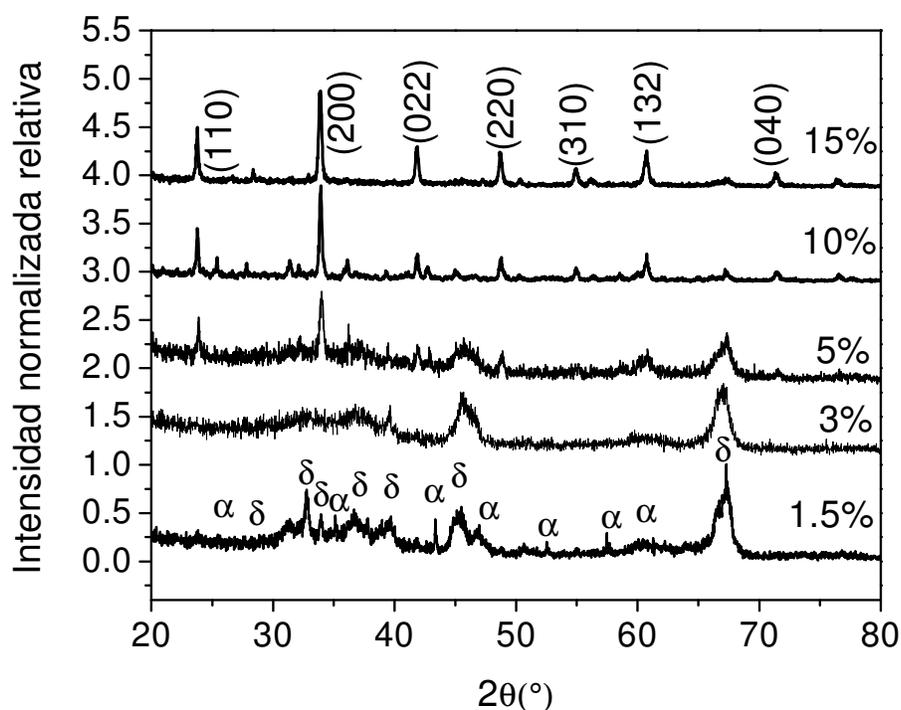
### 4.2.3 Difracción de rayos-X después de la reducción con $\text{NH}_3$

El polvo precursor de la muestra impurificada con el 3 % mostró picos de difracción diferentes (ver Figura 45 espectro rojo y negro) a los que se presentan en los polvos impurificados con otros porcentajes. Los picos de difracción corresponden al compuesto nitrato de hidracina con aluminio (JCPDS 86-1010). Este resultado extraordinario sugiere que, al parecer, con este porcentaje de impurificación la temperatura de ignición de la hidracina no fue suficiente para formar las alúminas. Se repitió el experimento bajo las mismas condiciones y se obtuvo el mismo resultado. Sin embargo, al realizar el tratamiento térmico durante una hora con  $\text{NH}_3$ , la fase se estabilizó en  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (se denota con el símbolo  $\delta$ ), como se puede observar en el espectro de color verde de la Figura 45.



**Figura 45.** Comparación de los patrones de DRX de los polvos precursores producidos por PACS para la concentración del a)  $x = 3\%$  de Eu primer experimento, b) segundo experimento bajo mismas condiciones y c) después de tratar térmicamente con  $\text{NH}_3$  durante 1 h.  $\text{N}+^*$ ) fase cristalina nitrato de hidracina con aluminio (JCPDS 24-0004).

Los polvos precursores impurificados con distintas concentraciones de Eu fueron tratados térmicamente ( $1100^{\circ}\text{C}$ ) con  $\text{NH}_3$  durante una hora. Las muestras cambiaron de coloración; de ser blancas, se tornaron amarillas. Al analizarlas por medio de la técnica de DRX (ver Figura 46), se observó en los difractogramas que las muestras con bajo porcentaje de europio (1.5, 3 y 5 % de Eu) están dominadas por las fases de alúmina. El polvo reducido e impurificado con 1.5 % de Eu presenta principalmente las fases  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La muestra impurificada con el 3 % posee principalmente la fase  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En el polvo reducido impurificado con el 5 % está presente la fase  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; sin embargo, aparecen reflexiones de los planos principales [(200), (110) y (220)] de la fase ortorrómbica  $\text{EuAlO}_3$ , por lo que esta muestra posee una mezcla de las fases de  $\text{EuAlO}_3$  y  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la que predomina la fase ortorrómbica.



**Figura 46.** Comparación de los patrones de DRX de las muestras impurificadas con distintas concentraciones después de la reducción a alta temperatura ( $1100^{\circ}\text{C}$ ) con  $\text{NH}_3$ . Fases cristalinas:  $\alpha$ )  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 50-1496),  $\delta$ )  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 46-1131) y la fase principal de  $\text{EuAlO}_3$  (JCPDS 30-0012) indexada para la muestra impurificada con  $x = 15\%$ .

En el difractograma de la muestra impurificada con el 10 % predomina la fase ortorrómbica de  $\text{EuAlO}_3$ , con pequeñas trazas de la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Para el caso del 15 % sólo se encuentran presentes las reflexiones correspondientes a la estructura ortorrómbica  $\text{EuAlO}_3$ . Para este porcentaje (15 %) no se encuentran presentes las fases  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En la Tabla VI se resumen los resultados de las fases obtenidas para los polvos precursores producidos por PACS y las muestras después del tratamiento con  $\text{NH}_3$ . Estos resultados establecen que la formación de la fase ortorrómbica depende de la concentración de Eu en el compuesto  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : para bajas concentraciones se obtienen fases alúminas y, a partir del 5 % aparece la estructura ortorrómbica de  $\text{EuAlO}_3$ . Estos resultados están en concordancia con lo reportado en la literatura [Hirata *et al.* 2005].

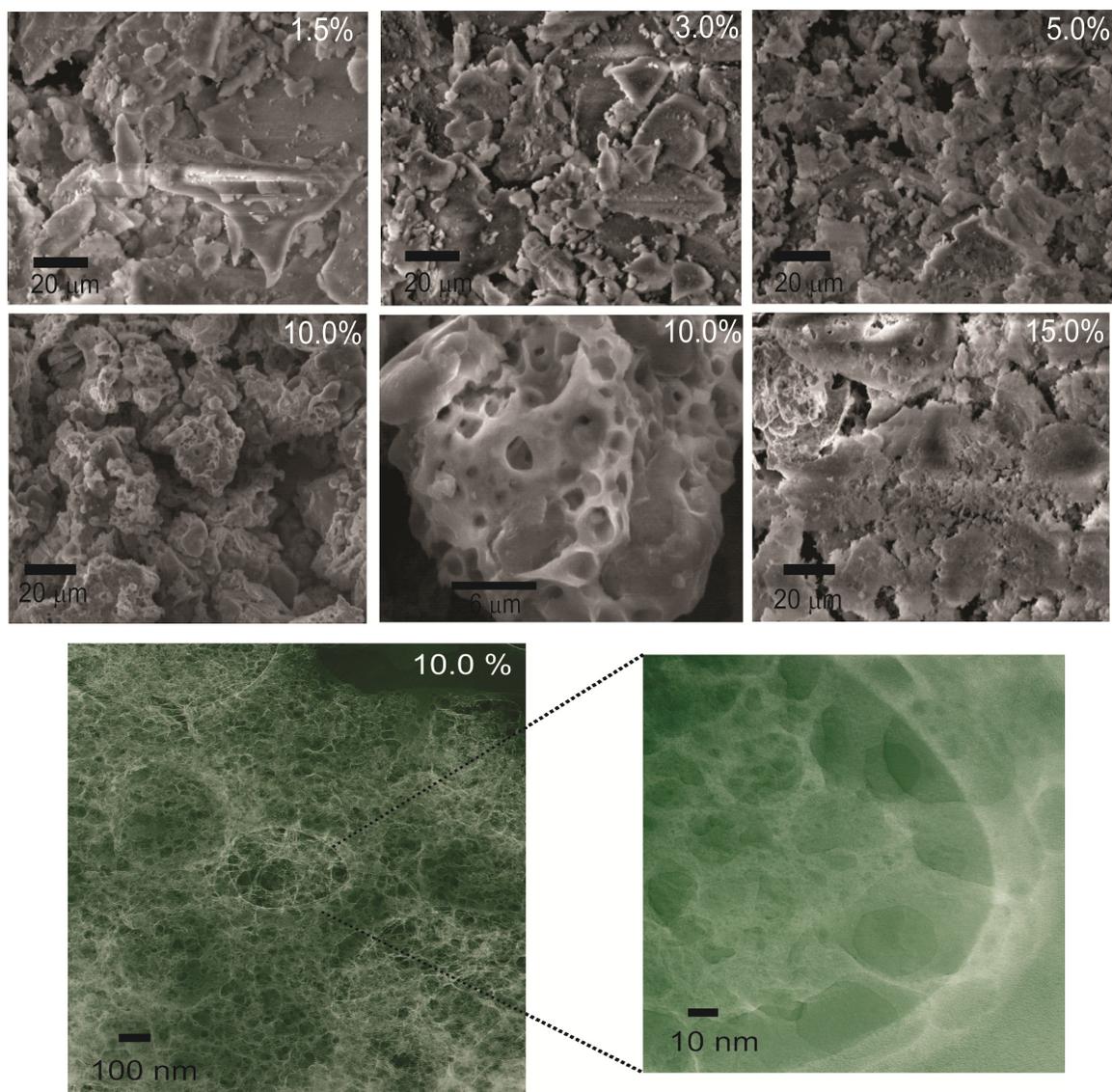
**Tabla VI.** Resumen de fases encontradas y etiquetadas en los gráficos comparativos de los polvos precursores y muestras reducidas en la síntesis B.

<b>% de impurificación (atómico)</b>	<b>Fases de polvos precursores</b>	<b>Fases después de tratar con <math>\text{NH}_3</math></b>
1.5 %	$\alpha + \gamma + *$	$\alpha + \delta$
3.0 %	$\text{N}^{+*}$	$\delta + \alpha$
5.0 %	$\gamma$	$\delta + \text{O}$
10.0 %	$\text{O} + * + \text{m}$	$\delta + \text{O}$
15.0 %	$\text{O} + \text{m}$	$\text{O}$

#### 4.2.4 Morfología antes y después de la reducción con $\text{NH}_3$

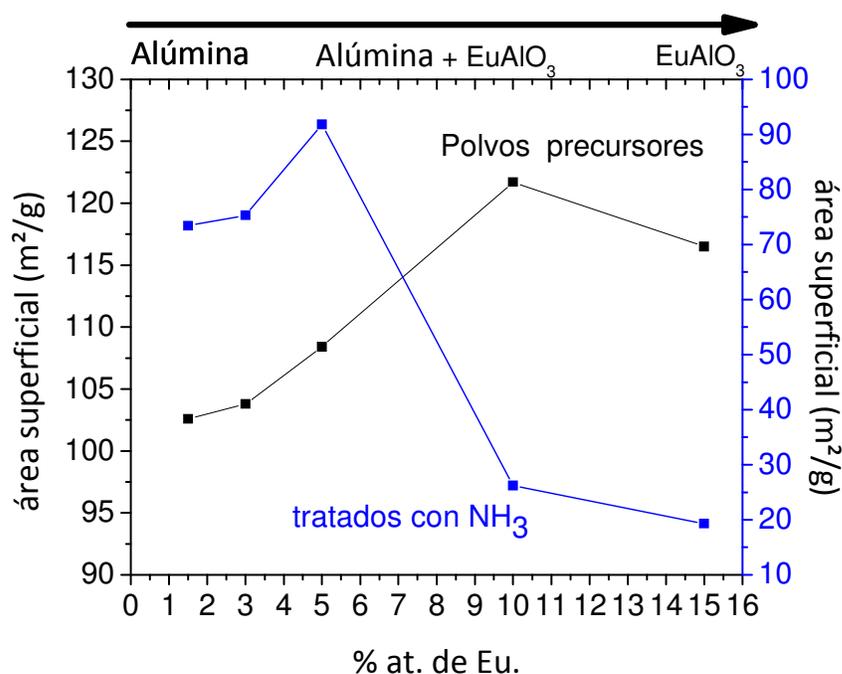
La Figura 47 es una secuencia de micrografías de MEB y MET de los polvos precursores, producidos por PACS con distintas concentraciones de Eu. La morfología de los polvos precursores cuyas concentraciones son  $x = 1.5, 3, 5$  y  $15 \%$  de Eu, está conformada por cúmulos de granos de diferentes tamaños. El polvo precursor impurificado con  $x = 10 \%$  de Eu muestra una superficie aparentemente formada por poros con diámetros promedio de  $\sim 1.4 \mu\text{m}$ . Una observación importante en este polvo precursor (10 %) fue que la aparente porosidad favoreció la difusión del  $\text{NH}_3$  durante el tratamiento térmico, ya que los espectros de luminiscencia mostraron la mayor intensidad para este porcentaje tanto para los polvos precursores como después del tratamiento térmico. Una hipótesis que se planteó en esta tesis es que los aparentes poros o huecos facilitan reducción, ya que al descomponerse el  $\text{NH}_3$  en sus especies,  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}^+$ , durante el tratamiento térmico los

iones hidronio pasan por medio de esas cavidades donando electrones a los iones  $\text{Eu}^{3+}$ , convirtiéndolos en  $\text{Eu}^{2+}$  y en consecuencia cambiando sus propiedades luminiscentes. Es posible que estas cavidades provoquen en los granos una mayor cantidad de área superficial.



**Figura 47.** Arriba, secuencia de micrografías de MEB de polvos precursores producidos por PACS para las concentraciones de impurificación  $x = 1.5, 3, 5, 10$  y  $15\%$  de Eu. Se observan los poros aparentes del polvo precursor impurificado con  $x = 10\%$  de Eu. Abajo, dos micrografías de MET a diferentes escalas del polvo precursor impurificado con el  $x = 10\%$  de Eu. Se observan aparentes poros en el rango de 10-100 nm.

En estudios con otros materiales porosos [Tiginyanu *et al.* 2009] se ha encontrado una relación directa entre el incremento de la intensidad luminiscente como función del incremento de la cantidad de área superficial de los materiales. En este trabajo, medimos el área superficial de los polvos precursores antes y después del tratamiento en atmósfera de  $\text{NH}_3$ . En la Figura 48 se presenta el gráfico de los valores de las áreas superficiales como función de la concentración. Podemos notar que los polvos precursores poseen áreas con valores en el rango de 100-122  $\text{m}^2/\text{g}$ ; estos valores son típicos valores de alúminas. Como lo hemos apreciado estos polvos precursores están conformados de fases cristalógicas de alúmina y de  $\text{EuAlO}_3$  principalmente. Con excepción del polvo precursor aparentemente “poroso”, este posee la mayor área superficial; hecho que apoya nuestra hipótesis respecto a la reducción. Después de tratar térmicamente los polvos precursores con atmósfera de  $\text{NH}_3$  las muestras con concentraciones menores ( $x < 5$  % de Eu) poseen mayor cantidad de área superficial, esto no es una sorpresa pues sabemos que las fases cristalinas son alúminas las cuales típicamente poseen grandes áreas superficiales. Sin embargo, comparando las muestras impurificadas con  $x = 10$  % de Eu y  $x = 15$  % de Eu, notamos que la primera posee mayor valor de área superficial y una mayor intensidad luminiscente.



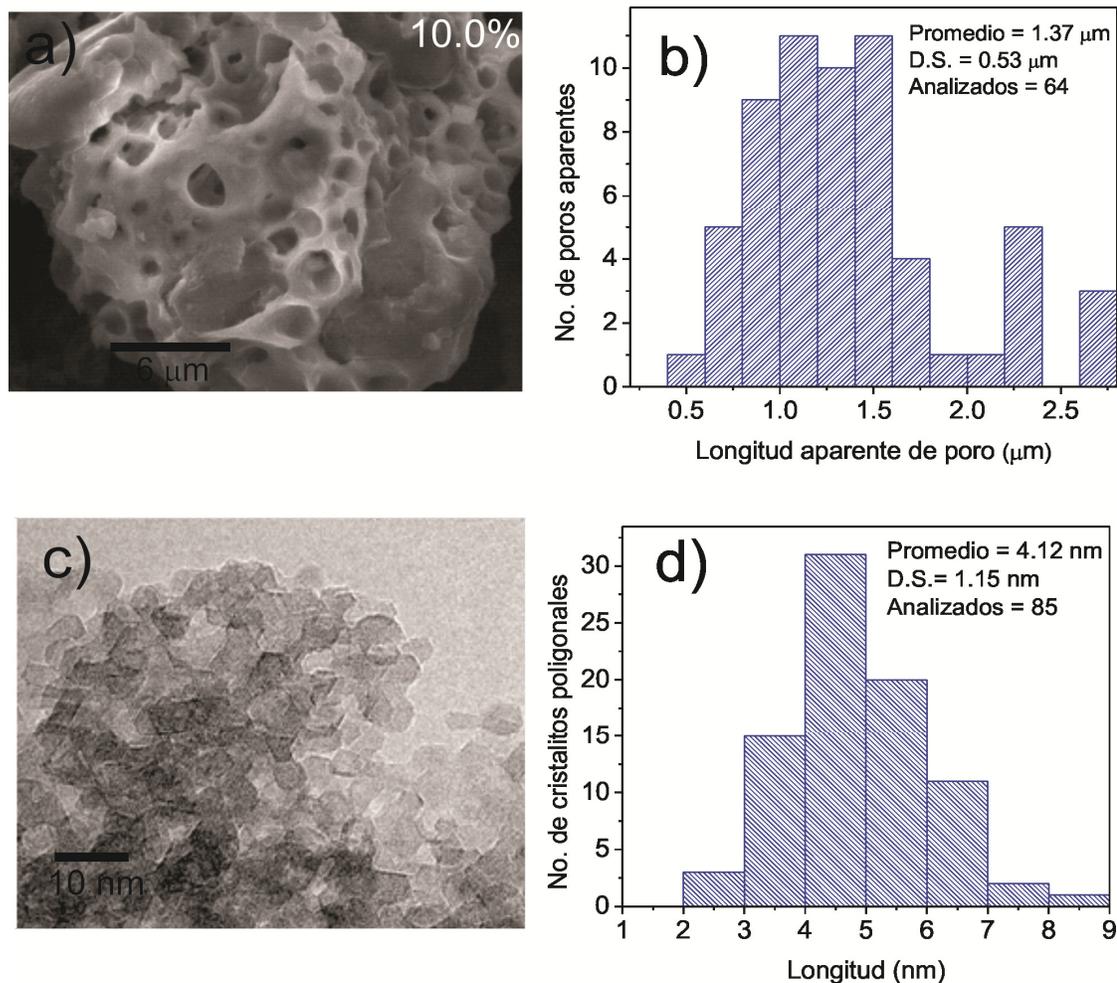
**Figura 48.** Gráfica de valores de cantidad de área superficial en polvos precursores y en muestras tratadas a alta temperatura ( $1100^\circ\text{C}$ ) con  $\text{NH}_3$  durante 1 h.

La morfología del polvo precursor impurificado con  $x = 10.0 \%$  reveló una gran cantidad de poros microcristalinos (Figura 49 a)) en el rango de  $0.5\text{-}3.0 \mu\text{m}$ . Esta alta porosidad es producida como resultado del método PACS, ya que [Hirata *et al.* 2008] aplicando presión la hidracina modifica sus propiedades de ignición. En la Figura 49 b) se muestra el histograma del diámetro aparente de los poros cuyo promedio fue  $1.37 \mu\text{m}$ . Después del tratamiento térmico la morfología de las muestras para concentraciones distintas de  $x = 10 \%$  de Eu no varía. No pasa lo mismo después del tratamiento térmico bajo atmósfera de  $\text{NH}_3$ , ya que las muestras con concentraciones menores ( $x < 5 \%$  de Eu) poseen mayor cantidad de área superficial, esto no es una sorpresa pues sabemos que las fases cristalinas, comprobadas por difracción de rayos-X, son alúminas principalmente. Después del tratamiento con  $\text{NH}_3$ , la muestra impurificada con  $x = 10.0 \%$  posee una morfología conformada aparentemente de nanocristales poligonales con un tamaño promedio de  $4.12 \text{ nm}$  en la Figura 49 c) se muestran estos cristales nanométricos y en la Figura 49 d) el histograma de distribución de los tamaños aparentes.

La naturaleza nanocristalina de esta muestra incrementa la cantidad de área superficial, y de esa manera la superficie luminiscente activa. Ambas características están relacionadas con el incremento en la luminiscencia [Gaponenko *et al.* 2000].

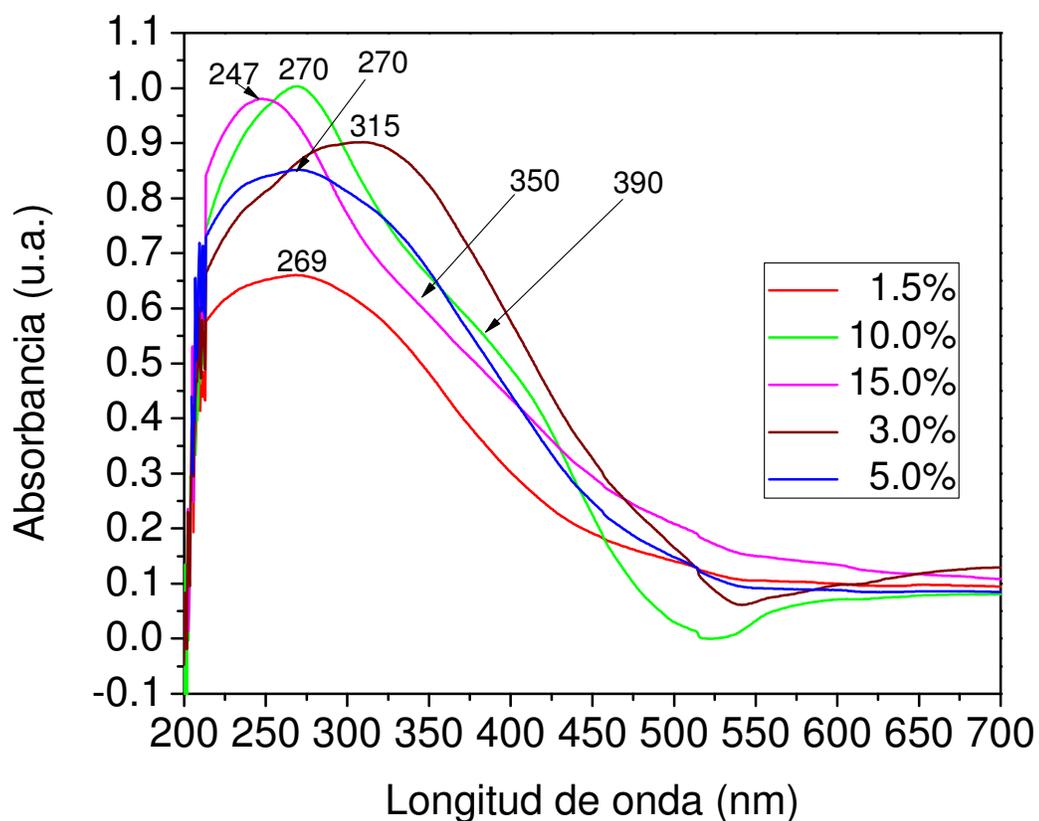
#### **4.2.5 Espectroscopía UV/Vis de las muestras reducidas en amoníaco**

Por medio de espectroscopía UV/Vis mediante reflectancia difusa se obtuvieron los espectros de absorbancia de las muestras reducidas con amoníaco, tomando como línea base el espectro de absorbancia del óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y poder observar sólo las transiciones ópticas del europio. En la Figura 50 se ilustra la comparación de los espectros de absorbancia de las muestras reducidas con amoníaco e impurificadas con los diferentes porcentajes de europio. Observamos que para porcentajes bajos de europio como lo son  $x = 1.5 \%$ ,  $3 \%$  y  $5 \%$  se observa principalmente el perfil de solo una banda ancha de absorción. Recordemos que las muestras reducidas con estos porcentajes son las que presentan una mayor cantidad de fases de alúmina, aquí el europio se incorpora en sitios del aluminio en la fase alúmina. Por el contrario, los espectros de las muestras con altos porcentajes de  $x = 10 \%$  y  $15 \%$  forman dos bandas cada espectro.



**Figura 49.** a) Imagen de MEB del polvo precursor impurificado con  $x = 10\%$  de Eu; se observan los poros micrométricos aparentes. b) Histograma de distribución de tamaño de poro. c) Imagen de MET de la muestra impurificada con  $x = 10\%$  después del tratamiento térmico (1100°C) durante 1 h con  $\text{NH}_3$ . Se observan nanocristales poligonales aparentemente facetados. d) Histograma de distribución de diámetros de estos nanocristales poligonales.

En la Tabla VII se enlistan los valores de localización de las bandas observadas en los espectros de absorbancia de las muestras reducidas con amoníaco se describe el mecanismo de proceso de absorción según la literatura [Blasse y Grabmaier 1994].



**Figura 50.** Espectros de absorbancia de las muestras reducidas en amoníaco y con diferentes porcentajes de europio.

**Tabla VII.** Valores máximos de las bandas de absorción de las muestras reducidas con amoníaco.

at. % de Eu	Localización de los máximos de bandas (nm)	Transferencia de carga (TC) o excitación directa (ED).
1.5	269	TC del Eu-O
3.0	315	TC del Eu-O
5.0	270	TC del Eu-O
10.0	270 <sup>a</sup> , 390 <sup>b</sup>	a. TC del Eu-O b. ED del ión Eu <sup>2+</sup>
15.0	250 <sup>a</sup> , 350 <sup>b</sup>	a. TC del Eu-O b. ED del ión Eu <sup>2+</sup>

Utilizando el criterio de la primera derivada de la absorbancia obtuvimos los valores calculados de las brechas energéticas ópticas indirectas para las muestras impurificadas con diferentes porcentajes de europio y reducidas en amoníaco. Estos valores se enlistan en la Tabla VIII. Se obtuvo un valor promedio de brecha energética indirecta de 4.824 eV para las muestras reducidas en amónico. Este valor es mucho menor que el valor reportado para el oxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que es de  $E_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8.8$  eV. Se concluye que las impurezas de europio generan estados virtuales entre las bandas de valencia y de conducción reduciendo así el valor de esta brecha energética.

**Tabla VIII.** Valores de la brecha energética de las muestras impurificadas con diferentes porcentajes de europio después de ser tratadas con amoníaco.

Muestra	Brecha energética calculada (eV)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8.8 eV (Peacock et al. 2002)
1.5 %	4.80
3.0 %	4.76
5.0 %	4.68
10.0 %	4.82
15.0 %	5.06

#### 4.2.6 Fotoluminiscencia antes y después de la reducción con $\text{NH}_3$

Los polvos precursores con distintas concentraciones de Eu son fotoluminiscentes bajo luz UV. En la Figura 51 a) se comparan los espectros de excitación. Los espectros de excitación se obtuvieron fijando la longitud de emisión en  $\lambda = 616$  nm. Se encontró sólo serie de picos asociada a las transiciones del  $\text{Eu}^{3+}$ . La transición  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  centrada en  $\lambda = 395$  nm fue la más intensa para todos los polvos precursores. Se observó que el polvo precursor impurificado con  $x = 10$  % de Eu mostró una intensidad luminiscente mayor respecto a los polvos precursores impurificados con otras concentraciones de Eu. En la Tabla IX, se enlistan las contribuciones encontradas en los espectros.

**Tabla IX.** Transiciones del  $\text{Eu}^{3+}$  encontradas en los espectros de luminiscencia de polvos precursores.

Longitud de onda (nm)	Transición del $\text{Eu}^{3+}$
275	Eu-O (TC)
318	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_6$
362	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$
381	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_4$
395	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$
416	${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_3$

En la Figura 51 b) se comparan los espectros de emisión de los polvos precursores para las diferentes concentraciones de Eu. Los espectros fueron obtenidos excitando los polvos precursores con luz UV de longitud de onda de  $\lambda_{\text{exc}} = 395$  nm. La contribución más intensa proviene de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$ , principalmente de la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  ( $\lambda = 616$  nm) llamada hipersensitiva, la cual provoca una emisión roja del polvo precursor. En segundo lugar de intensidad se encuentra la transición  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  ( $\lambda = 592$  nm) de transición tipo dipolo magnético. Se calculó el radio asimétrico para las transiciones  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  y  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  del  $\text{Eu}^{3+}$  y se encontró que dicho radio para el polvo precursor con  $x = 10$  % tiene el mayor valor seguido por la muestra con  $x = 3$  %. Lo anterior significó que en el polvo precursor con  $x = 10$  % de Eu los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  están localizados en sitios no centro-simétricos.

Después de la reducción con  $\text{NH}_3$  las muestras emitieron en verde cuando se excitaron con luz UV. En la Figura 52 a) se comparan los espectros de excitación de las muestras impurificadas con diferentes concentraciones de Eu. La muestra impurificada con  $x = 10$  % de Eu mostró la mayor intensidad luminiscente y su perfil de excitación es una banda ancha centrada en  $\lambda = 398$  nm, para la longitud de emisión fija de  $\lambda = 500$  nm (verde). Las muestras con otras concentraciones de Eu mostraron un pico de excitación centrado en  $\lambda = 352$  nm. Es probable que esta diferencia entre los máximos de las bandas anchas de

excitación para los porcentajes mencionados esté asociada con la diferencia de morfologías: porosa ( $x = 10\%$ ) y no porosas (otros porcentajes). Es probable también que en el caso poroso la transferencia de energía se favorezca debido a que estos poros pueden formar cavidades delgadas que transmitan la energía de la luz UV recibida, ya sea por excitación directa o por medio de asistencia de fonones. En la Figura 52 b) se comparan los espectros de emisión medidos excitando con luz UV de  $\lambda = 398\text{ nm}$  para  $x = 10\%$  y con  $\lambda = 352\text{ nm}$  para  $x = 3\%$  y  $5\%$ , y  $\lambda = 370\text{ nm}$  para  $x = 15\%$ . Se observa una banda ancha de emisión centrada en  $\lambda = 500\text{ nm}$  para la muestra impurificada con  $x = 10\%$  de Eu, mientras que para los otros polvos la banda de emisión está centrada en  $\lambda = 525\text{ nm}$ . La intensidad luminiscente en la muestra con  $x = 10\%$  es veinticinco veces mayor que la intensidad luminiscente de las otras muestras. No se encontraron líneas características de la emisión luminiscente del  $\text{Eu}^{3+}$ . La banda ancha de emisión centrada en  $\lambda = 500\text{ nm}$  está asociada a la transición  $4f^65d^1-4f^7$  del  $\text{Eu}^{2+}$ . Esto indicó que el  $\text{Eu}^{3+}$  se convirtió en  $\text{Eu}^{2+}$  al menos en la superficie de los granos de las muestras. Debido a la intensa emisión observada en la muestra impurificada con  $x = 10\%$  de Eu, se considera que este material es un buen candidato como convertidor de luz UV a visible y puede ser utilizado en las aplicaciones mencionadas en la introducción.

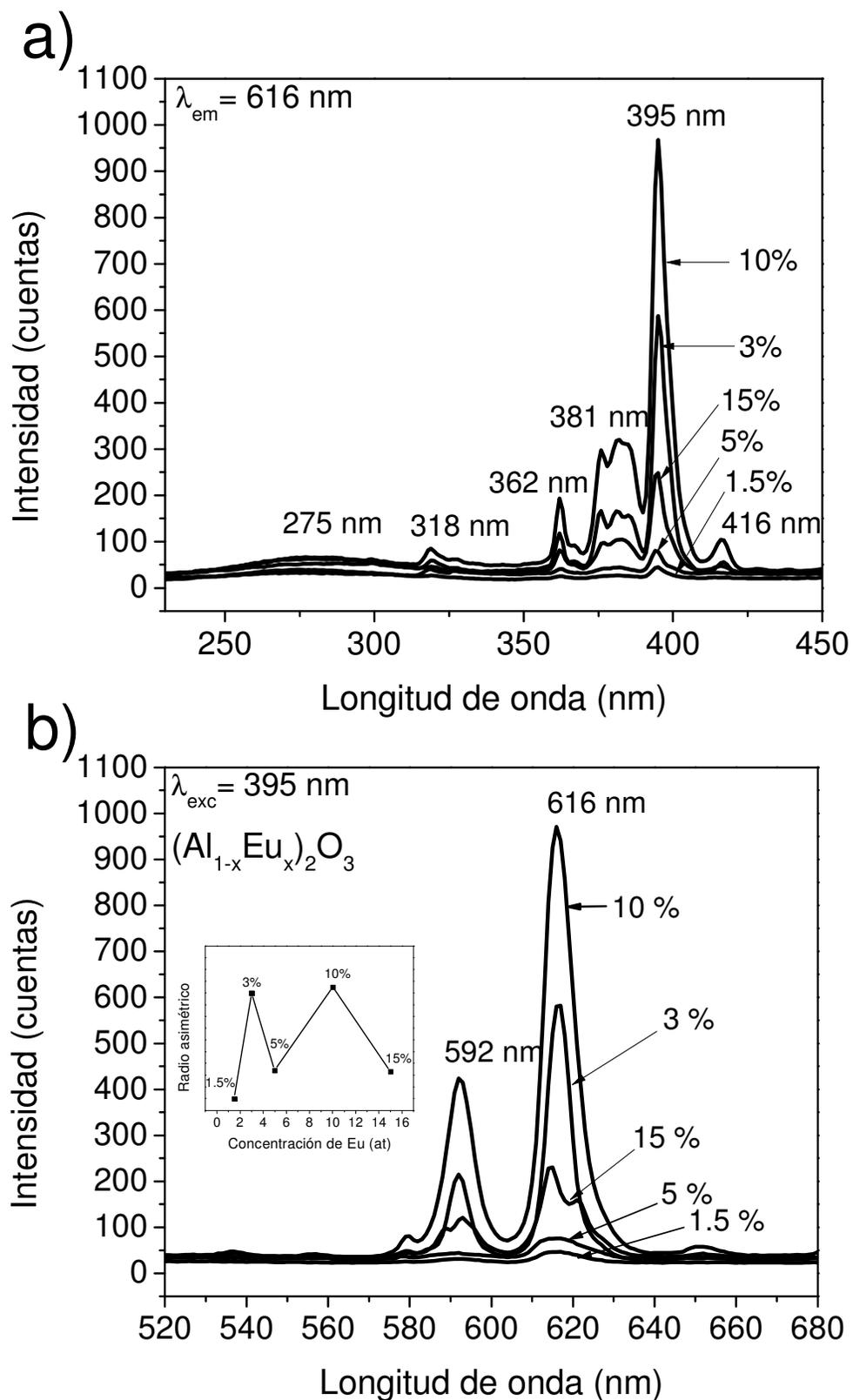
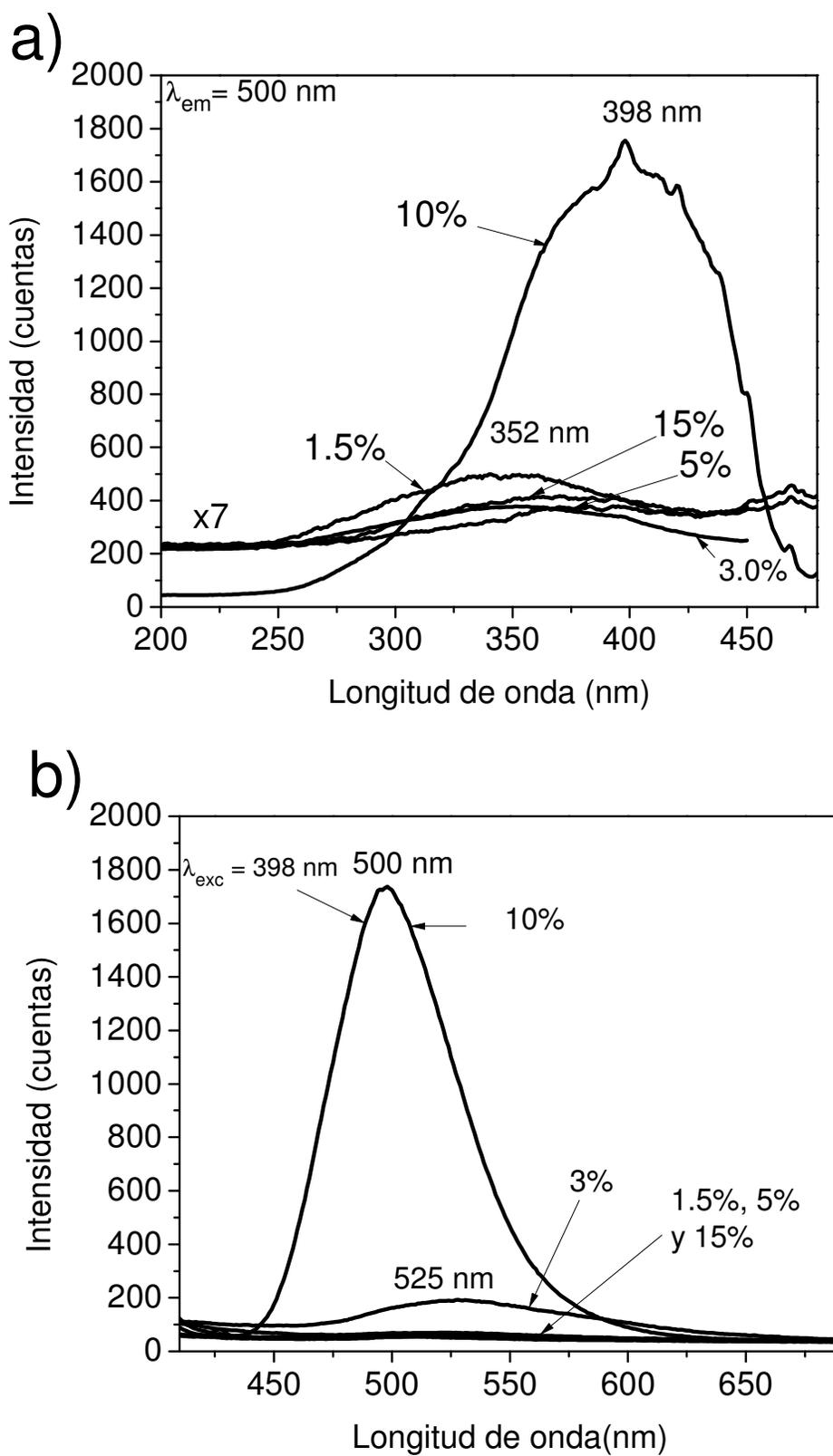


Figura 51. Espectros de fotoluminiscencia de los polvos precursores: a) excitación, y b) emisión.



**Figura 52.** Espectros de fotoluminiscencia de las muestras tratadas con  $\text{NH}_3$ : a) excitación y b) emisión.

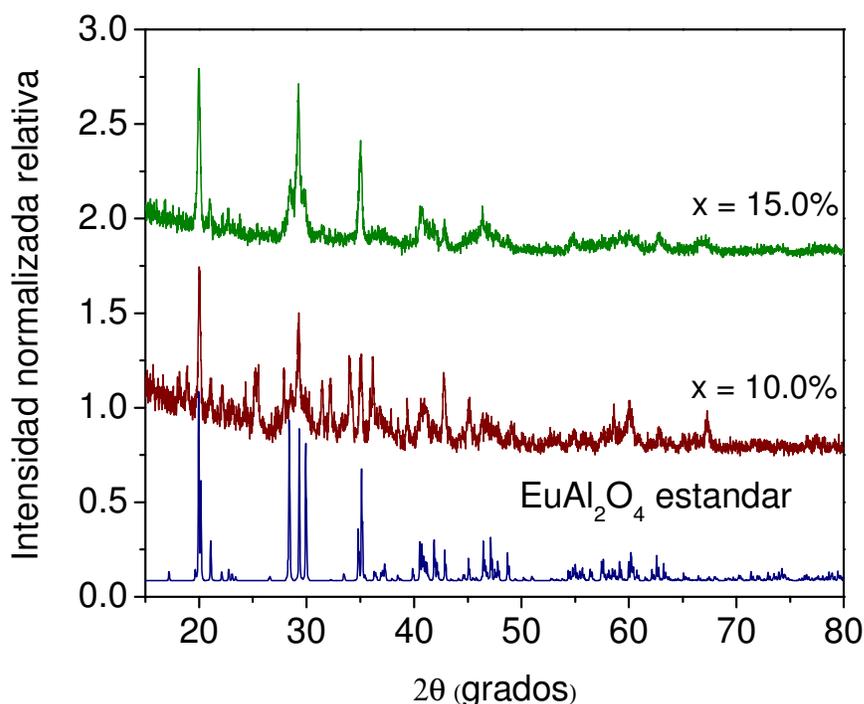
Los aluminatos de europio producidos utilizando como gas reductor amoníaco poseen bandas de emisión centradas en el rango  $\lambda = 500 \text{ nm} - 525 \text{ nm}$  que están asociadas a la transición  $4f^6 5d^1 - 4f^7$  del  $\text{Eu}^{2+}$ . Sin embargo, debido a las diferentes estructuras cristalinas mostradas por medio del análisis de difracción de rayos-X las propiedades de excitación son diferentes y están en el rango  $\lambda = 352 \text{ nm} - 398 \text{ nm}$ . Para los porcentajes de  $x = 1.5 \%$ , y  $3.0 \%$  se obtienen fases de alúminas impurificadas con  $\text{Eu}^{2+}$ . Para los porcentajes de  $x = 5.0 \%$  y  $x = 10.0 \%$  obtiene el compuesto  $\text{EuAlO}_3:\text{Eu}^{2+}$  con estructura ortorrómbica mezclado con alúminas y para  $x = 15.0 \%$  se obtiene solamente el compuesto  $\text{EuAlO}_3:\text{Eu}^{2+}$  con estructura ortorrómbica. Los polvos precursores en síntesis B varían en cuanto a la composición de europio, o también en cuanto a la razón Al/Eu. Esta razón varía en el rango  $5.66 \leq \text{Al/Eu} \leq 65.70$  (ver Tabla II). Los porcentajes de impurificación para que se cumpla esta variación van desde el  $x = 15.0 \%$  hasta  $x = 3.0 \%$ . La ausencia de la fase monoclinica con  $\text{NH}_3$  se debe a que la descomposición del amoníaco -en el rango de temperatura entre  $1000 - 1200^\circ\text{C}$ - no logra producir la suficiente cantidad de donadores de electrones porque a esa temperatura solamente el  $\sim 44 \%$  del  $\text{NH}_3$  se disocia liberando especies de  $\text{H}_2$ , y luego el  $\text{H}_2$  se tiene que descomponer en iones donadores de electrones. Por otro lado, la temperatura de disociación del  $\text{H}_2$  es de  $\sim 500^\circ\text{C}$  [*Handbook of Chemistry and Physics*, 1999], por lo que a temperaturas del orden de  $\sim 1100^\circ\text{C}$  la tasa de conversión  $\text{H}_2$  a iones  $\text{H}^+$  es muy alta, y se libera una gran cantidad de portadores de electrones logrando más eficientemente la reducción.

Hasta este punto del trabajo de tesis no se había logrado obtener el compuesto  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  con estructura monoclinica o una fase mayoritaria de él. Solo se había logrado obtener un  $20.0 \%$  de el compuesto  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  con estructura monoclinica cuando fue utilizado gas hidrógeno como agente reductor. Por lo que se decidió cambiar como gas reductor solo al hidrógeno, y tratar los polvos precursores impurificados con el  $x = 10.0 \%$  y  $x = 15.0 \%$  de europio a la temperatura de  $1100^\circ\text{C}$ .

### 4.3 Polvos tratados reducidos con hidrógeno

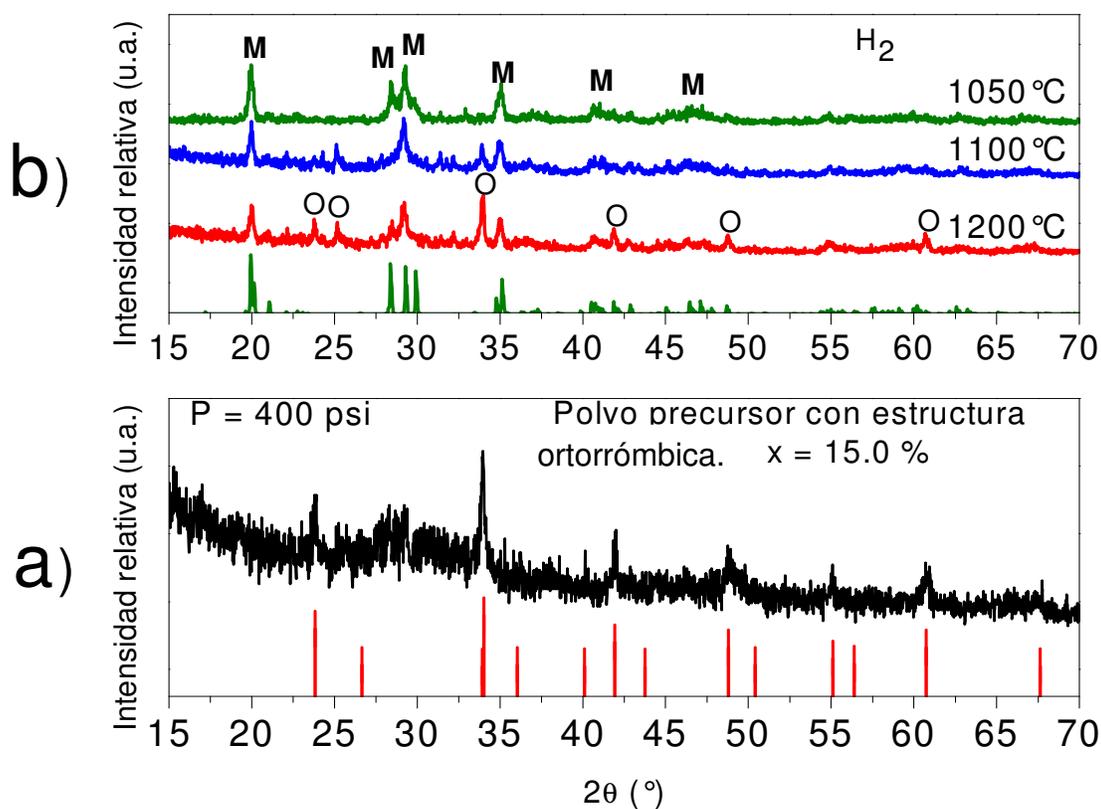
#### 4.3.1 Difracción de rayos-X de la fase monoclinica de $\text{EuAl}_2\text{O}_4$

La estructura monoclinica del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  se obtuvo partiendo de un polvo precursor cuya concentración atómica de Eu fue  $x = 15\%$ , la fase monoclinica se obtuvo después de reducir en  $\text{H}_2$  a alta temperatura. Se exploraron tres temperaturas 1050, 1100, y 1200°C para reducir este polvo precursor. La estructura monoclinica se obtuvo con la temperatura de 1050°C durante una hora en atmósfera de  $\text{H}_2$ . En la Figura 53 se comparan los espectros de los polvos reducidos con hidrógeno a las temperaturas de 1050 °C durante una hora, con los porcentajes de 10.0 % y 15.0 % de europio. Observamos que el polvo impurificado con el 10.0 % muestra una fase monoclinica incompleta, presentando líneas características de la fase ortorrómbica las cuales se indican con las letras “O” en el difractograma correspondiente. En contraparte, el polvo reducido cuya concentración es el 15.0 % muestra una mayor cantidad (~95 %) de fase monoclinica.



**Figura 53.** Comparación de los difractogramas de las muestras reducidas a una temperatura de 1050 °C en atmósfera de hidrógeno y cuyos porcentajes son del 10.0 % y 15.0 % de europio.

En la Figura 54 a) a se muestra el difractograma del polvos precursor producido por PACS con  $x = 15\%$  de Eu. Observamos que el polvo precursor producido con 400 psi posee principalmente la fase ortorrómbica del  $\text{EuAlO}_3$ . No obstante se observa una curva solapada que denota una posible fase amorfa en la señal obtenida del difractograma de la Figura 54 a). Esto puede ser atribuido a la existencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfo en el polvo precursor. En la Figura 54 b) se comparan los difractogramas del polvo reducido en atmósfera de  $\text{H}_2$  a tres diferentes temperaturas. Se observa que la fase monoclinica de  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  se estabiliza a la temperatura de  $1050^\circ\text{C}$ , y la fase ortorrómbica del  $\text{EuAlO}_3$  está presente en muy pequeñas cantidades. A mayores temperaturas ( $1100^\circ\text{C}$  y  $1200^\circ\text{C}$ ) la fase monoclinica está presente en menores cantidades y crece la cantidad de fase ortorrómbica de  $\text{EuAlO}_3$ .



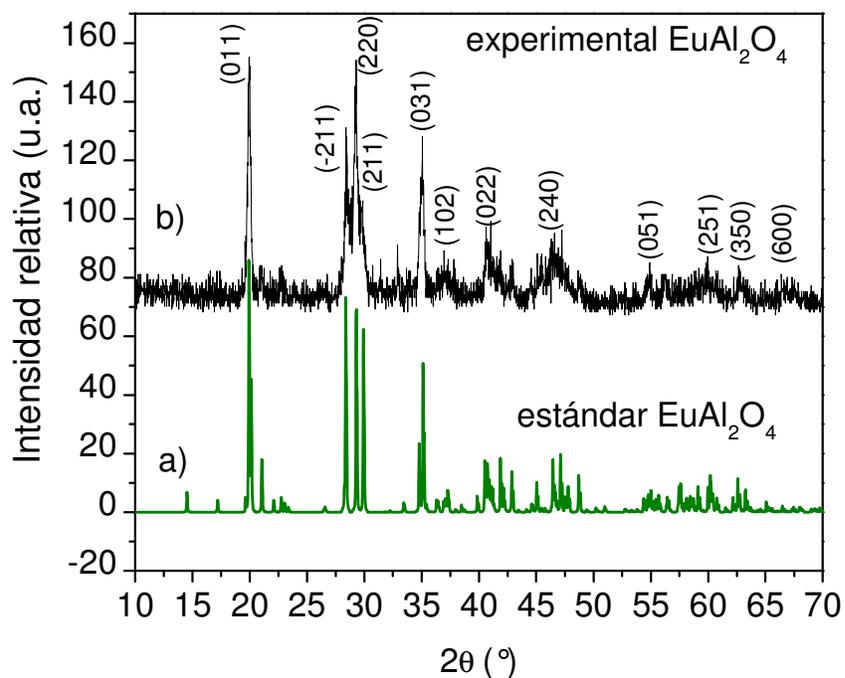
**Figura 54.** a) Polvo precursor sin reducción producido por PACS ( $x = 15\%$  de Eu). En el eje inferior las líneas verticales representan el patrón de la estructura ortorrómbica  $\text{EuAlO}_3$ . b) Comparación de los patrones de DRX del polvo reducido con  $\text{H}_2$  ( $x = 15\%$  de Eu)) y O: fase ortorrómbica del  $\text{EuAlO}_3$  (JCPDS 30-0012). M: fase monoclinica del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ , debajo de la comparación en líneas verticales verdes se grafica el patrón de DRX obtenido de la simulación de la estructura  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ .

En la Figura 55 se grafica sólo el difractograma del material que contiene la fase monoclinica, se indexan los principales planos de la estructura monoclinica; de  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  de acuerdo al patrón DRX de la  $\beta\text{-SrAl}_2\text{O}_4$  con número de tarjeta JCPDS 74-0794. En el difractograma de la fase monoclinica se observa que las reflexiones de los planos (011) y (220) poseen iguales intensidades y son las mayores. Las reflexiones correspondientes a la familia de planos (-211) y (211) son de menor intensidad. Típicamente en la estructura  $\beta\text{-SrAl}_2\text{O}_4$  la reflexión del plano (-211) muestra mayor intensidad (aproximadamente un 60 % de la intensidad del pico más intenso), y en orden decreciente se presentan las reflexiones de los planos (200) y (211). El difractograma estándar, graficado en verde, corresponde a la simulación de la estructura  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  podemos notar que la mayoría de los picos de difracción de rayos-X del patrón experimental (graficado en negro) coinciden con el patrón estándar. No obstante, se pueden observar diferencias en las intensidades relativas de ambos patrones. Por ejemplo, el pico de difracción que representa al plano de difracción (220) es de mayor intensidad en el patrón experimental que en el estándar simulado. Este efecto se debe a que el polvo reducido que contiene el compuesto  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  con estructura monoclinica es nanoestructurado, de tal manera que también observamos un suave ensanchamiento de los picos de difracción en el patrón experimental, esto debido a la mayor dispersión de los rayos-X al reducirse el tamaño de grano en el orden nanométrico. El efecto de ensanchamiento en los picos de difracción de rayos-X y ha sido observado anteriormente en mediciones de difracción de rayos-X de la beta tridimita  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  nanoestructurada [Qin *et al.* 2010]. Además en la beta tridimita  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  también se ha observado que el pico de difracción (220) crece y el pico (-211) decrece así como lo que se observa en el patrón de difracción de rayos-X del polvo que contiene la mayor cantidad de  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  nanoestructurado.

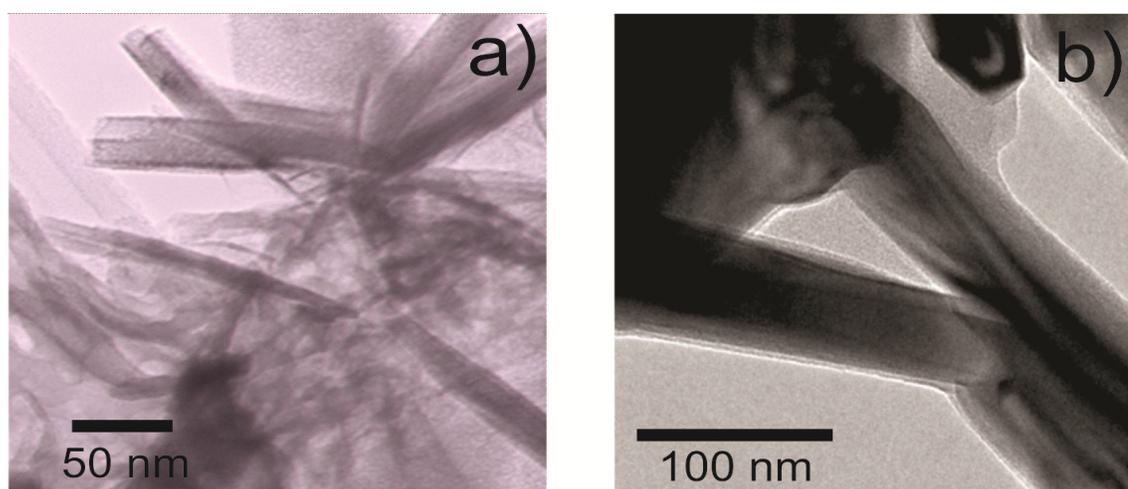
#### **4.3.2 Morfología de la estructura monoclinica de $\text{EuAl}_2\text{O}_4$**

Se observó por medio de MET morfología de nanovarillas del polvo reducido (1050 °C por 1 h) con  $\text{H}_2$  que posee la estructura monoclinica de  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ . En las Figura 56 a) y Figura 56 b) se observan imágenes representativas de las nanovarillas. Por medio de MET se determinó que las nanovarillas poseen longitudes ubicadas en el rango de 100-250 nm y

anchos en el rango de 30-80 nm. Una observación importante es que la morfología de varillas también se observó en los polvos reducidos de la síntesis A.



**Figura 55.** a) Patrón estándar de la estructura  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  isoestructural a la  $\beta\text{-SrAl}_2\text{O}_4$ . El patrón teórico se calculó con el programa Diamond 3.0 tomando las posiciones espaciales del fichero ICSD 26466 (ver apéndice A) pero cambiando los parámetros del átomo  $\text{Sr}^{2+}$  por los del  $\text{Eu}^{2+}$ . B) Patrón de DRX de la estructura monoclinica obtenida al reducir el polvo precursor ( $x = 15\%$ ) con  $\text{H}_2$  durante 1 h a  $1050^\circ\text{C}$ .

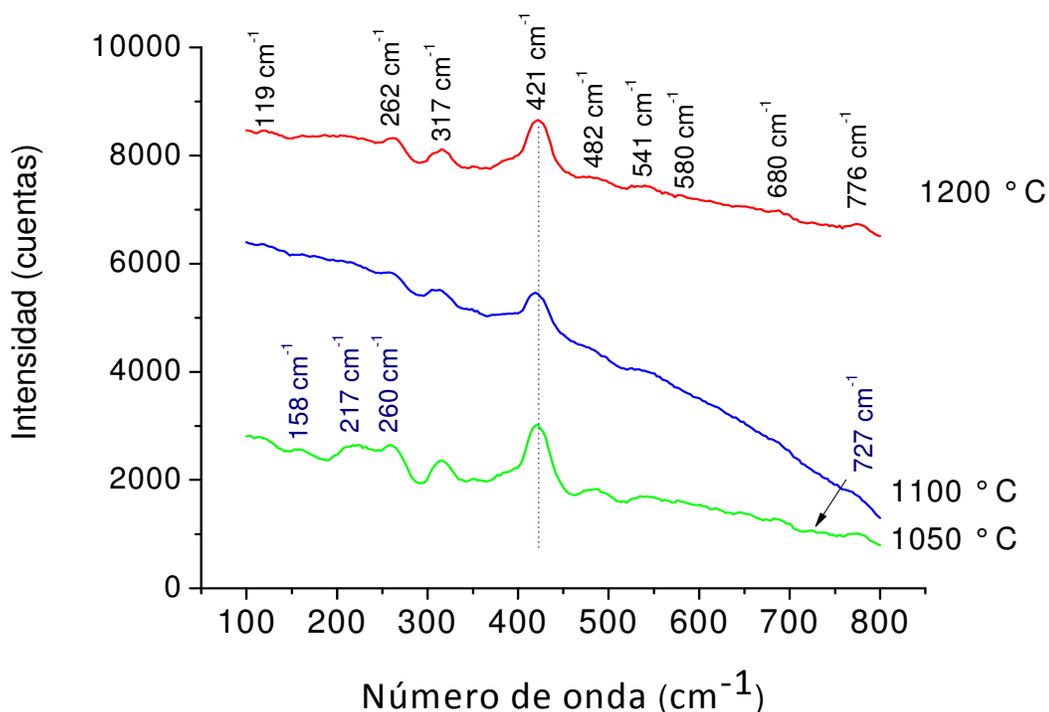


**Figura 56.** a) Cúmulo de nanovarillas observadas por MET encontrados en el polvo luminiscente con estructura  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ . b) Detalle de nanovarillas, mostrando cierto grado de coalescencia.

### 4.3.3 Espectroscopía Raman de los polvos reducidos

Con la finalidad de distinguir entre la energía radiativa ( $E_R$ ) de la no radiativa ( $E_{NR}$ ) se realizó espectroscopía Raman de algunas muestras. Las muestras que se analizaron fueron: las tres reducidas con hidrógeno a las temperaturas de 1050°C, 1100°C y 1200°C y cuyo porcentaje de impurezas de europio fue de  $x = 15.0 \%$ .

En la Figura 57 se ilustra la comparación de los espectros Raman de las muestras tratadas en atmósfera de hidrógeno con las tres diferentes temperaturas (1050 °C, 1100 °C y 1200 °C). El rango para observar las señales Raman en estas muestras va desde  $100 \text{ cm}^{-1}$  hasta  $800 \text{ cm}^{-1}$ ; este rango se escogió así con base en la literatura y es el rango de energía para los enlaces de compuestos inorgánicos [Socrates 2001]. Observamos que existe un solapamiento de la señal de la luz dispersada de Raman y la fluorescencia de la muestra, dicho solapamiento en la señal se logra ver de manera descendente con el aumento de la energía en la abscisa en los espectros Raman. No obstante, distinguimos picos característicos de dispersión Raman correspondientes a enlaces O-Al-O, E-O, además de algunos modos vibracionales octaédricos ( $\text{EuO}_8$ ) y tetraédricos ( $\text{AlO}_4$ ). Los valores máximos correspondientes a las señales de dispersión Raman se enlistan en la Tabla X de acuerdo al modo de vibración encontrado en la literatura, se presenta la energía en  $\text{cm}^{-1}$  y en otra columna se presenta la conversión a unidades de eV. Se realiza la suma para encontrar un valor aproximado de las vibraciones de la red por medio de esta técnica de Raman. En la Tabla X se muestran los valores de las energías de los modos vibracionales encontrados por medio de espectroscopía Raman, encontramos que esa energía no radiativa suma aproximadamente  $E_{NR} = 0.61 \text{ eV}$ , se hace la suma en el último renglón de la Tabla y esta se redondea en  $E_{NR} = 0.60 \text{ eV}$ . La señal de dispersión Raman con mayor intensidad es la ubicada en  $421 \text{ cm}^{-1}$ ; esta señal corresponde a las vibraciones del tipo flexión simétrica (bending) de los enlaces O-Al-O de los tetraedros unidos por las esquinas que forman la estructura monoclinica  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ .



**Figura 57.** Espectros Raman de las muestras tratadas con hidrógeno a diferentes temperaturas y cuyo porcentaje de impurificación es de  $x = 15.0\%$ . Se excitó las muestras con un haz de laser de longitud de onda  $\lambda = 632$  nm de He-Ne.

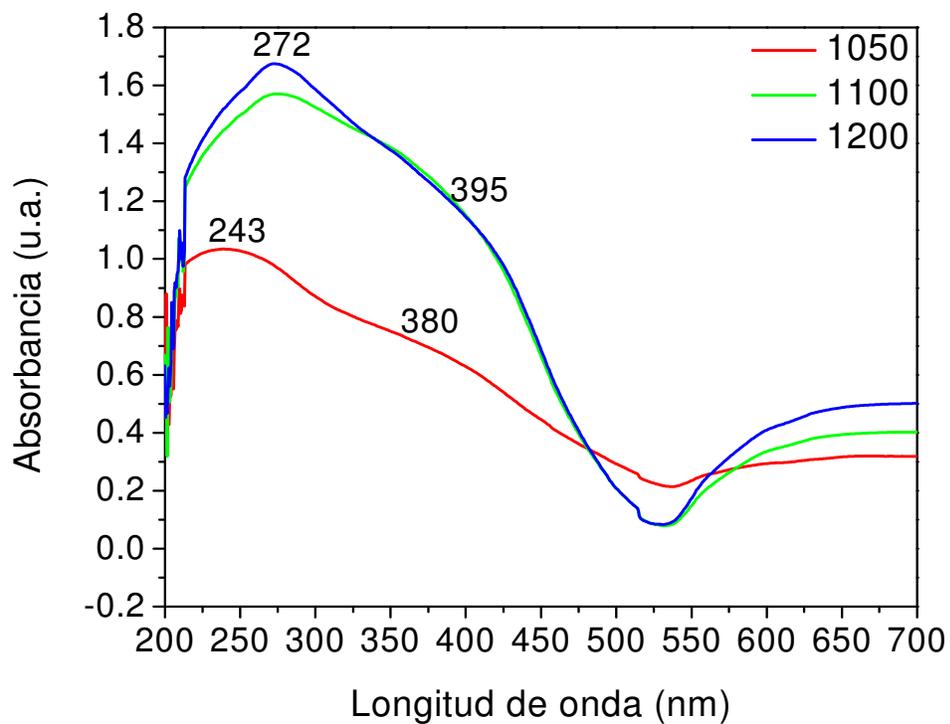
**Tabla X.** Posición y asignación de las señales por espectroscopía Raman de las muestras tratadas con hidrógeno a diferentes temperaturas.

Señal Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Energía (eV)	Enlace y modo de vibración
119	0.01477	Desconocida
158	0.01961	EuO <sub>8</sub> v1 (Chen <i>et al.</i> 2003)
217	0.02700	EuO <sub>8</sub> v2(Chen <i>et al.</i> 2003)
262	0.03252	EuO <sub>8</sub> v3(Chen <i>et al.</i> 2003)
421	0.05225	O-Al-O flexión simétrica (Cordoncillo <i>et al.</i> 2009)
482	0.06000	O-Al-O flexión simétrica (Cordoncillo <i>et al.</i> 2009)
541	0.06715	$\nu_2$ (AlO <sub>4</sub> ) (Chen <i>et al.</i> 2003)
580	0.07200	$\nu_1$ (AlO <sub>4</sub> ) (Socrates G. 2001)
680	0.08440	$\nu_1 + \nu_4$ (AlO <sub>4</sub> ) (Socrates G. 2001)
727	0.09023	$\nu_1 + \nu_4$ (AlO <sub>4</sub> ) (Socrates G. 2001)
776	0.09632	$\nu_1 + \nu_4$ (AlO <sub>4</sub> ) (Socrates G. 2001)
<b><math>\Sigma E_{NR} = 0.61</math> eV</b>		

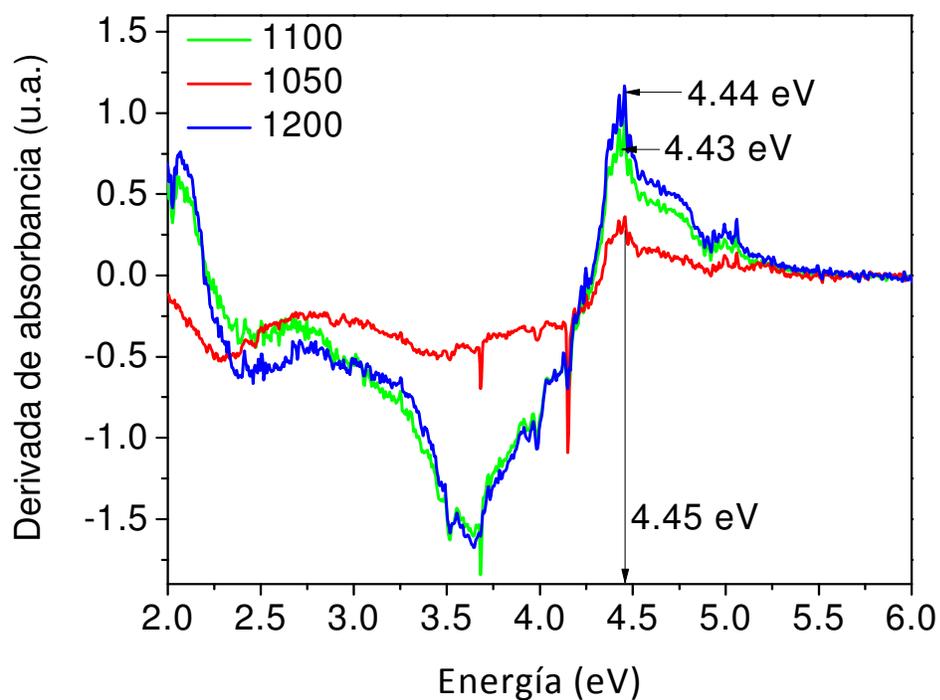
#### 4.3.4 Espectroscopía UV/Vis del $\text{EuAl}_2\text{O}_4$

Para obtener las medidas de absorbancia se tomo como línea base el espectro de la absorbancia del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y de esta manera obtuvimos la absorbancia del europio en los polvos reducidos. No observamos la banda asociada al ión  $\text{Eu}^{3+}$ , por lo que podemos asegurar que para este caso los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  contenidos en los polvos precursores fueron eficientemente convertidos en iones  $\text{Eu}^{2+}$ . En la Figura 58 se exhiben los espectros de absorbancia de los polvos reducidos con hidrógeno con tres temperaturas diferentes; el porcentaje de europio del polvo precursor es  $x = 15.0 \%$ . Se observa mayor absorción para el polvo que fue tratado a una temperatura de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , y una menor absorción para el polvo tratado a  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ . En los tres casos se puede apreciar dos bandas de absorción. Para los casos de las muestras tratadas a  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , las bandas centradas en  $272 \text{ nm}$  corresponden a la absorción debido a la transferencia de carga Eu-O. Las bandas centradas en  $395 \text{ nm}$  corresponden a la excitación directa de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ . Para la muestra tratada a  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  (mayoritariamente monoclinica) el máximo de absorción está centrado en  $243 \text{ nm}$  y corresponde a la banda de transferencia de carga Eu-O. La otra banda centrada en  $380 \text{ nm}$  es la excitación directa de los iones  $\text{Eu}^{2+}$  [Shiernieg *et al.* 2005].

Para determinar el valor de la brecha energética prohibida ( $E_g$ ) del polvo luminiscente que contiene la mayor cantidad del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  se calculó la derivada de primer orden de la absorbancia (el máximo absoluto de la derivada corresponde al valor de la brecha energética prohibida) [Manasreh 1996; Perea 2006]. En la Figura 59 se muestran los gráficos de la derivada de los espectros de absorbancia de los polvos tratados en atmósfera de hidrógeno a las tres temperaturas mencionadas. El valor de la brecha energética prohibida del polvo que contiene mayor cantidad de compuesto  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  con estructura monoclinica es  $E_g = 4.45 \text{ eV}$ . Esta amplia brecha energética convierte al material en un aislante. Debido a que no existe antecedente alguno, éste es el primer cálculo estimado a partir de medidas físicas en el que se obtiene un valor para la brecha energética de este material.



**Figura 58.** Espectros de absorbancia de los polvos reducidos con hidrógeno y tratados térmicamente a las temperaturas de 1050 °C, 1100 °C y 1200 °C.



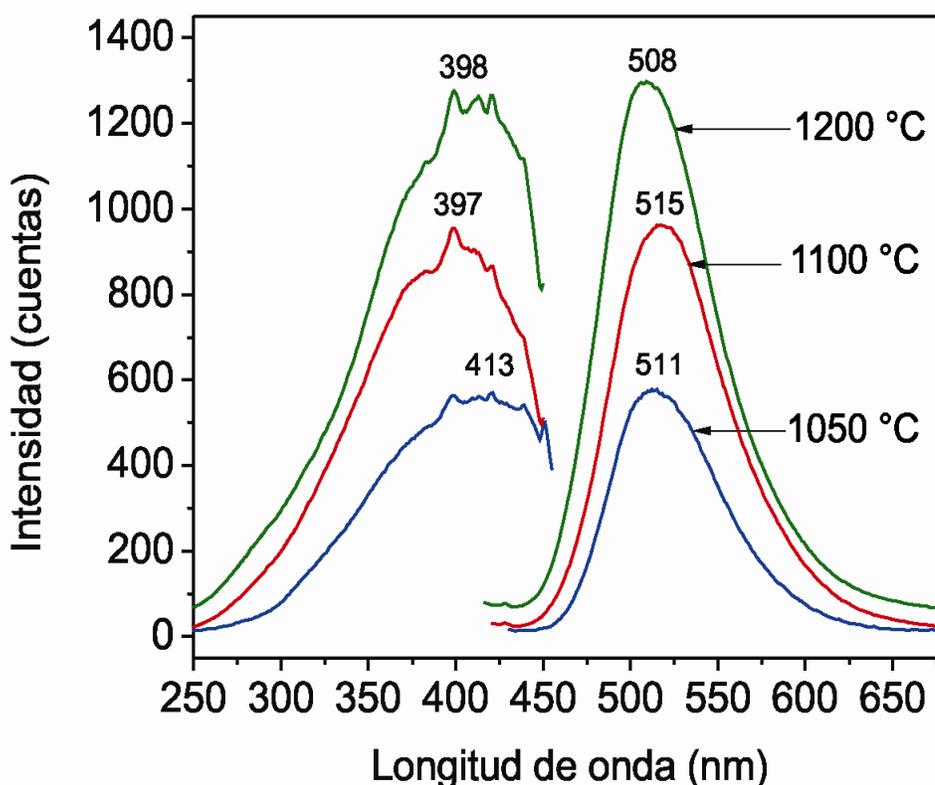
**Figura 59.** Gráfica de la derivada de primer orden de la absorbancia de los polvos luminiscentes tratados a diferentes temperaturas en atmósfera de hidrógeno.

### 4.3.5 Fotoluminiscencia de los aluminatos obtenidos por reducción con hidrógeno

En la Figura 60 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de excitación y emisión del los materiales reducidos en hidrógeno y con las temperaturas de 1050 °C, 1100 °C y 1200 °C. El material que contiene la mayor cantidad de compuesto (producido a 1050 °C)  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  con estructura monoclinica posee una menor emisión fotoluminiscente. El material tratado térmicamente a 1200 °C posee la emisión más intensa. Para los tres casos, se observa una banda ancha de excitación que va desde 300 hasta 440 nm aproximadamente., centrada en  $\lambda_{\text{exc}} = 412$  nm. El espectro de emisión muestra un pico centrado en verde  $\lambda = 514$  nm. El rango de excitación del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  comprende desde el UV hasta el azul, lo cual lo convierte en un material muy favorable para las aplicaciones en WLEDs que se mencionan en la introducción.

Notamos que el polvo que posee mayor cantidad de fase monoclinica posee su máximo de excitación en  $\lambda = 413$  nm ( $E_{\text{exc}} = 3.0$  eV) y un máximo en su emisión centrado en  $\lambda = 511$  nm ( $E_{\text{em}} = 2.40$  eV), correspondiente a una emisión verde. Tomando en cuenta el valor de la brecha energética prohibida calculado por medio de la derivada de la absorbancia para la muestra reducida a 1050 °C se tiene un valor calculado de  $E_g = 4.45$  eV. De aquí que los niveles energéticos del  $\text{Eu}^{2+}$  están inmersos en la brecha energética, planteamos dos diagramas esquemáticos para explicar la luminiscencia de este material (el que contiene mayor cantidad de fase monoclinica). La luz azul de  $\lambda_{\text{exc}} = 413$  nm ( $E_{\text{exc}} = 3.0$  eV) excita a la red cristalina que constituye al polvo reducido que contiene la mayor cantidad de el compuesto  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  con estructura monoclinica. Esta luz con energía de  $E_{\text{exc}} = 3.0$  eV se transfiere por medio de los diferentes modos de vibración observados por medio de la espectroscopía Raman, se encontró que la energía no radiativa es aproximadamente  $E_{\text{NR}} = 0.60$  eV, y ésta proviene de los modos de vibración de los enlaces Eu-O y Al-O que conforman al octaedro  $\text{EuO}_6$  y al tetraedro  $\text{AlO}_4$ . De tal manera que la emisión máxima consta de una banda ancha centrada en  $\lambda = 513$  nm cuya energía es  $E = 2.4$  eV y corresponde a emisión fotoluminiscente verde. La energía de excitación se transfiere por

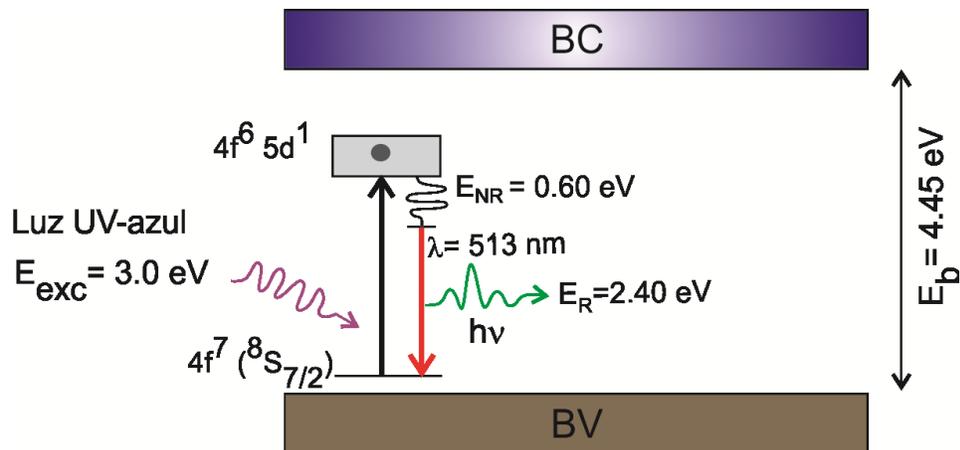
vibraciones de la red cristalina las cuales se observaron por espectroscopía Raman, y de ahí que los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  son excitados, el proceso es como sigue: al excitar los iones  $\text{Eu}^{2+}$  dentro de esta estructura octaédrica  $\text{EuO}_6$  los electrones pasan del estado base  $4f^7$  al estado excitado  $4f^65d^1$ ; después los electrones se relajan al estado  $4f^7$ , liberando luz verde con energía  $E = 2.40 \text{ eV}$  ( $\lambda = 513 \text{ nm}$ ). Lo anterior se pone en el esquema de la Figura 61.



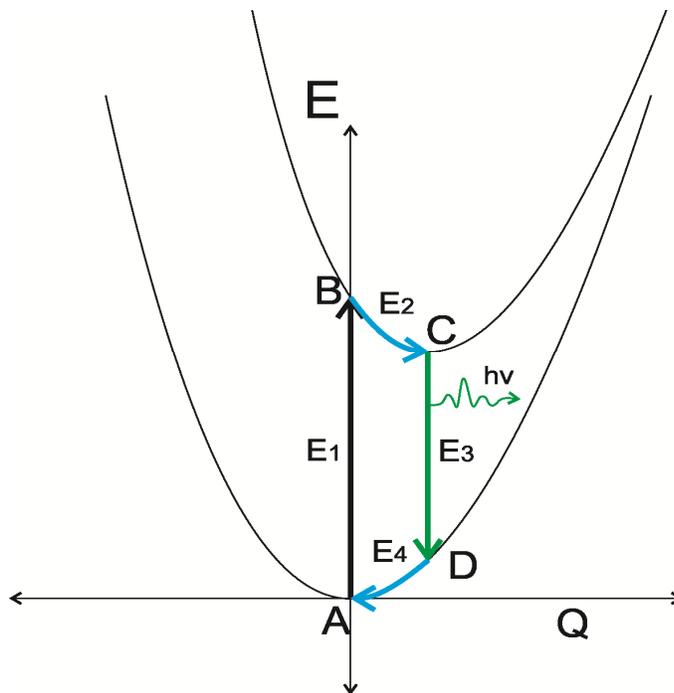
**Figura 60.** Espectro de fotoluminiscencia de excitación y de emisión de los polvos reducidos en flujo de hidrógeno a tres diferentes temperaturas.

Lo anterior también se puede visualizar por medio del modelo de coordenadas configuracionales (Figura 62) que ilustra la absorción y emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  que se encuentra en la red cristalina del sistema  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ . Un electrón inicialmente en el estado base **A**, absorbe la energía  $E_1$  para pasar al estado excitado **B**, el complejo se relaja hasta el estado mínimo **C** del estado excitado liberando energía no radiativa  $E_2$ , que son los modos vibracionales de los enlaces  $\text{Eu-O}$ ,  $\text{O-Al-O}$  observados por medio de la técnica Raman.

Después el electrón se desexcita hasta el estado **D** liberando un fotones con energía  $E_3$ . Finalmente el enlace Eu-O se relaja llegando hasta el estado base **A** liberando energía no radiativa  $E_4$ .



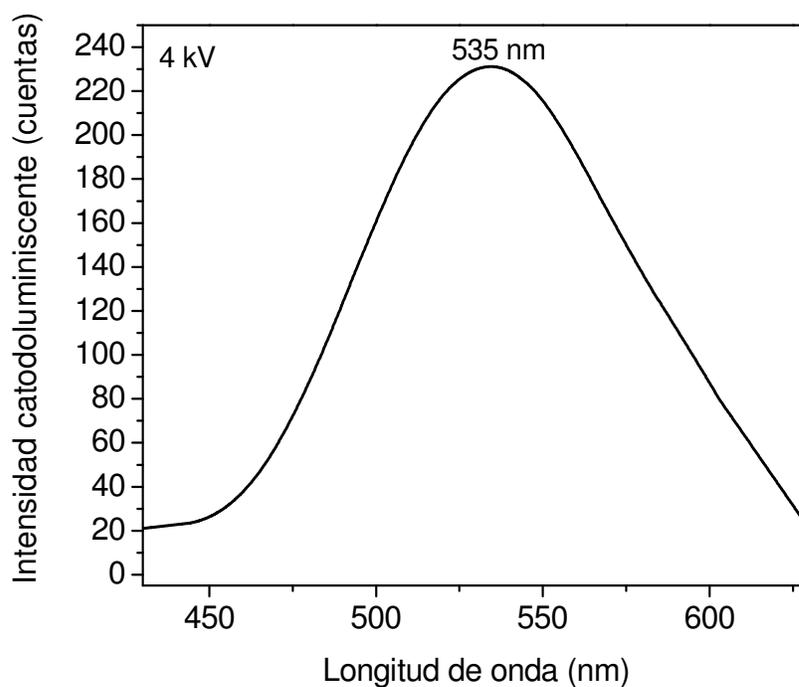
**Figura 61.** Esquema que representa el mecanismo de fotoluminiscencia en el polvo que contiene la mayor cantidad de compuesto  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  con estructura monoclinica.



**Figura 62.** Diagrama de coordenadas configuracional del complejo del  $\text{Eu}^{2+}$  en la estructura  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ .

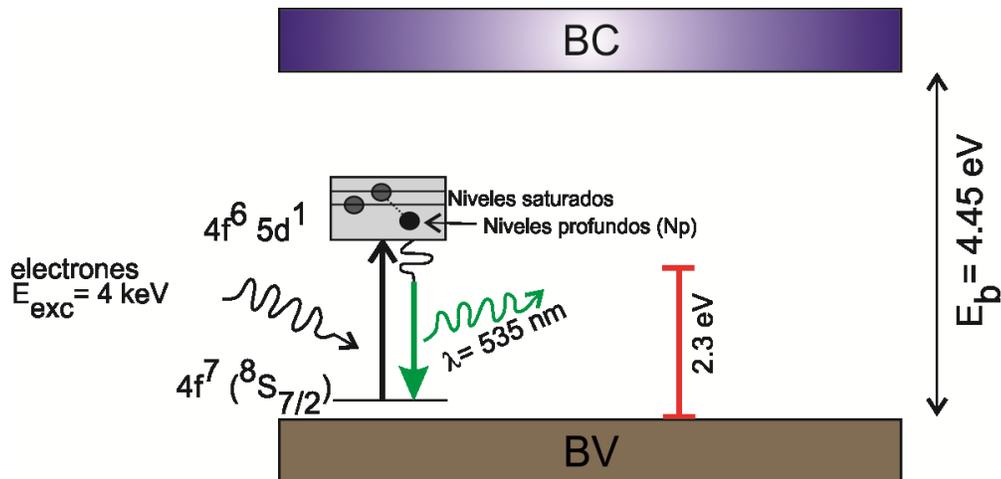
### 4.3.6 Caracterización por catodoluminiscencia

En la Figura 63 se muestra el espectro de catodoluminiscencia del polvo reducido que corresponde a la estructura monoclinica de  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ . Podemos observar que existe un corrimiento del máximo de emisión ( $\lambda = 535 \text{ nm}$ ,  $E_c = 2.3\text{eV}$ ) en comparación con el espectro de fotoluminiscencia ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ,  $E = 2.4 \text{ eV}$ ). Este corrimiento ( $E-E_c= 0.1 \text{ eV}$ ) es atribuido a la recombinación de los electrones que pasan del estado excitado  $4f^65d^1$  hacia niveles profundos (Np) de la propia banda  $4f^65d^1$ . Hay que recordar que los electrones poseen una energía  $10^3$  veces mayor que los fotones, y esto satura los primeros estados excitados  $4f^65d^1$ .



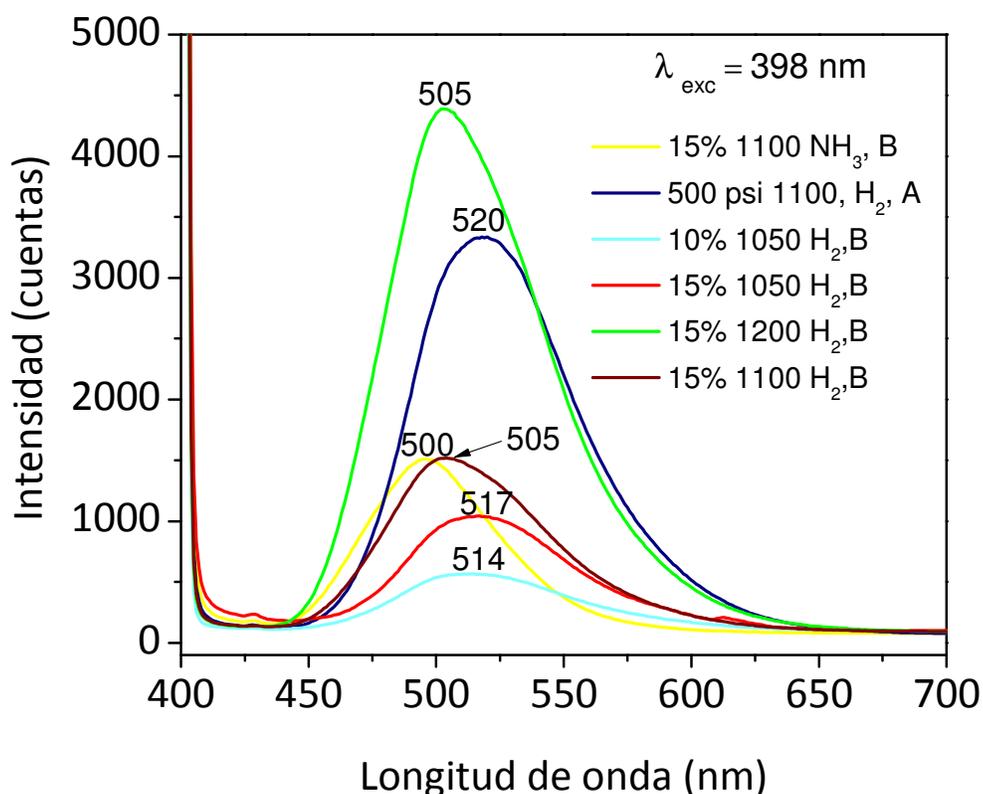
**Figura 63.** Espectro de catodoluminiscencia del  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ . Se obtuvo utilizando una fuente de bombardeo de electrones de  $4\text{keV}$ .

Por lo tanto, una gran cantidad de electrones se recombinan con estados excitados Np en la banda  $4f^6 5d^1$ . Esto se ilustra esquemáticamente en el diagrama de la Figura 64.



**Figura 64.** Esquema para explicar la catodoluminiscencia en la estructura  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ . Np son niveles profundos de la misma banda  $4f^6 5d^1$ .

Con el fin de determinar cuál de todas las muestras posee mayor intensidad luminiscente, se seleccionaron las muestras más intensas entre ellas reducidas con hidrógeno y amoníaco. Se seleccionó la longitud de onda de excitación de  $\lambda_{\text{exc}} = 398 \text{ nm}$  y se obtuvieron los espectros de fotoluminiscencia para este valor de excitación. En la Figura 65 se muestra la comparación de los espectros de luminiscencia de las muestras que presentan mayor intensidad luminiscente en verde. Observamos que poseen diferentes valores máximos de emisión ubicados en el rango de longitudes de onda de 500 nm a 525 nm. Observando los resultados notamos que la muestra que presenta mayor intensidad es la reducida en hidrógeno y que posee 15.0 % de impurificación de europio con un precursor base producido por síntesis B. Esta muestra presenta la mezcla de las fases  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{EuAlO}_3$ . La muestra que contiene la mayor cantidad de fase monoclinica  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  posee una intensidad luminiscente por debajo de esta muestra y al parecer la luminiscencia es más intensa cuando también se encuentra presente la fase  $\text{EuAlO}_3$ . Concluimos que las muestras que poseen mayor intensidad luminiscente son las tratadas con hidrógeno como gas reductor.



**Figura 65.** Espectros de emisión de las muestras que poseen mayor intensidad luminiscente y que fueron producidas en este trabajo, tomando como precursores bases de la síntesis A y la síntesis B. Se indican los valores de temperatura, gas reductor utilizado, y el tipo de precursor.

Finalmente, tomando en cuenta todos los resultados de esta tesis, podemos argumentar que para producir polvos luminiscentes verdes con de composición  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$  y con estructura monoclinica son necesarios tratamientos térmicos, utilizando como gas reductor hidrógeno puro. Como se vio en los resultados, utilizando como gas reductor al amoníaco no se forma la fase monoclinica, sino que se preserva la fase ortorrómbica del  $\text{EuAlO}_3$ . La concentración de europio que funcionan para producir mayor cantidad de fase monoclinica y nanoestructurada es la de 15.0 %. La luminiscencia verde es de mayor intensidad cuando los polvos son reducidos en hidrógeno. Los polvos luminiscentes producidos en este trabajo son excitables en el rango del UV de onda larga (360 nm) hasta el azul (450), además de ser excitados eficientemente con bombardeo de electrones desde los 400 V. La luminiscencia de algunos polvos producidos hace un año se ha preservado. Por lo que, estos materiales son estables en su luminiscencia, siendo buenos candidatos en diversas aplicaciones como lámparas de emisión blancas y televisores de nueva generación.

# Capítulo V

## 5. Conclusiones

- Se produjeron materiales luminiscentes nanocristalinos y microcristalinos de aluminato de europio en forma de polvo con emisión en verde ( $\lambda_{em} = 500 \text{ nm}- 525 \text{ nm}$ ) cuando son excitados con luz UV y/o azul en el rango de excitación de  $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}- 450 \text{ nm}$ . Esta propiedad favorece a los materiales ya que se pueden utilizar en aplicaciones para nuevos prototipos de diodos emisores de luz blanca (WLEDs) de bajo consumo energía.
- Se utilizó el método de síntesis por combustión asistida con presión (PACS) por primera vez para producir los precursores de aluminatos de europio con emisión en verde.
- Se siguieron dos rutas de preparación de los precursores. En la primera se exploraron los efectos de la presión en PACS como función de las fases cristalinas, manteniendo la razón atómica Al/Eu = 2.0 constante en la reacción química para producir dichos precursores. De aquí concluimos que los efectos de la presión en los precursores no están relacionados con la formación de la fase cristalina, y que están relacionados con la razón Al/Eu y las condiciones de humedad durante la técnica PACS. En la segunda, se exploraron los efectos de la concentración de las concentraciones discretas del rango 1.5-15.0 %, manteniendo la presión fija en 400 psi. Con base en los resultados, se concluye que para bajas concentraciones (1.5 %, 3.0 % y 5 %) los precursores poseen fases cristalinas de compuestos de alúmina y para altas concentraciones (10.0 % y 15.0 %) la fase predominante es la ortorrómbica que corresponde a el compuesto  $\text{EuAlO}_3$ .
- Los materiales luminiscentes producidos con la condición de tratamiento térmico en atmósfera de amoníaco poseen menores emisiones luminiscentes que los materiales producidos con atmósfera de hidrógeno.

- Para bajas concentraciones atómicas de europio  $x = 1.5 \%$ ,  $3.0 \%$  y  $5.0 \%$  los precursores y las muestras reducidas en amoníaco mostraron fases de compuestos de óxido de aluminio (alúminas). Para las concentraciones de  $x = 10 \%$  y  $x = 15 \%$  de europio los precursores y las muestras reducidas con amoníaco exhibieron la fase de aluminato de europio con estructura ortorrómbica  $\text{EuAlO}_3$ .
- Para las concentraciones de  $10 \%$  y  $15 \%$  de las muestras tratadas con hidrógeno puro a  $1050^\circ\text{C}$ , se observa la fase monoclinica y la fase ortorrómbica. Para el caso de la muestra reducida e impurificada con  $x = 10 \%$  de europio, se encontró que aproximadamente un  $60 \%$  de fase monoclinica y un  $40 \%$  de fase ortorrómbica. Para el caso de la muestra reducida con  $x = 15 \%$  y tratada a  $1050^\circ\text{C}$  se obtuvo aproximadamente un  $95 \%$  de fase monoclinica.
- La luminiscencia verde de los materiales producidos se debe a las transiciones permitidas  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$  del ión  $\text{Eu}^{2+}$  cuando la luz UV o azul se absorbe y se transfiere a través de la red cristalina de estos materiales por medio de las vibraciones de los tetraedros  $\text{AlO}_4$  y octaedros  $\text{EuO}_6$  observadas por medio de espectroscopía Raman. Los materiales luminiscentes verdes se excitan eficientemente con fotones de UV de longitud de onda larga hasta el azul y con haz de electrones.
- Debido al rango de excitación de  $360 \text{ nm} - 450 \text{ nm}$  y el rango de emisión  $500 \text{ nm} - 525 \text{ nm}$ , los materiales producidos en este trabajo pueden ser buenos candidatos para ser utilizados en prototipos de diodos emisores de luz blanca basados en materiales luminiscentes convertidores de luz, así como para producir la componente verde en pantallas de despliegue de nueva generación.

## **Trabajo Futuro**

Queda pendiente como trabajo futuro, explorar la síntesis de precursores por medio de la técnica PACS, aplicando presiones superiores a 500 psi. También se propone realizar mediciones exactas de la eficiencia cuántica de los materiales estudiados en esta tesis, ya que, debido a las pequeñas cantidades (menores a un gramo) obtenidas después de los altos tratamientos térmicos, no fue posible determinar la eficiencia cuántica con exactitud.

## Literatura citada

**Aguilar** D., A. Fernández, P. Quintana. 1999. Apuntes curso taller. 2do Congreso Nacional de Cristalografía. 52 pp

**Beeston** B. E. P., W. R. Horne y R. Markham. 1973. Electron diffraction and optical diffraction techniques. North-Holland Publishing. Elsevier. New York, USA. 444 p.

**Bethe** H. 1929. Splitting of Terms in Crystals. Ann Physik. 5 (3): 133-206 p.

**Blasse** G. y B.C. Grabmaier. 1994. Luminescent materials. Springer-Verlang. Berlin. Germany, Primera edición. 232 p.

**Bosze**, E.J., J. McKittrick, G.A. Hirata. 2003. Investigation of the Physical Properties of a Blue-emitting Phosphor Produced Using a Rapid Exothermic Reaction. Mater. Sci. Eng. B. 97: 265-274 p.

**Candela** L. y D. Perlmutter. 1992. Kinetics of boehmite formation by thermal decomposition of gibbsite. Ind. Eng. Chem. Res., 31: 694-700 p.

**Chander** H. 2005. Development of nanophosphors-A review. Materials Science and Engineering R. 49: 113-155 p.

**Chen** Y. F., P. K. Lim, S. J. Lim, Y. J. Yang, L. J. Hu, H. P. Chiang y W.S.Tse. 2003. Raman scattering investigation of Yb:YAG crystals grown by the Czochralski method. J. Raman Spectrosc. 34: 882-885 pp.

**Cordoncillo** E., B. Julian-Lopez, M. Martínez, M. L. Sanjuán y P. Escribano. 2009. New insights in the structure-luminescence relationship of Eu:SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Journal of Alloys and Compounds 484: 693–697 pp.

**Cotton** A. y G. Wilkinson. 1981. Química Inorgánica Avanzada. Editorial Limusa. United Kingdom. Primera edición. Barcelona España, 1670 p.

### Literatura citada (continuación...)

**Dimple** P. Dutta y A. K. Tyagi. 2009. Inorganic phosphor materials for solid state white light generation. *Solid State Phenomena*. 155: 113-143 p.

**Dong** G. X. Xiao, L. Zhang, Z. Ma, X. Bao, M. Peng, Q. Zhang y J. Qiu. 2011. Preparation and optical properties of red, green and blue afterglow electrospun nanofibers. *J. Mater. Chem.* 21: 2194-2203 p.

**Du** N., H. Zhang, B. Chen, J. Wu, D. Li y D. Yang. 2007. Low temperature chemical reaction synthesis of single-crystalline  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  nanorods and their thermal conversion to  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  nanorods. *Nanotechnology*. 18: 65605 p.

**Dorenbos** P. 2003. Energy of the first  $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$  transition of  $\text{Eu}^{2+}$  in inorganic compounds. *Journal of Luminescence*. 104: 239-260 p.

**Dorenbos** P. 2002. Crystal field splitting of lanthanide  $4f^{n-1} 5d$ -levels in inorganic compounds. *Journal of alloys and compounds*, 341: 156-159 p.

**Feldmann** C., T. Jüstel, C. Ronda y P. Schmidt. 2003. Inorganic Luminescent Materials: 100 years of Research and Application. *Adv. Funct. Mater.* 13(7): 511-516 pp.

**Freed** S. y S. Katcoff 1948. The absorption and fluorescence spectra of bivalent europium ion in crystals. *Physica* 14(1):17-28 p.

**Fujita** H. y E. Taguchi. 1982. Penetration of Electrons in Materials. *Japanese Journal of Applied Physics*. 21(7): 414-416 p.

**Gaponenko** N.V., J.A. Davidson, B. Hamilton, P. Skeldon, G.E. Thompson, and X. Zhou, J. C. Pivin. 2000. Strongly enhanced Tb luminescence from titania xerogel solids mesoscopically confined in porous anodic alumina *Applied Physics Letters*, 76: 1006-1008 p.

**García** Gutiérrez R. 2001. Nuevas rutas de preparación de óxidos y nitruros de Galio-Indio. Tesis de Doctorado. CICESE, Ensenada, B.C. México. 94 p.

### Literatura citada (continuación...)

**García R.**, Hirata G. A. y J. McKittrick. 2001. New combustion synthesis technique for the production of  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  powders: Hydrazine/metal nitrate method. *J. Mater. Res.*, 16:1059-1065 p.

**Gerner P.**, O. S. Wenger, R. Valiente y H. U. Gu del. 2001. Green and red light emission by upconversion from the near-IR in Yb(3+) doped CsMnBr<sub>3</sub>. *Inorg. Chem.* 40: 4534-4542 p.

**Grandjean N.** 2010. LED light sources (light for the future). *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43: 350301 pp.

**Guan R.**, W. Zhao y S. Li. 2009. Preparation and performance of white LED packaged YAG phosphor. *International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging (ICEPT-HDP)* 786-789 pp.

**Handbook of Chemistry and Physics** CRC. 1999. 86th edition. Edited by David R. Lide. CRC Press. Boulder Colorado, USA. ISBN 0 84930 486.

**Handbook of Raman Spectroscopy.** 2001. Taylor & Francis Group. LLC. Edited by I.R. Lewis and H.G.M. Edwards. Marcel Dekker Inc. New York USA. ISBN 0 8247 0557 2.

**Hirata G.A.**, E. J. Bosze y J. McKittrick. 2008. Development of Nanostructured EuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Phosphors with Strong Long-UV Excitation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 8: 6461-6465 p.

**Hirata G.A.**, N. Perea, M. Tejada, J.A. Gonzalez-Ortega y J. McKittrick. 2005. Luminescence study in Eu-doped aluminum oxide phosphors. *Optical Materials*, 27: 1311–1315 p.

**Holloway P.H.**, T. A. Trottier, B. Abrams, C. Kondoleon, S. L. Jones, J. S. Sebastian, W. J. Thomes y H. Swart. 1999. Advances in field emission displays phosphors. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 17(2): 758-764 p.

### Literatura citada (continuación...)

**Holsa J.**, H. Jungner, M. Lastusaaria y J. Niittykoskia. 2001. Persistent luminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  doped alkaline earth aluminates,  $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ . *Journal of Alloys and Compounds* 323: 326-330 p.

**Jenkins R.**, R. W. Goud y D. Gedcke. 1994. *Quantitative x-ray spectrometry*. Marcel Dekker Inc. New York. USA. Second edition. 484 p.

**Jiménez González A.**, P.K. Nair y E. Núñez. 2003. *Manual Básico de Operación del equipo de Difracción de Rayos-x Rigaku modelo DMAX 2000*, Cd. de México.

**Judd, B. R.** 1962. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.* 127(3):, 750-761 p.

**Jüstel T.**, H. Nikol y C. Ronda. 1998. "New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays". *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37: 3084-3103 p.

**Kajiura M.** y S. Kohsei. 1970. Optical Absorption Spectra of  $\text{EuAlO}_3$ . *Journal of the physical society of Japan*. 28(4):1041-1046 p.

**Kato K.**, O.Yukihiko, S. Michinori, S. Kazunari, K. Futao, O. Yoshikane y Y. Kiyoshi. 2001. Luminescent Properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  Thin Films Deposited by Intense Pulsed Ion-Beam Evaporation. *Jpn J Appl Phys.* 40: 1038-1041 p.

**Kim J. K.** y E. F. Schubert. 2008. Transcending the replacement paradigm of solid-state lighting. *Optics express*.16: 21835-21842 p.

**Kim S. J.**, A. K. Kwon, J. S. Kim, H. L. Park, G. C. Kim y S. do Han. 2007. Optical and structural properties of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanophosphor by hydrothermal method. *Journal of Luminescence*. 122: 851-854 p.

**Kitai A.H.** 1993. *Solid State Luminescence Theory: Materials and Devices*. Chapman & Hall. N.Y. USA. Primera edición. 400 p.

### Literatura citada (continuación...)

**Laidler**, K. J. y J. H. Meiser, 1982. "Physical chemistry". Benjamín/Cummings Publishing company, Inc. Menlo Park, Ca. USA. Primera edición. 919 pp.

**Manasreh** M.O. 1996. Optical absorption near the band edge in GaN grown by metalorganic chemical-vapor deposition. Physical Review B, 53(24): 16425-16428 p.

**Martin**, W.C. y Wiese, W. L. 1999. "Atomic spectroscopy: A compendium of basic ideas, notation, data and formulas". National Institute of Standards and Technology, <http://physics.nist.gov/Pubs/Atspec/index.html>. Octubre de 2011.

**Meister** F, M. Batentschuka, S. Dröschera, A. Osveta, A. Stiegelschmitt, M. Weidner y A. Winnackera. 2007. Eu<sup>2+</sup> luminescence in the EuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> concentrated phosphor. Radiation Measurements. 42 (4): 771-774 p.

**Mikami** M., H. Watanabe, K. Uheda, S. Shimooka, Y. Shimomura, T. Kurushima y N. Kijima. 2009. New phosphors for white LEDs: Material Design Concepts. IUMRS-ICA 2008 Symposium "AA. Rare-Earth Related Material Processing and Functions" Materials Science and Engineering 1-11p.

**Mimani** T. y K. C. Patil. 2001. Solution Combustion Synthesis of nanoscale oxides and their composites. Mater. Phys. Mech. 4: 134-137 pp.

**Muthu** S., F. J. P. Schuurmans y M. D. Pashley. 2002. Red, Green, and Blue LEDs for White Light Illumination. Journal on selected topics in quantum electronics, 8(2): 333-338 p.

**Nakamura**, S. 1997. Blue-Green Light-Emitting Diodes and Violet Laser Diodes. Materials Research Society Bulletin. 22: 29-35 p.

**Narendran** N. y Y. Gu. 2005. Life of LED-based white light sources. Journal of Display technology. 1: 167-171 p.

### Literatura citada (continuación...)

**Nassau**, K. 2001. The physics and chemistry of color: The fifteen causes of color. John Wiley and Sons, Segunda edición, New York, USA. 481 pp.

**Ofelt** G. S. 1962. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. J. Chem. Phys. 37: 511-521 p.

**Ozuna** O., G. A. Hirata y J. McKittrick. 2004. Luminescence enhancement in  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\alpha$ - and  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  produced by pressure-assisted low-temperature combustion synthesis. Applied Physics Letters, 84(8): 1296-1298 pp.

**Patil** K.C., S.T. Aruna y T. Mimani. 2002. Combustion synthesis: an update. Current Opinion in Solid State and Materials Science. 6: 507-512 p.

**Peacock** P. W. y J. Robertson. 2002. Band offsets and Schottky barrier heights of high dielectric constant oxides. Journal of applied physics. 98 (1): 4712- 4721 pp.

**Perea-López** N. 2006. Propiedades físicas y químicas del  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  y del  $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$  sintetizados por el método de combustión y su aplicación en dispositivos electroluminiscentes. Tesis de Doctorado. CICESE. Ensenada B.C. México, 126 p.

**Poort** S. H. M., W.P. Blokpoel y G. Blasse. 1995. Luminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  in barium and strontium aluminate and gallate. Chem. Mater. 7: 1547-1551 p.

**Qin** X., L. Xiao, Y. Liu, X. Chen y Y. Li. 2010. Synthesis and luminescence properties of needle-like  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}$  phosphor via a hydrothermal co-precipitation method. Journal of Physics and Chemistry of Solids 71: 1026-1030 pp.

**Qing** Z. Y., C. Li y N. Zhang. 2002. Size dependence of the luminescence spectra of nanocrystal alumina. Journal of Luminescence, 99(1): 29-34 p.

### **Literatura citada (continuación...)**

**Raymond O.**, R. Font, N. Suárez, J. Portelles y J. M. Siqueiros, 2005. Frequency-temperature response of ferroelectromagnetic PFN ceramics obtained by different precursors. Parte I. Structural and thermo-electrical characterization, *J. Appl. Phys.*, 97: 084107-084115 p.

**Ramos Gómez F. E.** 2004. Síntesis y caracterización del material luminiscente  $\text{EuAlO}_3:\text{Eu}^{2+}$ . Aplicación en lámparas de estado sólido. Tesis de doctorado CICESE, Ensenada B.C. México, 112 p.

**Ramchandra P.** 2010. Solution to enhance the acceptability of solar-powered LED lighting technology *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14: 1096-1103 p.

**Rodríguez-García C. E.**, N. Perea-López, G. A. Hirata y S. P. DenBaars. 2008. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41: 092005-092009 pp.

**Rodríguez-García C. E.**, E.M. Tejeda, F. F. Castellón y G. A. Hirata. 2011. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11: 5587- 5591 pp.

**Rohwer L. S.** y A. M. Srivastava. 2003. Development of Phosphors for LEDS. *The Electrochemical Society Interface*. 1: 36-39 pp.

**Ronda C.** 2008. *Luminescence: from theory to applications*. Verlag-Chemie Wiley VCH Weinheim, Germany, 276 pp.

**Russell D. D.** y M. R. Krames. 2008. History, Development, and Applications of High-Brightness Visible Light-Emitting Diodes. *Journal of lightwave technology*, 26 (9): 1154-1171 p.

**Sheu J.K.**, S. J. Chang, C. H. Kuo, Y. K. Su, L. W. Wu, Y. C. Lin, W. C. Lai, J. M. Tsai, G. C. Chi y R. K. Wu. 2003. GaN LED chip precoated with blue/green/red phosphors. *IEEE Photonics Technology Letters*, 15: 8-20 pp.

### Literatura citada (continuación...)

**Schierning** G, M. Batentschuk, A. Osvet, A. Stiegelschmitt y A. Winnacker. 2005. The influence of lattice defects on fluorescence and phosphorescence in the europium aluminate  $\text{EuAl}_2\text{O}_4$ . *Phys. stat. sol. (c)* 2: 109–112 pp.

**Schubert** E.F. *Light-emitting diodes*. 2006. Cambridge, Cambridge University Press second edition, England. 422 p.

**Schulze** Von A.R. Y Müller-Buschbaum. 1981. Zur Verbindungsbildung von  $\text{MeO}:\text{M}_2\text{O}_3$ . IV. Zur Struktur von monoklinem  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . *Z. anorg. allg. Chem.* 475 (1): 205-210 pp.

**Shionoya**, S. y W. M. Yen. 1999. *Phosphor handbook*. CRC Press. Primera edición. Boca Raton.

**Socrates** G. 2001. *Infrared and raman characteristic group frequencies : tables and charts*. Chichester, J. Wiley. Tercera edición. 347 pp.

**Takata** H., M. Iiduka, Y. Notsu y M. Harada. 2006. Synthesis of rare-earth orthoaluminates by a polymer complex method. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412: 1190-1192 p.

**Tiginyanu** I. M., V.V. Ursaki., Sirbu L, M. Enaki y E. Monaico. 2009. Novel phosphors based on porous materials. *Phys. Status Solidi C*, 6(7): 1587-1591 p.

**Tsao** J. Y., H. D. Saunders, J. R. Creighton, M. E. Coltrin y J. A. Simmons. 2010. Solid-state lighting: an energy-economics perspective *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43: 354001.

**Van** V. J. H. 1935. The Group Relation Between the Mulliken and Slater-Pauling Theories of Valence *J. Chem. Phys.*, 3: 803-807 pp.

**Vij** D.R. 1998. “*Luminescence of solids*”. New York. Plenum. Primera edición. 427 pp.

**Wakefield** G., H. A. Keron, P. J. Dobson y J.L. Hutchison. 1999. Synthesis and Properties of Sub-50-nm Europium Oxide Nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science.*, 215:179-182 pp.

### Literatura citada (continuación...)

**Wisniewska M.**, D. Wisniewski, A.J. Wojtowicz, S.Tavernier, T. Lukasiewicz, Z. Frukacz, Z. Galazka y M. Malinowski 2002. Luminescence and scintillation properties of YAG:Pr. Transactions on nuclear science. 49(3): 926-930 pp.

**Xiao Qin**, L. Xiao, Y. L. Liu, X. Chen y Y. dong Li. 2010. Synthesis and luminescence properties of needle-like SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu, Dy phosphor via a hydrothermal co-precipitation method. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 71: 1026-1030 pp.

**Yang X.**, G. Ning y Y. Lin. 2007. Preparation of Eu(OH)<sub>3</sub> and Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorods through a Simple Method. Chemistry Letters. 36: 468 p

**Ye S**, F.Xiao, Y.X.Pan, Y.Y. Ma y Q.Y.Zhang. 2010. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. Materials Science and Engineering R. 71(1): 1-34 pp.

**Zhang X.**, T. Hayakawa y M. Nogami. 2009. Size-dependence of LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals on Eu<sup>3+</sup> photo-luminescence intensity. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 1: 1-7 pp.

**Žukauskas A.**, R. Vaicekauskas, F. Ivanauskas, H. Vaitkevičius y M.S. Shur. 2008. Rendering a color palette by light-emitting diodes. Applied Physics Letters., 93: 021109 1-3 pp.

**Zorenko Yu**, V. Gorbenko, M. Grinberg, R. Tuross-Matysiak y B. Kuklinski. 2007. High-pressure luminescence spectroscopy of EuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphor. Radiation Measurements., 42: 652- 656 pp.

## APÉNDICE A

Parámetros y posiciones cristalinas utilizados en la simulación de la estructura

$\text{EuAl}_2\text{O}_4$

*Grupo Espacial: P 1 2<sub>1</sub>1*

Átomo	x	y	z	SOF
Eu1	0.4905	0	0.2507	1
Eu2	0.0292	0.9929	0.202	1
Al1	0.1895	0.8314	0.7158	1
Al2	0.7997	0.8394	0.7287	1
Al3	0.7087	0.6685	0.2236	1
Al4	0.6809	0.1707	0.7975	1
O1	0.265	0.174	0.436	1
O2	0.736	0.316	0.589	1
O3	0.327	0.493	0.345	1
O4	0.265	0.984	0.898	1
O5	0.174	0.297	0.936	1
O6	0.206	0.669	0.906	1
O7	0.487	0.219	0.876	1
O8	0.99	0.888	0.651	1

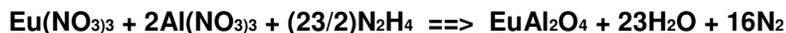
Átomo	Número atómico	No. oxidación	Radio iónico(Å)
Eu	63	+2	1.31
Al	13	+3	0.53
O	8	-2	1.40
Parámetros de red (Å)	a = 8.447	b = 8.816	c = 5.163
Ángulos (°)	$\alpha = 90$	$\beta = 93.42$	$\gamma = 90$

## APÉNDICE B

Cálculos estequiométricos para la síntesis de los polvos precursores

### Síntesis A

**REACTION:**



SUBSTANCE	Mol. W.	# Mol Water:		TOTAL
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	337.98	6	18.015	446.07
2Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	425.99	9	18.015	588.12
(11.5) N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	368.53	0	18.015	368.53
EuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	269.92	0	18.015	269.92
23H <sub>2</sub> O	414.35	0	18.015	414.35
16N <sub>2</sub>	448.22	0	18.015	448.22

óxido deseado, grams?

1.50

gr de Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> necesarios =

2.47885

gr de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> necesarios =

3.26826

gr de combustible necesario

2.04796

ml de combustible necesario

2.0791

2.7029

Con 30 % de exceso  
de hidrazina

## Síntesis B

**REACTION:**

$$x = \boxed{0.015}$$

SUBSTANCE	Mol. W.	# Mol		TOTAL
		Water:		
4x Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	20.27862	6	18.015	21.89997
4(1-x) Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	839.1885	9	18.015	998.8915
15 N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	480.69		18.015	480.69
2(Eu <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	211.4131		18.015	211.4131
30 H <sub>2</sub> O	540.45		18.015	540.45
				0
21 N <sub>2</sub>	588.294		18.015	588.294

óxido deseado, grams?

3.0

gr de Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> necesarios =

0.310766

gr de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> necesarios =

14.1745

gr de combustible necesario

6.8211

6.924975

7.132724

**REACTION:**

$$x = \boxed{0.03}$$

SUBSTANCE	Mol. W.	# Mol		TOTAL
		Water:		
4x Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	40.55724	6	18.015	43.79994
4(1-x) Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	826.409	9	18.015	983.6799
15 N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	480.69		18.015	480.69
2(Eu <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	218.9122		18.015	218.9122
30 H <sub>2</sub> O	540.45		18.015	540.45
				0
21 N <sub>2</sub>	588.294		18.015	588.294

óxido deseado, grams?

gr de Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> necesarios =

0.60024

gr de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> necesarios =

13.48047

gr de combustible necesario

6.587436

6.687752

**REACTION:**

$$x = \boxed{0.05}$$

SUBSTANCE	Mol. W.	# Mol		TOTAL
		Water:		
4x Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	67.5954	6	18.015	72.9999
4(1-x) Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	809.3696	9	18.015	963.3979
15 N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	480.69		18.015	480.69
2(Eu <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	228.911		18.015	228.911
30 H <sub>2</sub> O	540.45		18.015	540.45
				0
21 N <sub>2</sub>	588.294		18.015	588.294

óxido deseado, grams?

gr de Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> necesarios =

gr de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> necesarios =

gr de combustible necesario

6.395632

**REACTION:**

$$x = \boxed{0.1}$$

SUBSTANCE	Mol. W.	# Mol		TOTAL
		Water:		
4x Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	135.1908	6	18.015	145.9998
4(1-x) Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	766.7712	9	18.015	912.6927
15 N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	480.69		18.015	480.69
2(Eu <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	253.908		18.015	253.908
30 H <sub>2</sub> O	540.45		18.015	540.45
				0
21 N <sub>2</sub>	588.294		18.015	588.294

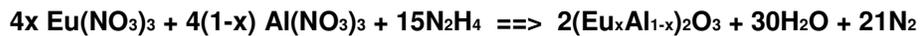
óxido deseado, grams?

gr de Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> necesarios =

gr de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> necesarios =

gr de combustible necesario =

5.765988

**REACTION:**

$$x = \boxed{0.15}$$

SUBSTANCE	Mol. W.	# Mol		TOTAL
		Water:		
4x Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	202.7862	6	18.015	218.9997
4(1-x) Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	724.1728	9	18.015	861.9876
15 N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	480.69		18.015	480.69
2(Eu <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	278.905		18.015	278.905
30 H <sub>2</sub> O	540.45		18.015	540.45
				0
21 N <sub>2</sub>	588.294		18.015	588.294

óxido deseado, grams?

**3**

gr de Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> necesarios =

**2.355638**

gr de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> necesarios =

**9.27184**

gr de combustible necesario =

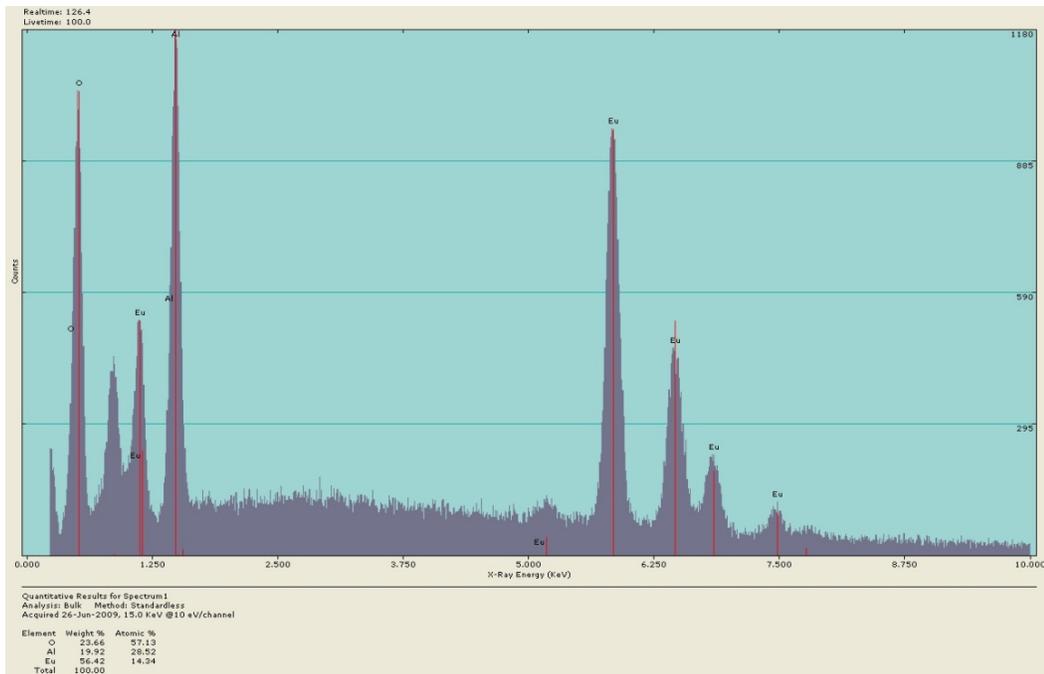
**5.17047**

5.249208

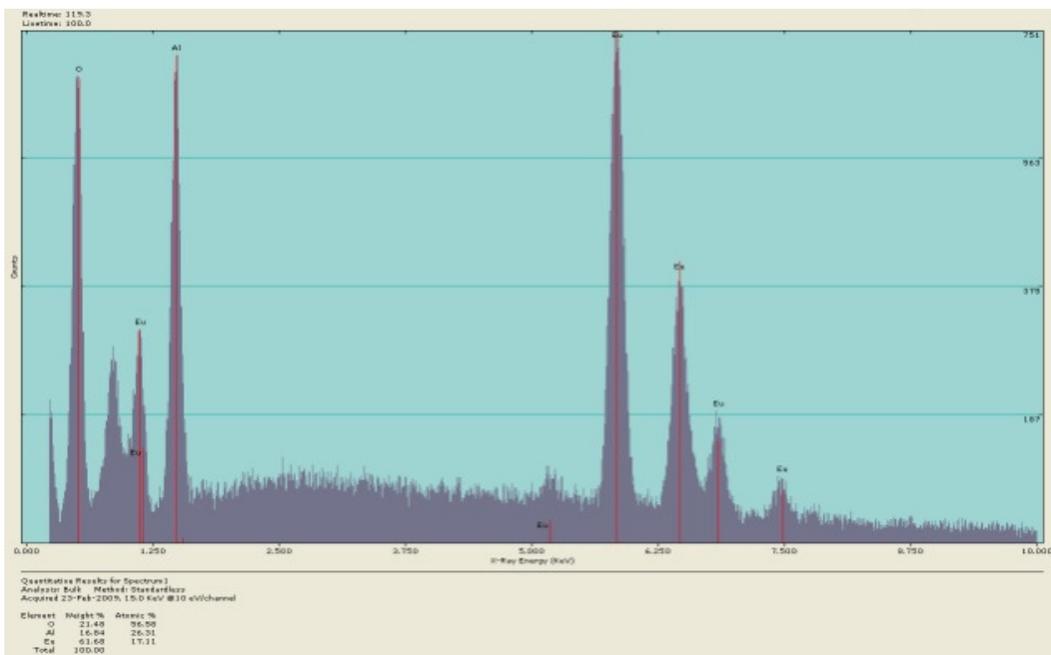
**5.406685**

# APÉNDICE C

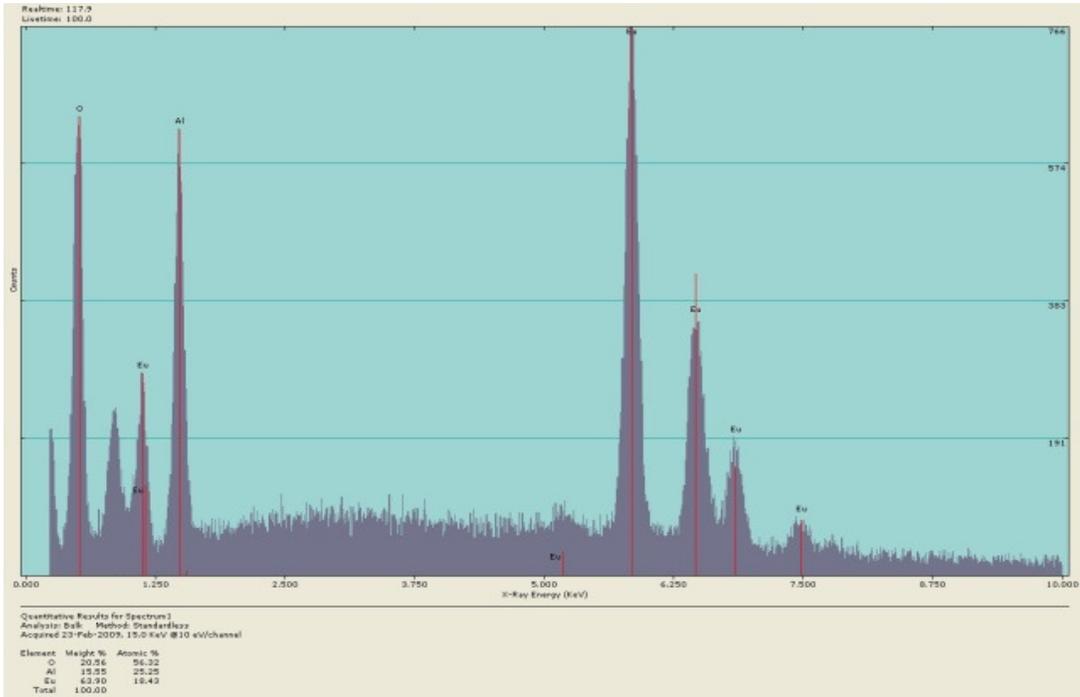
## Espectros de EDX



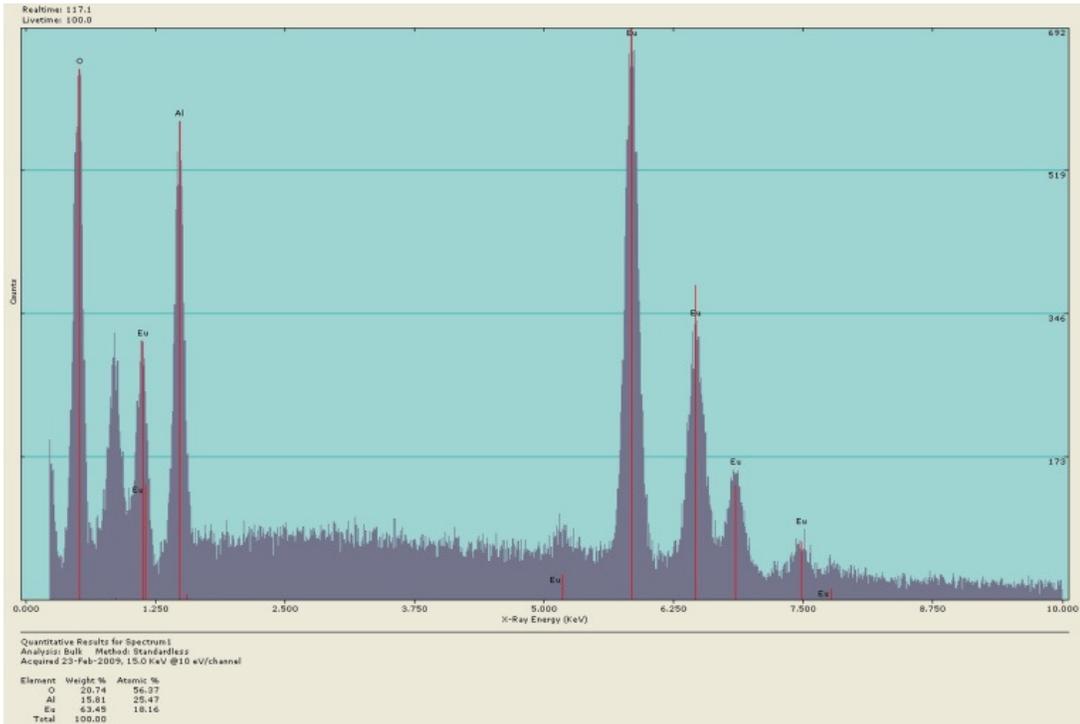
### Muestra de referencia (EuAlO<sub>3</sub>)



200 psi



400 psi



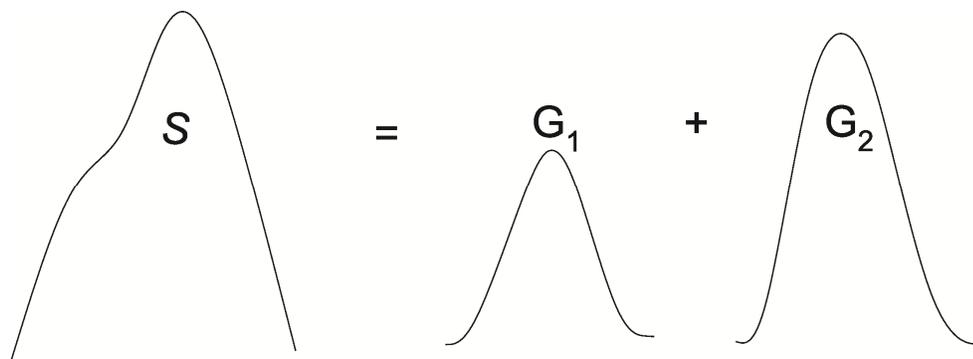
500 psi

## APÉNDICE E

Deconvolución de los espectros de absorbancia en la espectroscopía UV/vis.

### Obtención de las componentes espectrales de los espectros de absorbancia.

Un espectro dado (S) que represente una propiedad cuantitativa física, por ejemplo, la absorción emisión de un material, si presume dos bandas (Figura A) como componentes espectrales es posible separarlo en las bandas singulares por medio del ajuste de funciones del tipo gaussianas (G).



**Figura A:** La posible descomposición de un espectro en dos componentes ( $G_1$  y  $G_2$ ) las cuales mediante una combinación lineal de coeficientes constantes pueden volverse el espectro S.

Aplicando el principio de superposición matemático tendríamos que el espectro S se puede poner en combinación lineal,

$$S = c_1 G_1 + c_2 G_2$$

$c_1$  y  $c_2$ , son constantes,  $G_1$  y  $G_2$  son funciones gaussianas de la forma significado analítico:

$$G = a_0 e^{-\frac{(x_i - x_0)^2}{\beta_0}}$$

$a_0$ : amplitud de la banda espectral o pico de emisión.

$x_0$ : posición del punto de máxima amplitud de la banda espectral.

$\beta_0$  : semiancho de la banda espectral.

Estas funciones G o L deben cumplir con la condición de que la suma de las áreas particulares sea igual al área de la señal completa del espectro. Otro aspecto imprescindible al abordar la separación de picos solapados es el límite teórico de resolución posible, el cual expresa si es posible separarlos (resolverlos), que en el caso de estudio (espectros de absorción y emisión) se enuncia como sigue: “dos picos solapados pueden separarse si la diferencia entre la separación de los puntos de simetría de ambos es mayor o igual que la mitad del semiancho del menor”. Matemáticamente, el criterio anterior se expresa a través de la siguiente ecuación, donde los parámetros tienen el significado que se indica:

$$|x_{s1} - x_{s2}| \geq \frac{\beta_m}{2}$$

$x_{s1}$   $x_{s2}$  son las posiciones del punto de simetría de cada una de los picos solapados en la señal experimental;  $\beta_m$  es el menor semiancho de dos picos solapados en la señal experimental.

Nótese que este criterio no considera la relación entre las amplitudes de los picos solapados, lo cual como se verá posteriormente constituye una fuente de error en la predicción del límite teórico. Los espectros analizados en esta tesis utilizamos para la simulación funciones del tipo Gauss.