

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Materiales luminiscentes excitados en UV-Azul para producir
luz blanca**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Kora Lu Rojas Baldivia

Ensenada, Baja California, México
2019

Tesis defendida por
Kora Lu Rojas Baldivia

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores
Director de tesis

Dr. Manuel Herrera Zaldívar

Dr. David Cervantes Vásquez

Dr. Bonifacio Alejandro Can Uc

Dr. Javier Camacho González



Dr. Sergio Fuentes Moyado
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Kora Lu Rojas Baldivia © 2019

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **Kora Lu Rojas Baldivia** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Materiales luminiscentes excitados en UV-Azul para producir luz blanca

Resumen aprobado por:

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores
Director de tesis

El objetivo principal de esta investigación fue producir un material luminiscente con emisión en rojo para aplicaciones en lámparas de luz blanca basadas en LEDs. En particular, un material con longitud de onda en $\lambda_{em} = 617$ nm basado en molibdato de litio, bario y lantano con incorporación de iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} ($\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$), que emite en color rojo al ser excitado con radiación ultravioleta de longitud de onda larga y azul. Este material se sintetizó por el método de combustión y se obtuvieron distintas muestras para diferentes concentraciones de dopaje y tiempos de sinterizado. La estructura cristalina del material luminiscente, analizado por difracción de rayos-X es monoclinica C2/c (15), Z=2 de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS 01-077-0830. La caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) revelaron una morfología similar en todas las muestras: son partículas aglomeradas de forma irregular, cuyos tamaños son aproximadamente de 1 a 7 μm y están rodeadas por partículas más pequeñas de aproximadamente 50 nm. Los resultados de absorbancia y reflectancia difusa revelaron la presencia de iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} . Mediciones de catodoluminiscencia indicaron que la composición es óptima para las razones de dopaje $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ de 80:0, 90:0 y 20:80. Mientras que, las muestras con razones de dopaje 80:0, 60:40 y 20:80 presentaron la mayor intensidad en un análisis por fotoluminiscencia, así como también presentaron los valores más altos de eficiencia cuántica. El $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ es un candidato prometedor como componente emisor de rojo para mejorar el Índice de Rendimiento del Color (CRI, Color Rendering Index) en los sistemas de iluminación basados en dispositivos de estado sólido, en particular los diodos emisores de luz que proporcionan fotones en el rango UV-Azul para la excitación de la luminiscencia.

Palabras clave: Luminiscencia roja, molibdato, Eu^{3+} , Tb^{3+} , diodo emisor de luz.

Abstract of the thesis presented by **Kora Lu Rojas Baldivia** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

Luminescent materials excited under UV-Blue light to produce white light

Abstract approved by:

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores
Thesis Director

The primary goal of this work was to produce a luminescent material with red emission for applications in solid-state white-light lamps. In particular, a material with emission wavelength at $\lambda_{em} = 617$ nm, excited under long UV wavelength and based on Eu^{3+} , Tb^{3+} - activated molybdates $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)(\text{MoO}_4)_8$ with $0 \leq x \leq 1$ and $0 \leq y \leq 1$. A series of powder samples were synthesized by the combustion method and post-annealed at 800°C in air. The crystallographic phase formation of the samples was investigated by X-ray diffraction which revealed the monoclinic C2/c (15) space group with $Z=2$, in agreement with the JCPDS 01-077-0830 database reports. A detailed characterization by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) showed a similar morphology in all samples: rather large (1-7 μm) agglomerate particles with irregular shape and surrounded by smaller (≈ 50 nm) particles. The results of absorption and diffuse reflectance corroborate the presence of Eu^{3+} and Tb^{3+} ions. Cathodoluminescence measurements indicated that the highest emission intensity was for $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ doping ratios of 80:0, 90:0 and 20:80. While, the samples with 80:0, 60:40 and 20:80 doping ratios showed the highest intensity in a detailed photoluminescence analysis, as well as, they showed the highest quantum yield values. The luminescent material $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ is a promising candidate for its application as a red emitting component in solid-state white-light lamps with improved Color Rendering Index (CRI) based on solid state LED's that provide UV-Blue wavelengths for luminescence excitation.

Keywords: luminescence, molybdate, Eu^{3+} , Tb^{3+} , light emitting diode.

Dedicatoria

*A mis padres
Ma del Rosario Baldivia Robles y Filemón Rojas Sánchez*

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la UNAM, por brindarme la oportunidad de superarme académicamente al estudiar la maestría en Nanociencias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado durante los dos años de maestría. Así como también, al proyecto CONACyT No. 284548 y al proyecto DGAPA-UNAM No. IN-111017 por el financiamiento para la realización del trabajo de investigación.

A mi director de tesis Dr. Gustavo A. Hirata Flores, por dejarme ser parte de su equipo de trabajo e introducirme al bonito mundo de los materiales luminiscentes; por el apoyo brindado a lo largo de estos dos años, por su tiempo, sus consejos, sugerencias y disposición en todo momento para la realización de este trabajo de investigación.

A mis sinodales: Dr. Manuel Herrera Zaldívar, Dr. David Cervantes Vásquez, Dr. Bonifacio Alejandro Can Uc y Dr. Javier Camacho González, por sus enseñanzas, sus consejos y sobre todo su tiempo para que esta tesis sea la mejor versión.

Al M. C. Francisco Ruiz Medina, de CNyN, por el apoyo técnico en la obtención de las micrografías por microscopía electrónica de transmisión.

Al Ing. Israel Gradilla Martínez, de CNyN, por el apoyo técnico en la obtención de las micrografías por microscopía electrónica de barrido.

A la Dra. Eunice Vargas, de UABC, por el apoyo técnico brindado en la obtención de los patrones de difracción de rayos-X.

A Eric Flores, Joaquín Quezada, Enrique Medina, Efraín Mendoza, Eloísa Aparicio y a todo el personal académico y administrativo por su buena disposición, amabilidad y trato tan servicial, así como ayudarme cada vez que lo necesité.

A mis padres: Ma del Rosario Baldivia Robles y Filemón Rojas Sánchez, por enseñarme lo bonito que es esforzarse, perseverar, trabajar por lo que se desea y enseñarme a valorar lo que tengo; por inculcarme lo valioso que es estudiar y aprender cada día más; por su apoyo incondicional en todas las decisiones que he tomado. Porque por ellos soy lo que soy.

A toda mi familia, amigos y compañeros por sus buenas vibras y apoyo incondicional.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	ix
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Sistemas de iluminación basados en LEDs.....	2
1.2 Comparación de lámparas LED con lámparas convencionales.....	3
1.3 Antecedentes.....	5
1.3.1 Materiales luminiscentes con emisión en rojo.....	8
1.3.2 Antecedentes de la red anfitriona $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8$	10
1.4 Justificación.....	11
1.5 Hipótesis.....	12
1.6 Objetivos.....	12
1.6.1 Objetivo general	12
1.6.2 Objetivos específicos.....	12
Capítulo 2. Generalidades.....	13
2.1 Luminiscencia.....	13
2.2 Configuración electrónica y notación de Russell-Saunders.....	16
2.3 Transiciones electrónicas de los iones lantánidos.....	18
Capítulo 3. Metodología.....	19
3.1 Método de síntesis por combustión en solución.....	19
3.2 Síntesis de $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$	19
3.2.1 Optimización del método de síntesis.....	21
3.3 Técnicas de caracterización.....	22
3.3.1 Difracción de rayos-X (XRD).....	22
3.3.2 Microscopía electrónica.....	23

3.3.2.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	24
3.3.2.2	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	25
3.3.3	Catodoluminiscencia (CL).....	27
3.3.4	Espectroscopia UV-visible.....	28
3.3.5	Fotoluminiscencia (PL y PLE).....	29
3.3.6	Eficiencia cuántica.....	31
Capítulo 4.	Resultados y discusiones.....	33
4.1	Análisis estructural y morfológico de los polvos luminiscentes.....	34
4.1.1	Estructura cristalina.....	34
4.1.2	Morfología.....	40
4.1.3	Espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis).....	41
4.2	Análisis de las propiedades luminiscentes.....	45
4.2.1	Catodoluminiscencia.....	45
4.2.2	Fotoluminiscencia de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$	47
4.2.2.1	Eficiencia cuántica.....	49
4.2.3	Fotoluminiscencia de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-y}\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$	49
4.2.3.1	Eficiencia cuántica.....	51
4.2.4	Fotoluminiscencia de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$	52
4.2.4.1	Eficiencia cuántica.....	56
4.2.5	Diagrama de coordenadas de cromaticidad.....	57
Capítulo 5.	Conclusiones.....	61
5.1	Trabajo futuro.....	63
	Literatura citada.....	64

Lista de figuras

Figura		Página
1	Desglose del consumo de energía global (Global Energy Statistical Year Book, 2018)...	1
2	Porcentaje de ventas de distintas fuentes de iluminación anual al 2018 y perspectiva de las mismas bajo un panorama de desarrollo sustentable.....	4
3	Breve historia de la iluminación (De Almeida et al., 2014).....	6
4	Eficacia de los sistemas de iluminación (IEA, 2019).....	6
5	Configuraciones de fuentes de luz blanca (Hermus y Brgoch, 2015; Schubert y Kim, 2005).....	8
6	Espectro de emisión de $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{MAISiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ (Van De Haar et al, 2018).....	10
7	Esquema básico bidimensional de un material luminiscente bajo una fuente de excitación directa.....	14
8	Esquema bidimensional de un material luminiscente excitado por transferencia de energía.....	14
9	Esquema de la síntesis por combustión de los materiales luminiscentes. Modificada de (Muñoz, 2018).....	20
10	Serie de muestras producidas para las diferentes concentraciones de dopaje de Eu^{3+} y Tb^{3+}	21
11	Esquema de la difracción de rayos-X en un cristal de acuerdo con la Ley de Bragg.....	22
12	Esquema de la interacción del haz de electrones con la muestra y las señales producidas.....	23
13	Esquema de un microscopio electrónico de barrido y sus componentes.....	25
14	Esquema de un microscopio electrónico de transmisión y sus componentes.....	26
15	Esquema del sistema de catodoluminiscencia Gatan Mono CL4 acoplado a un microscopio SEM.....	27
16	Representación básica del funcionamiento de un espectrómetro UV-Visible.....	28
17	Sistema óptico del espectrofluorómetro Hitachi F-7000.....	30
18	Configuraciones de la medición de eficiencia cuántica en función de la excitación de la muestra: directa e indirecta.	32

19	Patrones de difracción de la matriz sintetizada con urea (M1) y carbohidracida (M1-C).....	35
20	Patrones XRD de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$	36
21	Patrones XRD de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-y}\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$	37
22	Patrones XRD de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$	38
23	Patrones XRD de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4})_3(\text{MoO}_4)_8$	39
24	Micrografías de SEM de a) $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{0.2}\text{Eu}_{0.8})_3(\text{MoO}_4)_8$, b) $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.8})_3(\text{MoO}_4)_8$ y c) $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4})_3(\text{MoO}_4)_8$ bajo magnificación 4kX.....	40
25	Micrografías de TEM de a) $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{0.2}\text{Eu}_{0.8})_3(\text{MoO}_4)_8$, b) $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{0.2}\text{Tb}_{0.8})_3(\text{MoO}_4)_8$ y c) $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4})_3(\text{MoO}_4)_8$	41
26	Espectros de a) absorbancia y b) reflectancia difusa de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$	42
27	Espectros de a) absorbancia y b) reflectancia difusa de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$	43
28	Espectros de a) absorbancia y b) reflectancia difusa de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$	44
29	Espectros de a) absorbancia y b) reflectancia difusa de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4})_3(\text{MoO}_4)_8$	44
30	Espectros de catodoluminiscencia de a) $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ y b) $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-y}\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$	46
31	Espectros de catodoluminiscencia de a) $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$ y b) $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4})_3(\text{MoO}_4)_8$	46
32	Espectros de a) excitación y b) emisión de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$	48
33	Espectros de a) excitación y b) emisión de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$	50
34	Espectros de a) excitación, b) y c) emisión de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$ monitoreando a $\lambda_{em} = 617 \text{ nm}$, $\lambda_{ex} = 465 \text{ nm}$ y $\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$, respectivamente.....	53
35	Diagrama de los niveles de energía de los iones Eu^{3+} , Tb^{3+} y la transferencia de energía del sensibilizador Tb^{3+} al activador Eu^{3+} . Modificado de (Sun et al., 2019).....	54
36	Espectros de a) excitación y b) emisión de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4})_3(\text{MoO}_4)_8$ monitoreando a $\lambda_{em} = 617 \text{ nm}$ y $\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$, respectivamente.....	55
37	Espectro de excitación normalizado de M11 y M13-A, B y C.....	56
38	Diagrama de coordenadas de cromaticidad de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$, $\lambda_{ex} = 465 \text{ nm}$	58
39	Diagrama de coordenadas de cromaticidad de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$, $\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$	59

40	Diagrama de coordenadas de cromaticidad de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$, $\lambda_{\text{ex}} = 465$ nm.....	60
41	Diagrama de coordenadas de cromaticidad de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$, $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm.....	60

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Rango de precios de las diferentes fuentes de iluminación en 2015.....	3
2	Comparación de los principales sistemas de iluminación en función del tiempo de vida (SENER, 2015).....	5
3	Nomenclatura de las muestras producidas con base en el porcentaje de dopaje de los iones trivalentes de europio y terbio.....	33
4	Transiciones electrónicas del ion Eu^{3+} y su longitud de onda correspondiente, observadas en la figura 22.....	48
5	Valores de eficiencia cuántica (%) de las muestras dopadas sólo con Eu^{3+} a distintas concentraciones.....	49
6	Transiciones electrónicas de Tb^{3+} respecto a la posición del máximo en la longitud de onda correspondiente.....	51
7	Valores de eficiencia cuántica (%) de las muestras dopadas sólo con Tb^{3+} a distintas concentraciones.....	51
8	Valores de eficiencia cuántica (%) de las muestras co-dopadas con iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} a distintas concentraciones, monitoreadas a $\lambda_{\text{ex}} = 465$ y 488 nm.	57
9	Coordenadas de cromaticidad de la emisión de las muestras dopadas sólo con iones de Eu^{3+} , $\lambda_{\text{ex}} = 465$ nm.....	57
10	Coordenadas de cromaticidad de la emisión de las muestras dopadas sólo con iones de Tb^{3+} , $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm.....	58
11	Coordenadas de cromaticidad de la emisión de las muestras co-dopadas con iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} , $\lambda_{\text{ex}} = 465$ y 488 nm.....	59

Capítulo 1. Introducción

La problemática ambiental se ha incrementado en las últimas décadas y con ello reducir el consumo de energía empleado en iluminación se ha convertido en una prioridad (SENER, 2015). La Figura 1 muestra el desglose del consumo de energía global de 2018, donde se observa que el petróleo representa la mayor cantidad, comparado con el carbón, gas, biomasa, electricidad y calor. Sin embargo, este trabajo está enfocado sólo en el uso de electricidad como fuente de energía, el cual representa tan solo el 9% del consumo de la energía global (Global Energy Statistical Year Book, 2018). Además, del total del consumo de energía eléctrica global, el 17% corresponde a iluminación (Department of Energy, 2013) y según las predicciones del Departamento de Energía de Estados Unidos, ese porcentaje podría reducirse a una tercera parte si se adoptan los estándares de iluminación nacional más estrictos (McKittrick y Shea-Rohwer, 2014). Esto implica, que los sistemas de iluminación pueden y deben mejorarse, de forma que disminuyan el gasto energético, el costo y el daño ambiental.

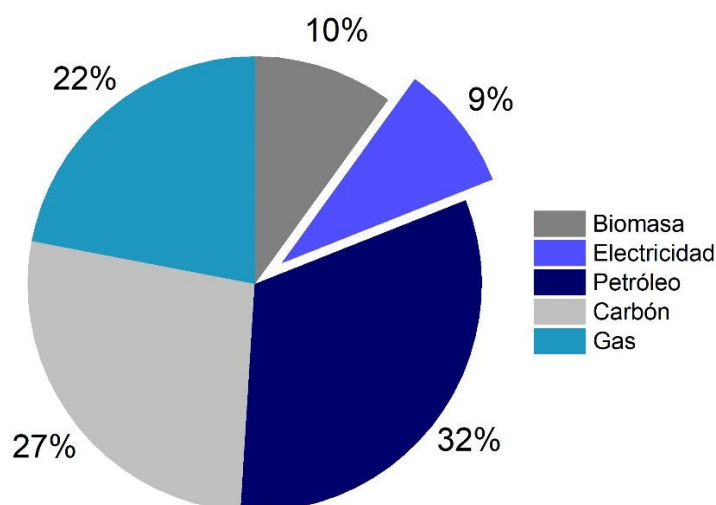


Figura 1. Desglose del consumo de energía global (Global Energy Statistical Year Book, 2018).

Por otra parte, a nivel mundial, el sector de edificios (comprendido por los sectores residencial, comercial e institucional) consume el 40% de energía y tres cuartas partes de ese consumo es residencial. Además, el sector de edificios genera una tercera parte de las emisiones globales de gases generadores del efecto invernadero (GEI), de entre los cuales el 75% corresponden a CO₂, y es el principal gas responsable del cambio climático (Nejat et al., 2015).

En México, el sector doméstico consume el 88.58% de la energía eléctrica, en comparación con los sectores de servicios, comercial, industrial y otros (agricultura); de este porcentaje una quinta parte se destina a iluminación (CONUEE, 2015). Esto significa que el sector doméstico juega un rol sustancial tanto en la reducción del consumo de energía global como nacional, y, por ende, en la reducción de GEI. Es así que, en las últimas décadas la producción de luz blanca con mayor eficiencia y menor gasto energético ha sido un reto desafiante en el área de las tecnologías de iluminación.

1.1 Sistemas de iluminación basados en LEDs

Desde la invención del bulbo de Edison, los sistemas de iluminación han cambiado y mejorado hasta la actualidad, de manera que ya se encuentran distintas opciones en el mercado. Las más comunes se pueden catalogar en lámparas incandescentes (halógenas y no halógenas), lámparas de descarga (fluorescente lineal y fluorescente compacta) y lámparas de LED (light emitting diode; LED, por sus siglas en inglés). Las primeras, emiten luz al calentarse un filamento de tungsteno por el que pasa una corriente eléctrica, algunas incorporan un gas halógeno para aumentar el flujo útil; las fluorescentes lineales, deben su funcionamiento a una descarga eléctrica entre dos electrodos a través de un balastro, que excita a un gas de mercurio a baja presión y éste a su vez, excita a un recubrimiento de material luminiscente (del que proviene la luz visible); las fluorescentes compactas, tienen el mismo funcionamiento que las lineales, la diferencia radica en que el balastro está integrado en la lámpara; y el principio de funcionamiento de un LED consiste en un material semiconductor que emite luz por electroluminiscencia, para el caso de las lámparas blancas, por lo general, esa emisión es azul y excita por fotoluminiscencia a materiales luminiscentes para producir luz blanca cuando se combinan los colores de ambas emisiones.

Las lámparas basadas en dispositivos de estado sólido hoy ya representan una alternativa a la iluminación convencional (lámparas incandescentes y fluorescentes). En particular, los diodos emisores de luz son los de mayor disponibilidad en el mercado y los más prometedores en cuanto al ahorro de energía. A partir de la invención del diodo emisor de luz azul por Nakamura (1994), surgió la posibilidad de generar luz blanca. Este LED azul está basado en nitruro de galio e indio, capaz de emitir luz desde UV de longitud de onda larga hasta el azul (365 – 450 nm). En los últimos años, los diodos emisores de luz han cambiado drásticamente el mercado de la iluminación, con una rápida tasa de adopción de productos en muchos mercados y un importante ahorro de energía. Además, el costo de la iluminación LED también ha disminuido considerablemente y se espera que continúe haciéndolo (SENER, 2015). Sin embargo, hay dos

inconvenientes principales: el costo sigue siendo alto y el Índice de Rendimiento del Color (Color Rendering Index; CRI, por sus siglas en inglés) no es óptimo para competir con tecnologías de iluminación existentes. El CRI define cuánto se asemeja el color de un objeto en relación a una fuente de luz al color de ese mismo objeto cuando lo ilumina la luz del sol (Cervantes, 2014; McKittrick y Shea-Rohwer, 2014).

1.2 Comparación de lámparas LED con lámparas convencionales

Los diodos emisores de luz ofrecen múltiples ventajas sobre las demás lámparas, ya que no involucran radiación térmica ni tubos de vacío o de gas, como sucede para el caso de los focos incandescentes y fluorescentes, respectivamente. Los LEDs ofrecen ventajas como alta eficiencia, bajo consumo de energía, tiempo de vida largo (hasta dos órdenes de magnitud mayor a los focos incandescentes), fiabilidad, son menos tóxicos (no contienen mercurio), compactos y se pueden diseñar de diferentes formas (McKittrick y Shea-Rohwer, 2014; Xiao et al., 2018).

Respecto al costo de los sistemas de iluminación comunes para México, en la Tabla 1 se muestra el rango de precios del año 2015, de acuerdo a un estudio de mercado de la Secretaría de Energía (SENER). En la actualidad, el costo promedio de la iluminación con base en tecnología LED en tiendas de autoservicio es de \$100.00, y aunque sea elevado se compensa con el ahorro de dinero y energía a largo plazo. Cabe destacar que, el costo inicial se redujo a la mitad de 2010 a 2015 y se espera que éste decaiga gradualmente dentro de los próximos 6 años de manera mínima debido al aumento de demanda.

Tabla 1. Rango de precios de las diferentes fuentes de iluminación en 2015.

Fuente de iluminación	Precio mínimo (\$)	Precio máximo (\$)
Incandescente	4	350
Halógeno	21	500
LFC	8	300
LED	65	399

En la Figura 2, se muestran las ventas globales del sector residencial del año 2010 a 2018 de lámparas LED, fluorescentes y otros, así como la perspectiva de éstas bajo un esquema de desarrollo sustentable. Se observa que las ventas de sistemas de iluminación basados en LEDs han incrementado de manera sustancial desde el año 2010 a la fecha, empatándose en 2018 con las ventas de los sistemas fluorescentes.

De acuerdo a la Agencia Internacional de Energía (International Energy Agency; IEA, por sus siglas en inglés) se espera que en 2030 se vendan sólo sistemas LEDs y fluorescentes, en una razón de 4:1, respectivamente, bajo un escenario de desarrollo sustentable. En México, se espera que en 2025 más del 50% de la población cuente con un producto de tecnología LED y que se vea reflejado el ahorro de energía eléctrica (SENER, 2015).

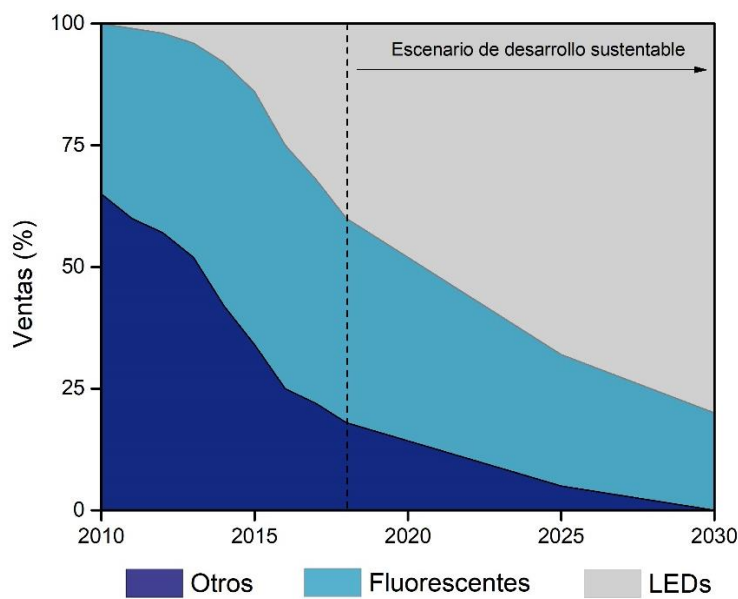


Figura 2. Porcentaje de ventas de distintas fuentes de iluminación anual al 2018 y perspectiva de las mismas bajo un panorama de desarrollo sustentable.

En la Tabla 2, se compara el costo de los principales sistemas de iluminación como función del tiempo de vida, según datos de la SENER (2015). El cálculo del costo de energía eléctrica está basado en la tarifa 1 de CFE para el hogar en junio de 2019 (consumo intermedio \$0.98 por cada uno de los siguientes kilowatt-hora). Es claro notar que el precio a largo plazo de una lámpara LED es casi la mitad de la lámpara fluorescente compacta (LFC) y menos de una sexta parte de la incandescente, ya que la potencia que requiere una lámpara LED es menor y el tiempo de vida mucho mayor que las demás opciones. Por lo tanto, escoger un sistema de iluminación basado en tecnología LED implica un doble beneficio para el consumidor, es decir, un ahorro de energía eléctrica con el que se contribuye a la disminución de gases de efecto invernadero, y también un ahorro de dinero.

Tabla 2. Comparación de los principales sistemas de iluminación en función del tiempo de vida (SENER, 2015).

Tipo de lámpara	Potencia (W)	Tiempo de vida (h)	Costo (\$)	No. de cambios	Costo total (\$)	Potencia total (kWh)	Costo de energía (\$)
Incandescente	60	1200	15.00	41	625.00	3,000	2, 940.00
LFC	14	8, 000	42.00	6	262.50	700	686.00
LED	8	50, 000	103.50	1	103.50	400	392.00

Es por lo anterior que, en este trabajo se investigan nuevos materiales luminiscentes excitados en UV de longitud de onda larga-azul (365 – 490 nm) para producir luz blanca. Esto, con el propósito de contribuir a la investigación en sistemas de iluminación basados en LEDs.

1.3 Antecedentes

En las últimas décadas surgió el interés por mejorar los sistemas de iluminación actuales, con el fin de disminuir el gasto energético y el daño ambiental y, aumentar tanto el índice de rendimiento del color (CRI) como la eficacia luminosa (Luminous Efficacy of Radiation; LER, por sus siglas en inglés). Para ello, los diodos emisores de luz (LED) han resultado los más prometedores ya que sus cualidades y ventajas se pueden perfeccionar con investigación al paso del tiempo. Sin embargo, todavía es necesario reducir el costo, optimizar el índice de rendimiento del color y aumentar la eficacia luminosa (McKittrick y Shea-Rohwer, 2014).

La Figura 3, tomada de Almeida y colaboradores (2014), ilustra una línea del tiempo de la historia de la iluminación desde la invención del bulbo de Edison en 1879. En ella se aprecian los tres descubrimientos que mejoraron drásticamente la tecnología existente previa a su aparición: a) lámparas incandescentes, b) lámparas de descarga y c) lámparas de estado sólido. Los autores mencionan que, aunque los LEDs se desarrollaron hace más de 40 años, su uso en aplicaciones de iluminación incrementó significativamente hace 15 años y, que ya inició la etapa de transición a estos sistemas de iluminación de estado sólido (solid state lighting; SSL, por sus siglas en inglés). Este desarrollo es impulsado por el interés en mejorar el rendimiento de las lámparas con respecto a la eficacia, el tiempo de vida y el costo de producción. Las lámparas LED representan una gran promesa como fuente de luz blanca eficiente, asequible y con equilibrio de colores. En la Figura 4, se observa que estas lámparas ya superaron la eficacia de otras fuentes de luz y se espera que esto vaya en aumento bajo un escenario de desarrollo sustentable (IEA, 2019).

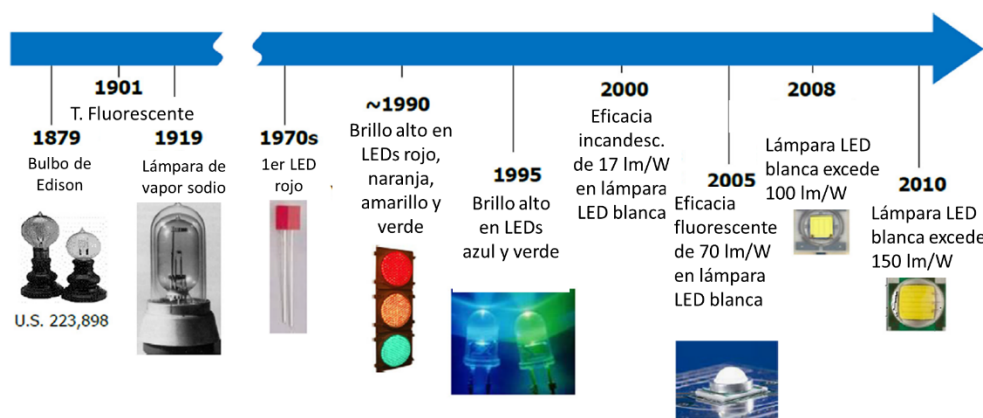


Figura 3. Breve historia de la iluminación (De Almeida et al., 2014).

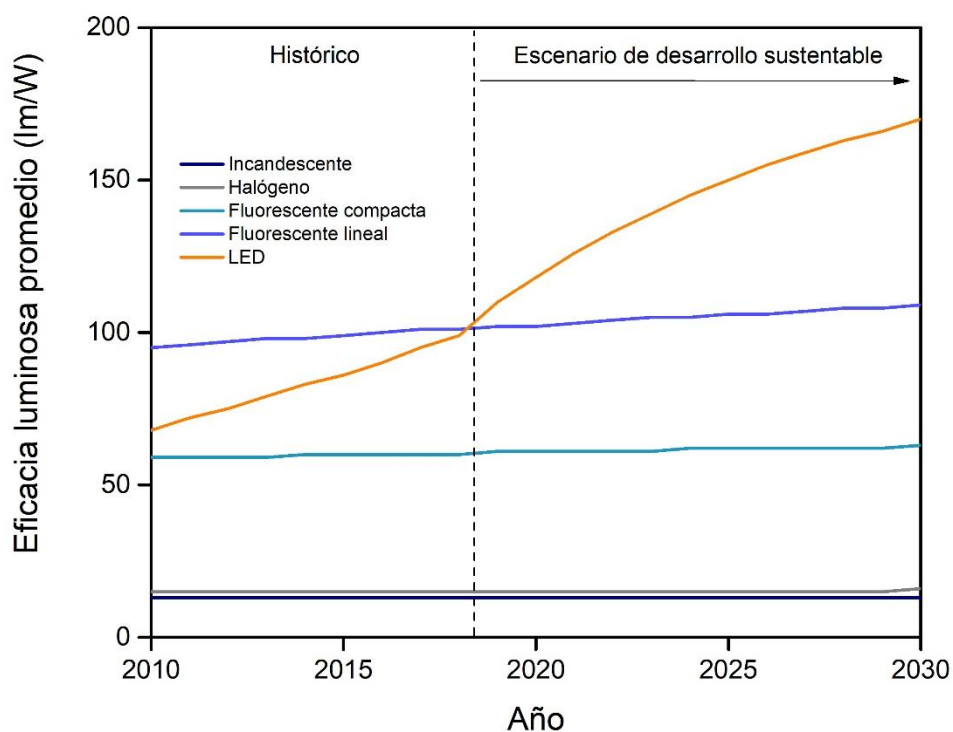


Figura 4. Eficacia de los sistemas de iluminación (IEA, 2019).

La revolución de las tecnologías de iluminación surgió a partir de la invención del diodo emisor de luz azul (Nakamura, 1994). Este diodo está basado en el material semiconductor nitruro de galio e indio y aluminio (InGaN/AlGaN), que presenta un pico máximo de emisión en 450 nm y cuyo ancho espectral (Full Width at Half Maximum; FWHM, por sus siglas en inglés) es de 70 nm (Nakamura, Mukai, & Senoh, 1994). Tres años

después, Nakamura publicó un trabajo donde se fabricaron diodos emisores de luz azul y verde brillantes de InGaN. Menciona que en combinación con un diodo de fosforo de indio, aluminio y galio (AlInGaP) cuya emisión se encuentra en el rojo, son posibles muchos tipos de aplicaciones, como las pantallas LED a todo color y las lámparas LED blancas. También, sugiere que estas últimas pueden reemplazar a las bombillas incandescentes o lámparas fluorescentes, ya que ofrecen características de alta confiabilidad, alta durabilidad y bajo consumo de energía (Nakamura, 1997). Posteriormente, Ballato sugirió utilizar dopantes de tierras raras para aplicaciones de visualización y abrió la brecha para utilizarlas en lámparas de estado sólido, ya que sus emisiones son intensas y espectralmente estrechas (Ballato et al., 1999).

En 2005, Schubert y Kim reportaron un estudio donde mostraron distintas maneras de obtener fuentes de luz blanca, tal como se muestra en la Figura 5a. En ella, hay dos configuraciones principales: basada en LEDs y basada en LEDs en combinación con materiales luminiscentes (phosphor-converted LEDs; pcLEDs, por sus siglas en inglés). En ambos casos hay tres opciones de fuente de luz blanca, a partir de emisiones di, tri y tetracromáticas. En el estudio encontraron que combinando la emisión del LED (particularmente UV) con la de materiales luminiscentes, que contienen impurezas de tierras raras, se obtenía una gran estabilidad de color y no sufrían el fuerte cambio en la cromaticidad y el rendimiento del color (como sucedía al combinar sólo LEDs). Esto se debe a que las transiciones atómicas en las tierras raras no dependen de la temperatura. En ese trabajo, la fuente dicromática presentó mayor eficacia luminosa de hasta 425 lm/W pero su reproducción de color (CRI) fue menor al iluminar los objetos. Por otro lado, la fuente tricromática mostró mejores características tanto en CRI como en LER, ésta última menor a la fuente dicromática (Schubert & Kim, 2005). La Figura 5b, muestra tres esquemas comunes: múltiples LEDs; materiales luminiscentes con emisión en rojo (R), verde (G) y azul (B) excitados por un LED con emisión en el ultravioleta (UV); y un material luminiscente (ML) amarillo con un LED azul. El último, es ampliamente utilizado en el mercado, pero el problema principal es el bajo o insuficiente CRI, debido a que carece de una componente roja.

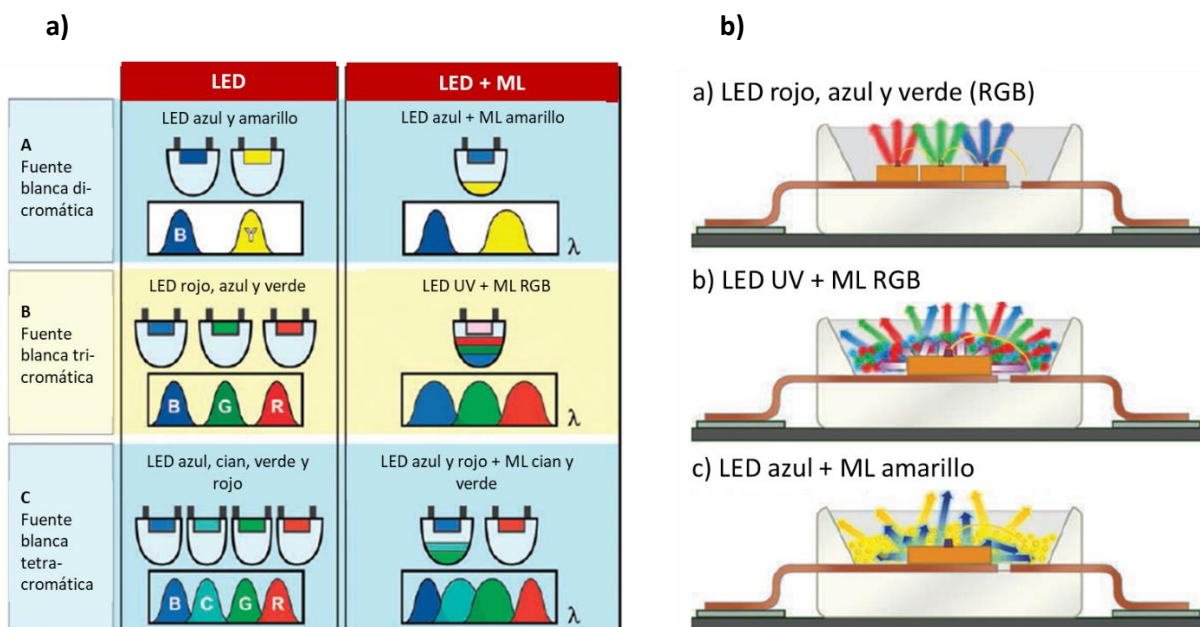


Figura 5. Configuraciones de fuentes de luz blanca (Hermus y Brgoch, 2015; Schubert y Kim, 2005).

1.3.1 Materiales luminiscentes con emisión en rojo

En 2005, González y colaboradores resaltaron el interés que existe por desarrollar materiales luminiscentes que emitan en el rango visible al ser excitados con luz ultravioleta de longitud de onda larga o azul (300 – 420 nm). Esto, debido a la necesidad de aumentar la eficiencia en los dispositivos de estado sólido que emiten luz blanca. También, sugirieron como trabajo futuro seguir investigando para mejorar el color blanco, y mencionaron que quizás la introducción de otra tierra rara como Eu^{3+} mejore los parámetros de cromaticidad en comparación con el estándar de la “luz de día promedio del cielo del norte (D_{65})” (Gonzalez-Ortega et al., 2005).

Por lo tanto, la búsqueda de materiales luminiscentes con emisión en rojo que pudieran ser excitados por luz UV o azul captó la atención y resultó en la invención y optimización de los nitruros comunes $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ y $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, los cuales son ampliamente utilizados en pLEDs blancos cálidos. Estos nitruros proporcionan una banda de emisión amplia que llega al rango espectral del infrarrojo y, en consecuencia, su eficacia luminosa es deficiente (Böhnisch et al., 2018).

Cuatro años después, se afirmó que aún no se conocían muchos materiales que al ser excitados con radiación UV de longitud de onda larga, emitieran en el espectro visible y en especial en el rojo (Jung et al., 2009; Jüstel et al., 1998; Ye et al., 2009). Por esto, es importante la investigación en materiales que

cumplan las características deseadas, ya sea desarrollando nuevos o mejorando la eficiencia de los ya existentes. La eficacia ideal en las fuentes de luz blanca es de 400 lm/W y CRI de 100 o lo más cercano posible a ese valor, ya que la fuente de luz determina el color que se percibe de un objeto (Tsao, 2004).

Respecto a los materiales que han sido investigados para aplicaciones en dispositivos de emisión blanca se encuentran los materiales en forma de: óxidos, silicatos, nitruros, aluminatos y sulfuros. Estos compuestos presentan propiedades luminiscentes al incorporarles iones metálicos y también iones de tierras raras. Los sulfuros integrados a la tecnología, presentan una reducción en el tiempo de vida del dispositivo, ya que al tener azufre son inestables térmica y químicamente (Perea, 2006; Rodríguez, 2011; Cervantes, 2014). Por otra parte, los óxidos presentan mejor estabilidad térmica y química en comparación con los sulfuros (Gonzalez-Ortega et al., 2005), también son más estables que los materiales orgánicos y más simples de sintetizar que los nitruros (Perea, 2006). Así, desde las últimas décadas el estudio de los materiales luminiscentes se enfoca en aquellos que tienen óxidos como red anfitriona de los iones de tierras raras (Rodríguez, 2011).

Actualmente, los diodos emisores de luz blanca compuestos por un LED azul y un material luminiscente que emite en verde y/o amarillo son eficientes pero la luz emitida aún no cumple del todo con las características necesarias para ser utilizada como luz blanca para interiores. Si a esta configuración se suma un material luminiscente rojo, la calidad del color mejora considerablemente, pero la eficacia del dispositivo disminuye a causa de la banda ancha de emisión de los materiales luminiscentes rojos convencionales (Van De Haar et al., 2018). Tal es el caso del compuesto de gran disponibilidad en el mercado: $MA\text{SiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ (M= metal alcalinotérreo) que, aunque tiene alta calidad de color, su espectro de emisión es ancho con un FWHM de aproximadamente 100 nm, emite gran cantidad de radiación en el infrarrojo (IR) y es caro de sintetizar comparado con los óxidos luminiscentes comunes $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ y $(\text{Ba},\text{Sr})\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (Uheda et al., 2006). Es por lo anterior que, obtener LEDs con gran calidad de color y al mismo tiempo alta eficacia luminosa es complicado. Debido a que incrementar el CRI implica disminuir la eficacia luminosa, y viceversa. Con esto, aumenta el costo de los dispositivos con alta calidad de color y disminuye su potencial para ahorrar energía, comparados con soluciones de bajo rendimiento de color (Van De Haar et al., 2018).

De acuerdo con Žukauskas y colaboradores, el material luminiscente rojo óptimo para un LED que ofrece simultáneamente color blanco con una alta luminosidad y rendimiento del color, debe tener una banda de emisión estrecha (FWHM <30 nm) ubicada entre 615 y 655 nm (Žukauskas et al., 2008). En el estudio de materiales luminiscentes con emisión roja, un candidato ideal a utilizar como dopante por su espectro

de emisión característico y estrecho es el europio trivalente, que además emite poca radiación fuera del espectro visible. Sin embargo, existen pocos estudios al respecto ya que la probabilidad de excitación en el rango espectral azul es baja y a menudo se considera una limitación fundamental o un reto (Van De Haar et al., 2018).

1.3.2 Antecedentes de la red anfitriona $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8$

En 2012 Katelnikovas y colaboradores, mostraron que los materiales luminiscentes de acuerdo con la composición $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ (10-100%) son excelentes materiales luminiscentes emisores de rojo con una alta eficiencia cuántica, alta eficacia luminosa, escasa saturación térmica y buena saturación del color. Por lo tanto, este material luminiscente es un candidato prometedor para su aplicación como componente emisor de rojo en fuentes de luz de estado sólido que usan semiconductores emisores de luz UV cercano como fuente primaria de radiación (Katelnikovas et al., 2012). La Figura 6 compara los espectros de emisión de dicho material con $\text{MAISiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, donde es claro el cambio de una banda ancha a una estrecha, así como la ubicación del máximo en el rango espectral rojo.

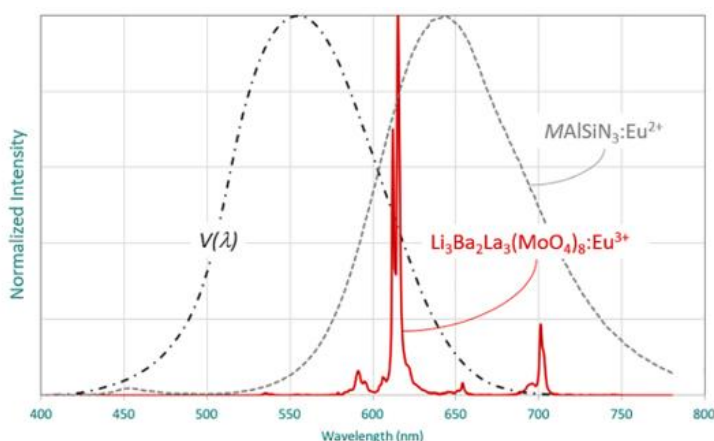


Figura 6. Espectro de emisión de $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{MAISiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ (Van De Haar et al., 2018).

Después del estudio de Katelnikovas et al. (2012), se reportaron algunos trabajos en los que utilizaron $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8$ como red anfitriona (matriz). Ésta, se ha dopado con diferentes iones de tierras raras como: Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} y Tb^{3+} por los métodos de estado sólido, crecimiento de semilla y combustión; para aplicaciones en pCLEDs y láseres de estado sólido (Baur et al., 2014; Song et al., 2014; Böhnisch et al., 2018).

Recientemente, Van de Haar y colaboradores, también mostraron que utilizando dicha red anfitriona con incorporación de iones de Eu^{3+} , la absorción en la región azul para los LEDs blancos se puede llevar a un régimen interesante, ya que en comparación con los convencionales, es posible aumentar tanto el CRI como la eficacia luminosa de forma simultánea (Van De Haar et al., 2018). Esto se debe a que la matriz tiene una celda unitaria pequeña y, puede ser dopada con Eu^{3+} en grandes concentraciones antes de que el proceso de saturación (quenching) reduzca la eficiencia cuántica (Katelnikovas et al., 2012; Böhnisch et al., 2018). Debido a que el Eu^{3+} se puede excitar por medio de un sensibilizador, en este trabajo se incorporaron los iones de tierras raras Eu^{3+} y Tb^{3+} con una razón de 80:20 en la red anfitriona, lo que incrementó la probabilidad de excitación del Eu^{3+} por transferencia de energía. Los autores lograron aumentar la probabilidad de excitación del Eu^{3+} en un orden de magnitud y demostraron lo que no se había realizado anteriormente: un LED blanco (≈ 3000 K) empleando una cerámica luminiscente compuesta. Esto les permitió investigar las propiedades de color del espectro resultante (CRI = 91) y confirmar su alta eficacia luminosa (LER = 351 lm/W), comparada con un LED convencional del mismo CRI, pero con eficacia luminosa de alrededor de 300 lm/W que utiliza $\text{MAISiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ como material luminiscente rojo. Este trabajo muestra un camino potencial para la iluminación LED de gran calidad, compatible con la legislación de la Unión Europea, Restricción de Sustancias Peligrosas (Restriction of Hazardous Substances; RoHS, por sus siglas en inglés) con mejores propiedades luminosas (LER) y de CRI, así como menores costos que los LEDs con materiales convencionales (Van De Haar et al., 2018).

Es por lo anterior que, en este trabajo se propone sintetizar el material luminiscente $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+})$ por el método de combustión, para determinar sus propiedades fisicoquímicas y contribuir a la investigación en materiales destinados a mejorar los sistemas de iluminación.

1.4 Justificación

Contribuir en la lucha contra el cambio climático y daño ambiental, desde la investigación de materiales luminiscentes aplicados en LEDs con mayor eficacia luminosa, mayor índice de rendimiento del mayor tiempo de vida y menor gasto energético que las lámparas convencionales.

1.5 Hipótesis

Con base en la revisión bibliográfica, se propone la siguiente hipótesis:

La síntesis por el método de combustión de $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ produce un material luminiscente que emite en color rojo al ser excitado con radiación UV de longitud de onda larga-azul.

1.6 Objetivos

1.6.1 Objetivo general

Obtener el material luminiscente $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ para generar luz roja al ser excitado con radiación UV de longitud de onda larga-azul.

1.6.2. Objetivos específicos

- a) Sintetizar por el método de combustión el molibdato de litio, bario y lantano con incorporación de iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} .
- b) Optimizar el método de síntesis.
- c) Caracterizar los materiales obtenidos por diferentes técnicas de análisis.
 - I. Identificar el sistema cristalino de los polvos luminiscentes por la técnica de difracción de rayos-X.
 - II. Conocer la morfología del material sintetizado y el tamaño de partícula por las técnicas de microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.
 - III. Monitorear la emisión de los polvos luminiscentes por la técnica de catodoluminiscencia.
 - IV. Analizar la reflectancia difusa y absorbancia del material por espectroscopía de UV-Visible.
 - V. Estudiar las propiedades luminiscentes de las muestras obtenida por fotoluminiscencia.
 - VI. Determinar los valores de eficiencia cuántica.

Capítulo 2. Generalidades

2.1 Luminiscencia

La luminiscencia es el fenómeno que ocurre cuando un sólido cristalino absorbe energía de alguna fuente de excitación y convierte parte de esa energía en radiación electromagnética. Al sólido cristalino involucrado en el fenómeno de luminiscencia se le denomina *material luminiscente* (ML). Por lo general, la luminiscencia se presenta en la región visible (410 - 750 nm), aunque también puede ocurrir en la región del ultravioleta (200 - 400 nm) e infrarrojo (750 – 2500 nm) del espectro electromagnético. Cabe destacar, que la emisión del ML no se debe a la radiación de cuerpo negro que se presenta al calentar un sólido a temperaturas altas (alrededor de los 600°C), es decir, no es radiación térmica (Blasse y Grabmaier, 1994).

Existen distintos tipos de luminiscencia y dependen de la fuente de excitación, tal es el caso de fotoluminiscencia, donde el material es excitado por radiación electromagnética (fotones); catodoluminiscencia, por un haz de electrones energético; electroluminiscencia, por un voltaje eléctrico; triboluminiscencia, por energía mecánica; luminiscencia por rayos X; quimioluminiscencia, cuya energía de excitación proviene de reacciones químicas. En el caso de un LED, la luz se genera por electroluminiscencia (Blasse y Grabmaier, 1994).

La luminiscencia también se puede catalogar según el tiempo de decaimiento de la emisión del material (proveniente de una transición radiativa) una vez apagada la fuente de excitación: fluorescencia y fosforescencia. Se denomina fluorescencia, cuando el tiempo de decaimiento de la emisión se encuentra en el rango de 10^{-9} a 10^{-3} segundos; y se llama fosforescencia, cuando la emisión perdura en un tiempo mayor a 10^{-3} segundos (Ropp, 2004).

Un material luminiscente cristalino, se compone de una red anfitriona y un centro luminiscente (activador). La primera, también conocida como “host”, contiene impurezas de un activador, éste absorbe la radiación de excitación de forma que los electrones se promueven a un estado de mayor energía (excitado) y después decaen a niveles menos energéticos, emitiendo así fotones y fonones (en una menor proporción), es decir, luz visible y energía vibracional (Figura 7).

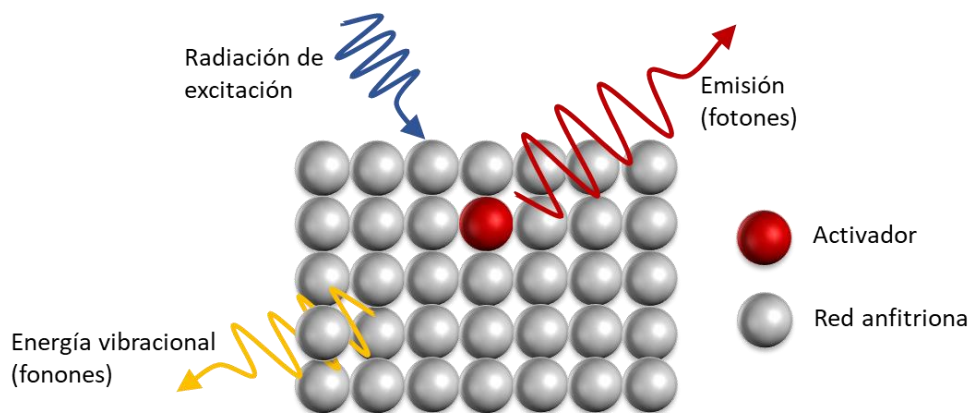


Figura 7. Esquema básico bidimensional de un material luminescente bajo una fuente de excitación directa.

Por otro lado, impurificar una red cristalina significa intercambiar un catión de ésta por un catión activador. En este proceso debe cumplirse la Ley de Vegard, la cual establece que, para formar cualquier solución sólida, los cationes y/o aniones de dos compuestos deben tener radios iónicos dentro de $\pm 15\%$ entre sí. Esta regla no es tan estricta si el contenido del dopante se mantiene con un límite menor o igual al 5% (Ropp, 2004). Sin embargo, en este trabajo los porcentajes de dopaje fueron mayores o iguales al 70 %, por lo que sí se considera la Ley de Vegard.

Como ya se mencionó, el esquema básico de un material luminescente consta de una red anfitriona y un activador, sin embargo, en ocasiones el activador no absorbe la energía de excitación, por lo que es preciso incorporar otro ion. Éste, también llamado sensibilizador, puede absorber dicha energía y transferirla de inmediato al activador para que finalmente ocurra el proceso de emisión (Figura 8).

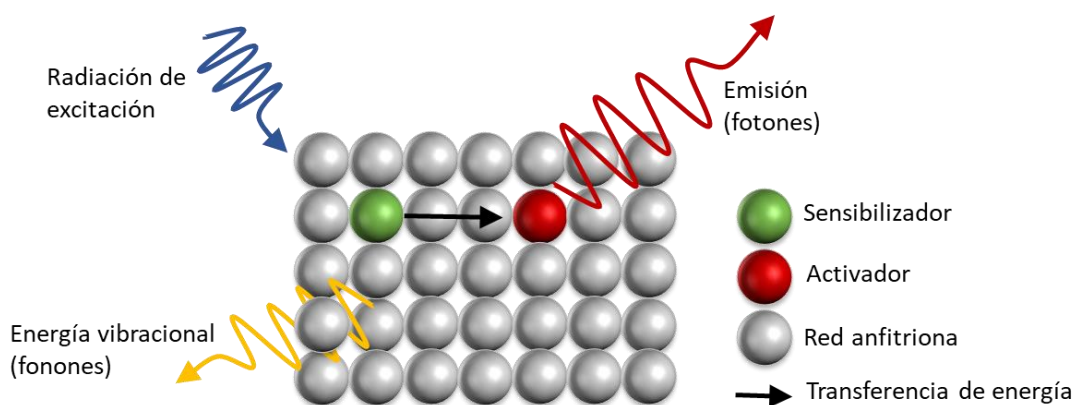


Figura 8. Esquema bidimensional de un material luminescente excitado por transferencia de energía.

En la emisión del material, se involucran transiciones radiativas y no radiativas de los iones dopantes como consecuencia del decaimiento de los electrones a niveles menos energéticos y eventualmente, al estado base. Mientras que la transición radiativa consiste en la emisión de fotones, la no radiativa utiliza la energía de excitación para hacer vibrar la red anfitriona y liberar calor, a través de fonones.

Ya que la emisión de fotones se debe a una transición electrónica entre un estado inicial E_i y un estado final E_f , la energía o la longitud de onda del fotón emitido se puede encontrar de la siguiente relación (Yacobi y Holt, 1990):

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_f - E_i \quad (1)$$

donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda.

Para que una transición electrónica radiativa ocurra, se deben cumplir ciertas reglas de selección. La primera regla establecida en la historia de la luminiscencia fue la de Stokes (1852), la cual establece que la longitud de onda de la luminiscencia es mayor que la longitud de onda de la radiación de excitación. Cuando esta radiación es de longitud de onda corta (UV-Azul), se denomina fotoluminiscencia. La fotoluminiscencia se clasifica por el tipo de transiciones electrónicas que la producen en: intrínseca y extrínseca. La primera, se divide en tres tipos: luminiscencia banda-banda, luminiscencia por excitón y luminiscencia cruzada; la segunda, se divide en dos tipos: deslocalizada y localizada. La luminiscencia extrínseca es aquella que se origina por la incorporación intencional de impurezas (activadores) en semiconductores y sólidos cristalinos iónicos. Cuando la luminiscencia surge por la recombinación de pares electrón-hueco entre la banda de conducción y la banda de valencia de la red anfitriona, es de tipo deslocalizada; cuando los procesos de excitación y de emisión están confinados en un centro luminiscente definido, es de tipo localizada (Vij, 1998).

La absorción de la radiación de excitación puede generar tres tipos de transiciones electrónicas, o mecanismos en los centros luminiscentes según la naturaleza de la luz: dipolo eléctrico impar (DE), dipolo magnético par (DM) y cuadrupolo eléctrico (CE). Las transiciones electrónicas en los centros luminiscentes localizados pueden ser de dos tipos: permitidas y prohibidas. De estas transiciones, las permitidas tipo dipolo eléctrico deben cumplir las siguientes reglas de selección (Blasse & Grabmaier, 1994; Hanninen & Harma, 2011):

1. De espín ($\Delta S = 0$): prohíbe transiciones electrónicas entre niveles con diferente momento angular de espín total.
2. De paridad ($\Delta l = \pm 1$): también conocida como regla de Laporte, prohíbe las transiciones electrónicas del tipo dipolo eléctrico entre estados con la misma paridad, en consecuencia, las transiciones entre niveles *f-f*, *d-d*, y *d-s* son prohibidas para este mecanismo.

En los materiales luminiscentes con incorporación de iones de tierras raras, las transiciones “prohibidas” son posibles ya que los niveles energéticos del ion activador se perturban por el campo eléctrico cristalino, lo que de alguna manera “relaja” las reglas de selección, volviéndose transiciones parcialmente permitidas, también llamadas de tipo dipolo eléctrico inducido.

2.2 Configuración electrónica y notación de Russell-Saunders

Para describir las transiciones electrónicas posibles de los electrones de un átomo de un material luminiscente, se utiliza la notación de Russell-Saunders así como las reglas de selección de la mecánica cuántica. Para implementar tal notación, es preciso desarrollar la configuración electrónica del átomo en cuestión, tomando en cuenta el principio de aufbau, el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund (1ra). El principio de aufbau describe el orden de ocupación de los orbitales; el principio de exclusión de Pauli establece que, una configuración electrónica será más estable en tanto los cuatro números cuánticos no sean iguales; y la regla de Hund establece que, la distribución electrónica más estable es la que tiene el mayor número de espines paralelos (Chang, 2010). Entonces, los orbitales semi-llenos o completamente llenos, son más estables que cuando están parcialmente vacíos o parcialmente llenos.

Las reglas de Hund se utilizan para ordenar los términos energéticos de menor a mayor, y son las siguientes (Flores, 2001; Chang, 2010; Hanninen y Harma, 2011; Rodríguez, 2011):

1. El término de menor energía posee la máxima multiplicidad ($2S + 1$), es decir, la distribución electrónica más estable es la que tiene el mayor número de espines paralelos.
2. Dada una máxima multiplicidad, el término con mayor valor de L es más estable (menos energético).
3. Si $N < (2l + 1)$, $J = J_{min}$; si $N > (2l + 1)$, $J = J_{max}$, donde N es el número de electrones en la capa más externa dada la configuración $4f^N$. Es decir, cuando el nivel de energía externo está lleno

por debajo de la mitad, el subnivel con J menor será el basal y, cuando el nivel energético está lleno a más de la mitad de su capacidad, el estado basal será el de J mayor.

Considerando lo anterior, en un átomo multielectrónico cada electrón se caracteriza por sus propios números cuánticos: principal (n), azimutal (l), magnético (m_l) y de espín (m_s). Además, el movimiento orbital del electrón, genera un campo magnético al cual se le acopla el momento magnético intrínseco por su espín. La interacción de dichos momentos magnéticos de espín y orbital, se conoce como acoplamiento espín órbita (L-S) o de Russell Saunders y da lugar a los números cuánticos de momento magnético total (M_l) y de momento de espín total (M_s). Esta interacción genera nuevos sub-niveles energéticos, por lo que los electrones pueden distribuirse en el átomo de distintas formas, a estas posiciones se le conocen como *microestados*. El número total de microestados (MET) puede calcularse con la fórmula combinatoria:

$$MET = \frac{(4l+2)!}{N!(4l+2-N)!} \quad (2)$$

donde N es el número de electrones en un orbital de número cuántico l.

Para describir el término principal de la notación de Russell Saunders, se considera el momento angular de espín total (S), momento angular orbital total (L) y el momento angular total (J), así como la multiplicidad de espín ($2S + 1$). El momento magnético y de espín total, se definen como la suma de las contribuciones individuales de cada electrón; y J se define como la suma de los momentos angulares totales (Liboff, 1980; Flores, 2001; Ropp, 2004; de la Peña, 2006):

$$M_l = \sum m_l; \quad M_s = \sum m_s; \quad J = L + S \quad (3)$$

El rango de valores que L, S y J pueden tomar son:

$$L = -M_l, -M_l + 1, \dots, +M_l \quad (4)$$

$$S = -M_s, -M_s + 1, \dots, +M_s \quad (5)$$

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S \quad (6)$$

Continuando con la descripción de la notación de Russell-Saunders, a los valores de momento orbital total $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ se asocian las letras L = S, P, D, F, G, respectivamente, de acuerdo con la serie de Balmer (1890). Con lo anterior, se define el término espectroscópico:

$$^{2S+1}L_J \quad (7)$$

éste es el término central de la notación y se utiliza para denotar a los niveles electrónicos entre los que surge alguna transición. Por ejemplo, para el ión Eu^{3+} se tiene una configuración electrónica $4f^6$, que implica $n = 4$, $l = 3$ y valores $m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2$. Con esto $M_l = 3$ y $M_s = 3$, por la primera y segunda regla de Hund para encontrar el estado base $S = 3$, $L = 3$ (que corresponde a F) y $J = 6$ (con valores posibles 6, 5, 4, 3, 2, 1 y 0). La máxima multiplicidad de espín es $2S + 1 = 7$ y de la tercera regla de Hund $6 < (2l+1)$, por lo que $J_{\min} = 0$ corresponde al estado base. De forma que, el término de Russell-Saunders que describe al nivel de mínima energía es 7F_0 . Un segundo ejemplo es el ión Tb^{3+} , cuya configuración electrónica es $4f^8$, que implica $n = 4$, $l = 3$ y valores $m_l = 3, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$. Con esto, $M_l = 3$, $M_s = 3$ y los valores de máxima multiplicidad son $S = 3$, $L = 3$ (que corresponde a F) y $J = 6$ (con valores posibles 6, 5, 4, 3, 2, 1 y 0). De la tercera regla de Hund $8 > (2l+1)$, por lo que $J_{\max} = 6$ corresponde al estado base, así el estado basal es 7F_6 .

2.3 Transiciones electrónicas de los iones lantánidos

La luminiscencia de los iones lantánidos, también llamados tierras raras, es extrínseca localizada y se caracterizan por tener incompleto el orbital 4f, mismo que está protegido por los orbitales llenos $5s^2$ y $5p^6$ que lo rodean, por lo que la influencia del campo cristalino sobre las transiciones radiativas es pequeña. Esto ocasiona que, en sólidos, los niveles 4f sean muy similares a los del ion libre, por lo que no cambian de manera considerable cuando varía la red anfitriona. Las transiciones electrónicas de las tierras raras se dividen en tres tipos: transiciones 4f-4f intra-configuracionales en forma de líneas estrechas o agudas, transiciones 4f-5d en forma de bandas anchas, y transiciones de transferencia de carga (TC) en forma de bandas anchas (metal-ligando, TCML o ligando-metal, TCLM). Las primeras, corresponden a transiciones prohibidas y el resto son permitidas (Hanninen & Harma, 2011).

Las transiciones 4f-4f se presentan en gran parte de los iones lantánidos trivalentes. Un par de ejemplos son los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} , que producen líneas de emisión en el rojo y en el verde, respectivamente. La emisión roja del europio trivalente es debido a transiciones del estado excitado 5D_0 a los niveles 7F_J y la emisión verde del terbio trivalente, se debe a las transiciones de 5D_4 a los niveles 7F_J . Los materiales luminiscentes con incorporación de estos iones tienen una importante aplicación en el área de la iluminación y pantallas (Blasse y Grabmaier, 1994).

Capítulo 3. Metodología

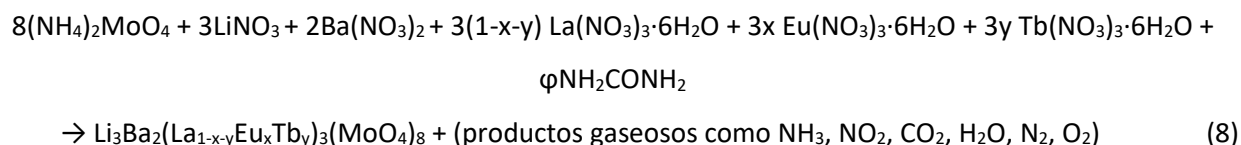
3.1 Método de síntesis por combustión en solución

El método de síntesis por combustión en solución consiste en mezclar los precursores (oxidantes) y el combustible (reductor) en una solución acuosa dentro de un recipiente de vidrio. Éste se introduce en una mufla precalentada a la temperatura de ignición del combustible y en cuestión de segundos o minutos ocurre una reacción exotérmica autosostenida, obteniendo como producto final un polvo. Las ventajas que este método ofrece son: cristalinidad, homogeneidad química, pureza de fase, permite un dopaje uniforme, requiere temperaturas y tiempos de reacción bajos, de aproximadamente 500°C y 45 segundos, respectivamente (Gonzalez Ortega et al., 2005; Aruna y Mukasyan, 2008; Sengar et al., 2016; Sengar et al., 2017). Comparando el método de combustión con el de estado sólido, este último requiere altas temperaturas, es caro, es un proceso sucio y no se controla la pureza de fase ni el tamaño de partícula. Por otro lado, la síntesis por combustión es un proceso rápido, limpio, económico, eficiente en energía y produce polvos con menor tamaño de partícula (Patil et al., 2008).

3.2 Síntesis de $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$

Los reactivos que se utilizaron para la síntesis de $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ son: $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (99.98%, Sigma Aldrich), LiNO_3 (ReagentPlus, Sigma Aldrich), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (99%, Sigma Aldrich), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar), $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar), así como $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ y NH_2CONH_2 (98%, Alfa Aesar) como combustibles.

La masa correspondiente a cada reactivo para obtener 1g de producto, se obtuvo de acuerdo a la siguiente estequiometría:



Ya que el único coeficiente estequiométrico desconocido fue el del combustible φ , se utilizó la siguiente relación molar equivalente oxidante/combustible para calcularlo directamente (Patil et al., 2008):

$$\varphi = \frac{\sum(\text{Coeficiente en la fórmula específica de los elementos oxidantes}) \times (\text{valencia})}{(-1) \sum(\text{Coeficiente en la fórmula específica de los elementos reductores}) \times (\text{valencia})} \quad (9)$$

donde los elementos oxidantes corresponden a los precursores (nitratos metálicos y molibdato de amonio) en la ecuación (7) y el elemento reductor corresponde al combustible (urea). Como regla general en este balance, la valencia para los elementos C, H, O y N es +4, +1, -2 y 0, respectivamente y se ignora la hidratación de los compuestos. Con base en lo anterior, los valores de la masa correspondiente de cada reactivo se obtuvieron con ayuda de una hoja de cálculo mostrada en el apéndice 1.

Una vez listo el cálculo de la masa correspondiente, se pesaron los precursores y se colocaron en un vaso de precipitado de 250 ml. Enseguida, se añadieron 25ml de agua por cada gramo de producto requerido. En este trabajo la cantidad deseada fueron 2.5 gramos así que se añadieron 62.5 ml de agua desionizada. Después, se mantuvo la mezcla en agitación magnética por 20 minutos con el objetivo de homogeneizar la solución, misma que tomó un color blanco. Luego, se colocó el vaso de precipitado en una mufla precalentada a 520°C por 25 min para asegurar la combustión. Con esto, se obtuvo un polvo amarillento pegado a las paredes del vaso de precipitado, por lo que se raspó del mismo y se trituroó en un mortero de ágata por aproximadamente 7 minutos. Finalmente, el polvo se colocó en un crisol de alúmina para someterlo a tratamiento térmico de 800°C por 2 horas. Este proceso se ilustra en la Figura 9.

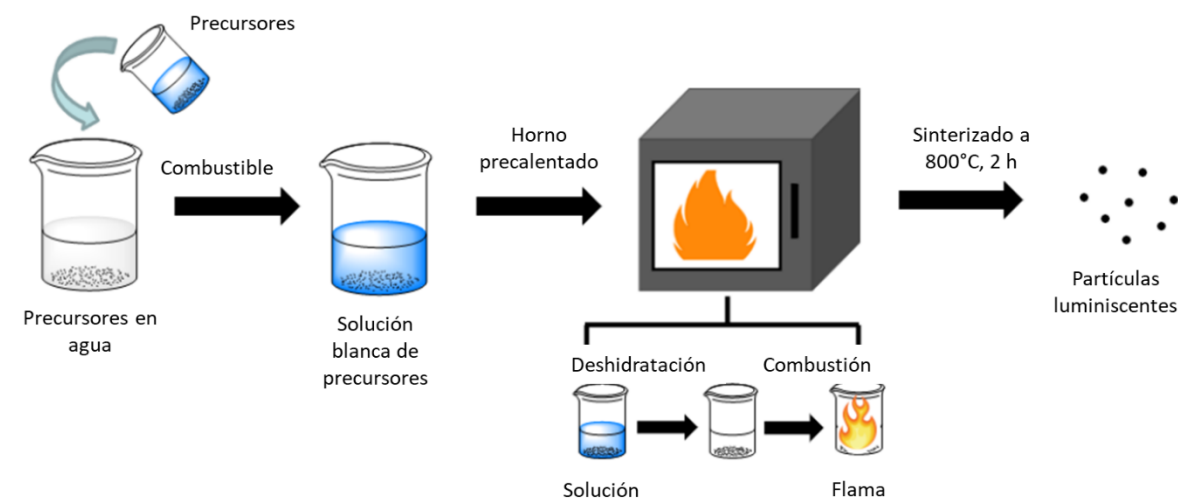


Figura 9. Esquema de la síntesis por combustión de los materiales luminiscentes. Modificada de (Muñoz, 2018).

Siguiendo este procedimiento, se sintetizaron 3 tipos de muestras diferentes con el porcentaje de dopaje (x, y) como variable, donde x corresponde al dopaje con europio trivalente y y con terbio trivalente. Así, los compuestos producidos fueron $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ con valores de $x = 0.7, 0.8, 0.9$ y 1 ; $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-y}\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$ con valores de $y = 0.7, 0.8, 0.9$ y 1 ; y $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$ con valores de $(x, y) = (0.1, 0.9), (0.2, 0.8), (0.4, 0.6), (0.6, 0.4)$ y $(0.8, 0.2)$ donde se sustituyó por completo al Lantano en todos los casos. Los tres tipos de materiales obtenidos se muestran en la Figura 10, excitados con una lámpara UV de $\lambda = 365$ nm.

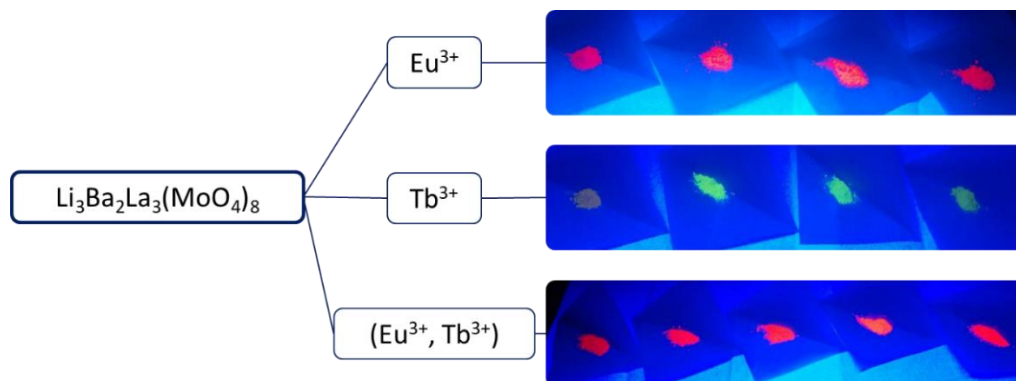


Figura 10. Serie de muestras producidas para las diferentes concentraciones de dopaje de Eu^{3+} y Tb^{3+} .

3.2.1 Optimización del método de síntesis

Para la optimización del método de síntesis se consideraron dos factores: combustible y tiempo de sinterizado. Primero, se sintetizó la matriz (red anfitriona) utilizando dos combustibles: carbohidracida y urea, con el fin de comparar las muestras y verificar la formación del compuesto deseado. En ambos casos la morfología fue similar y se obtuvo la misma estructura cristalina, solo que la muestra en la que se utilizó urea presentó un tamaño de partícula menor. Con el objetivo de escoger el combustible más conveniente, se realizaron otras dos síntesis, pero esta vez de la matriz dopada con 80% de europio trivalente. Se decidió utilizar urea para este trabajo, ya que la muestra con ese combustible presentó una mayor intensidad de luminiscencia en el espectro de emisión y una mayor homogeneidad de la solución previa a la combustión, respecto a la muestra sintetizada con carbohidracida, además de presentar un menor tamaño de partícula.

Para encontrar el tiempo de sinterizado que optimiza las propiedades luminiscentes del material, se sintetizaron un par de muestras con porcentajes de dopaje 60% Eu^{3+} y 40% Tb^{3+} , de acuerdo a la siguiente composición: $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4})_3(\text{MoO}_4)_8$, en las que se varió el tiempo de tratamiento térmico a 4 y 8 horas.

Por lo tanto, la optimización del método de síntesis tuvo lugar al escoger un combustible y encontrar el tiempo de tratamiento térmico óptimo como función de las propiedades luminiscentes.

3.3 Técnicas de caracterización

3.3.1 Difracción de rayos-X (XRD)

La técnica de difracción de rayos-X (X-ray Diffraction; XRD, por sus siglas en inglés) permite conocer la estructura cristalina y los parámetros de red del material bajo estudio. Esta identificación se hace a través de un patrón de difracción, que es característico de cada estructura. Los rayos-X se producen por el impacto de electrones de alta energía sobre una superficie sólida, por ejemplo, cobre en un tubo de rayos catódicos. Cuando el haz de rayos-X interactúa con los planos sucesivos paralelos de la red cristalina, la radiación se dispersa en direcciones específicas del tipo de estructura cristalina y si ocurre interferencia constructiva, se dispersa una onda de orden n . Esto se deriva de la Ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (10)$$

donde “ d ” es la distancia entre los planos, θ es el ángulo entre el haz de rayos-X y los planos, λ es la longitud de onda de los rayos-X y “ n ” es el orden de difracción (número entero). La Ley de Bragg establece que *“para que ocurra interferencia constructiva entre dos ondas dispersadas de planos sucesivos de la red cristalina, la diferencia de camino óptico deberá ser igual a un múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente”* (Morán y Rodríguez, 2012), tal como se muestra en la Figura 11.

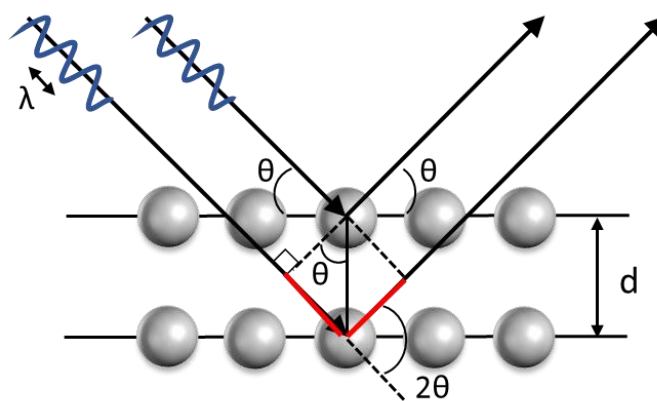


Figura 11. Esquema de la difracción de rayos-X en un cristal de acuerdo con la Ley de Bragg.

En la medición se utiliza un haz colimado de rayos-X en una dirección fija de incidencia y la muestra se rota junto con el detector con ayuda de un goniómetro, de forma que se registra la señal de rayos-X dispersados en función del paso angular. Esto, genera una serie de picos característicos de cada estructura cristalina, lo que se le conoce como patrón de difracción.

En este trabajo, la medición se realizó con un difractor de rayos-X Bruker D2 Phaser, con radiación $K\alpha$ de Cu y longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ en un intervalo de 20 a 80° . La estructura cristalina se identificó a través de la base de datos JCPDS, con la tarjeta 01-077-0830.

3.3.2 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica es una técnica barata, robusta y no invasiva que, permite conocer la naturaleza de una muestra cuando un haz de electrones de alta energía interactúa ella. La principal ventaja de esta técnica es la obtención de imágenes de alta resolución (Inkson, 2016). Cuando el haz de electrones incide e interactúa con la muestra, se generan distintas señales, como son: electrones secundarios, electrones retrodispersos, rayos-X, electrones Auger, catodoluminiscencia, electrones dispersados elástica e inelásticamente y electrones transmitidos (Figura 12). Estas señales pueden aprovecharse para conocer detalles de la muestra que se analiza, de ahí que existan distintos tipos de microscopías.

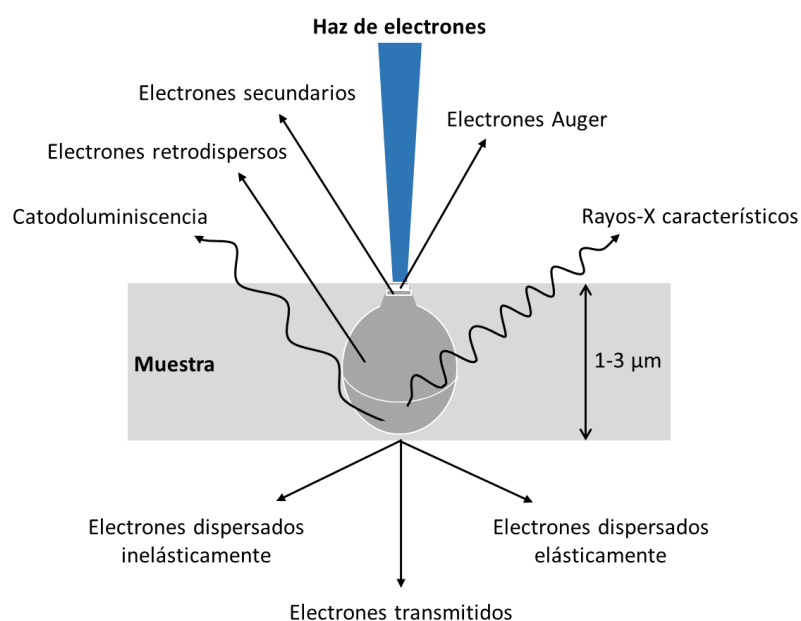


Figura 12. Esquema de la interacción del haz de electrones con la muestra y las señales producidas.

El haz de electrones puede ser generado por termoemisión o emisión de campo; la termoemisión es el fenómeno que ocurre cuando al aplicar una corriente eléctrica a un filamento de tungsteno, se calienta de manera que los electrones alcanzan eventualmente la energía suficiente (función trabajo) para ser desprendidos del filamento, generando así el haz de electrones. La emisión de campo consiste en aplicar una diferencia de potencial entre un cátodo metálico (punta de W/ZrO) y un ánodo, de manera que se genera un campo eléctrico intenso que permite extraer los electrones de la punta por efecto túnel, después los electrones se aceleran por un segundo ánodo para generar el haz.

3.3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy; SEM, por sus siglas en inglés), se detectan las señales de los electrones secundarios, retrodispersos y rayos-X. Los electrones secundarios proporcionan información topográfica de la muestra, permitiendo distinguir rugosidades en ella; los electrones retrodispersos son los reflejados casi directamente de la muestra y permiten observar una imagen más opaca de la superficie en comparación con los secundarios, pero brindan información sobre la distribución de las densidades del material en términos del número atómico, es decir, las zonas brillantes en la imagen implican una mayor densidad que las oscuras; los rayos-X ayudan a identificar la composición elemental de la muestra, debido a que la interacción de los electrones en cada nivel energético está bien definida para cada elemento.

En SEM, el haz de electrones se enfoca en un punto y se hace un barrido secuencial en la muestra a analizar. En cada posición, las señales emitidas por la muestra se recolectan por detectores y éstas se sincronizan con la ubicación conocida del haz en la muestra. La intensidad del haz se utiliza para modular el pixel de la imagen correspondiente y, el conjunto de las señales se combina para formar una imagen cuyas dimensiones dependen del patrón de escaneo elegido. Las energías electrónicas típicas son de 15 a 30 keV, el voltaje de aceleración de los electrones comúnmente es de 1 a 30 kV y el rango de magnificación de 10 a 500, 000 veces (Inkson, 2016).

Los principales elementos de un microscopio electrónico de barrido son: la columna del microscopio y la consola electrónica. La Figura 13, muestra un esquema típico de dicho microscopio, el cual se compone de: la fuente de electrones y un ánodo acelerador; lentes electromagnéticas condensadoras y algunas aperturas que reducen el ancho del haz de electrones; lente objetivo, que enfoca el haz de electrones

sobre la muestra; bobina deflectora, que promueve el barrido de la muestra punto a punto y línea a línea; y una cámara de vacío, que aloja a la muestra y los detectores de las distintas señales que surgen de la interacción muestra-electrón.

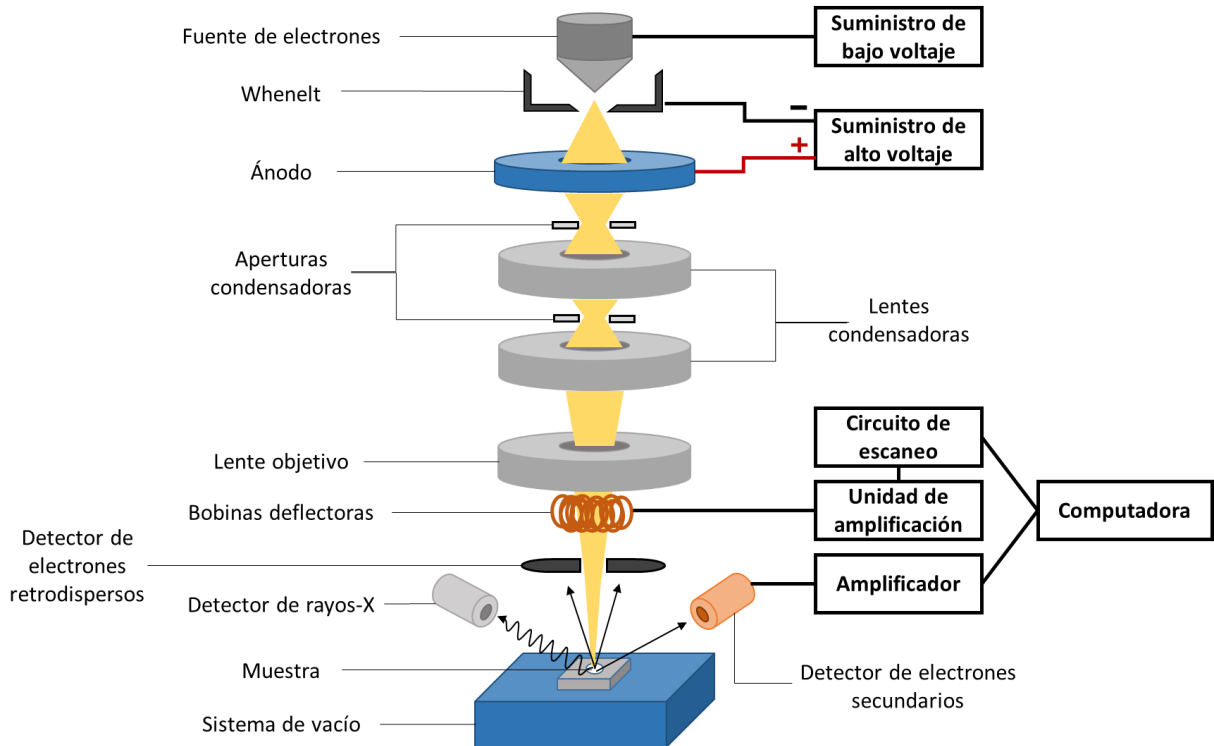


Figura 13. Esquema de un microscopio electrónico de barrido y sus componentes.

El equipo utilizado en este trabajo fue el microscopio electrónico de barrido JEOL JIB-4500 (SEM+FIB), con un voltaje de aceleración de 15 kV y un filamento de hexaboruro de lantano. Los polvos luminiscentes no requirieron preparación previa a la medición.

3.3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión utiliza un voltaje mayor en el haz incidente en comparación a SEM, para permitirle penetrar a través del material y detectar los electrones transmitidos, por lo que es posible analizar la estructura interna de la muestra, conocer el tamaño de partícula y más detalles en la morfología del material. En esta técnica, el haz de electrones incide sobre un área definida de la muestra

y los electrones transmitidos a través de ella se enfocan por lentes electromagnéticas y se recolectan por un detector paralelo para formar la imagen. Las energías electrónicas típicas son de 200 a 300 keV, el voltaje de aceleración de los electrones comúnmente es de 80 a 300 kV y el rango de magnificación de 10 a 500,000 veces (Inkson, 2016).

La Figura 14, muestra los elementos clave de un microscopio electrónico de transmisión, los cuales son: cañón de electrones; lentes electromagnéticas, para enfocar los electrones antes y después de la muestra; y un sistema de detección de electrones transmitidos. Así mismo, el instrumento se puede dividir en tres secciones principales: el sistema de iluminación, que consta del cañón de electrones y las lentes condensadoras, cuya función es enfocar el haz de electrones en la muestra; el portamuestras; y el sistema de imagen, que contiene al menos tres lentes que en conjunto producen una imagen magnificada de la muestra en la pantalla fluorescente o en la pantalla del monitor.

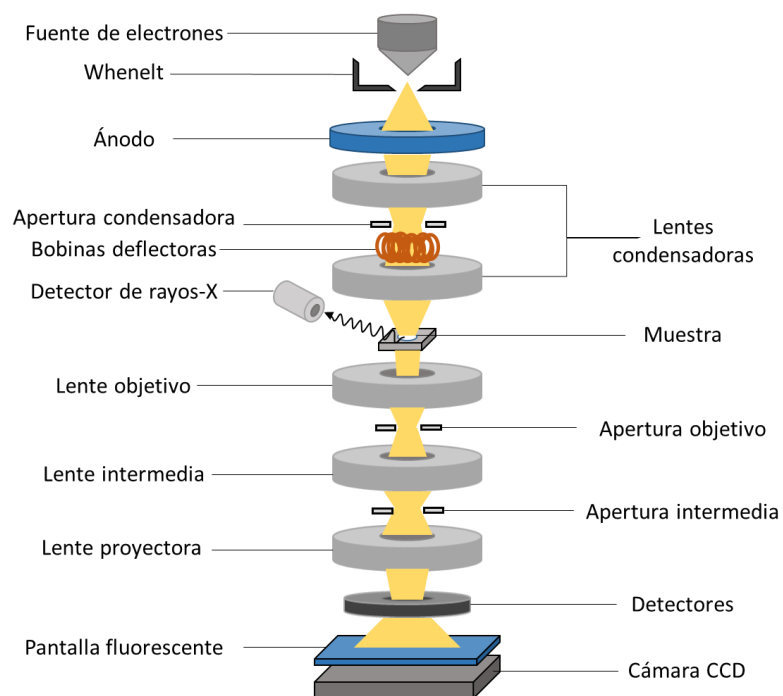


Figura 14. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión y sus componentes.

Las micrografías de TEM de este trabajo se obtuvieron con el microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo JEOL JEM-2010, con un voltaje de aceleración de 200 kV y un filamento de hexaboruro

de lantano. Pevio a la medición, los polvos luminiscentes se dispersaron en isopropanol por 10 minutos y se colocaron un par de gotas en una rejilla de cobre.

3.3.3 Catodoluminiscencia (CL)

La técnica de catodoluminiscencia utiliza un haz de electrones de alta energía como fuente de excitación y detecta los fotones producidos cuando los electrones de la muestra se relajan al estado base, permitiendo identificar las transiciones de emisión entre distintos niveles de energía. Esta técnica permite monitorear la emisión radiativa del material, ya que la luminiscencia provocada por el bombardeo de electrones no proviene únicamente de la superficie, sino también del volumen (Yacobi y Holt, 1990).

Los componentes de un sistema de catodoluminiscencia se ilustran en la Figura 15 y son: espejo parabólico, que colecta toda la señal emitida de la muestra y la redirecciona a una fibra óptica; monocromador, compuesto por espejos y rejilla de difracción que permiten manipular la señal proveniente de la fibra óptica; fotomultiplicador, cuya función es amplificar la señal analógica; amplificador, que trasduce la señal del fotomultiplicador a una diferencia de potencial; y detector, para generar imágenes de CL o espectros de emisión de CL.

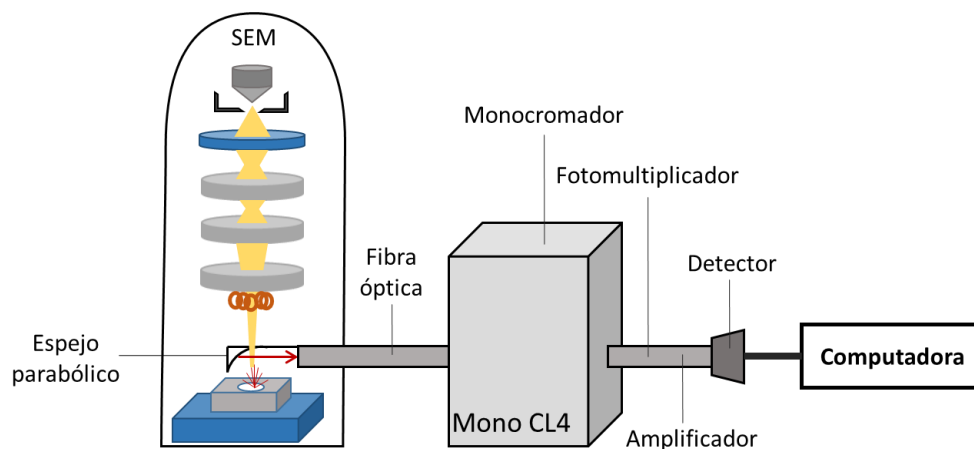


Figura 15. Esquema del sistema de catodoluminiscencia Gatan Mono CL4 acoplado a un microscopio SEM.

El análisis de catodoluminiscencia en este trabajo se realizó con el equipo JEOL JIB-4500 (SEM+FIB), el cual tiene integrado un analizador Gatan Mono CL4, que permite medir el espectro de emisión generado por el haz de electrones. Dichos espectros se analizaron en el rango ultravioleta-visible (200-800 nm), con un voltaje de aceleración de 15 kV, a temperatura ambiente.

3.3.4 Espectroscopía UV-Visible

La espectroscopía UV-Visible es una técnica que permite estudiar las propiedades ópticas de un sólido cuando un haz de fotones interactúa con él. En dicha interacción, la radiación puede ser reflejada, transmitida o absorbida.

Un espectro de absorbancia brinda información sobre las longitudes de onda de la radiación electromagnética que pueden ser absorbidas por la muestra en cuestión. Para obtener el espectro se varía la longitud de onda y se registra la intensidad del haz de luz transmitida. La transmitancia se relaciona con la absorbancia logarítmicamente por medio de la Ley de Lambert-Beer (Vij, 1998). Cuando los fotones son absorbidos por la muestra, la energía de los mismos promueve a los electrones a niveles con mayor energía, mismos que pueden identificarse fácilmente por la longitud de onda correspondiente a la transición electrónica efectuada (Vij, 1998).

La Figura 16, muestra una representación básica del funcionamiento de un espectrómetro UV-Visible, que requiere de tres elementos básicos: una fuente de luz, un dispersor y un detector. La luz proviene de una lámpara de deuterio para el rango UV y una de Xenón para el rango espectral visible, después se dispersa en un monocromador y la señal de la luz transmitida se detecta con ayuda de un fotomultiplicador.

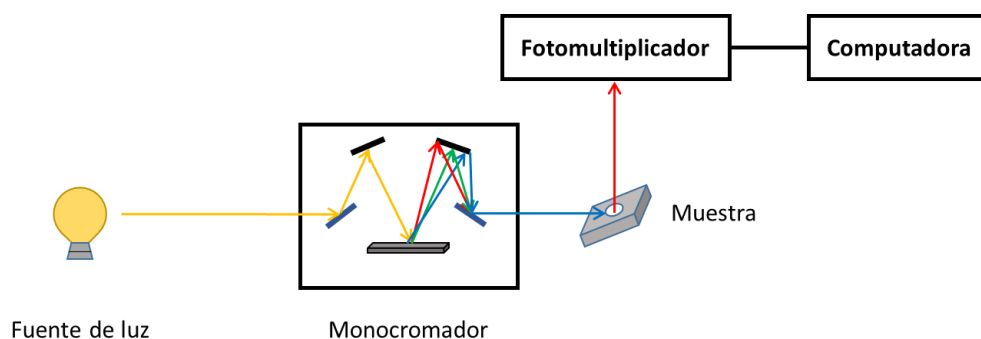


Figura 16. Representación básica del funcionamiento de un espectrómetro UV-Visible.

También, se puede adquirir un espectro de reflectancia difusa en el mismo equipo, que es útil para determinar las bandas de absorción del material de estudio, la luz reflejada en todas direcciones se colecta por medio de una esfera de integración y la intensidad de la luz dispersada se mide con un fotomultiplicador.

En este trabajo se utilizó el espectrofotómetro marca Agilent Technologies, modelo Cary 5000 UV-vis-NIR, que utiliza una lámpara de tungsteno como fuente de luz visible, una lámpara de deuterio como fuente de luz UV y cuenta con una esfera de integración en la que se utiliza un material reflector de referencia “spectralon”.

3.3.5 Fotoluminiscencia (PL y PLE)

La fotoluminiscencia es una técnica que permite conocer los espectros de emisión (PL) y excitación (PLE) del material luminiscente, con esto, es posible identificar las transiciones electrónicas que en él se producen.

El espectro de excitación se obtiene al variar la longitud de onda de excitación sobre la muestra, manteniendo fija la longitud de onda de emisión. Se detecta la intensidad de la luz emitida correspondiente sólo a la longitud de onda previamente establecida. La información que se obtiene de este análisis es la posición de los estados excitados, que resultan en emisión radiativa.

El espectro de emisión se obtiene al incidir un haz de luz con longitud de onda de excitación fija sobre la muestra y se detecta la intensidad de la luz emitida. La emisión se descompone espectralmente en un monocromador, por lo que es posible obtener una gráfica de intensidad en función de la longitud de onda de emisión. Este espectro, proporciona información de la distribución espectral de la luz emitida por la muestra, es decir, la posición de las transiciones electrónicas de emisión.

En la Figura 17, se muestra el sistema óptico del espectrofluorómetro Hitachi F-7000. La luz de la lámpara de Xenón, se condensa en la rendija de excitación S1 a través de los lentes L1 y L2. Luego, la luz se descompone espectralmente por la rejilla de difracción y pasa por la rendija S2. La luz proveniente de la rendija S2 se refleja por el espejo cóncavo y el haz se divide en dos partes por el divisor de haz, una parte irradia el monitor y se mide esa cantidad de luz, y otra parte del haz de excitación se condensa en la

muestra a través del lente L3. La fluorescencia emitida por la muestra atraviesa los lentes L4 y L5, de modo que se enfoca y dirige por la rendija de emisión S3. La fluorescencia se descompone espectralmente por la rejilla de difracción de emisión, después pasa a través de la rendija S4 y se condensa en el fotomultiplicador a través del espejo cóncavo M2, por lo que se mide la intensidad de la luz emitida por la muestra.

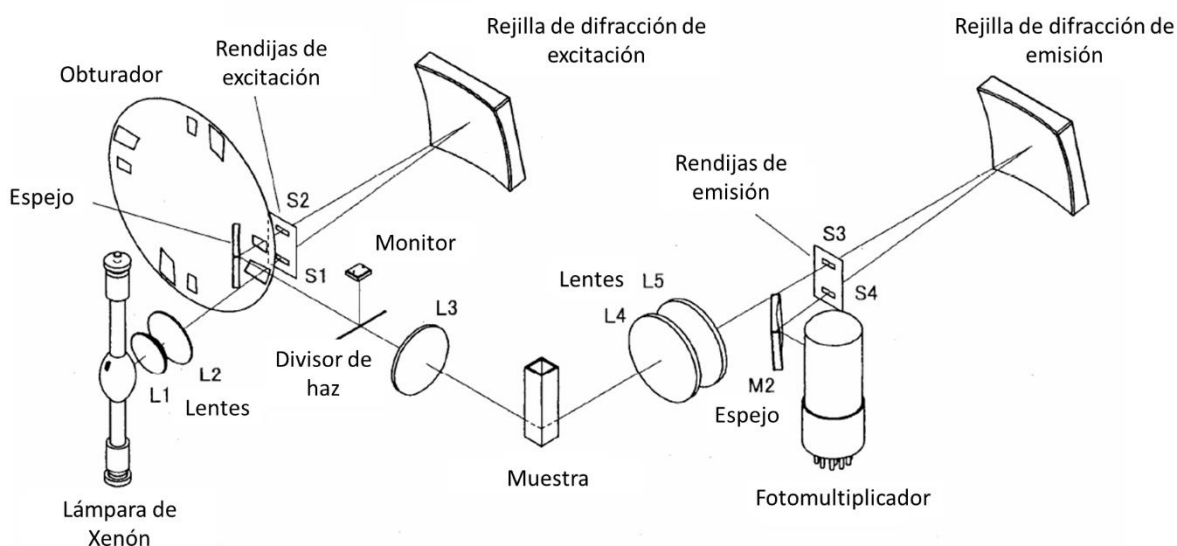


Figura 17. Sistema óptico del espectrofluorómetro Hitachi F-7000

Para determinar las características fotoluminiscentes de los materiales luminiscentes se utilizó un espectrofluorómetro Hitachi F-7000 a temperatura ambiente, cuya fuente de excitación es una lámpara de Xenón de 150 W. En todas las mediciones se utilizaron filtros ópticos para evitar la señal de los armónicos de la lámpara de Xe dependiendo de la longitud de onda de trabajo y, previo a la medición se calibró el equipo para evitar errores en los espectros de fotoluminiscencia. Los parámetros de medición fueron: voltaje de 250 V, apertura de excitación y emisión de 5 nm, longitudes de onda de excitación de 465 y 488 nm, longitud de onda de emisión de 617 nm y velocidad de medición de 1200 nm/min.

3.3.6 Eficiencia cuántica

La eficiencia cuántica es una característica esencial de los materiales luminiscentes, ya que relaciona la cantidad de radiación absorbida por la muestra con la cantidad que emite, por lo que es posible conocer qué tan eficiente es el material y compararlo con otros. Un valor grande de eficiencia cuántica no necesariamente implica gran emisión radiativa, para que esto último suceda tanto la eficiencia cuántica, como el coeficiente óptico de absorción para una longitud de onda de excitación, deben ser altos (Blasse & Grabmaier, 1994). La eficiencia cuántica se clasifica en interna y externa. La primera, se define como la cantidad de radiación emitida entre el número de recombinaciones electrón-hueco o transiciones electrónicas, también se puede expresar en términos de probabilidades de transiciones radiativas (W_r) y no radiativas (W_{nr}) de la siguiente manera (Katelnikovas, 2012):

$$\eta_{int} = \frac{W_r}{W_r + W_{nr}} \quad (11)$$

La eficiencia cuántica externa, también llamada eficiencia cuántica fotoluminiscente absoluta, se define como la razón entre el número de fotones emitidos (N_{em}) y el número de fotones absorbidos (N_{abs}) por el material. Cuando la medición se realiza con una esfera de integración, la eficiencia cuántica externa se define de acuerdo a la siguiente expresión (Kawamura et al., 2004):

$$\eta_{ext} = \frac{N_{em}}{N_{abs}} = \frac{\int I_{em}(\lambda) d\lambda}{\int [I_{ex}(\lambda) - I'_{ex}(\lambda)] d\lambda} \quad (12)$$

donde I_{em} es la intensidad de fotoluminiscencia de la muestra, I_{ex} es la intensidad de luz dispersada (haz de excitación) sin muestra e I'_{ex} es la intensidad de luz dispersada con la muestra.

En este trabajo, los valores de eficiencia cuántica externa se obtuvieron con el equipo Hitachi F-7000, un espectrofluorómetro que cuenta con una esfera de integración cubierta con óxido de aluminio como material reflector. El equipo permite obtener la medición fácilmente, tomando en cuenta factores de corrección instrumental y de la esfera de integración. La expresión que permite calcular los valores de eficiencia cuántica externa a partir de los datos del equipo, se basa en (12) y es la siguiente:

$$\eta_{ext} = \eta_d - \eta_i(1 - A) \quad (13)$$

donde η_d corresponde a la eficiencia cuántica interna directa, η_i es la eficiencia cuántica interna indirecta y A es la absorbancia de la muestra cuando se excita directamente. La Figura 18 muestra las dos configuraciones utilizadas en la medición: directa e indirecta. En la primera, el haz incidente excita a la

muestra directamente, donde una fracción de luz es dispersada, otra transmitida y el resto absorbida. En la segunda, la muestra se excita por la luz reflejada de las paredes de la esfera de integración. Esta medición indirecta es útil para corregir el valor de eficiencia cuántica por re-excitación de la muestra, ya que la luz que fue dispersada de la misma y reflejada por las paredes de la esfera, puede excitarla nuevamente, contribuyendo en un aumento a la eficiencia cuántica. El segundo término de la expresión (13) corrige lo mencionado.

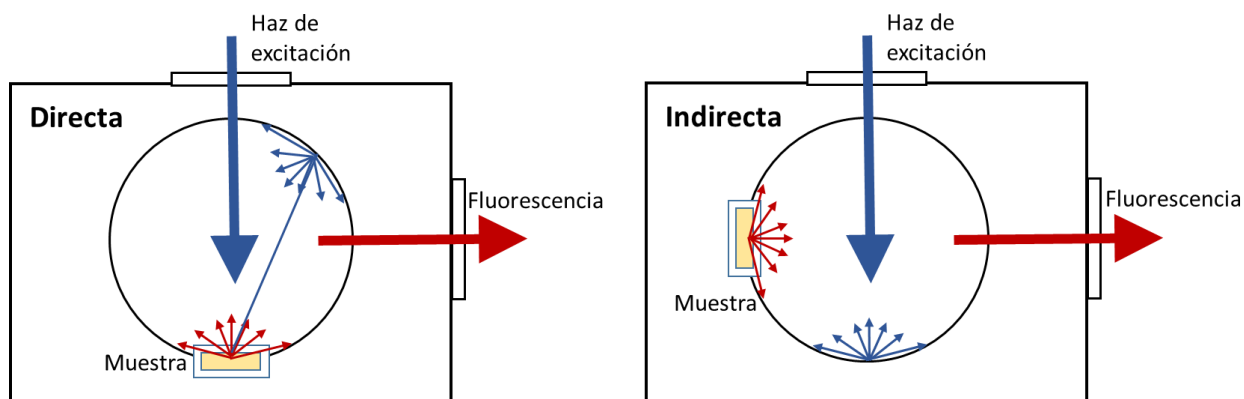


Figura 18. Configuraciones de la medición de eficiencia cuántica en función de la excitación de la muestra: directa e indirecta.

Los parámetros empleados en el espectrofluorómetro para realizar la medición de eficiencia cuántica fueron: voltaje de 350 V, apertura de excitación y emisión de 5 nm, longitudes de onda de excitación de 465 y 488 nm, velocidad de medición de 1200 nm/min y salicilato de sodio como muestra de referencia con $\eta_{\text{ext}} = 44 \%$.

Capítulo 4. Resultados y discusiones

Se obtuvieron los polvos luminiscentes por la técnica de síntesis por combustión y se caracterizaron por distintas técnicas para determinar sus propiedades fisicoquímicas. Con el fin de identificar el sistema cristalino se realizó difracción de rayos-X (XRD); para verificar la composición química del material se utilizó la espectroscopía de energía dispersiva (EDS); para observar la morfología de la muestra se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM); con el fin de determinar el tamaño de partícula se utilizó la microscopía electrónica de transmisión (TEM); para monitorear la emisión del material se realizó un análisis de catodoluminiscencia (CL); la reflectancia difusa y absorbancia se analizó por microscopía de UV-visible y, para determinar las propiedades fotoluminiscentes se realizó un análisis detallado de fotoluminiscencia (PL).

La Tabla 3 muestra la nomenclatura de las muestras obtenidas en este trabajo en función del porcentaje de dopaje de los iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} , que será utilizada para describir los resultados.

Tabla 3. Nomenclatura de las muestras producidas con base en el porcentaje de dopaje de los iones trivalentes de europio y terbio.

Muestra	Eu^{3+} (%)	Tb^{3+} (%)
M1	-	-
M2	100	-
M4	70	-
M5	80	-
M6	90	-
M3	-	100
M7	-	70
M8	-	80
M9	-	90
M10	10	90
M11	20	80
M12	40	60
M13-A (2 h)	60	40
M13-B (4 h)	60	40
M13-C (8 h)	60	40
M14	80	20

4.1 Análisis estructural y morfológico de los polvos luminiscentes

4.1.1 Estructura cristalina

El análisis en los patrones de difracción de rayos-X se hizo con base en la estructura cristalina de $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, reportada por Klevtsova et al. en 1992 (Katelnikovas et al., 2012). Esto, porque la estructura de $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8$ no está reportada en la base de datos "Joint Committee of Powder Data Standard file" (JCPDS).

La Figura 19 muestra los patrones de difracción de la red anfitriona sintetizada con urea (M1) y con carbohidracida (M1-C). En la Figura 20 se exhiben los patrones de XRD de la serie de muestras de la matriz dopada únicamente con europio trivalente a distintas concentraciones y, en la Figura 21 se exhiben los mismos para la serie de muestras de la matriz dopada sólo con terbio trivalente en diferentes porcentajes. La Figura 22 muestra los patrones de XRD de la red anfitriona con incorporación de iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} para distintas razones de dopaje $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ y, en la Figura 23 se observan los patrones de XRD de las muestras M13 (60:40) sometidas a tratamientos térmicos de 2, 4 y 8 horas.

En todos los casos, los patrones de difracción de las muestras producidas en este trabajo confirman que la estructura cristalina es monoclinica y, por ende, de baja simetría, que pertenece al grupo espacial C2/c (15), puesto que coinciden con la tarjeta cristalográfica JCPDS 01-077-0830. Todos los patrones de difracción muestran picos agudos e intensos, lo que implica que los polvos luminiscentes sintetizados por el método de combustión son altamente cristalinos y de fase pura. En este trabajo se utilizaron porcentajes de dopaje mayores o iguales al 70 %, considerando así la Ley de Vegard. Esto implica que se formaron soluciones sólidas para cualquier razón de $\text{La}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{La}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ y $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, donde los radios iónicos de los cationes involucrados son $\text{La}^{3+} = 1.16 \text{ \AA}$ de la red anfitriona y los activadores $\text{Eu}^{3+} = 1.066 \text{ \AA}$ y $\text{Tb}^{3+} = 1.04 \text{ \AA}$, que representan el 91.9 y 89.6 % del ion La^{3+} .

En todas las Figuras mencionadas no se observan picos en posiciones distintas a las que posee el patrón de difracción de la estructura cristalina de referencia, esto significa que, dopar la matriz con distintos iones, co-doparla con los mismos y variar la concentración de éstos en la red anfitriona, no produce un cambio de fase en su estructura cristalina. De forma similar, variar el tiempo de sinterizado a 2, 4 y 8 horas (Figura 23), tampoco produce la aparición de alguna otra fase en los polvos luminiscentes.

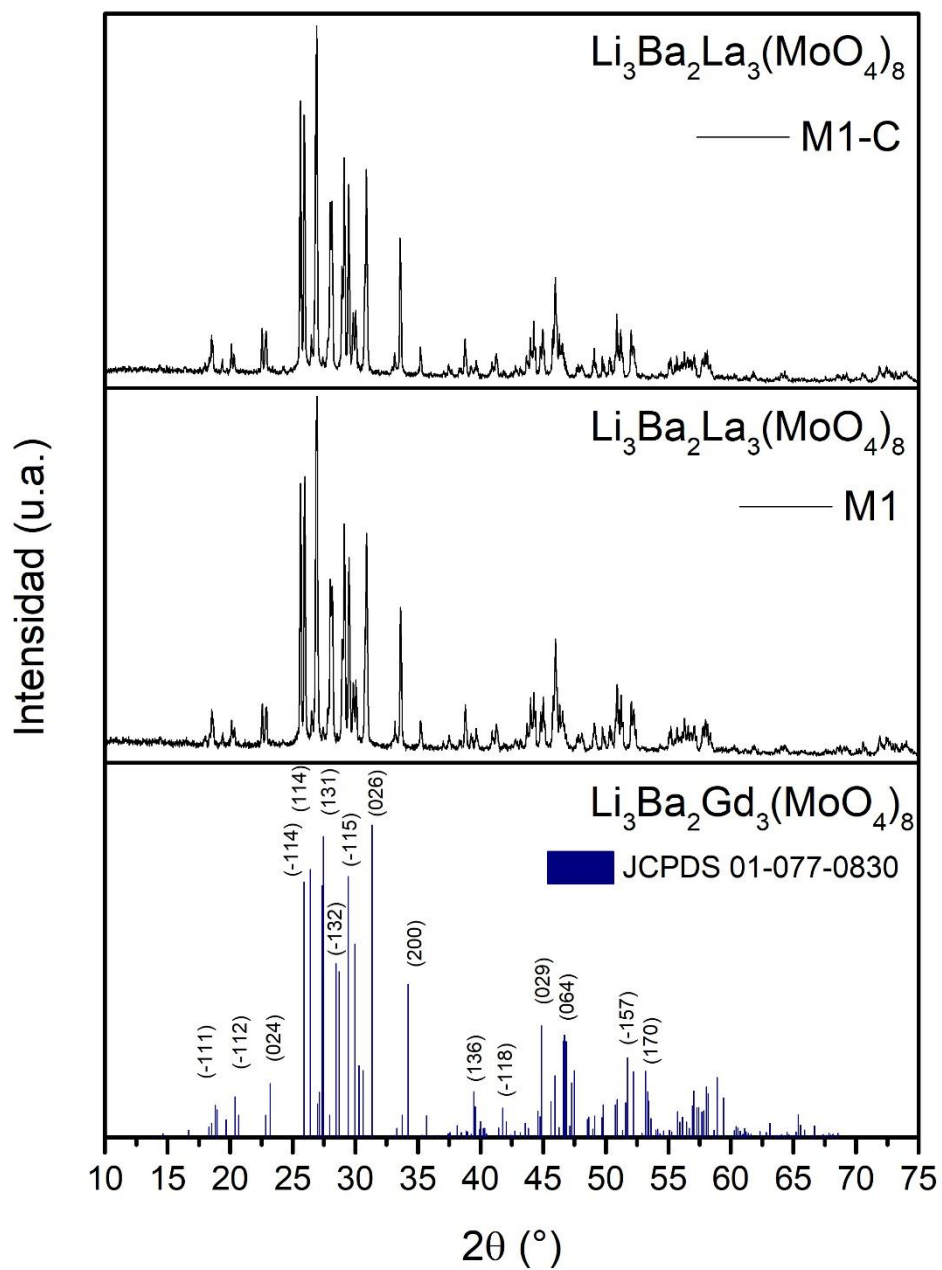


Figura 19. Patrones de difracción de la matriz sintetizada con urea (M1) y carbohidracida (M1-C).

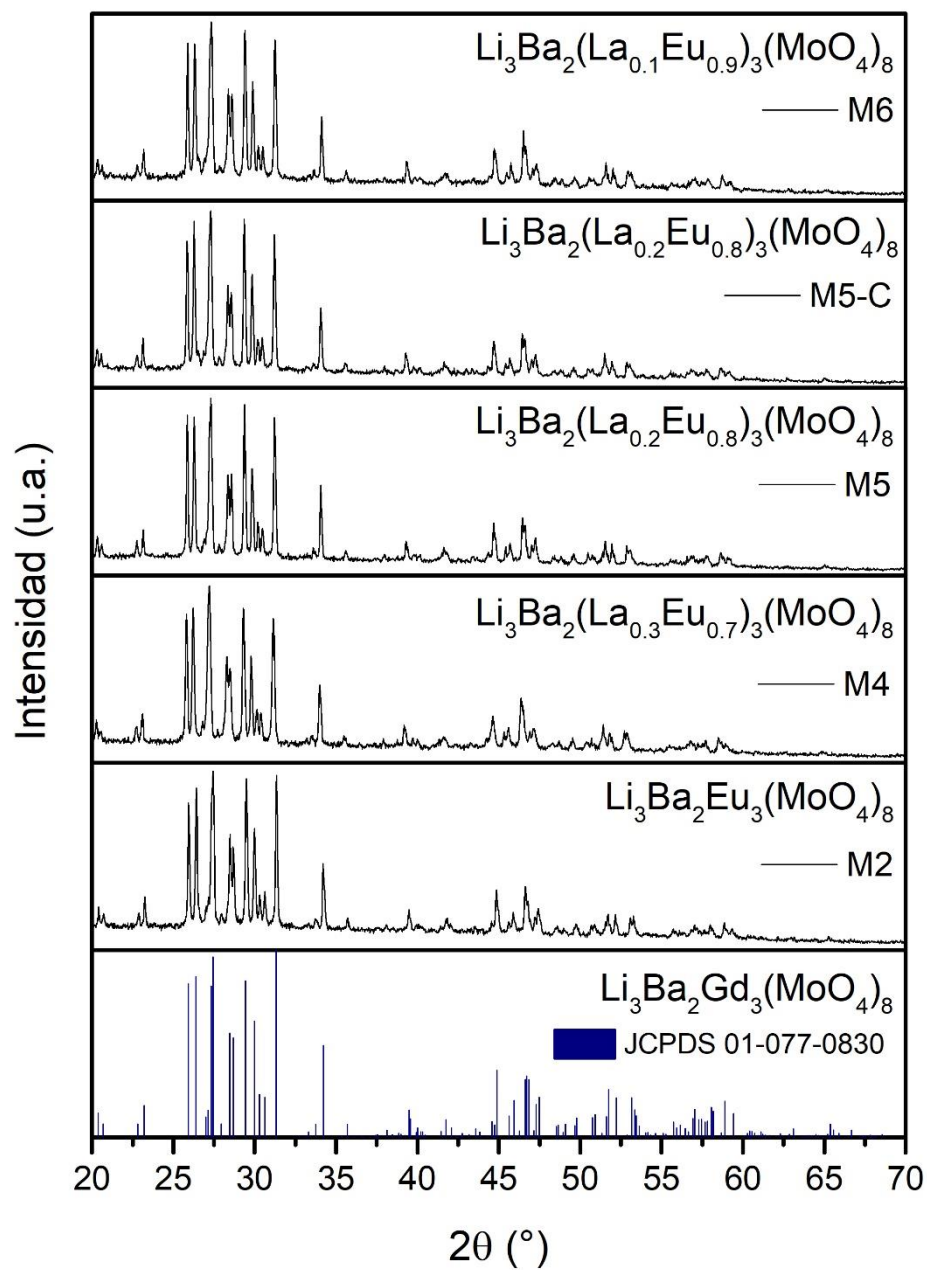


Figura 20. Patrones XRD de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$.

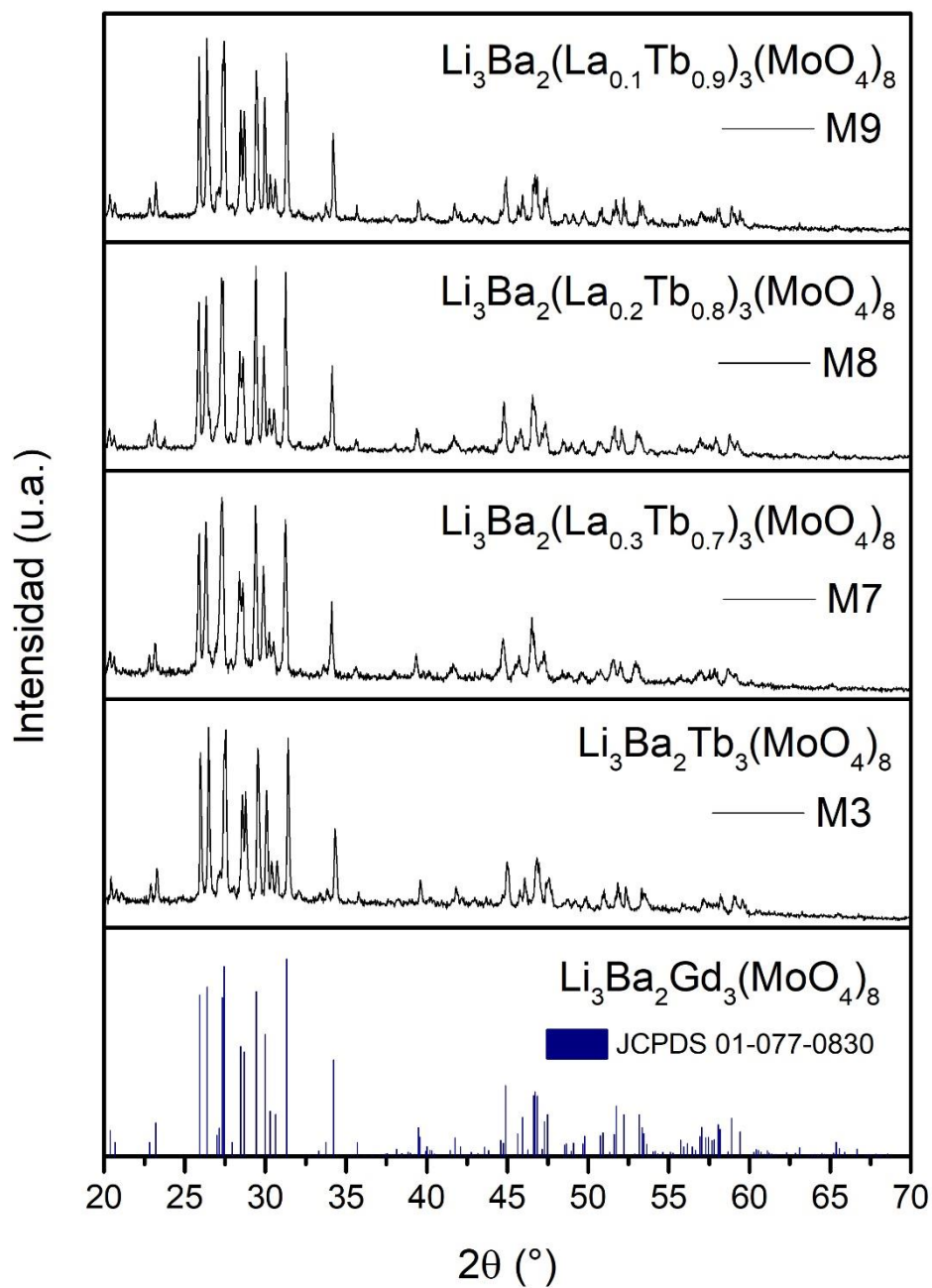


Figura 21. Patrones XRD de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-y}\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$.

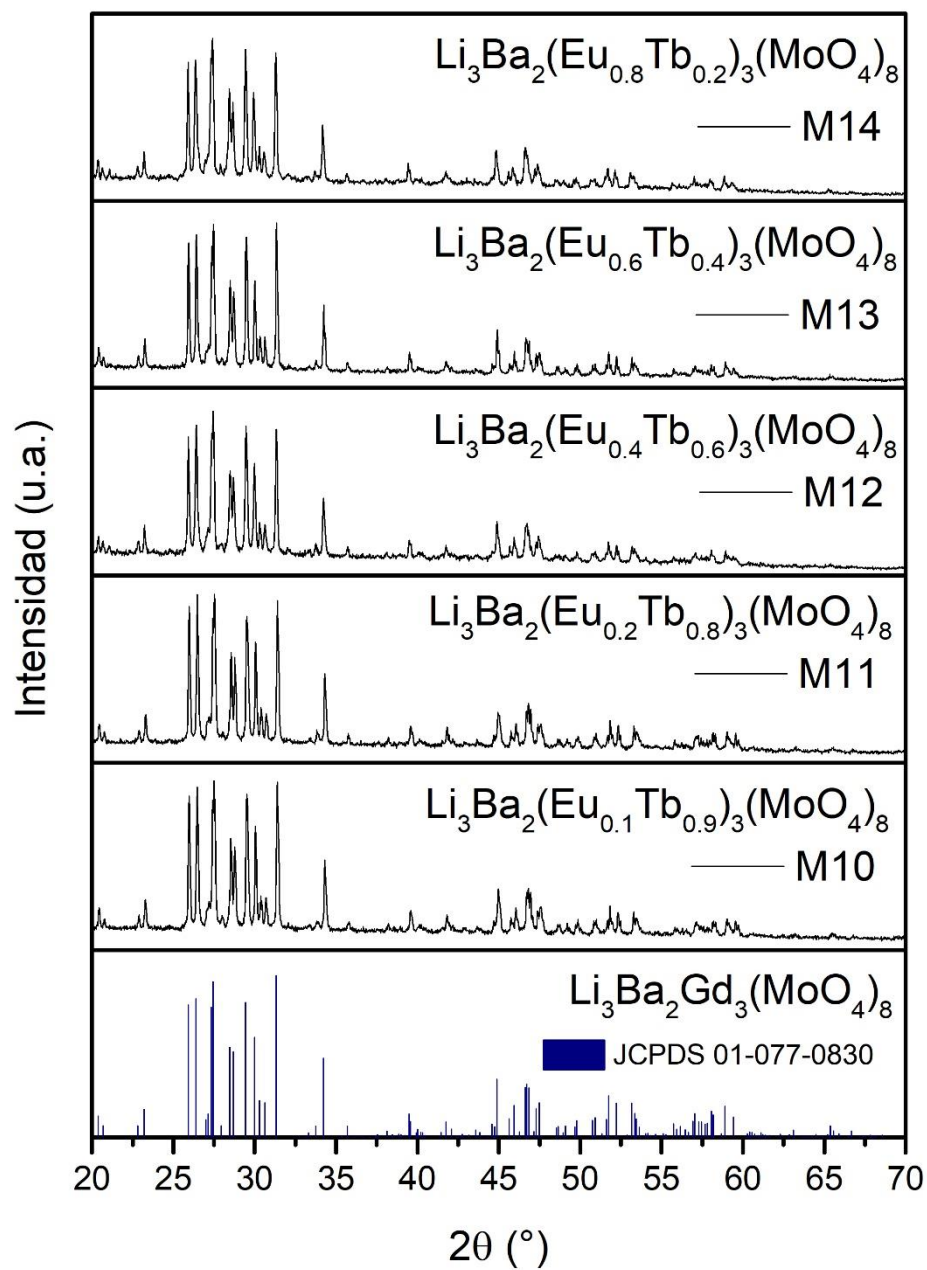


Figura 22. Patrones XRD de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$.

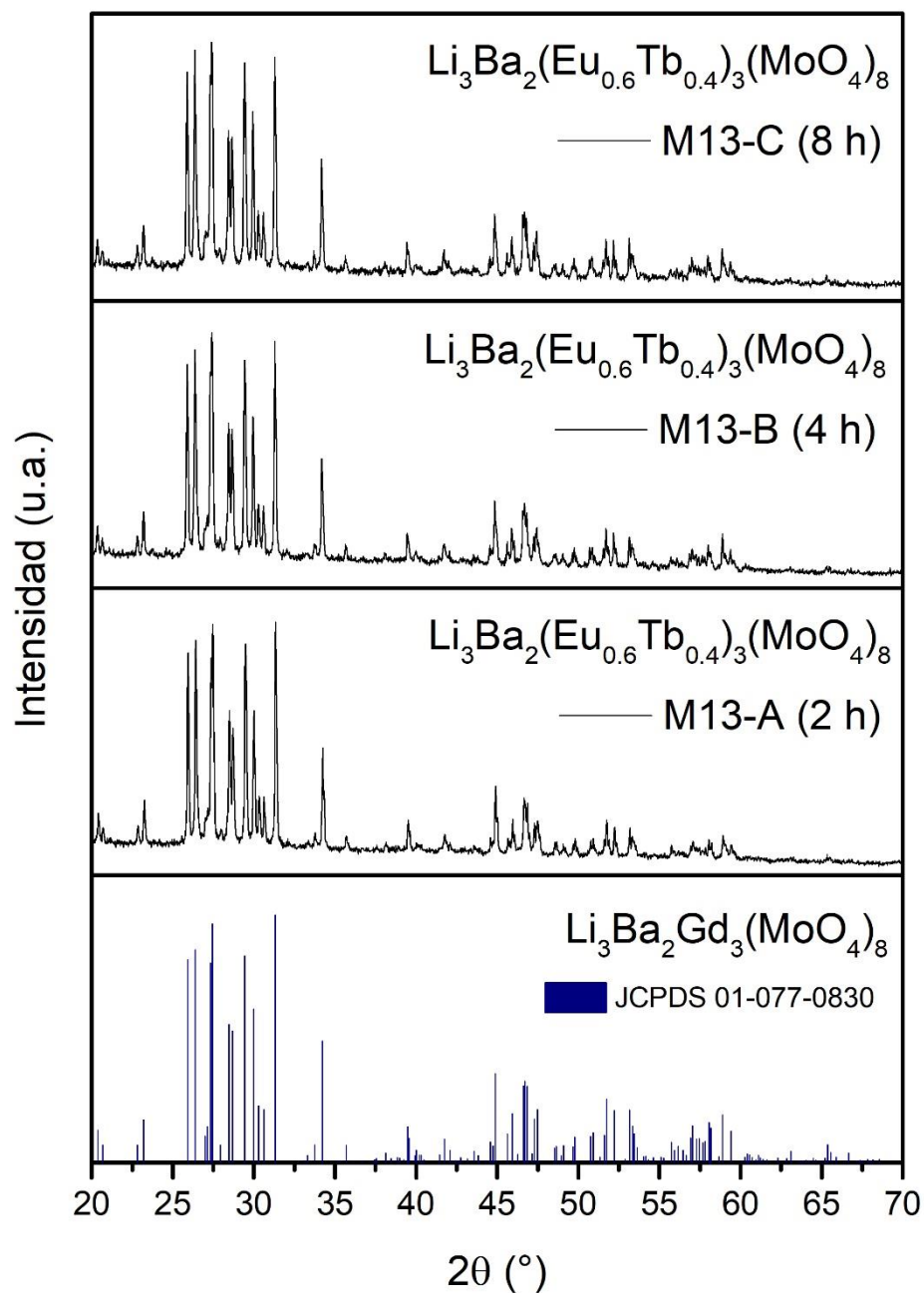


Figura 23. Patrones XRD de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4})_3(\text{MoO}_4)_8$.

4.1.2 Morfología

La morfología de los polvos luminiscentes se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM) y por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La Figura 24 presenta las micrografías de SEM de tres tipos de polvos producidos en este trabajo: a) M5 ($x = 0.8$), b) M8 ($y = 0.8$) y c) M13-A (60:40), bajo magnificación 4kX. Las micrografías de SEM exhiben una morfología similar en todas las muestras, esto es, son partículas aglomeradas de forma irregular, cuyos tamaños varían de 1 a 7 μm y están rodeadas por partículas más pequeñas. La formación de micropartículas de gran tamaño, a una temperatura de tratamiento térmico (800°C) relativamente baja, se debe al alto contenido de litio en la estructura cristalina, que promueve el crecimiento de la partícula y mejora la cristalinidad a bajas temperaturas de sinterizado (Chang et al., 2010). Esto concuerda con los resultados obtenidos por Katelnikovas et al. en 2012. En este trabajo, se obtuvieron imágenes de SEM de todas las muestras sintetizadas, sin embargo, debido a que la morfología se mantiene constante y dado que no es parámetro fundamental para aplicaciones de este material luminiscente en lámparas blancas de estado sólido basadas en LEDs, sólo se muestran las micrografías más representativas obtenidas para todos los materiales luminiscentes sintetizados en este trabajo.

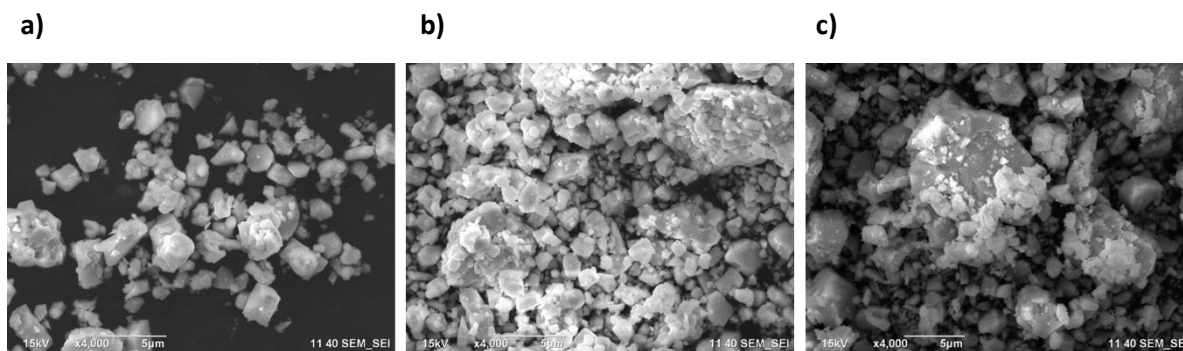


Figura 24. Micrografías de SEM de **a)** $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{0.2}\text{Eu}_{0.8})_3(\text{MoO}_4)_8$, **b)** $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.8})_3(\text{MoO}_4)_8$ y **c)** $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4})_3(\text{MoO}_4)_8$ bajo magnificación 4kX.

Respecto al análisis por microscopía electrónica de transmisión, la Figura 25 muestra las micrografías de TEM de tres tipos de polvos luminiscentes, cuya composición es la misma que la mostrada en las micrografías de SEM: a) M5 ($x = 0.8$), b) M8 ($y = 0.8$) y c) M13-A (60:40). De acuerdo a esto, se observa que la morfología de los polvos luminiscentes está compuesta por partículas de forma irregular, con diámetros entre 600 nm y 2 μm , y están rodeadas por partículas más pequeñas de aproximadamente 50 nm. Esta observación de escala aparentemente distinta al obtenido en SEM es debido a la dispersión de las

partículas en isopropanol como preparación previa a su medición, por lo que es posible capturar partículas individuales y no aglomeradas para el análisis con TEM.

Todas las muestras sintetizadas en este trabajo se caracterizaron por esta técnica, sin embargo, no se observó algún cambio significativo al variar la concentración de los iones dopantes ni el tiempo de sinterizado, ya que todos los polvos luminiscentes presentaron morfología irregular y tamaños similares, por lo que sólo se muestran las micrografías de TEM mencionadas, representativas del resto de todos los materiales luminiscentes que se sintetizaron.

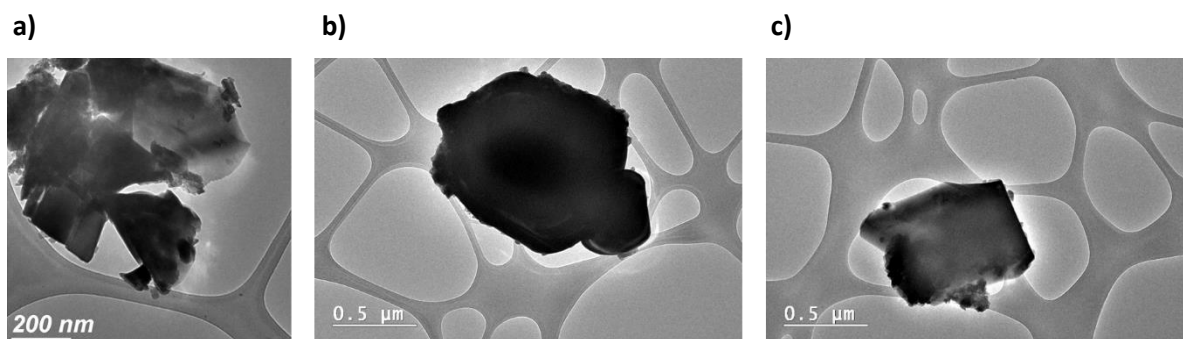


Figura 25. Micrografías de TEM de **a)** $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{0.2}\text{Eu}_{0.8})_3(\text{MoO}_4)_8$, **b)** $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{0.2}\text{Tb}_{0.8})_3(\text{MoO}_4)_8$ y **c)** $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4})_3(\text{MoO}_4)_8$.

4.1.3 Espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis)

En esta sección se muestran los espectros de absorción UV-Vis y reflectancia difusa de los polvos luminiscentes sintetizados, en el rango de 200 a 800 nm (Figuras 26-29). Éstos consisten en una banda ancha en la región UV con máximo a una longitud de onda de 300 nm, aproximadamente, y varios picos agudos pequeños en el rango espectral visible causados por las transiciones intraconfiguracionales $[\text{Xe}]4f^6 \rightarrow [\text{Xe}]4f^6$ y $[\text{Xe}]4f^8 \rightarrow [\text{Xe}]4f^8$ de los iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} , respectivamente (Baur et al., 2015). Todas son transiciones prohibidas por la regla de selección de Laporte (paridad) y de espín, por lo que su probabilidad y absorción es baja. Sin embargo, en una concentración suficientemente alta de activadores, las líneas de absorción son suficientemente intensas para distinguirse.

La red anfitriona es de color blanco y no absorbe en el rango visible, mientras que los polvos luminiscentes con incorporación de iones Eu^{3+} son de color rojo tenues y absorben en el rango espectral UV-azul. Estas regiones de absorción se muestran en la Figura 26, donde la banda situada entre 200 y 350 nm corresponde a dos transiciones de transferencia de carga: del ion O^{2-} (orbital 2p) al ion Eu^{3+} (orbitales 5d)

y del orbital 2p del O^{2-} al orbital 4d del Mo^{6+} (David Böhnisch, Baur, & Jüstel, 2017; Thomas et al., 2018). Estas transiciones son permitidas del tipo ligando-metal (TCLM) por lo que resulta un valor alto de absorción. Es posible excitar de manera eficiente los iones de europio trivalente por medio de la transición de TCLM O^{2-}/Eu^{3+} , sin embargo, la transición de TCLM O^{2-}/Mo^{6+} se satura a temperatura ambiente, resultando en una baja probabilidad de excitación en esa región (Baur et al., 2015). Además, los pcLEDs comerciales utilizan longitudes de onda de excitación alrededor de 400 ó 450 nm, según la configuración del dispositivo, por lo que la excitación vía transferencia de carga no es posible. Respecto a los picos agudos situados en 395, 416, 465 y 536 nm, corresponden a las transiciones ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ y ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$, respectivamente, del ion Eu^{3+} y la línea de absorción más intensa se encuentra en $\lambda = 395$ nm.

En la Figura 27, se muestran los espectros de absorbanza y reflectancia difusa de la serie de muestras sintetizadas con incorporación de iones de Tb^{3+} y de la matriz. Estos polvos luminiscentes son de tonalidad amarillo tenue y presentan absorción en la región azul. Esta absorción corresponde a la línea situada en 488 nm, proveniente de la transición electrónica ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ de los iones de terbio trivalente. La banda situada entre 200 y 350 nm se debe a la transferencia de carga ligando-metal O^{2-}/Mo^{6+} y a la transición interconfiguracional $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ de los iones de Tb^{3+} (Thomas et al., 2018). Los picos agudos situados en el rango de 350 a 500 nm se deben a las transiciones electrónicas del Tb^{3+} : ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_4$ (351 nm), ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_8$ (358 nm), ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$ (369 nm), ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$ (378 nm) y ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ (488 nm) (Alexander et al., 2018; Böhnisch et al., 2017).

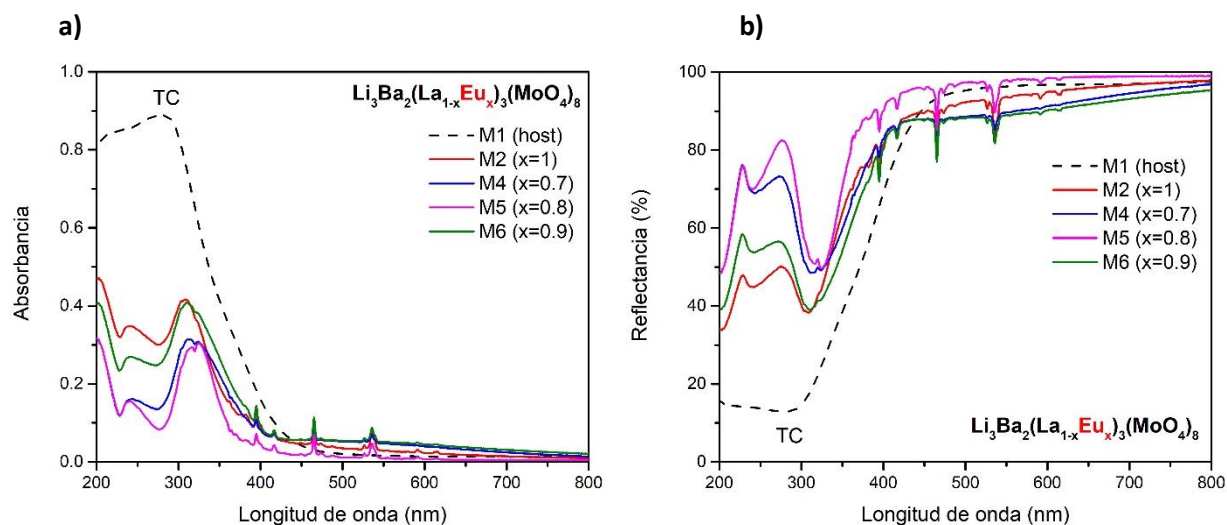


Figura 26. Espectros de **a)** absorbanza y **b)** reflectancia difusa de $Li_3Ba_2(La_{1-x}Eu_x)_3(MoO_4)_8$.

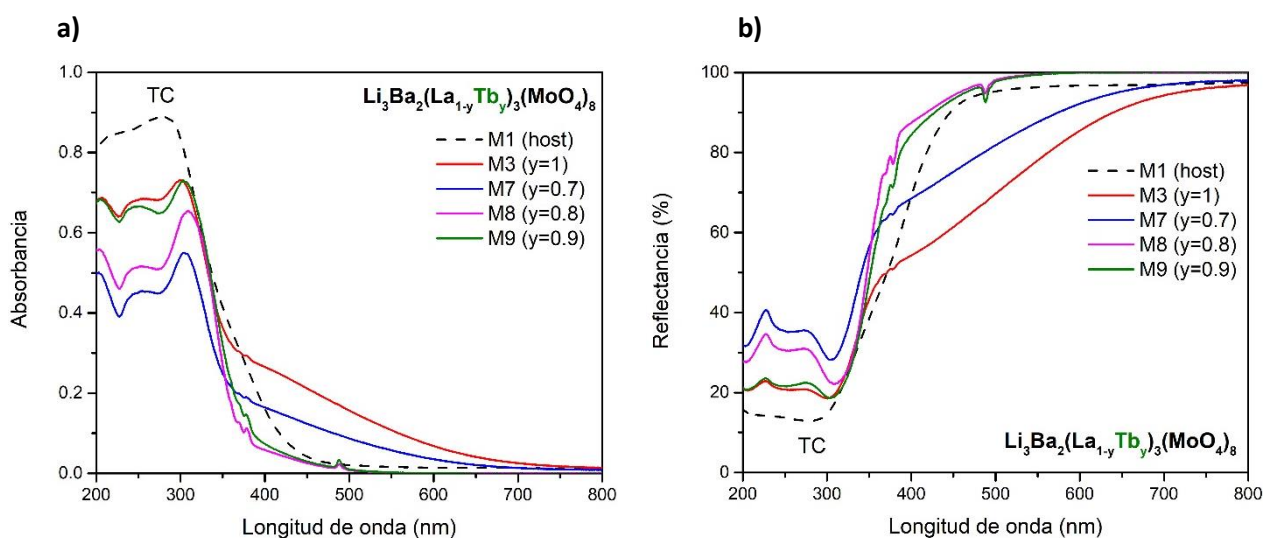


Figura 27. Espectros de a) absorbancia y b) reflectancia difusa de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-y}\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$.

En la Figura 28, se muestran los espectros de absorbancia y reflectancia difusa de los polvos luminiscentes co-dopados con iones de Tb^{3+} y Eu^{3+} a distintas concentraciones. En ellos se aprecia una banda ancha de absorción situada entre 200 y 350 nm, la cual es el producto de un efecto colectivo de tres transiciones: TCLM $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$, TCLM $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e interconfiguracional $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ de los iones de Tb^{3+} . En la región ultravioleta, se observa que la absorción aumenta a medida que la concentración de iones de Eu^{3+} en la matriz, disminuye. Esto significa que cuando el porcentaje de dopaje de iones de Tb^{3+} aumenta, la absorción en la región UV es óptima. Las transiciones TCLM generalmente muestran una intensidad de absorción grande, por lo que la transición $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ podría utilizarse para excitar al activador de manera eficiente, sin embargo, la transición $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$, que es de baja eficiencia, se traslapa con ella (Böhnisch et al., 2018). Por esta razón, la absorción competitiva disminuye la eficiencia de excitación en el rango espectral ultravioleta cercano.

En la región del espectro visible se aprecia un conjunto de picos estrechos, que corresponden a las transiciones intraconfiguracionales tanto de los iones de europio, como de terbio trivalentes, tal como se mostró en las Figuras 26 y 27. El color de los polvos luminiscentes es amarillo tenue para concentraciones de $\text{Tb}^{3+} > \text{Eu}^{3+}$ y, rojo tenue cuando la concentración de $\text{Eu}^{3+} > \text{Tb}^{3+}$. La posición espectral de las líneas de absorción (395, 465 y 488 nm), encaja con la emisión de LEDs que emiten en UV-cercano y azul, por lo que los polvos luminiscentes sintetizados en este trabajo son adecuados para su aplicación en fuentes de luz blanca de estado sólido.

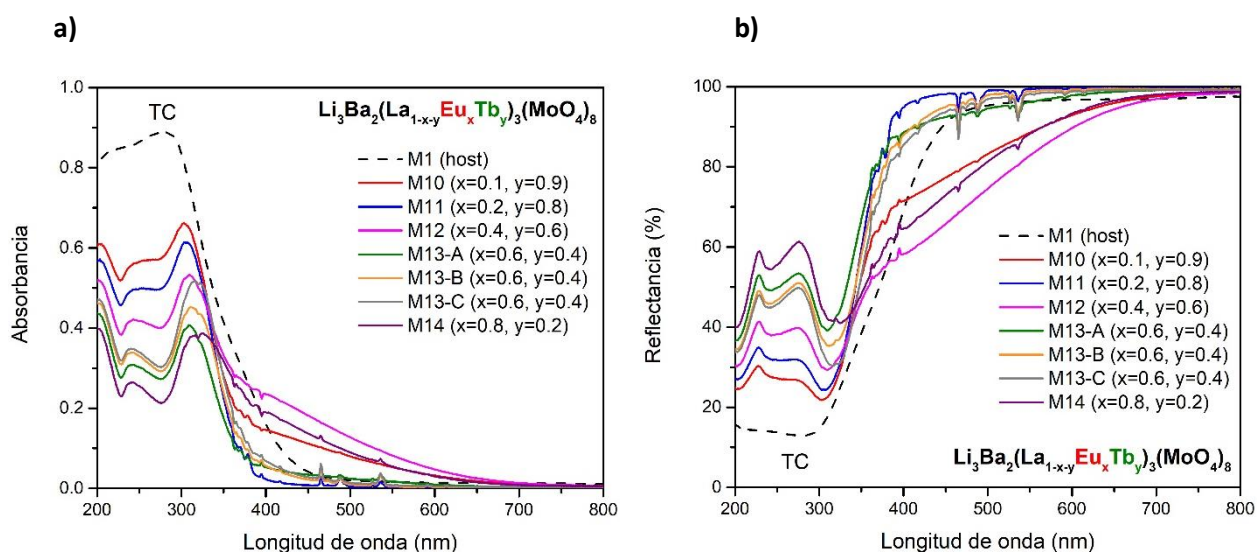


Figura 28. Espectros de a) absorbancia y b) reflectancia difusa de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$.

Analizando los espectros de absorbancia y reflectancia difusa de la muestra $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4})_3(\text{MoO}_4)_8$ en la que se varió el tiempo de sinterizado a 2, 4 y 8 horas (Figura 29), es claro que la absorción en la región UV aumenta cuando el tiempo de sinterizado aumenta. Mientras que, en la región del espectro visible la intensidad de las transiciones intraconfiguracionales se mantiene en un valor muy similar al variar el tiempo de tratamiento térmico, con una diferencia menor al 1 % en las distintas muestras. La muestra que se sometió a un tiempo de sinterizado de 8 horas, es la que presentó una mayor absorción en el espectro visible.

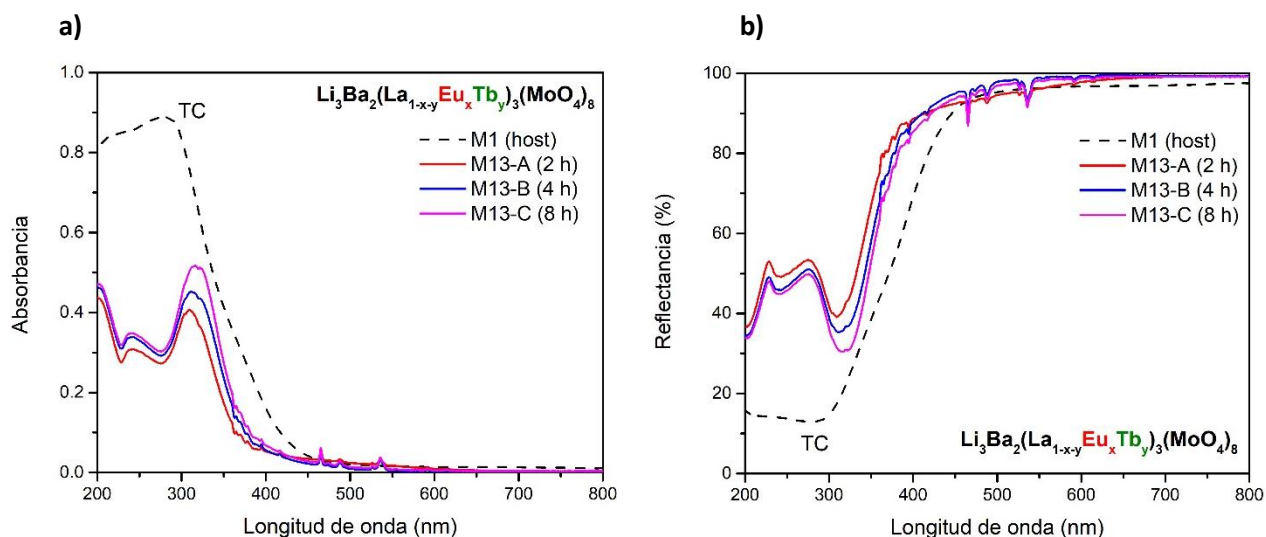


Figura 29. Espectros de a) absorbancia y b) reflectancia difusa de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4})_3(\text{MoO}_4)_8$.

4.2 Análisis de las propiedades luminiscentes

4.2.1 Catodoluminiscencia (CL)

El estudio de catodoluminiscencia se realizó con el fin de monitorear la emisión de los polvos luminiscentes sintetizados en este trabajo por el método de combustión. La Figura 30 muestra los espectros de catodoluminiscencia de las muestras con incorporación de iones de a) Eu^{3+} y b) Tb^{3+} y la Figura 31 muestra los espectros de catodoluminiscencia de las muestras a) co-dopadas con iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} y de b) M13 sometida a distintos tiempos de sinterizado.

Para el caso de la matriz con incorporación de iones sólo de Eu^{3+} (Figura 30a), se observan las transiciones electrónicas de este ion ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1,2,3,4}$ que corresponden a las longitudes de onda en 592, 613, 651 y 701 nm, respectivamente. La muestra dopada con una concentración de 80 % de europio presentó la mayor intensidad de catodoluminiscencia alrededor de $\lambda = 614$ nm. Mientras que, la muestra M4 con menor porcentaje de dopaje (70%) es la que presentó la menor intensidad en dicho espectro. Además, la intensidad decrece al aumentar el porcentaje de dopaje de 80 a 100 %, correspondiente a las muestras M2, M5, y M6.

En la Figura 30b se aprecia que la intensidad de catodoluminiscencia para las muestras M7, M8 y M9 es muy similar en las longitudes de onda 488, 545 y 585 nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_{6,5,4}$). Además, la muestra con mayor porcentaje de dopaje (M3), donde los iones de terbio trivalente sustituyeron por completo al lantano, presentó la menor intensidad de catodoluminiscencia, esta disminución representa aproximadamente la tercera parte de la intensidad del resto de las muestras. Esto puede deberse a la alta concentración de iones de terbio en la matriz, lo que promueve la migración de energía entre los mismos iones, resultando en emisión no radiativa de la energía absorbida y, por ende, disminución de la intensidad luminiscente.

En la Figura 31a se observa el espectro de catodoluminiscencia de la red anfitriona co-dopada con iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} para distintas razones de dopaje $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, de forma que se sustituye por completo al lantano. En este caso, el fenómeno de catodoluminiscencia es óptimo para la muestra M11 con concentraciones 20 % de Eu^{3+} y 80 % de Tb^{3+} y posición del máximo en $\lambda = 614$ nm. Los picos estrechos, situados en 488 y 545 nm corresponden a las transiciones electrónicas ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_{6,5}$, respectivamente, de los iones de Tb^{3+} , mientras que los situados en 592, 614, 651 y 701 nm corresponden a las transiciones electrónicas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1,2,3,4}$, respectivamente, de los iones de Eu^{3+} . Estas transiciones surgen del interior del material (volumen) y no sólo de la superficie, ya que el haz de electrones que excita al material es

altamente energético. Al apreciar las líneas de emisión características de ambos iones es posible asegurar que efectivamente se encuentran incorporados en la matriz.

La Figura 31b muestra el espectro de catodoluminiscencia de la muestra M13 sometida a tiempos de sinterizado de 2, 4 y 8 horas. Este resultado indica que el tratamiento térmico no afecta significativamente la intensidad de emisión del material luminiscente, aun así, se distingue que el tiempo óptimo de sinterizado es de 4 horas.

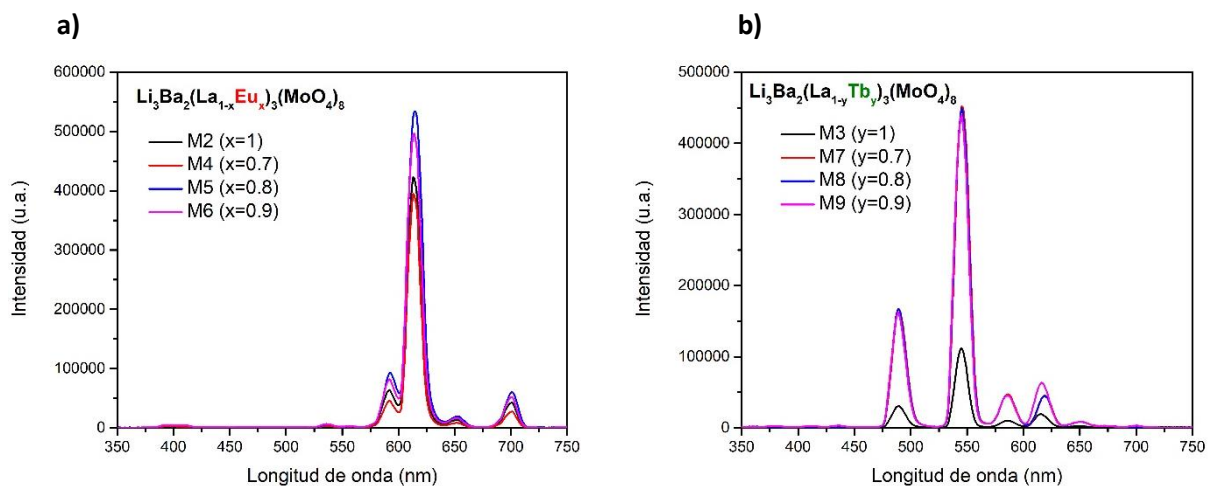


Figura 30. Espectros de catodoluminiscencia de a) $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ y b) $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-y}\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$.

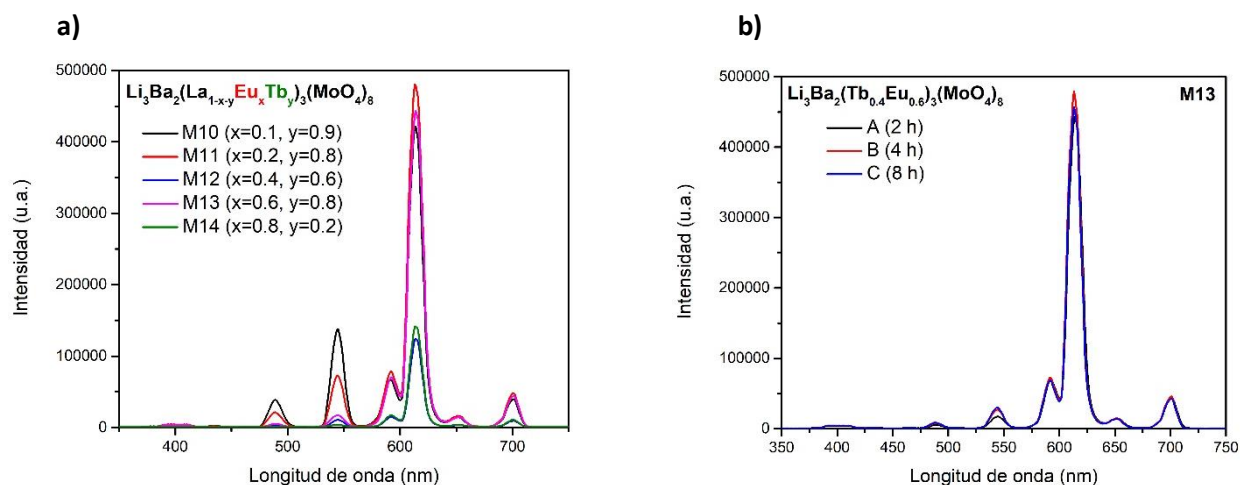


Figura 31. Espectros de catodoluminiscencia de a) $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$ y b) $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4})_3(\text{MoO}_4)_8$.

4.2.2 Fotoluminiscencia de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$

A continuación, se muestra el análisis de fotoluminiscencia de los materiales luminiscentes sintetizados en este trabajo con composición $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$, los cuales exhibieron emisión roja característica de los iones de europio trivalentes.

La Figura 32 muestra los espectros de excitación y emisión de fotoluminiscencia de la matriz con incorporación de iones de Eu^{3+} a distintas concentraciones de dopaje: 100, 70, 80 y 90 %, que corresponden a las muestras M2, M4, M5 y M6, respectivamente. La Figura 32a muestra el espectro de excitación monitoreado en $\lambda_{em} = 617 \text{ nm}$, la banda situada entre 250 y 350 nm se puede atribuir a la transferencia de carga ligando-metal $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. El corrimiento al rojo de la banda de TCLM ocurre cuando la concentración de iones de Eu^{3+} aumenta y es causado por la disminución del tamaño de los sitios de Eu^{3+} al sustituir al ion La^{3+} , cuyo radio iónico es mayor, resultando en enlaces Eu-O más cortos y facilitando así la transferencia de carga (Katelnikovas et al., 2012). Por otro lado, las distintas líneas que se encuentran en el rango de 350 a 550 nm están asociadas con las típicas transiciones electrónicas $4f^6$ del europio trivalente (Tabla 4), las cuales son prohibidas por las reglas de selección de paridad y espín. Las transiciones de especial interés son ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (395 nm) y ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (465nm) ya que coinciden con los espectros de emisión de LEDs UV y azules, lo que permite utilizar este material luminiscente en fuentes de luz blanca de estado sólido.

Respecto al espectro de emisión (Figura 32b) utilizando una radiación de excitación a $\lambda_{ex} = 465 \text{ nm}$, se aprecian cuatro líneas de emisión características del ion Eu^{3+} , descritas en la Tabla 4. La línea de emisión más intensa está ubicada en 617 nm, correspondiente a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ y al color rojo en el rango espectral visible.

La concentración óptima en los espectros de excitación y emisión fue 80 % Eu^{3+} (M5). Se observa que la intensidad aumenta de manera proporcional a la concentración del ion activador hasta alcanzar el nivel máximo (óptimo), a medida que la concentración continúa aumentando, la intensidad luminiscente decrece. Esto puede deberse al fenómeno de migración de energía entre los iones $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, ya que, al aumentar la concentración de éstos en la matriz, la distancia entre ellos se acorta. Con esto, se favorece la transferencia de energía entre los mismos iones (migración de energía). Debido a que una parte de la energía de excitación se transfiere a otros iones del mismo tipo, y que espectralmente las bandas de emisión no se traslapan con las bandas de absorción, no puede ocurrir emisión radiativa como producto

del fenómeno de migración de energía, así que eventualmente se libera como energía vibracional (Blasse y Grabmaier, 1994), de ahí que la intensidad luminiscente disminuya.

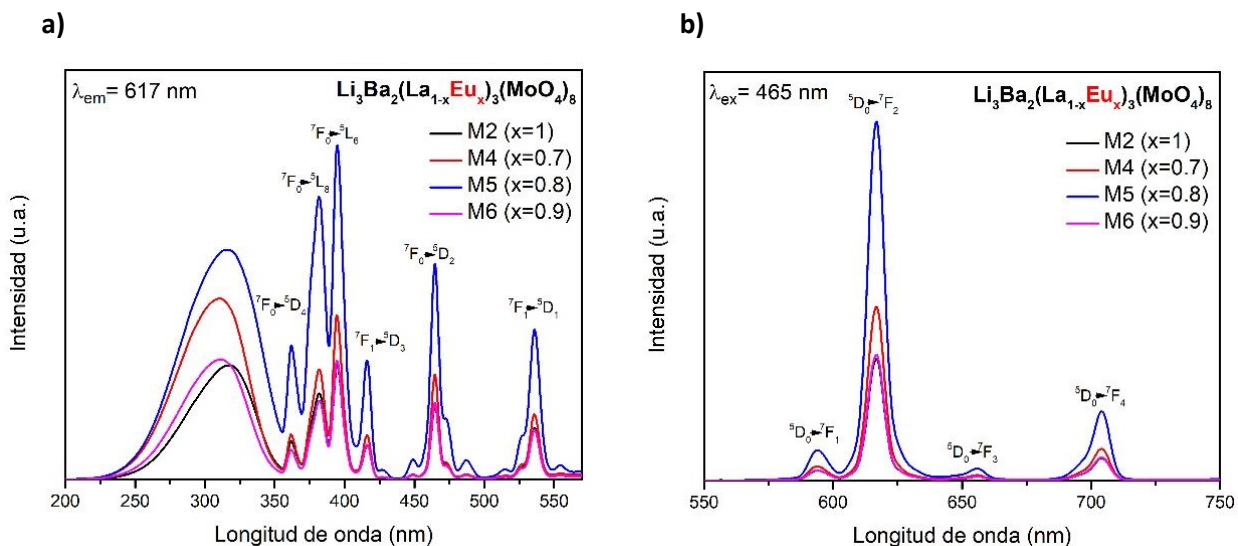


Figura 32. Espectros de **a)** excitación y **b)** emisión de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$.

Tabla 4. Transiciones electrónicas del ion Eu^{3+} y su longitud de onda correspondiente, observadas en la figura 22.

Longitud de onda (nm)	Transición electrónica
362	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$
382	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_8$
395	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$
416	${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_3$
465	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$
536	${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$
594	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$
617	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$
655	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$
704	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$

4.2.2.1 Eficiencia cuántica

Se calcularon los valores de eficiencia cuántica de los polvos luminiscentes con incorporación de iones de Eu^{3+} , tal como se muestran en la tabla 5. El valor máximo de eficiencia cuántica externa fue de 37.68 %, correspondiente a la muestra M5, misma que presentó la mayor intensidad luminiscente. Se observa que los valores de eficiencia cuántica están relacionados con el comportamiento de la intensidad luminiscente: a medida que la concentración de iones de Eu^{3+} aumenta, el valor de eficiencia cuántica también aumenta hasta llegar a un punto máximo, a partir de ese valor óptimo, si la concentración de iones de europio trivalente continúa aumentando, los valores decrecen. Esto, debido a la migración de energía $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ que disminuye la intensidad luminiscente, es decir, la cantidad de fotones emitidos decrece por lo que el valor de eficiencia cuántica también. Así, el valor mínimo de eficiencia cuántica concuerda con la muestra que exhibió una menor intensidad luminiscente.

Tabla 5. Valores de eficiencia cuántica (%) de las muestras dopadas sólo con Eu^{3+} a distintas concentraciones.

Muestra	$\eta_{\text{ext}} (\lambda_{\text{ex}} = 465 \text{ nm})$
M2 (x = 1)	26.52
M4 (x = 0.7)	28.62
M5 (x = 0.8)	37.68
M6 (x = 0.9)	26.63

4.2.3 Fotoluminiscencia de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-y}\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$

A continuación, se muestra el análisis de fotoluminiscencia de los materiales luminiscentes con incorporación de iones de Tb^{3+} , los cuales exhibieron emisión verde-amarilla característica de los iones de terbio trivalentes.

En la Figura 33 se muestran los espectros de excitación y emisión de las muestras M3, M7, M8 y M9 que corresponden a porcentajes de dopaje de Tb^{3+} de 100, 70, 80 y 90 %, respectivamente. La Figura 33a, muestra el espectro de excitación monitoreado en $\lambda_{\text{em}} = 547 \text{ nm}$, donde la banda ancha situada entre 225 y 375 nm se debe a la transición interconfiguracional $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ permitida de los iones de Tb^{3+} y, las líneas estrechas corresponden a transiciones prohibidas intraconfiguracionales $4f^8$ de los mismos iones, mismas que se encuentran en la tabla 6 con su longitud de onda correspondiente. El pico de máxima

intensidad de excitación situado en 488 nm, es causado por la transición electrónica de los iones de Tb^{3+} entre el estado base 7F_6 y el estado excitado 5D_4 , que corresponde al color azul.

El espectro de emisión (Figura 33b) se obtuvo utilizando una radiación de excitación a $\lambda_{ex} = 488$ nm, en él se observan cuatro transiciones electrónicas de emisión características del Tb^{3+} , el máximo está situado en 547 nm, lo que corresponde a un color verde.

La muestra dopada con 80% de terbio trivalente (M8) presentó la mayor intensidad en los picos máximos de ambos espectros. En las transiciones electrónicas principales, que corresponden a ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ (488 nm) ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (547 nm), se observa que la intensidad aumenta al aumentar el porcentaje de dopaje hasta alcanzar el valor óptimo, después de ese valor la intensidad decrece al continuar aumentando el porcentaje de dopaje en la matriz. Esto se debe a la migración de energía entre los mismos iones activadores $Tb^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$, por lo que la muestra que presentó menor intensidad corresponde a la concentración de 100 % de iones de Tb^{3+} .

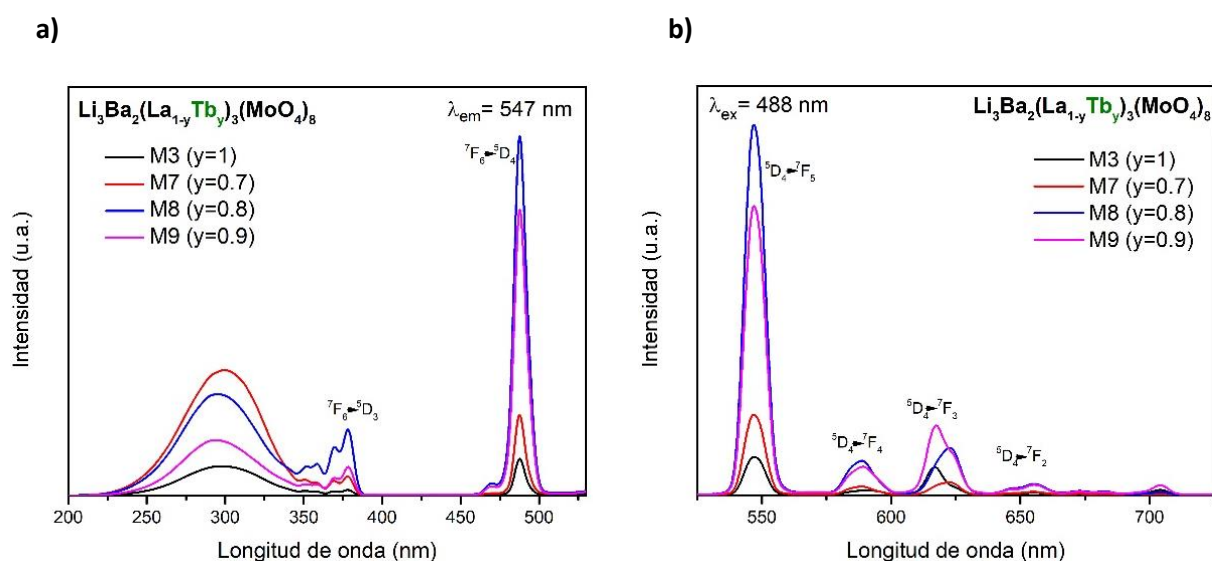


Figura 33. Espectros de **a)** excitación y **b)** emisión de $Li_3Ba_2(La_{1-x}Tb_x)_3(MoO_4)_8$.

Tabla 6. Transiciones electrónicas de Tb³⁺ respecto a la posición del máximo en la longitud de onda correspondiente.

Longitud de onda (nm)	Transición electrónica
351	${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_4$
358	${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_8$
369	${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$
378	${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$
488	${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$
547	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$
587	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$
617	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$
655	${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$

4.2.3.1 Eficiencia cuántica

Se calcularon los valores de eficiencia cuántica de los materiales luminiscentes sintetizados con incorporación de iones de Tb³⁺ y se muestran en la Tabla 7. El valor máximo de eficiencia cuántica externa fue de 46.96 %, correspondiente a la muestra M8, misma que presentó la mayor intensidad luminiscente. Se observa que los valores de eficiencia cuántica están relacionados con el comportamiento de la intensidad luminiscente: a medida que la concentración de iones de Tb³⁺ aumenta, el valor de eficiencia cuántica también aumenta hasta llegar al valor óptimo (máximo), a partir de ese valor, si la concentración de iones de terbio trivalente continúa aumentando, los valores decrecen. Esto, debido a la migración de energía entre los iones activadores Tb³⁺→Tb³⁺ que disminuye la intensidad luminiscente, por lo que la cantidad de fotones emitidos decrece y con esto, el valor de eficiencia cuántica también. Así, es de esperarse que el valor mínimo de eficiencia cuántica concuerde con la muestra que exhibió una menor intensidad luminiscente.

Tabla 7. Valores de eficiencia cuántica (%) de las muestras dopadas sólo con Tb³⁺ a distintas concentraciones.

Muestra	$\eta_{\text{ext}} (\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm})$
M3 ($\gamma = 1$)	22.42
M7 ($\gamma = 0.7$)	23.1
M8 ($\gamma = 0.8$)	46.96
M9 ($\gamma = 0.9$)	35.35

4.2.4 Fotoluminiscencia de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$

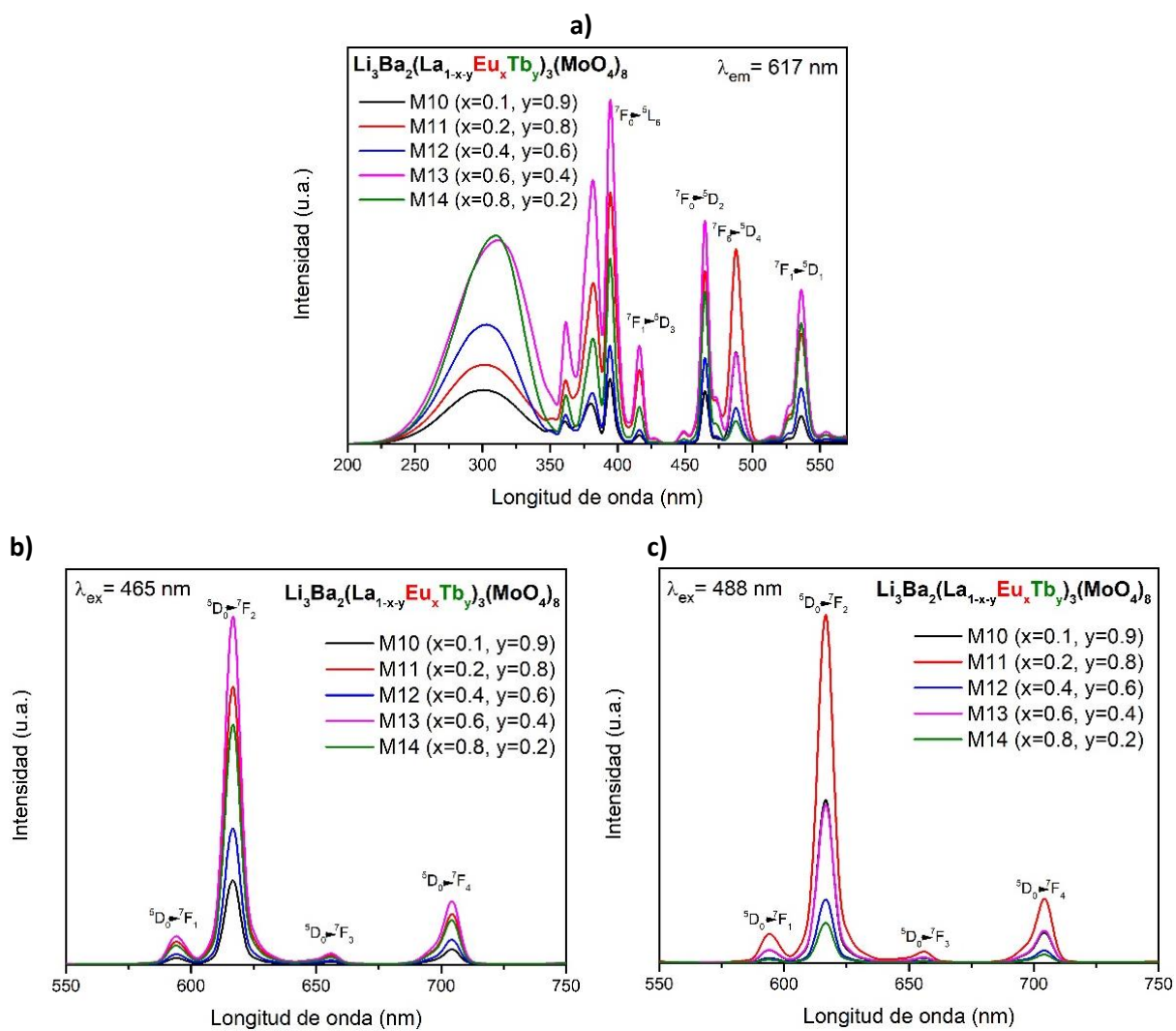
A continuación, se muestra el análisis de fotoluminiscencia de los materiales luminiscentes sintetizados en este trabajo con composición $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$, los cuales exhibieron la emisión verde y roja de los iones de terbio y europio trivalentes, respectivamente, así como el fenómeno de transferencia de energía del sensibilizador Tb^{3+} al activador Eu^{3+} .

En la Figura 34 se muestran los espectros de excitación y emisión de fotoluminiscencia de las muestras co-dopadas con los iones $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ que sustituyeron por completo al lantano en las razones 10:90, 20:80, 40:60, 60:40 y 80:20 y corresponden a las muestras M10, M11, M12, M13 y M14, respectivamente. En la Figura 34a se muestra el espectro de excitación monitoreado en $\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$. Se distingue una banda ancha en el rango de 250-350 nm, la cual se atribuye al efecto colectivo de tres transiciones: transferencia de carga ligando-metal de los iones $\text{O}^{2-} (2p)$ a los iones $\text{Mo}^{6+} (4d)$, TCLM de $\text{O}^{2-} (2p)$ a $\text{Eu}^{3+} (5d)$ y la transición interconfiguracional $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ de los iones de Tb^{3+} (Jain et al., 2019; Thomas et al., 2018; Wang et al., 2018). Después de la banda descrita, se distinguen una serie de picos estrechos que corresponden a las transiciones intraconfiguracionales $[\text{Xe}]4f^6 \rightarrow [\text{Xe}]4f^6$ de los iones de Eu^{3+} y $[\text{Xe}]4f^8 \rightarrow [\text{Xe}]4f^8$ de los iones de terbio trivalentes, lo que significa que ambos iones se encuentran incorporados en la matriz. Dichas transiciones electrónicas son prohibidas por las reglas de selección de Laporte y espín, sin embargo, los host molibdatos muestran una mejor absorción de ellas (Böhnisch et al., 2018). En la misma figura, se observan todas las transiciones electrónicas de excitación del ion Eu^{3+} discutidas en la sección 4.2.2 y, además, se aprecia fácilmente la transición situada en $488 \text{ nm } ^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ del ion Tb^{3+} . Debido a la variación en las concentraciones de los iones que co-dopan la red anfitriona, la intensidad de las líneas de excitación varía y, se puede observar un corrimiento al rojo en la banda de transferencia de carga cuando aumenta la concentración de iones de europio trivalentes. El pico de mayor intensidad está situado en 395 nm , sin embargo, en este trabajo las líneas de especial interés son las situadas en 465 nm y 488 nm , ya que corresponden a la emisión de LEDs azules utilizados en lámparas blancas de estado sólido.

Los espectros de emisión de las muestras se obtuvieron al exponer a los materiales a radiaciones de excitación a dos longitudes de onda distintas, siendo éstas $\lambda_{\text{ex}} = 465$ y 488 nm , como se muestra en las Figuras 34b y 34c, respectivamente; en ambos casos se observan líneas de emisión que corresponden únicamente a las transiciones del ion Eu^{3+} , donde la más prominente es de tipo dipolo eléctrico $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (617 nm), que corresponde al color rojo. En el caso de la Figura 34b, donde se excita directamente a los iones de Eu^{3+} , se observa que la muestra que presentó la mayor intensidad corresponde a la concentración 60 % Eu^{3+} y 40 % Tb^{3+} (M13) lo que significa que el fenómeno de migración de energía entre iones de

europio trivalentes tiene una baja influencia en la intensidad de emisión para porcentajes de dopaje menores.

Por otro lado, en la Figura 34c se excita directamente a los iones de Tb^{3+} y se observa sólo la emisión proveniente de los iones de Eu^{3+} , lo que significa que ocurre el fenómeno de transferencia de energía del sensibilizador Tb^{3+} al activador Eu^{3+} . Esta transferencia de energía es eficiente y completa, ya que no se observan líneas de emisión del terbio trivalente pero sí están presentes sus transiciones electrónicas características en el espectro de excitación, implicando que ambos iones se encuentran incorporados en la matriz. De hecho, de acuerdo con Böhnisch et al. (2018) aún a bajas concentraciones de europio trivalente (0.1 %) ocurre una significativa transferencia de energía $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$. En este caso, la concentración que presentó la mayor intensidad y más del doble comparada con el resto, fue 20 % Eu^{3+} y 80 % Tb^{3+} (M11).



El fenómeno de transferencia de energía puede explicarse por medio del esquema de la Figura 35. Al excitar los iones de Tb^{3+} con luz azul (488 nm), los electrones del estado base 7F_6 se promueven al nivel excitado 5D_4 , después, transfieren su energía al nivel 5D_1 de los iones de Eu^{3+} por relajación cruzada. Luego, la energía de excitación adquirida en este nivel, se transfiere de forma no radiativa (NR) al nivel 5D_0 , resultando así la emisión roja característica del europio trivalente debido a las transiciones electrónicas $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2,3,4}$. La transferencia de energía ocurre por dos razones principales: las líneas de absorción $^7F_{0,1} \rightarrow ^5D_{0,1,2}$ del Eu^{3+} se traslapan con las de emisión $^5D_4 \rightarrow ^7F_{4,5,6}$ del Tb^{3+} y además, porque la diferencia de energía entre el nivel 5D_4 del terbio trivalente y el nivel 5D_1 del europio trivalente es pequeña (1520 cm^{-1}) y se puede compensar fácilmente por los fonones de la red anfitriona, de ahí que se trate de una transferencia de energía eficiente (Alexander et al., 2018; Thomas et al., 2018).

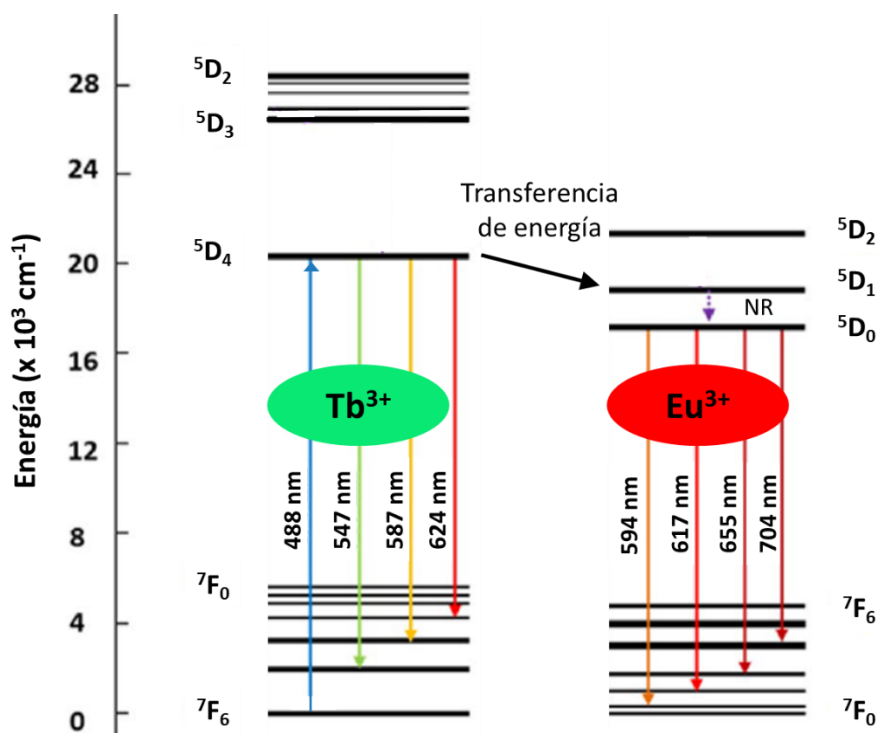


Figura 35. Diagrama de los niveles de energía de los iones Eu^{3+} , Tb^{3+} y la transferencia de energía del sensibilizador Tb^{3+} al activador Eu^{3+} . Modificado de (Sun et al., 2019)

La Figura 36, muestra los espectros de excitación y emisión de la muestra M13 sometida a tiempos de sinterizado de 2, 4 y 8 horas, monitoreando la excitación en $\lambda_{em} = 617\text{ nm}$, mientras que el espectro de emisión se obtuvo con una radiación de excitación a $\lambda_{ex} = 488\text{ nm}$. En el espectro de excitación (Figura 36a) se observa un corrimiento al rojo en la banda situada en el rango de 250-350 nm cuando el tiempo de

sinterizado decrece, esto puede deberse a que el tratamiento térmico expande la red cristalina y al aumentar el tiempo del mismo también se expande, por lo que la distancia de los enlaces Eu-O aumenta; también se observan las líneas de excitación correspondientes a los iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} . En la Figura 36b se aprecia el espectro de emisión con las transiciones electrónicas del ion de Eu^{3+} , donde es evidente que someter los polvos luminiscentes a un tratamiento térmico de 4 horas optimiza la intensidad de emisión de fotoluminiscencia, debido a que el tratamiento térmico favorece la cristalinidad del material.

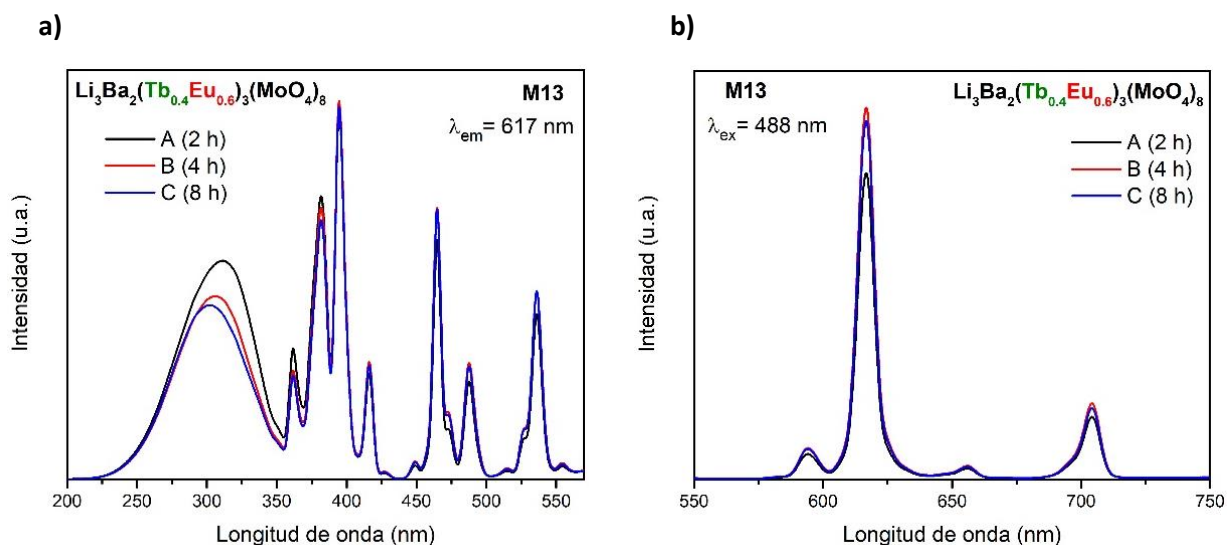


Figura 36. Espectros de **a)** excitación y **b)** emisión de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4})_3(\text{MoO}_4)_8$ monitoreando a $\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$, respectivamente.

La Figura 37 exhibe el espectro de excitación normalizado de las muestras que presentaron mayor intensidad en los espectros de emisión fotoluminiscente estudiados anteriormente (M11 y M13). Se observa que para la muestra M11, la transición de Tb^{3+} del estado base $^7\text{F}_6$ al estado excitado $^5\text{D}_4$ (488 nm) se favorece, ya que la concentración de iones de Tb^{3+} es mayor que en la muestra M13. Además, ocurre un corrimiento al rojo en la banda de transferencia de carga al aumentar el porcentaje de dopaje de los iones de europio trivalente y al disminuir el tiempo de sinterizado.

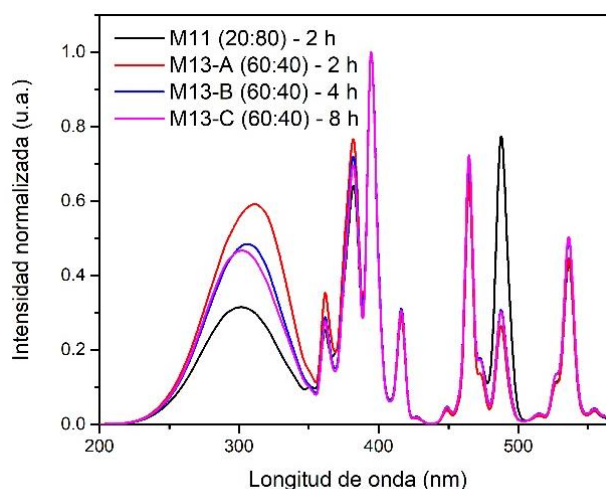


Figura 37. Espectro de excitación normalizado de M11 y M13-A, B y C.

Del análisis de fotoluminiscencia, se observó que existen distintas longitudes de onda de excitación que promueven la emisión roja del material luminescente de composición $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$, especialmente para su aplicación en LEDs. Ya sea que se decida activar a los iones de Eu^{3+} por medio de la red anfitriona ($\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$), directamente por medio de sus transiciones electrónicas más prominentes ($\lambda_{\text{ex}} = 395$ y 465 nm) o por transferencia de energía de los iones de Tb^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$). Utilizar la última opción favorece al ahorro de energía eléctrica, ya que una mayor longitud de onda de excitación implica menor energía.

4.2.4.1 Eficiencia cuántica

Se calcularon los valores de eficiencia cuántica de los polvos luminescentes sintetizados con incorporación de iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} (Tabla 8). El valor máximo de eficiencia cuántica externa para el caso en que se excitó directamente a los iones de Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 465 \text{ nm}$) fue de 52.73 % y corresponde a la muestra M11, también corresponde al valor máximo de todas las muestras obtenidas en este trabajo. Para el caso en que los iones de europio trivalente se excitaron por medio del sensibilizador Tb^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$), se observa que las muestras M11 y M13 –B tienen un valor de eficiencia cuántica muy similar, alrededor de 45 %, a pesar que la intensidad en la emisión fotoluminiscente fue mayor para M11. Se observa también que la diferencia entre los valores de eficiencia cuántica para las dos longitudes de onda de excitación, es menor a 7.5 %.

Tabla 8. Valores de eficiencia cuántica (%) de las muestras co-dopadas con iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} a distintas concentraciones, monitoreadas a $\lambda_{\text{ex}} = 465$ y 488 nm.

Muestra	$\eta_{\text{ext}} (\lambda_{\text{ex}} = 465 \text{ nm})$	$\eta_{\text{ext}} (\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm})$
M10	23.43	27.04
M11	52.73	45.26
M12	24.16	23.09
M13-A (2 h)	27.25	22.8
M13-B (4 h)	39.1	45.45
M13-C (8 h)	34.76	34.98
M14	26.73	22.47

4.2.5 Diagrama de coordenadas de cromaticidad

Adicionalmente se obtuvieron las coordenadas de cromaticidad de los polvos luminiscentes sintetizados en este trabajo, a partir de los espectros de emisión de todas las muestras con ayuda del programa “ColorCalculator” de la compañía Osram Sylvania (OSRAM SYLVANIA, 2019)

La tabla 9 muestra los valores de las coordenadas de cromaticidad de las muestras con incorporación de iones de Eu^{3+} , al excitar a $\lambda_{\text{ex}} = 465$ nm. Estos valores pueden apreciarse en la Figura 38, los cuales corresponden al color rojo. La muestra M5 posee un punto de color cercano al estándar (0.670, 0.330) del Comité de Sistema de Televisión Nacional (National Television System Committee; NTSC, por sus siglas en inglés).

Tabla 9. Coordenadas de cromaticidad de la emisión de las muestras dopadas sólo con iones de Eu^{3+} , $\lambda_{\text{ex}} = 465$ nm.

Muestra	x	y
M2	0.6654	0.3332
M4	0.6675	0.3314
M5	0.6705	0.3288
M6	0.6652	0.3334

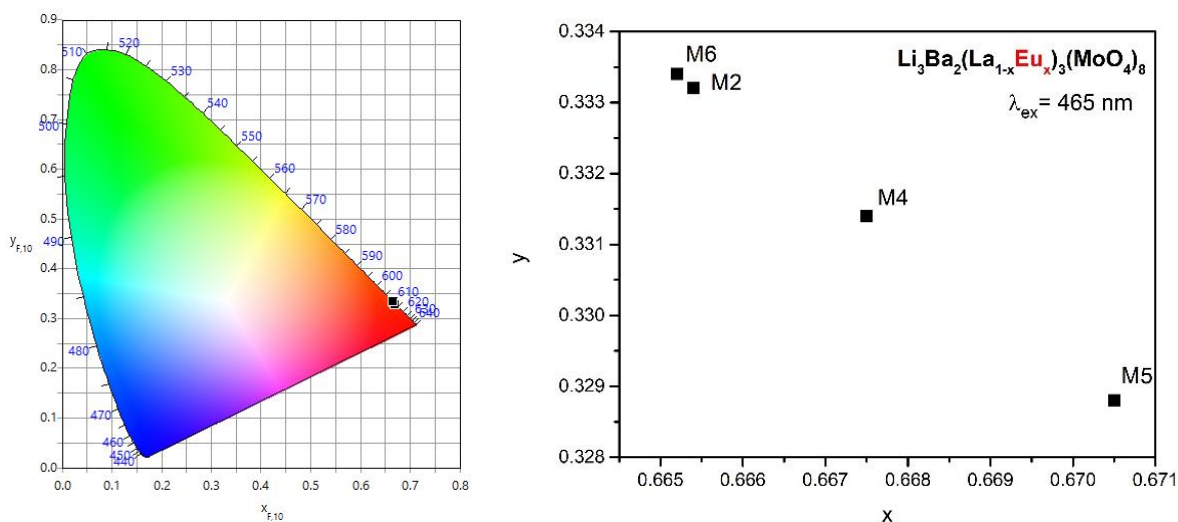


Figura 38. Diagrama de coordenadas de cromaticidad de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$, $\lambda_{\text{ex}} = 465 \text{ nm}$.

De manera similar al caso anterior, la tabla 10 muestra los valores de las coordenadas de cromaticidad de las muestras con incorporación de iones de Tb^{3+} , al excitar a $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$. Estos valores pueden apreciarse en la Figura 39, los cuales corresponden al color verde/amarillo.

Tabla 10. Coordenadas de cromaticidad de la emisión de las muestras dopadas sólo con iones de Tb^{3+} , $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$.

Muestra	x	y
M3	0.46	0.5296
M7	0.3783	0.61
M8	0.3652	0.6258
M9	0.3967	0.5948

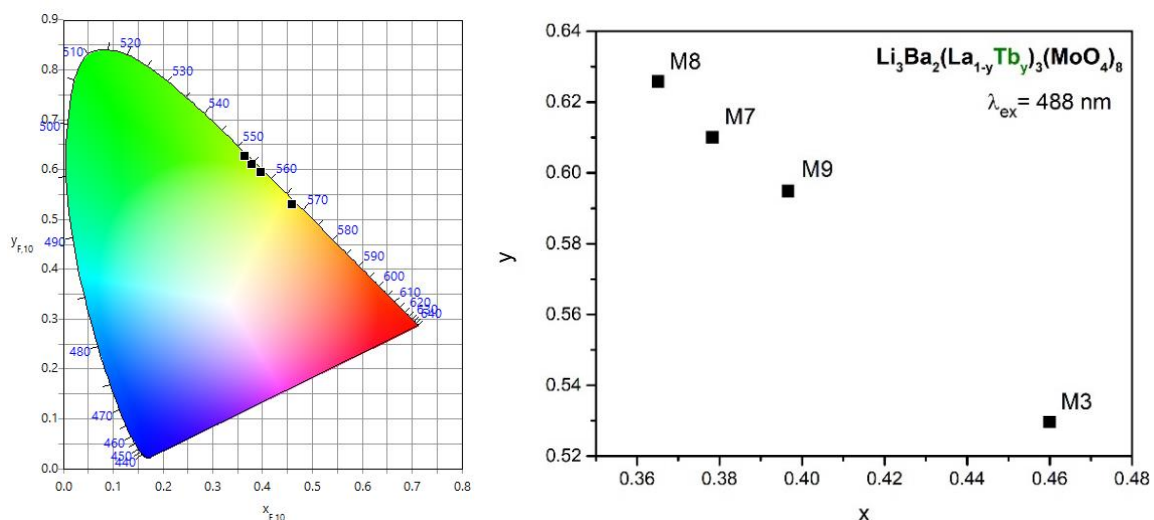


Figura 39. Diagrama de coordenadas de cromaticidad de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$, $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm.

Respecto a las muestras co-dopadas con iones de Tb^{3+} y Eu^{3+} , la tabla 11 muestra los valores de las coordenadas de cromaticidad con $\lambda_{\text{ex}} = 465$ y 488 nm. Estos valores pueden apreciarse en las Figuras 40 y 41, los cuales corresponden al color rojo. Las muestras M13-B y M13-C de la Figura 38 poseen un punto de color cercano al estándar (0.670, 0.330) del NTSC, por lo que este material es un candidato prometedor para su uso en tecnologías de iluminación debido a las cualidades de color que podrían mejorar el CRI en lámparas blancas de estado sólido.

Tabla 11. Coordenadas de cromaticidad de la emisión de las muestras co-dopadas con iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} , $\lambda_{\text{ex}} = 465$ y 488 nm.

Muestra	$\lambda_{\text{ex}} = 465$ nm		$\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm	
	x	y	x	y
M10	0.6573	0.3403	0.6584	0.3387
M11	0.6674	0.3315	0.6651	0.3332
M12	0.6649	0.3337	0.6454	0.3483
M13-A	0.6693	0.3299	0.6595	0.3372
M13-B	0.6697	0.3295	0.6615	0.3357
M13-C	0.6696	0.3296	0.6609	0.3361
M14	0.6685	0.3305	0.6299	0.3604

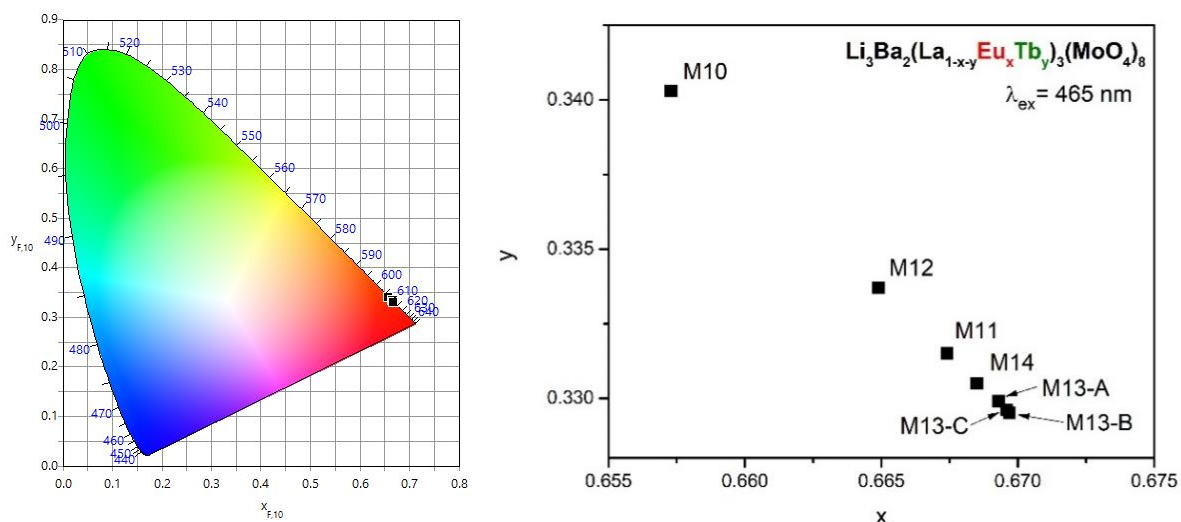


Figura 40. Diagrama de coordenadas de cromaticidad de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$, $\lambda_{\text{ex}} = 465$ nm.

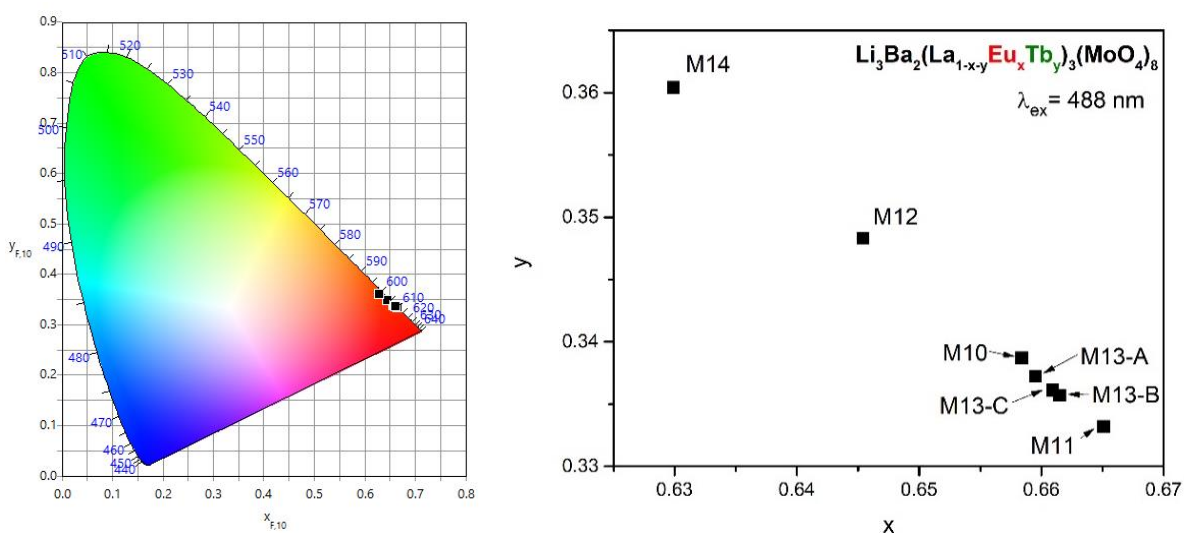


Figura 41. Diagrama de coordenadas de cromaticidad de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)_3(\text{MoO}_4)_8$, $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm.

Estos resultados indican que, al variar las concentraciones de dopaje de los iones de europio y terbio trivalentes, las coordenadas de cromaticidad también cambian. De igual forma, variar la longitud de onda de excitación y el tiempo de sinterizado implica un cambio en las coordenadas de cromaticidad dentro del rango espectral rojo. Es por lo anterior que, es posible encontrar una concentración de dopaje óptima, de manera que se asemeje aún más al color rojo estándar del NTSC, variando el porcentaje de dopaje de la red anfitriona, el tiempo de sinterizado y la longitud de onda de excitación.

Capítulo 5. Conclusiones

En este trabajo se obtuvo el material luminiscente $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ por el método de síntesis por combustión y se estudiaron las propiedades fisicoquímicas para distintas concentraciones de dopaje, con esto, se obtuvieron tres tipos de polvos luminiscentes utilizando la misma red anfitriona: a) con incorporación de iones de Eu^{3+} , b) con incorporación de iones de Tb^{3+} y c) con incorporación de ambos iones. El primero y tercero exhibieron emisión roja y el segundo emisión verde-amarillo.

Del análisis estructural y morfológico se obtuvo que la estructura cristalina de los polvos luminiscentes es monoclinica de grupo espacial C2/c (15) de acuerdo con la tarjeta cristalográfica JCPDS 01-077-0830. Respecto a su morfología, son partículas aglomeradas de forma irregular (1-7 μm) rodeadas por partículas más pequeñas de aproximadamente 50 nm. Se encontró que la estructura cristalina y la morfología no cambian al dopar la matriz con iones de Eu^{3+} , de Tb^{3+} , al co-doparla con ambos y tampoco al variar la concentración de éstos en la red anfitriona.

Previo al análisis de fotoluminiscencia, por medio de la técnica de espectroscopía ultravioleta-visible se comprobó la absorción del material en el rango espectral ultravioleta cercano y azul, y por medio de la técnica de catodoluminiscencia se monitoreó la emisión del material luminiscente en el verde y rojo, según la concentración de dopaje de los iones de tierras raras.

Se estudiaron detalladamente las propiedades luminiscentes de los materiales obtenidos y se encontró que el tiempo de sinterizado que optimiza la emisión fotoluminiscente es de 4 horas. También, se observó una transferencia de energía completa y eficiente del sensibilizador Tb^{3+} al activador Eu^{3+} en todas las muestras co-dopadas con estos iones.

Se obtuvieron valores considerables de eficiencia cuántica para las muestras co-dopadas con iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} . El valor máximo fue de 52.73 % para la concentración de dopaje 20 % Eu^{3+} y 80 % Tb^{3+} bajo excitación directa de los iones de europio trivalente y, además, dicha concentración y la correspondiente a 60 % Eu^{3+} y 40 % Tb^{3+} presentaron el 45 % de eficiencia cuántica debido a la transferencia de energía del sensibilizador Tb^{3+} al activador Eu^{3+} . Por lo que estos materiales luminiscentes pueden excitarse de manera eficiente con dos longitudes de onda distintas y emitir en el color rojo, ampliando así la oportunidad de utilizarse en lámparas blancas de estado sólido que utilizan como base un LED azul.

El material luminiscente $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ podría utilizarse como componente rojo para mejorar el CRI en los sistemas de iluminación con base en dispositivos de estado sólido por distintas razones: la emisión roja de los materiales luminiscentes sintetizados en este trabajo se encuentra en $\lambda = 617 \text{ nm}$, que en el espectro de emisión corresponde una línea estrecha y mucho más intensa del resto; se pierde poca radiación de emisión en la región del infrarrojo; las múltiples líneas en el espectro de excitación del material abarcan el rango de longitudes de onda UV larga-azul, lo que lo convierte en un material versátil; la transferencia de energía de los iones de terbio trivalente a los iones de europio trivalente puede aumentar la probabilidad de excitación de los iones de Eu^{3+} en un LED blanco, ya que la emisión de un material luminiscente amarillo típico se traslapa con una línea de excitación de $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ en 536 nm ; y las coordenadas de cromaticidad obtenidas están cerca del estándar del Comité de Sistema de Televisión Nacional.

5.1 Trabajo Futuro

- Sintetizar el material $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+})$ por el método de combustión, utilizando concentraciones de dopaje distintas a las presentadas en este trabajo y tiempo de sinterizado de 4 horas. Esto, con el objetivo de encontrar valores de eficiencia cuántica mayores a los obtenidos.
- Combinar el material con $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ comercial en diferentes concentraciones para obtener luz blanca y obtener las mediciones de eficiencia cuántica del material combinado con $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$.
- Fabricar una lámpara de luz blanca utilizando un LED azul comercial para excitar el material luminiscente combinado (mezcla de $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+})$ y $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$).

Literatura citada

- Abergel, T. 24 de mayo de 2019. Lighting. Consultado el 4 de febrero de 2019, de <https://www.iea.org/tcep/buildings/lighting/>
- Alexander, D., Thomas, K., Sisira, S., Jacob, L. A., Gopi, S., Kumar S, A., Joseph, C. 2018. Eu³⁺ activated terbium oxalate nanocrystals: A novel luminescent material with delayed concentration quenching and tunable multicolour emission. *Optical Materials*, 86(October), 366–375. doi: 10.1016/j.optmat.2018.10.013
- Aruna, S. T., Mukasyan, A. S. 2008. Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12(3–4), 44–50. doi: 10.1016/j.cossms.2008.12.002
- Ballato, J., Iii, J. S. L., y Holloway, P. 1999. Display Applications of Rare-Earth- Doped Materials. *MRS Bulletin*, 24(9), 51–56.
- Baur, F., Glocker, F., & Jüstel, T. 2015. Photoluminescence and energy transfer rates and efficiencies in Eu³⁺ activated Tb₂Mo₃O₁₂. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(9), 2054–2064. doi: 10.1039/C4TC02588A
- Baur, F., Katelnikovas, A., Sakirzanovas, S., Petry, R., Jüstel, T. 2014. Synthesis and optical properties of Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈:Sm³⁺ powders for pcLEDs. *Zeitschrift Fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences*, 69(2), 183–192. doi: 10.5560/ZNB.2014-3279
- Blasse, G., Grabmaier, B. C. 1994. *Luminescent Materials*. Springer, Berlin.
- Böhnisch, D., Baur, F., Jüstel, T. 2018. Photoluminescence and energy transfer behavior of narrow band red light emitting Li₃Ba₂Tb₃(MoO₄)₈:Eu³⁺. *Dalton Transactions*, 47(5), 1520–1529. doi: 10.1039/c7dt04151a
- Cervantes, D. 2014. Propiedades fisicoquímicas y luminiscentes de Y₂SiO₅:Ce,Tb y su aplicación en dispositivos de iluminación de estado sólido. Tesis de Doctorado en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. 92 pp.
- Chang, Y.-C., Liang, C., Yan, S., Chang, Y. 2010. Synthesis and Photoluminescence Characteristics of High Color Purity and Brightness Li₃Ba₂Gd₃(MoO₄)₈:Eu³⁺ Red Phosphors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(8), 3645–3652. doi: 10.1021/jp9084124
- CONUEE. 07 de enero de 2016. Gobierno de México. Consultado el 6 de marzo de 2019, de <https://www.gob.mx/conuee/acciones-y-programas/consejos-sobre-ahorro-de-energia-en-tu-casa>
- De Almeida, A., Santos, B., Paolo, B., Quicheron, M. 2014. Solid state lighting review - Potential and challenges in Europe. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34, 30–48. doi: 10.1016/j.rser.2014.02.029

- Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Building Technologies Program. Solid-State Lighting Research and Development Multi-Year Program Plan. Consultado el 6 de Septiembre de 2018, de http://apps1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/ssl_mypp2013_web.pdf
- Enerdata. 2019. Global Energy Statistical Yearbook. Consultado el 10 de Febrero de 2019, de <https://yearbook.enerdata.net/total-energy/world-consumption-statistics.html>
- Flores, J., Arroyo, J. 2001. Obtención de términos energéticos: acoplamiento de Russell-Saunders. *Revista de Química*, 15(2), 159–171.
- Gonzalez-Ortega, J. A., Tejeda, E. M., Perea, N., Hirata, G. A., Bosze, E. J., McKittrick, J. 2005. White light emission from rare earth activated yttrium silicate nanocrystalline powders and thin films. *Optical Materials*, 27(7), 1221–1227. doi: 10.1016/j.optmat.2004.10.018
- Hanninen, P., & Harma, H. 2011. Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects. *Upconverting Nanoparticles (Vol. 7)*. Springer, Heidelberg. doi: 10.1007/4243_2010_8
- Hermus, M., Brgoch, J. 2015. Phosphors by Design. *Interface*, (Winter), 55–59.
- Inkson, B. J. 2016. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X
- Jain, N., Paroha, R., Singh, R. K., Mishra, S. K., Chaurasiya, S. K., Singh, R. A., Singh, J. 2019. Synthesis and Rational design of Europium and Lithium Doped Sodium Zinc Molybdate with Red Emission for Optical Imaging. *Scientific Reports*, 9(1), 1–14. doi: 10.1038/s41598-019-38787-1
- Jung, K. Y., Kim, J. H., Kang, Y. C. 2009. Luminescence enhancement of Eu-doped calcium magnesium silicate blue phosphor for UV-LED application. *Journal of Luminescence*, 129(6), 615–619. doi: 10.1016/j.jlumin.2009.01.001
- Jüstel, T., Nikol, H., Ronda, C. 1998. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays. *Angewandte Chemie - International Edition*, 37(22), 3084–3103. doi: 10.1002/(SICI)1521-3773(19981204)37:22<3084::AID-ANIE3084>3.0.CO;2-W
- Katelnikovas, A., Plewa, J., Sakirzanovas, S., Dutczak, D., Enseling, D., Baur, F., Jüstel, T. 2012. Synthesis and optical properties of $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ powders and ceramics for pcLEDs. *Journal of Materials Chemistry*, 22(41), 22126. doi:10.1039/c2jm34123a
- Kawamura, Y., Sasabe, H., Adachi, C. 2004. Simple accurate system for measuring absolute photoluminescence quantum efficiency in organic solid-state thin films. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 43(11A), 7729–7730. doi: 10.1143/JJAP.43.7729
- Liboff, R. 1980. *Introductory Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, Estados Unidos de América.

- McKittrick, J., Shea-Rohwer, L. E. 2014. Review: Down conversion materials for solid-state lighting. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(5), 1327–1352. doi: 10.1111/jace.12943
- Morán, J., Rodríguez, J. 2012. *Los materiales nanoestructurados*. Fondo de Cultura Económica, México.
- Muñoz, C. 2018. Síntesis de nanopartículas luminiscentes/magnéticas para su aplicación como bioetiquetadores. Tesis de Maestría en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. 57 pp.
- Nakamura, S. 1997. Blue-green light-emitting diodes and violet laser diodes. *MRS Bulletin*, 22(2), 29–35. doi: 10.1557/S088376940003253X
- Nakamura, S., Mukai, T., Senoh, M. 1994. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 64(13), 1687–1689. doi: 10.1063/1.111832
- Nejat, P., Jomehzadeh, F., Taheri, M. M., Gohari, M., Muhd, M. Z. 2015. A global review of energy consumption, CO₂ emissions and policy in the residential sector (with an overview of the top ten CO₂ emitting countries). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 843–862. doi: 10.1016/j.rser.2014.11.066
- OSRAM SYLVANIA. 2019. LED ColorCalculator. Consultado el 25 de febrero de 2019, de <https://www.osram.us/cb/tools-and-resources/applications/led-colorcalculator/index.jsp>
- Ropp, R.C. 2004. *Luminescence and the Solid State*. Elsevier, Amsterdam.
- Patil, K. C., Hedge, M. S., Rattan, T., Aruna, S. T. 2008. *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials*. World Scientific, Singapore.
- Peña, L. 2006. *Introducción a la Mecánica Cuántica*. Fondo de Cultura Económica, México.
- Perea, N. 2006. Propiedades físicas y químicas del Sr₂CeO₄ y del Sr_{2-x}Eu_xCeO₄ sintetizados por el método de combustión y su aplicación en dispositivos electroluminiscentes. Tesis de Doctorado en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. Capítulo I.
- Rodríguez, C. 2011. *Materiales luminiscentes nanoestructurados con emisión en verde*. Tesis de Doctorado en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. 144 pp.
- Schubert, E. F., Kim, J. K. 2005. Solid-state light sources getting smart. *Science*, 308(5726), 1274–1278. doi: 10.1126/science.1108712
- Sengar, P., Borbón-Nuñez, H. A., Salas-Juárez, C. J., Aguilar, E. M., Cruz-Vázquez, C., Bernal, R., Hirata, G. A. 2017. β-Irradiated thermoluminescence response of nanocrystalline YAGG:Pr³⁺ for radiation dosimetry. *Materials Research Bulletin*, 90, 195–204. doi: 10.1016/j.materresbull.2017.03.001

- Sengar, P., Hirata, G. A., Farias, M. H., Castellón, F. 2016. Morphological optimization and (3-aminopropyl) trimethoxy silane surface modification of Y3Al5O12:Pr nanoscintillator for biomedical applications. *Materials Research Bulletin*, 77, 236–242. doi: 10.1016/j.materresbull.2016.01.045
- Song, M., Wu, M., Zhou, W., Zhou, X., Wei, B., Wang, G. 2014. Growth, structure and spectral properties of Dy³⁺-doped Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈ crystal for potential use in solid-state yellow lasers. *Journal of Alloys and Compounds*, 607, 110–117. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.04.052
- Sun, W., Li, H., Li, B., Du, J., Hao, J., Hu, C., Li, C. 2019. Energy transfer and luminescence properties of a green-to-red color tunable phosphor Sr₈MgY(PO₄)₇:Tb³⁺,Eu³⁺. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(10), 9421-9428. doi: 10.1007/s10854-019-01272-6
- Thomas, K., Alexander, D., Sisira, S., Gopi, S., Biju, P. R., Unnikrishnan, N. V., Joseph, C. 2018. Energy transfer driven tunable emission of Tb/Eu co-doped lanthanum molybdate nanophosphors. *Optical Materials*, 80(February), 37–46. doi: 10.1016/j.optmat.2018.04.010
- Tsao, J. Y. 2004. Solid-state lighting. *IEEE Circuits and Devices Magazine*, 20(3), 28–37. doi: 10.1109/MCD.2004.1304539
- Uheda, K., Hirosaki, N., Yamamoto, Y., Naito, A., Nakajima, T., Yamamoto, H. 2006. Luminescence Properties of a Red Phosphor, CaAlSiN₃:Eu²⁺, for White Light-Emitting Diodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9(4), H22. doi: 10.1149/1.2173192
- Van De Haar, M. A., Werner, J., Kratz, N., Hilgerink, T., Tachikirt, M., Honold, J., Krames, M. R. 2018. Increasing the effective absorption of Eu³⁺-doped luminescent materials towards practical light emitting diodes for illumination applications. *Applied Physics Letters*, 112(13), 1–5. doi: 10.1063/1.5016948
- Vij, D. R. 1998. *Luminescence of Solids*. Plenum Press, New York.
- Wang, J., Luo, L., Huang, B., He, J., Zhang, W., Zhao, W., Wang, J. 2018. The preparation and optical properties of novel LiLa(MoO₄)₂:Sm³⁺,Eu³⁺ red phosphor. *Materials*, 11(2), 1–18. doi: 10.3390/ma11020297
- Xiao, Y., Hao, Z., Zhang, L., Wu, H., Pan, G. H., Zhang, X., Zhang, J. 2018. An efficient blue phosphor Ba₂Lu₅B₅O₁₇:Ce³⁺ stabilized by La₂O₃: Photoluminescence properties and potential use in white LEDs. *Dyes and Pigments*, 154(December 2017), 121–127. doi: 10.1016/j.dyepig.2018.02.036
- Yacobi, B. G., Holt, D.B. 1990. *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*. Springer, New York.
- Ye, S., Liu, Z. S., Wang, X. T., Wang, J. G., Wang, L. X., Jing, X. P. 2009. Emission properties of Eu²⁺, Mn²⁺ in MA₂Si₂O₈(M=Sr, Ba). *Journal of Luminescence*, 129(1), 50–54. doi: 10.1016/j.jlumin.2008.07.015
- Žukauskas, A., Vaicekauskas, R., Ivanauskas, F., Vaitkevičius, H., Shur, M. S. 2008. Spectral optimization of phosphor-conversion light-emitting diodes for ultimate color rendering. *Applied Physics Letters*, 93(5). doi: 10.1063/1.2966150