

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

CICESE© 2024. Todos los derechos reservados

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



**Doctorado en Ciencias
en Nanociencias**

**Materiales luminiscentes con emisión en rojo para lámparas
de iluminación basadas en LEDs**

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

Presenta:

Kora Lu Rojas Baldivia

Ensenada, Baja California, México
2024

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. Oscar Edel Contreras López



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

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

Materiales luminiscentes con emisión en rojo para lámparas de iluminación basadas en LEDs

Resumen aprobado por:

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores
Director de tesis

En este trabajo se investigó el material $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ por sus excelentes propiedades luminiscente de emisión en color rojo ($\lambda = 615 - 620 \text{ nm}$) al ser irradiado con un LED azul ($\lambda = 465 \text{ nm}$). Se produjeron polvos luminiscentes del material en cuestión mediante la técnica de síntesis por combustión y sol gel hasta encontrar las condiciones óptimas de luminiscencia y características nanoestructurales. En particular, se estudiaron sus propiedades fisicoquímicas por distintas técnicas de análisis para obtener el mejor Índice de Rendimiento del color (CRI, por sus siglas en inglés) en lámparas de luz blanca activadas por un LED azul. Posteriormente, se hicieron mezclas del material rojo optimizado con el material luminiscente comercial $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ en diferentes concentraciones para obtener luz blanca y medir la eficiencia cuántica del material combinado. Finalmente, se fabricó una lámpara de luz blanca utilizando un LED azul comercial para excitar el material luminiscente combinado. El material propuesto es un candidato prometedor para su aplicación como componente emisor de rojo en los sistemas de iluminación con base en dispositivos de estado sólido, en particular los diodos emisores de luz.

Palabras clave: europio, terbio, LED, sol gel, luminiscencia.

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

Luminescent materials with red emission for white LED lamps

Abstract approved by:

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores
Thesis Director

In this work, the material $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ was investigated for its excellent luminescent emission properties in red ($\lambda = 615\text{-}620\text{ nm}$) when irradiated with a blue LED ($\lambda = 465\text{ nm}$). Luminescent powders of the material in question were produced using the combustion and sol gel synthesis techniques until the optimal luminescence conditions and nanostructural characteristics were found. In particular, its physicochemical properties were studied by different analysis techniques to obtain the best Color Rendering Index (CRI) in white light lamps activated by a blue LED. Subsequently, mixtures of the optimized red material were made with the commercial luminescent material $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ in different concentrations to obtain white light and measure the quantum efficiency of the combined material. Finally, a white light lamp was fabricated using a commercial blue LED to excite the combined luminescent material. The proposed material is a promising candidate for application as a red-emitting component in lighting systems based on solid-state devices, in particular light-emitting diodes.

Keywords: europium, terbium, LED, sol gel, luminescence.

Dedicatoria

A mi hijo Damián

Agradecimientos

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

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnología (CONAHCYT) por el apoyo económico otorgado durante los cuatro años de doctorado. Así como también, al proyecto CONAHCYT No. 284548 y al proyecto DGAPA-UNAM No. IN-113823 por el financiamiento para la realización del trabajo de investigación.

A mi director de tesis, Dr. Gustavo Hirata, por forjarme como investigadora en el mundo de la luminiscencia, por su tiempo, su paciencia, sus consejos, por la empatía y por su buena disposición en todo momento para la realización de este trabajo.

A mis sinodales: Dr. Manuel Herrera, Dr. David Cervantes y Dr. Oscar Contreras, por cuestionarme y hacerme reflexionar cada cuatrimestre para mejorar y completar este trabajo de investigación, por compartir sus ideas, consejos, correcciones y comentarios.

A M. en C. Francisco Ruiz Medina y a Ing. Israel Gradilla Martínez de CNyN, por el apoyo técnico en la obtención de las micrografías por microscopía electrónica de transmisión y de barrido, respectivamente. A la Dra. Eunice Vargas, de UABC, por el apoyo técnico brindado en la obtención de los patrones de difracción de rayos-X.

A la Dra. Catalina López por ser un ejemplo a seguir con sus consejos como mujer, mamá e investigadora; por estar presente y darme ánimos.

Gracias al personal administrativo de CNyN: Laura Rosales, por ayudarme en todos los trámites necesarios y escucharme cuando lo he necesitado; a Octavio, Alfredo, Eloísa, Joaquín y Eric por su apoyo. Gracias a todo el personal de servicios escolares de CICESE por la buena disposición en cada trámite requerido.

A mis padres, Rosario Baldivia y Filemón Rojas, por motivarme y ser mi sostén durante los tiempos difíciles, por apoyarme siempre y dejarme ser. Gracias a mis tíos y tías por ayudarme cuando más lo he necesitado.

A mi hijo Damián, por ser mi inspiración, por impulsarme a dar el mejor ejemplo y lo mejor de mí cada día.

A mi red de apoyo y mis amigos: Lili, Pedro, Gerardo, Araceli, Jennifer, Karen, Ivone, Luis, José, Abdel, Christian, Germán, por estar presentes, por escucharme y por la buena vibra.

Gracias a todas las personas que incluso sin conocerme bien me dieron la mano y confiaron en mí.

Gracias a mi psicoterapeuta, Jesús Corona, por ser pieza clave en la metamorfosis de mi vida. Por ayudarme a ser mi mejor versión internamente, por ayudarme a re-conocerme y que el proceso no es lineal.

Gracias Korita, por resisitir al huracán esperando el momento para reconstruir, por la resiliencia, paciencia, tolerancia y entusiasmo ¡Lo logramos!

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas.....	xii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	3
1.2 Hipótesis.....	7
1.3 Objetivos.....	7
1.3.1 Objetivo general.....	7
1.3.2 Objetivos específicos.....	7
Capítulo 2. Generalidades.....	9
2.1 Leyes y mecanismos de la luminiscencia en sólidos cristalinos.....	9
2.2 Notación de Russell-Saunders: un enfoque detallado de las transiciones electrónicas.....	13
2.3 Influencia del orbital 4f de los iones lantánidos en materiales luminiscentes.....	15
2.4 Modelo de coordenadas configuracional.....	16
Capítulo 3. Metodología.....	18
3.1 Síntesis de materiales luminiscentes.....	18
3.1.1 Combustión en solución.....	18
3.1.2 Sol gel.....	19
3.2 Técnicas de caracterización.....	20
3.2.1 Difracción de rayos-X (XRD).....	20
3.2.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	21

3.2.3 Microscopía electrónica	22
3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	23
3.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	25
3.2.6 Catodoluminiscencia (CL).....	26
3.2.7 Espectroscopía UV-Visible.....	27
3.2.8 Fotoluminiscencia (PL y PLE).....	28
3.2.9 Eficiencia cuántica.....	29
3.2.10 Lámpara de luz blanca basada en un LED azul.....	30
Capítulo 4. Resultados y discusiones.....	33
4.1 Análisis estructural y morfológico de los polvos luminiscentes.....	33
4.1.1 Estructura cristalina	33
4.1.2 Morfología.....	35
4.1.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	37
4.1.4 Espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Visible)	39
4.2 Análisis de las propiedades luminiscentes	41
4.2.1 Catodoluminiscencia (CL).....	41
4.2.2 Fotoluminiscencia de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$	43
4.2.3 Fotoluminiscencia de YAG:Ce	49
4.2.4 Eficiencia cuántica.....	51
4.2.5 Fotoluminiscencia del material combinado.....	51
4.2.6 Fotoluminiscencia de la lámpara blanca basada en un LED azul	53
4.2.7 Diagrama de coordenadas de cromaticidad	55
Capítulo 5. Conclusiones	57
Literatura citada	58

Lista de figuras

Figura	Página
1. Configuraciones para generar luz blanca (Hermus y Brgoch, 2015).....	3
2. Esquema básico de un material luminiscente bidimensional.....	10
3. Esquema básico de un material luminiscente bidimensional con transferencia de energía... ..	10
4. Modelo de coordenadas configuracional (Vij, 1998).	17
5. Esquema de la síntesis por combustión de los materiales luminiscentes. Modificada de (Muñoz, 2018).	19
6. Esquema de la síntesis por sol gel de los materiales luminiscentes. Modificada de (Muñoz, 2018).	20
7. Esquema de la difracción de rayos-X en un cristal de acuerdo con la Ley de Bragg.....	21
8. Esquema del proceso de XPS. Tomada de (Huerta, 2018).....	22
9. Esquema de la interacción del haz de electrones con la muestra y las señales producidas. ..	23
10. Esquema de un microscopio electrónico de barrido y sus componentes.	24
11. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión y sus componentes.	25
12. Esquema del sistema de catodoluminiscencia Gatan Mono CL4 acoplado a un microscopio SEM.	27
13. Representación básica del funcionamiento de un espectrómetro UV-Visible.	28
14. Sistema óptico del espectrofluorómetro Hitachi F-7000.....	29
15. Configuraciones de la medición de eficiencia cuántica en función de la excitación de la muestra: directa e indirecta.	30
16. Arreglo de lámpara de luz blanca basada en un LED azul.....	31
17. Patrones XRD de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$	34
18. Micrografías de SEM de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ fabricadas por el método de combustión. ..	35
19. Micrografías de SEM de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ fabricadas por el método de sol gel.	36
20. Micrografías de TEM del host $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8$ y $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ fabricadas por sol gel.....	36
21. Espectro de XPS de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$	37

22. Espectro de XPS de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_3(\text{MoO}_4)_8$	38
23. Espectro de XPS de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$	38
24. Espectros de absorbancia de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por combustión.....	40
25. Espectros de absorbancia de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por sol gel.	40
26. Comparación del espectro de absorbancia $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por combustión y sol gel.....	41
27. CL de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por combustión.	42
28. Comparación de espectros de CL de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$	42
29. PLE de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ monitoreados en 617 nm.....	43
30. PL de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ monitoreados en 465 nm.....	44
31. PL de $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ monitoreados 488 nm.	45
32. Comparación de PLE de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por combustión y sol gel.....	45
33. Espectro de emisión de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ monitoreado en 465 nm.	46
34. Espectro de emisión de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ monitoreado en 488 nm.	46
35. PLE de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por sol gel.....	47
36. PL de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por sol gel monitoreado en 465 nm.....	47
37. PL de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por sol gel monitoreado en 488 nm.....	48
38. 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+} . Tomada de (Rojas e Hirata, 2019).	48
39. Espectro de PLE de YAG:Ce comercial.	50
40. Espectro de PL de YAG:Ce comercial	50
41. PLE de YAG:Ce combinado con $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por sol gel.	52
42. PL de YAG:Ce combinado con $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por sol gel.....	52
43. PL de YAG:Ce combinado con $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por sol gel.....	53
44. Espectro de emisión de la luz blanca generada por la lámpara basada en un LED azul.....	54
45. Diagrama de coordenadas de cromaticidad de la luz blanca producida en el dispositivo prueba.	56

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Comparación de los principales sistemas de iluminación en función del tiempo de vida de un LED (SENER, 2015).	2
2. Eficiencia cuántica de $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ monitoreada a distintas longitudes de onda	51
3. Eficiencia cuántica de $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ monitoreada a distintas longitudes de onda	51
4. Coordenadas de cromaticidad de la luz blanca resultante de las pruebas en un LED azul	54
5. Coordenadas de cromaticidad de la luz blanca resultante de las pruebas en un LED azul	55

Capítulo 1. Introducción

El efecto invernadero es un fenómeno que sucede de forma natural en la Tierra por gases como el dióxido de carbono (CO₂), vapor de agua y metano. Sin embargo, la actividad humana ha provocado que la emisión de dichos gases aumente, en especial de CO₂, que es el principal responsable del cambio climático (Nejat et al., 2015). Es por esto que se deben encontrar soluciones para reducir la emisión de gases de efecto invernadero (GEI).

A nivel mundial, el consumo de energía eléctrica, comparada con el resto de las fuentes de energía, corresponde casi a una quinta parte del consumo total de éstas (IEA, 2019). De todas las fuentes para producir electricidad (gas natural, energía nuclear, energía hidráulica, entre otras) el carbón es la principal y representa el 38.3 %, por lo que reducir el consumo de energía eléctrica es una solución que contribuye a la problemática antes mencionada (IEA, 2019). El uso global de electricidad como fuente de energía se distribuye principalmente en los sectores: industrial (41.9 %), residencial (27 %) y comercial y de servicios (21.7 %) (IEA, 2019). En México, el sector doméstico tiene el mayor número de usuarios de energía eléctrica (88.59 %), en comparación con el resto de los sectores (SENER, 2015) y, destina hasta una quinta parte de su consumo en iluminación (CONUEE, 2016).

Por esta razón, surge la necesidad de nuevas fuentes de iluminación para interiores, en temática de ahorro de energía. La luz que emiten dichas lámparas es “cálida”, con una temperatura de color correlacionada baja (Correlated Color Temperature; CCT, por sus siglas en inglés), entre 2700 a 3400 K, para producir un ambiente acogedor. Las lámparas de iluminación convencionales son las bombillas incandescentes y fluorescentes compactas. Las primeras aprovechan únicamente el 10 % de la energía que consumen para funcionar y el resto lo disipan en calor; las segundas requieren un menor voltaje que las incandescentes, pero en el diseño se utiliza mercurio (que es tóxico) en conjunto con materiales luminiscentes para aumentar la emisión de luz blanca (SENER, 2015). Hoy en día, las tecnologías de iluminación con base en dispositivos de estado sólido son una alternativa a la iluminación convencional, ya que superan tanto la eficacia luminosa, como el tiempo de vida (IEA, 2019). Especialmente, los diodos emisores de luz (Light Emitting Diodes; LEDs, por sus siglas en inglés) han transformado la industria de la iluminación en un sector empresarial que crece rápidamente y se está adentrando fuertemente en varios mercados, como son iluminación automotriz, iluminación de interiores y exteriores, aplicaciones médicas y en distintos productos de la vida diaria (Pust et al., 2015). Sin embargo, aún falta investigación al respecto para mejorar

las características del color y reducir el costo. En este sentido, dada la preocupación por mejorar los sistemas de iluminación con base en dispositivos de estado sólido, existe la necesidad de investigar y optimizar nuevos materiales luminiscentes que superen las características de los ya existentes.

Un material luminiscente (ML) es un sólido cristalino que absorbe energía de alguna fuente de excitación y convierte parte de esa energía en radiación electromagnética. Dependiendo de la fuente de excitación, la luminiscencia se puede clasificar en: fotoluminiscencia, cuando el material es excitado por radiación electromagnética (fotones); catodoluminiscencia, cuando se excita por un haz de electrones energético; y electroluminiscencia, cuando la fuente de excitación es un voltaje que produce un campo eléctrico (Blasse y Gräbmaier, 1994). Los materiales luminiscentes son un componente esencial de estos dispositivos y en gran medida de ellos depende la CCT y el índice de rendimiento de color (Color Rendering Index; CRI, por sus siglas en inglés), parámetro que define cuánto se asemeja el color de un objeto bajo una fuente de luz, en relación a sí mismo cuando lo ilumina la luz del sol. Los retos urgentes de los materiales luminiscentes en LEDs son: perfiles ajustables de sus espectros de emisión y excitación, luminiscencia eficiente con una eficiencia cuántica grande, y luminiscencia térmicamente estable (Qiao et al., 2019).

Un LED es un dispositivo que consta de un material semiconductor que emite radiación por electroluminiscencia. Las ventajas principales de estos dispositivos son: tiempo de vida largo, mayor eficacia luminosa que los dispositivos convencionales, durabilidad, robustez, son amigables con el medio ambiente y su tamaño es pequeño (Xia y Liu, 2016; Yan et al., 2019). En la Tabla 1 se compara el costo de los dispositivos de iluminación convencionales en función del tiempo de vida de un LED. Se observa que los LEDs requieren menos potencia que las lámparas convencionales y aunque el costo unitario es mayor, al cabo de las 50,000 horas de uso resulta menor. Además, el costo en energía es casi la mitad de la Lámpara Fluorescente Compacta (LFC) y un séptimo de la lámpara incandescente. Por lo tanto, al utilizar lámparas de luz blanca basadas en LEDs, se ahorra energía eléctrica y dinero (SENER, 2015).

Tabla 1. Comparación de los principales sistemas de iluminación en función del tiempo de vida de un LED (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

Por otro lado, existen distintas configuraciones para generar luz blanca con base en LEDs, tal como se muestra en la Figura 1. La opción a) es una configuración tricromática que combina la emisión de tres LEDs, de colores rojo, verde y azul (RGB) para obtener la luz blanca; la opción b) también es una configuración tricromática, pero en este caso la emisión RGB proviene de tres materiales luminiscentes excitados por luz UV de un LED y la opción c) es una configuración dicromática en la que un LED azul excita a un material luminiscente que emite en amarillo y la combinación de ambas emisiones genera luz blanca. La primera opción es la menos viable, ya que sus componentes electrónicas son complicadas, el costo es elevado y la estabilidad del color es baja (Xia y Liu, 2016); la segunda presenta una mejor estabilidad de color, pero una eficacia luminosa baja y la tercera presenta la mayor eficacia luminosa pero un CRI bajo (Schubert y Kim, 2005). Las opciones b) y c) tienen aplicaciones prácticas en el mercado y son las configuraciones que actualmente se estudian para su optimización, aunque el costo de un LED que emite en UV cercano es muy alto en comparación con un LED azul (Lohe et al., 2018).

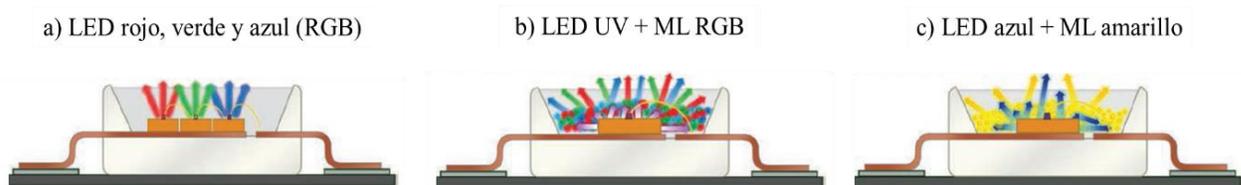


Figura 1. Configuraciones para generar luz blanca (Hermus y Brgoch, 2015)

La primera lámpara de luz blanca basada en LEDs, se fabricó con la configuración de un LED azul y un material luminiscente amarillo (YAG:Ce³⁺). Sin embargo, debido a la falta de una componente roja en su espectro de emisión, la luz es fría (CCT > 4500 K) y el índice de rendimiento de color bajo (CRI < 80) (Yan et al., 2019). Es por ello, que los materiales luminiscentes con emisión en rojo juegan un papel sustancial en la iluminación de estado sólido, ya que esta componente define la calidad de la luz blanca emitida por el dispositivo. Por todo lo anterior, en el presente trabajo se propone estudiar las propiedades fisicoquímicas de materiales luminiscentes con emisión en rojo para mejorar el CRI de lámparas de luz blanca basadas en un LED azul.

1.1 Antecedentes

La tecnología de lámparas de luz blanca de estado sólido emergió como una alternativa a los sistemas de iluminación convencionales, con un costo competitivo y un uso eficiente de la energía. En 2005, Shur y Žukauskas mencionaron que esta tecnología podría reemplazar a las lámparas fluorescentes, ya que, en

las descargas más eficientes en vapor de mercurio a baja presión, solo el 63 % de la energía se podía convertir en radiación UV. Después, al convertir esa radiación en luz visible por medio de un material luminiscente, la eficiencia resultante de la lámpara fluorescente no excedía el 28 %. En cambio, las lámparas basadas en LEDs, ya exhibían eficiencias de hasta 50 %. Por ello, se consideraba al LED como el último tipo y forma definitiva de lámpara que gradualmente convertiría por completo su potencia en luz al madurar la tecnología (Shur y Žukauskas, 2005).

Hoy en día, la eficacia luminosa de las lámparas basadas en LEDs y materiales luminiscentes (phosphor-converted LEDs; pcLEDs, por sus siglas en inglés) ya superó la de las lámparas fluorescentes y se espera que, bajo un escenario de desarrollo sustentable, siga aumentando. Además, las ventas globales del sector residencial de lámparas LED, comparadas con las de lámparas fluorescentes y otras, han aumentado de forma considerable de 1 % en 2010 a 40 % en 2018, año en el que se empataron con las ventas de las lámparas fluorescentes. Bajo un escenario de desarrollo sustentable, se espera que para el año 2030 el 80 % de las ventas globales de sistemas de iluminación sea de pcLEDs y únicamente el 20 % de lámparas fluorescentes, dejando completamente fuera del mercado a las bombillas incandescentes (Abergel, 2019). En México, se espera que más del 50 % de la población cuente con un producto de tecnología LED en el año 2025 y que se vea reflejado el ahorro de energía eléctrica (SENER, 2015).

La primera configuración comercial de una lámpara de luz blanca basada en un LED azul surgió gracias a la invención del diodo emisor de azul por Shuji Nakamura en 1994, motivo por el que recibió el Premio Nobel de Física en 2014. Aunque ese esquema es ampliamente utilizado en el mercado, la calidad del color blanco es deficiente para utilizarse en interiores. Por ello, la investigación de materiales luminiscentes que emitan en rojo al ser irradiados por un LED azul es sustancial para mejorar el CRI de esos sistemas (CRI > 80).

Los principales retos que enfrenta la investigación de materiales luminiscentes para aplicaciones en pcLEDs son: mayor eficiencia luminiscente, mayor eficiencia cuántica y tener estabilidad térmica. Esto último debido a que el LED genera calor durante su operación, por lo que al elevarse la temperatura del dispositivo aumenta la probabilidad de que ocurran transiciones no radiativas del estado excitado al estado base del ion activador, lo cual disminuye la eficiencia luminosa y altera la estabilidad de la luz blanca emitida por la lámpara. De hecho, los materiales luminiscentes que comúnmente se utilizan en estos dispositivos como YAG:Ce^{3+} , $(\text{Sr,Ca})\text{AlSi}_3\text{:Eu}^{2+}$, $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ y $(\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ presentan pérdidas de emisión de 12 %, 18 %, 20 % y 60 % a 200 °C, respectivamente (Qiao et al., 2019).

Entre los materiales que han sido investigados para aplicaciones en pcLEDs se encuentran los materiales en forma de: óxidos, silicatos, nitruros, aluminatos, sulfuros y fluoruros. 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, son más simples de sintetizar que los nitruros (Perea, 2006) y no requieren condiciones drásticas de síntesis como los fluoruros (Böhnisch et al., 2018). Por lo tanto, la investigación de materiales luminiscentes se ha enfocado en redes anfitrionas en forma de óxidos (Rodríguez, 2011).

Los materiales luminiscentes con emisión en rojo, por su parte, deben cumplir con las siguientes características: absorción significativa en la región azul, tener un gran valor de eficiencia cuántica y estabilidad térmica, de manera que sean capaces de mantener sus características luminiscentes bajo largos periodos de tiempo a una temperatura de 150 °C (Lü et al., 2014). Además, para que un LED ofrezca simultáneamente color blanco con una gran luminosidad y rendimiento del color, el material luminiscente optimizado en el rojo, deberá tener una banda de emisión estrecha, con un ancho espectral menor a 30 nm y estar situada entre 615 y 655 nm del espectro electromagnético (Žukauskas et al., 2008).

Los nitruros $(\text{Ca, Sr, Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ y $(\text{Sr, Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ son materiales luminiscentes que emiten en rojo bajo radiación azul y fueron el resultado del interés por mejorar los sistemas de iluminación. A pesar de que proporcionan una banda ancha de emisión centrada en 640 nm que llega al rango espectral del infrarrojo y a pesar de que la síntesis es cara, estos materiales son ampliamente utilizados en pcLEDs de luz blanca cálida. Sin embargo, pero presentan una eficacia luminosa deficiente (Böhnisch, Baur, y Jüstel, 2018).

En este sentido, para incrementar la eficacia luminosa de los pcLEDs se requiere desarrollar y estudiar nuevos materiales luminiscentes que proporcionen una línea estrecha de emisión. Ello se logra mediante los iones activadores Mn^{4+} y Eu^{3+} . Para el caso de Mn^{4+} el espectro de emisión deseado se obtiene cuando se incorpora en una matriz de tipo fluoruro, por lo que es preferible utilizar Eu^{3+} como ion activador de la luminiscencia en una red anfitriona adecuada. El europio trivalente se caracteriza por tener una transición electrónica estable situada en 617 nm, la cual es una línea de emisión estrecha. Además, la eficiencia cuántica de esa transición es considerable, alcanzando valores hasta de 100 % en algunos materiales, por lo que el este podría ser un candidato ideal para generar un aumento en la eficacia luminosa y el CRI de forma simultánea en pcLEDs (Böhnisch et al., 2018; Van De Haar et al., 2018).

En 2012, Katelnikovas y colaboradores estudiaron una serie de materiales policristalinos del molibdato $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu}^{3+}$ utilizando distintas concentraciones de dopaje de europio trivalente como ion activador. Los polvos se produjeron por el método de estado sólido y obtuvieron tamaños de partícula de 3-5 μm . Asimismo, mostraron que la eficiencia cuántica aumentaba al incrementar dichas concentraciones y obtuvieron valores de hasta 100 % para los porcentajes de dopaje de 70, 80 y 90 %. También, obtuvieron valores de eficacia luminosa de 330 y 312 lm/W para las concentraciones de 10 y 100 % de Eu^{3+} , respectivamente, mismos que se encuentran cerca de la eficacia luminosa ideal de 400 lm/W de acuerdo con Tsao (2004). Además, mostraron que este material pierde el 15 % de su eficiencia hasta los 400 K, por lo que se trata de un material luminiscente atractivo para su aplicación en pcLEDs (Katelnikovas, 2012).

Seis años después, Böhnisch y colaboradores incorporaron iones de Tb^{3+} al molibdato propuesto por Katelnikovas et al. (2012), sintetizando polvos luminiscentes de composición $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ por el método de estado sólido. Fue así que obtuvieron tamaños de grano de 2-7 μm y reportaron valores de eficiencia cuántica de 30 a 80 %, así como eficacia luminosa de 275 lm/W , valor que supera a la de los fluoruros con activadores de Mn^{4+} . Gracias a este experimento, mostraron que la intensidad de emisión aumenta al co-dopar la matriz con iones de terbio trivalente, con lo que se espera que ocurra una completa transferencia de energía del sensibilizador Tb^{3+} al activador Eu^{3+} . Asimismo, encontraron que el material bajo estudio pierde sólo 20 % de su eficiencia hasta los 400 K, por lo que podría ser un material prometedor para su aplicación en pcLEDs (Böhnisch et al., 2018).

Tomando como referencia el trabajo anterior, van de Haar y colaboradores (2018) fabricaron una cerámica compuesta por $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.2}\text{Eu}_{0.8})_3(\text{MoO}_4)_8$ y $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, la cual montaron en un LED azul comercial. De esta manera, midieron las características del espectro de emisión del dispositivo y obtuvieron valores de CRI > 90 y de eficacia luminosa de 351 lm/W . Con ello mostraron que a pesar de que la probabilidad de excitación del europio trivalente en la región azul es baja, es posible llevarla a un régimen interesante. También evidenciaron que es posible aumentar tanto el CRI como la eficacia luminosa de forma simultánea cuando se utiliza Tb^{3+} como sensibilizador y Eu^{3+} como activador de la luminiscencia. En dicho trabajo también se obtuvieron mejores propiedades en el dispositivo fabricado: mayor eficacia luminosa, mayor índice de rendimiento de color y menor costo, comparadas con las propiedades de pcLEDs que utilizan materiales luminiscentes convencionales.

Por todo lo anterior, en el presente trabajo se estudiarán las propiedades fisicoquímicas de los polvos luminiscentes de $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+})$ producidos por la técnica de síntesis por combustión y de sol gel, la cual no se encuentra reportada en la literatura. Asimismo, se optimizarán las condiciones de

síntesis hasta obtener nanopartículas, ya que en la literatura sólo se han reportado tamaños de partícula del orden de micrómetros. El molibdato de litio, bario y lantano con incorporación de iones de europio y terbio trivalentes muestra excelentes propiedades luminiscentes debido a su emisión en color rojo ($\lambda = 615 - 620 \text{ nm}$), cuando es irradiado por luz azul. Además, se ha mostrado que este material presenta altos valores de eficiencia cuántica y que en combinación con un material luminiscente que emite en amarillo, se puede incrementar de forma simultánea el CRI y la eficacia luminosa de un dispositivo de luz blanca basado en un LED azul. Por ello, el $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ es un candidato prometedor para mejorar el CRI de lámparas de luz blanca basadas en LEDs, específicamente, aquellas que en su configuración utilizan un LED azul y materiales luminiscentes.

1.2 Hipótesis

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

Las nanopartículas de $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ son materiales luminiscentes con emisión en rojo que presentan una eficiencia cuántica mayor que la reportada previamente, al ser irradiadas con un LED azul.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Obtener el material luminiscente $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ con emisión en rojo y estudiar sus propiedades fisicoquímicas para mejorar el CRI de lámparas de luz blanca basadas en un LED azul.

1.3.2 Objetivos específicos

- a) Sintetizar el $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8$ con incorporación de iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} por el método de combustión y de sol gel.

- b) Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos, por diferentes técnicas de análisis (XRD, SEM, TEM, Absorbancia, Reflectancia difusa, CL, PL y QY).
- 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.
- c) Combinar el material obtenido con YAG:Ce³⁺ comercial en diferentes concentraciones para generar luz blanca y obtener las mediciones de eficiencia cuántica del material combinado.
- d) Fabricar una lámpara de luz blanca utilizando un LED azul comercial para excitar el material luminiscente $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ combinado con YAG:Ce³⁺.

Capítulo 2. Generalidades

2.1 Leyes y mecanismos de la luminiscencia en sólidos cristalinos

La luminiscencia es un fenómeno fascinante que se manifiesta cuando un sólido cristalino absorbe energía de una fuente de excitación, transformando parte de esa energía en radiación electromagnética. El material protagonista de este proceso recibe el nombre de material luminiscente (ML). Aunque comúnmente se observa en la región visible del espectro electromagnético (410 - 750 nm), la luminiscencia puede extenderse tanto al ultravioleta (200 - 400 nm) como al infrarrojo (750 – 2500 nm). Es crucial destacar que la emisión del ML no está relacionada con la radiación térmica generada al calentar un sólido a altas temperaturas (alrededor de los 600 °C); en otras palabras, no es radiación térmica (Blasse y Grabmaier, 1994).

Existen diversos tipos de luminiscencia, cada uno vinculado a una fuente de excitación específica. La fotoluminiscencia ocurre cuando el material es estimulado por radiación electromagnética (fotones); la catodoluminiscencia, mediante un haz de electrones energéticos; la electroluminiscencia, por un voltaje eléctrico; la triboluminiscencia, por energía mecánica; y la luminiscencia por rayos X. En el caso de un LED, la luz que emite es resultado de la electroluminiscencia (Blasse y Grabmaier, 1994).

La luminiscencia también se clasifica según el tiempo de decaimiento de la emisión del material después de apagar la fuente de excitación. Cuando este tiempo se encuentra en el rango de 10^{-9} a 10^{-3} segundos, se denomina fluorescencia; por otro lado, si la emisión perdura durante más de 10^{-3} segundos, se conoce como fosforescencia (Ropp, 2004).

Un material luminiscente cristalino consta de una red anfitriona y un centro luminiscente, también llamado activador. La red anfitriona, conocida como "host", contiene impurezas del activador. Éste, absorbe la radiación de excitación, llevando a que los electrones se eleven a un estado excitado de mayor energía. Posteriormente, los electrones decaen a niveles de energía inferiores, emitiendo fotones y, en menor proporción, fonones, es decir, luz visible y energía vibracional (Figura 2).

Por otro lado, la impurificación de una red cristalina implica el intercambio de un catión de la misma por un catión activador. En este procedimiento, se requiere cumplir con 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 un rango de $\pm 15\%$. Aunque esta regla puede flexibilizarse si el contenido del dopante se mantiene por debajo o igual al 5% (Ropp, 2004), es crucial señalar que en este trabajo los porcentajes de dopaje superaron o igualaron el 70% , motivo por el cual se aplicó rigurosamente la Ley de Vegard.

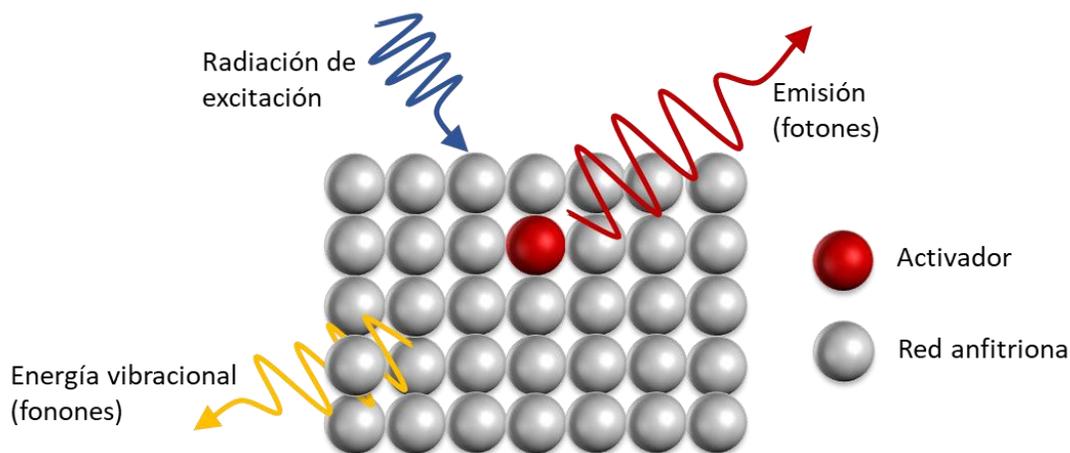


Figura 2. Esquema básico de un material luminescente bidimensional

La estructura fundamental de un material luminescente consta de una red anfitriona y un activador. Sin embargo, en ciertos casos, el activador no absorbe la energía de excitación, por lo que es necesario incorporar otro ion, conocido como sensibilizador. Este sensibilizador tiene la capacidad de absorber la energía y transferirla de manera inmediata al activador, facilitando así el proceso de emisión (Figura 3).

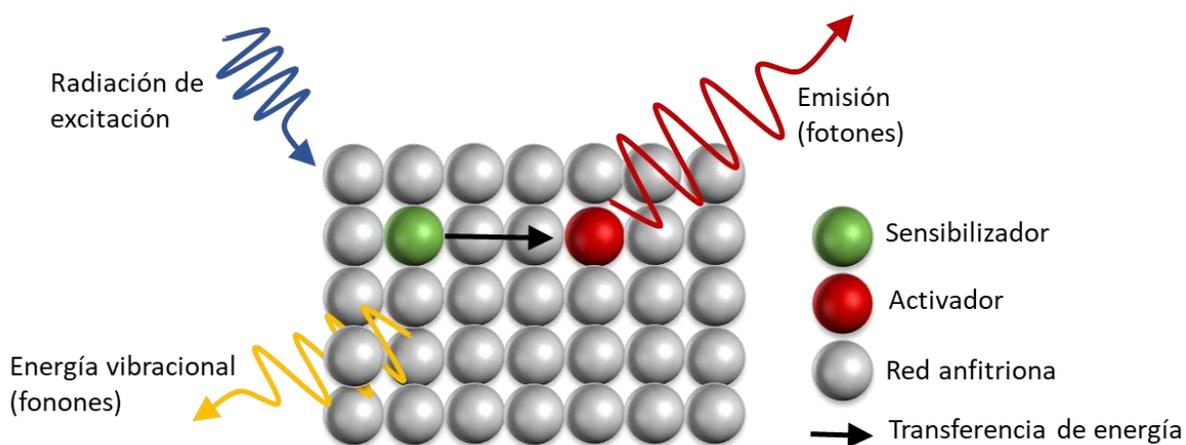


Figura 3. Esquema básico de un material luminescente bidimensional con transferencia de energía.

En el proceso de emisión del material, ocurren tanto transiciones electrónicas radiativas como no radiativas en los iones dopantes, cuyos electrones pierden energía una vez que son excitados pasando por

estados o niveles de energía inferiores y después al estado fundamental. Las transiciones electrónicas radiativas implican la emisión de fotones, mientras que las no radiativas transforman la energía de excitación en vibraciones de la red cristalina anfitriona mediante la generación de fonones (Rojas, 2019).

La emisión de fotones, como consecuencia de una transición electrónica entre un estado inicial E_i y un estado final E_f , puede describirse mediante la ecuación:

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

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 ocurra una transición electrónica radiativa, se deben cumplir ciertas reglas de selección. La primera, conocida como regla de Stokes (1852), establece que la longitud de onda de la luminiscencia es mayor que la de la radiación de excitación. Cuando esta radiación es de longitud de onda corta (UV-Azul), se denomina fotoluminiscencia (Yacobi y Holt, 1990).

La fotoluminiscencia se puede clasificar según el tipo de transiciones electrónicas que la originan en intrínseca y extrínseca (Vij, 1998):

1. Luminiscencia intrínseca:

- Banda-Banda: sucede cuando los electrones de la banda de valencia se excitan a la banda de conducción y luego vuelven a la banda de valencia, emitiendo fotones en el proceso.
- Por excitón: es el resultado de la recombinación de pares electrón-hueco (excitones).
- Cruzada: se genera cuando interactúan distintos tipos de portadores de carga en la red cristalina.

2. Luminiscencia extrínseca:

La luminiscencia extrínseca se produce mediante la incorporación deliberada de impurezas (activadores) en semiconductores y sólidos cristalinos iónicos y se divide en dos tipos:

- Deslocalizada: resulta de la recombinación de pares electrón-hueco entre la banda de conducción y la banda de valencia de la red anfitriona.
- Localizada: los procesos de excitación y emisión se limitan a un centro luminiscente específico (Vij, 1998).

La absorción de la radiación de excitación puede dar lugar a tres tipos de transiciones electrónicas, o mecanismos en los centros luminiscentes, dependiendo de 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 permitidas o prohibidas, según las siguientes reglas de selección (Blasse y Grabmaier, 1994; Hanninen y Harma, 2011):

1. Regla de Espín ($\Delta S = 0$): prohíbe las transiciones entre niveles que poseen diferente momento angular de espín total.
2. Regla de paridad ($\Delta l = \pm 1$), conocida como la regla de Laporte: impide las transiciones electrónicas del tipo dipolo eléctrico entre estados con la misma paridad, lo que resulta en la prohibición de transiciones *f-f*, *d-d* y *d-s* en este contexto.

En los materiales luminiscentes que incorporan iones de tierras raras, se observa una flexibilización interesante de estas reglas. Las transiciones que normalmente se considerarían "prohibidas" pueden ocurrir debido a que los niveles energéticos del ion activador se ven afectados por el campo eléctrico cristalino circundante. Este campo genera una perturbación que "relaja" las estrictas reglas de selección, permitiendo transiciones parcialmente permitidas, denominadas transiciones de tipo dipolo eléctrico inducido.

Esta flexibilidad en las reglas de selección no solo revela la complejidad de las interacciones en materiales luminiscentes, sino que también sugiere la posibilidad de diseñar estratégicamente estos sistemas para lograr propiedades ópticas específicas. La capacidad de manipular las propiedades de los materiales luminiscentes mediante el control del entorno cristalino y la concentración de dopantes abre la puerta a la ingeniería de materiales con propiedades luminiscentes a la medida, impulsando avances en áreas como la iluminación, las tecnologías de visualización y otros dispositivos optoelectrónicos.

2.2 Notación de Russell-Saunders: un enfoque detallado de las transiciones electrónicas

En el contexto de un átomo multielectrónico, cada electrón se distingue por sus propios números cuánticos, que incluyen el principal (n), azimutal (l), magnético (m_l), y de espín (m_s). La configuración electrónica para los iones lantánidos Ln^{III} es $[\text{Xe}]4f^N$ ($N= 0-14$). La clave para describir las propiedades químicas y espectroscópicas de estos iones metálicos es considerar un hecho muy importante: el apantallamiento de los orbitales 4f por el núcleo de Xenón (54 electrones), en particular, la mayor expansión radial de las subcapas $5s^25p^6$ que convierte a los orbitales 4f en “orbitales internos” (Hanninen y Harma, 2011).

Para explicar las transiciones electrónicas permitidas en un átomo de un material luminiscente, se emplea la notación de Russell-Saunders junto con las reglas de selección de la mecánica cuántica. La implementación de esta notación requiere detallar la configuración electrónica del átomo, considerando principios fundamentales como el de Aufbau, el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund (Chang, 2010):

1. Principio de Aufbau: guía el orden de ocupación de los orbitales, indicando que los electrones llenan primero los orbitales de menor energía antes de ocupar los de mayor energía.
2. Principio de exclusión de Pauli: establece que una configuración electrónica será más estable si los cuatro números cuánticos no son idénticos, es decir, cada electrón debe diferir al menos de uno de los números cuánticos. Esto implica, que solo dos electrones con espines opuestos pueden ocupar el mismo orbital.
3. Regla de Hund (primera): esta regla indica que la distribución electrónica más estable implica el mayor número de espines paralelos. En este contexto, se destaca que los orbitales semi-llenos o completamente llenos exhiben mayor estabilidad en comparación con aquellos parcialmente vacíos o parcialmente llenos (Rojas, 2019). Esto se debe a la simetría y al equilibrio en la distribución de los electrones, reduciendo la repulsión electrónica.

Los electrones pueden distribuirse en el átomo mediante diversas configuraciones, y a éstas se les denomina microestados. La cantidad total de microestados (MET) se puede calcular mediante la ecuación:

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

En el caso donde N representa el número de electrones en un orbital con número cuántico l .

El movimiento orbital del electrón genera un campo magnético, que se acopla con el momento magnético intrínseco del espín del electrón. La interacción resultante entre estos momentos magnéticos, conocida como acoplamiento espín-órbita (L-S) conduce a la aparición de nuevos subniveles energéticos. Lo cual da lugar al término espectroscópico:

$$^{2S+1}L_J \quad (3)$$

Este término está escrito en la notación de Russell Saunders y proporciona una descripción detallada de la estructura de niveles de energía en los átomos. Donde S es el momento angular total de espín; L es el momento angular orbital total, con los valores S, P, D, F, G correspondientes a $L = 0, 1, 2, 3, 4$, respectivamente; J es el momento angular total definido como $J = L + S$; y $2S + 1$ es la multiplicidad de espín. Estos conceptos proporcionan una base teórica sólida para analizar la estructura y comportamiento de los átomos multielectrónicos (Liboff, 1980; Flores, 2001; Ropp, 2004; de la Peña, 2006).

Al considerar el momento angular total, la multiplicidad de espín y la multiplicidad orbital $(2L+1)$, el número de microestados en un átomo multielectrónico está dado por $(2S+1) \times (2L+1)$, a esto también se le conoce como degeneración de la configuración. Para describir el estado base, se consideran las reglas de Hund, en este orden (Flores, 2001; Chang, 2010; Hanninen y Harma, 2011; Rodríguez, 2011):

1. Máxima multiplicidad $(2S + 1)$: el término de mínima energía se caracteriza por tener la máxima multiplicidad, lo que implica que presenta el mayor número de espines paralelos.
2. Valor máximo de L: en presencia de máxima multiplicidad, el término con el valor más elevado de L (momento angular total) es más estable. Esto indica una menor energía asociada.
3. Determinación de J: Para una configuración dada $(4f^N)$, si $N < (2l + 1)$, entonces $J = J_{min}$; si $N > (2l + 1)$, entonces $J = J_{max}$. Aquí, N representa el número de electrones en la capa más externa. Es decir, cuando el nivel de energía externo está lleno, se asocia con J_{min} , y cuando está más allá de la mitad de su capacidad, se relaciona con J_{max} . Cuando el nivel energético externo está lleno por

debajo de la mitad, el subnivel con el menor valor de J se establece como el basal. Y cuando el nivel energético está lleno a más de la mitad de su capacidad, el estado basal se determina con el valor de J mayor.

Considerando al ion Eu^{3+} para ilustrar este concepto, cuya configuración electrónica es $4f^6$. Implica valores específicos para $n = 4$, $l = 3$ y $m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2$. Aplicando las reglas de Hund para encontrar el estado base: $S = (6)(1/2) = 3$, $L = 3$ (correspondiente a F) y $J = 6$ (con valores posibles de 6, 5, 4, 3, 2, 1 y 0). La máxima multiplicidad de espín es $2S + 1 = 7$, y por la tercera regla de Hund $6 < 2l + 1$, por lo tanto $J_{\min} = 0$ corresponde al estado basal. Así, el término de Russell-Saunders que describe al nivel de mínima energía es 7F_0 .

En el caso del ion Tb^{3+} , cuya configuración electrónica es $4f^8$. Los valores de los números cuánticos son $n = 4$, $l = 3$ y $m_l = 3, 3, 2, 1, 0, -1, -2$. Los valores de máxima multiplicidad son $S = 3$, $L = 3$ (correspondiente a F) y $J = 6$ (con valores posibles de 6, 5, 4, 3, 2, 1 y 0). Según la tercera regla de Hund $8 > 2l + 1$, por lo tanto, $J_{\max} = 6$ corresponde al estado base, y así el estado basal se designa como 7F_6 .

El uso de la notación de Russell Saunders y la comprensión de las reglas de selección cuánticas permiten un análisis detallado de las transiciones electrónicas en materiales luminiscentes. Estos conceptos son fundamentales para el diseño y optimización de materiales con propiedades ópticas específicas, impulsando el desarrollo de tecnologías de iluminación, visualización y otros dispositivos optoelectrónicos.

2.3 Influencia del orbital 4f de los iones lantánidos en materiales luminiscentes

La luminiscencia de los iones lantánidos, conocidos también como tierras raras, se caracteriza por su naturaleza extrínseca localizada, debido a la ocupación incompleta del orbital 4f. Este orbital, protegido por los orbitales llenos $5s^2$ y $5p^6$, experimenta una influencia limitada del campo cristalino durante las transiciones radiativas. Así, en los sólidos, los niveles $4f$ se mantienen casi idénticos a los del ion libre, mostrando una estabilidad que no se altera significativamente al cambiar de red anfitriona.

Las transiciones electrónicas de las tierras raras se clasifican en tres categorías: transiciones $4f-4f$ intraconfiguracionales, que aparecen en forma de líneas estrechas o agudas; transiciones $4f-5d$, que se presentan como bandas anchas; y transiciones de transferencia de carga (TC), también en forma de bandas

anchas, ya sean de metal a ligando (TCML) o de ligando a metal (TCLM). Mientras que las primeras son consideradas transiciones prohibidas, las otras son permitidas (Hanninen y Harma, 2011).

Estas transiciones $4f-4f$ son comunes en muchos iones lantánidos trivalentes. Ejemplos destacados son los iones Eu^{3+} y Tb^{3+} , que emiten en rojo y verde, respectivamente. La emisión roja del europio trivalente se atribuye a las transiciones desde el estado excitado $^5\text{D}_0$ hacia los niveles $^7\text{F}_j$, mientras que la emisión verde del terbio trivalente proviene de las transiciones desde $^5\text{D}_4$ hacia los niveles $^7\text{F}_j$. Los materiales luminiscentes que incorporan estos iones poseen aplicaciones destacadas en la industria de la iluminación y en pantallas (Blasse y Grabmaier, 1994). Además, la compleja dinámica de las transiciones $4f-5d$, que se presenta en bandas anchas, añade otra dimensión de complejidad a la respuesta luminiscente de los iones lantánidos. A diferencia de las transiciones intra-configuracionales, estas transiciones ofrecen una visión más amplia de la interacción electrónica, revelando la influencia de los orbitales 5d en la emisión de luz. La versatilidad de estas bandas anchas permite una variabilidad espectral que amplía las posibilidades de diseño de materiales luminiscentes, reafirmando la importancia de los iones lantánidos en aplicaciones tecnológicas avanzadas. Este intrigante comportamiento óptico no solo tiene importancia científica, sino que también impulsa innovaciones en la ingeniería de materiales con propiedades ópticas a medida (Rojas, 2019).

En este contexto, es esencial destacar que las transiciones de transferencia de carga (TC) juegan un papel vital en la diversidad espectroscópica de los iones lantánidos. Estas transiciones, que aparecen como bandas anchas tanto en configuraciones metal-ligando (TCML) como ligando-metal (TCLM), proporcionan un mecanismo distintivo para entender la interacción entre el ion lantánido y su entorno. La capacidad de estos iones para participar en transiciones de transferencia de carga contribuye significativamente a su versatilidad en diversas aplicaciones, desde dispositivos lumínicos hasta catalizadores, revelando así su impacto no solo en el ámbito de la óptica, sino también en campos interdisciplinarios de la ciencia de materiales y la catálisis. Este aspecto adicional subraya la importancia de explorar y comprender a fondo las complejidades de las transiciones de los iones lantánidos para aprovechar plenamente su potencial en la investigación y la innovación tecnológica.

2.4 Modelo de coordenadas configuracional

La luminiscencia extrínseca localizada se puede describir mediante el modelo de coordenadas configuracional. Este modelo está representado en la Figura 4, donde la curva E_g representa el estado base

de una configuración electrónica con los estados vibrónicos n ; mientras que la curva E_e muestra el estado excitado de la misma, con los estados vibrónicos m . La separación q_0 entre el estado base y el estado excitado refleja la interacción entre las vibraciones del centro luminiscente y los electrones. El eje E representa la energía potencial de los estados E_g y E_e , así las transiciones de emisión y absorción se muestran con flechas verticales, de acuerdo con el principio de Frank Condon (Vij, 1998) el cual sugiere que las transiciones electrónicas son verticales, ya que las posiciones nucleares apenas cambian durante la transición (Blasse y Grabmaier, 1994; Rodríguez, 2011; Cervantes, 2014).

La emisión de luz en un material luminiscente ocurre únicamente tras la absorción de energía de excitación (Blasse y Grabmaier, 1994). Esta absorción puede ocurrir tanto a través de la red anfitriona como mediante los iones de tierras raras presentes en el material. La energía de la luz absorbida es mayor que la de la luz emitida, lo cual implica que la longitud de onda de absorción es más corta que la de emisión y a esto se le conoce como corrimiento de Stokes (Hanninen y Harma, 2011; Cervantes, 2014).

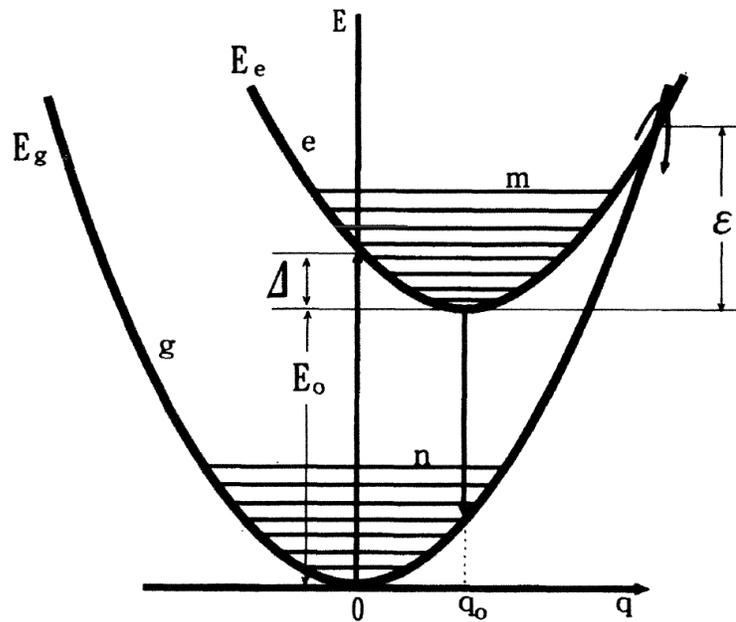


Figura 4. Modelo de coordenadas configuracional (Vij, 1998).

Capítulo 3. Metodología

El material luminiscente de emisión en rojo $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8:(Eu^{3+}, Tb^{3+})$ se fabricó por los métodos de combustión y de sol gel, utilizando nitratos como precursores, urea como combustible y ácido tartárico como agente quelante. Una vez generados los materiales luminiscentes, se caracterizaron por distintas técnicas de análisis para determinar sus propiedades fisicoquímicas.

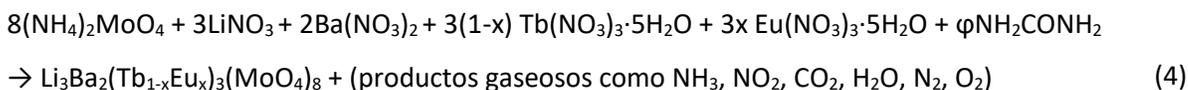
3.1 Síntesis de materiales luminiscentes

3.1.1 Combustión en solución

El método de síntesis por combustión en solución se basa en una reacción exotérmica autosostenida entre precursores nitratos y un combustible, en este caso urea. Este método es rápido, ya que en cuestión de minutos ocurre la reacción, es económico, produce polvos cristalinos y es eficiente en energía (Hirata, 2005; Patil et al., 2008).

Los reactivos que se utilizaron para la síntesis por combustión de $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8:(Eu^{3+}, Tb^{3+})$ fueron: $(NH_4)_2MoO_4$ (99.98%, Sigma Aldrich), $LiNO_3$ (ReagentPlus, Sigma Aldrich), $Ba(NO_3)_2$ (99%, Sigma Aldrich), $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99.9%, Sigma Aldrich), $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99.9%, Alfa Aesar), así como NH_2CONH_2 (98%, Alfa Aesar) como combustible.

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



Para calcular directamente el coeficiente estequiométrico φ del combustible, se utilizó la siguiente relación molar equivalente oxidante/combustible (Patil et al., 2008):

$$\varphi = \frac{\sum(\text{Coeficiente en la fórmula específica de los elementos oxidantes}) \times (\text{valencia})}{(-1) \sum(\text{Coeficiente en la fórmula específica de los elementos reductores}) \times (\text{valencia})} \quad (5)$$

donde los elementos oxidantes corresponden a los precursores (nitratos metálicos y molibdato de amonio), en la ecuación (4), 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.

En este trabajo se sintetizaron muestras con concentraciones de dopaje de Eu^{3+} de $x = 0.2, 0.5, 0.6$ y 0.7 . Después de realizar los cálculos de masa correspondiente, se pesaron los precursores y se colocaron en un vaso de precipitado de 250 ml. Enseguida, se añadieron 25 ml de agua por cada gramo de producto requerido. En este trabajo la cantidad deseada fueron 2.5 gramos. Luego, se mantuvo la mezcla en agitación magnética por 20 minutos para obtener una solución homogénea, misma que tomó un color blanco. Posteriormente, se colocó el vaso de precipitado en una mufla precalentada a $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 25 min para asegurar que la reacción de combustión se llevara a cabo. Con esto, se obtuvo un polvo de coloración amarilla que se raspó 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 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 horas. Este proceso se ilustra en la Figura 5.

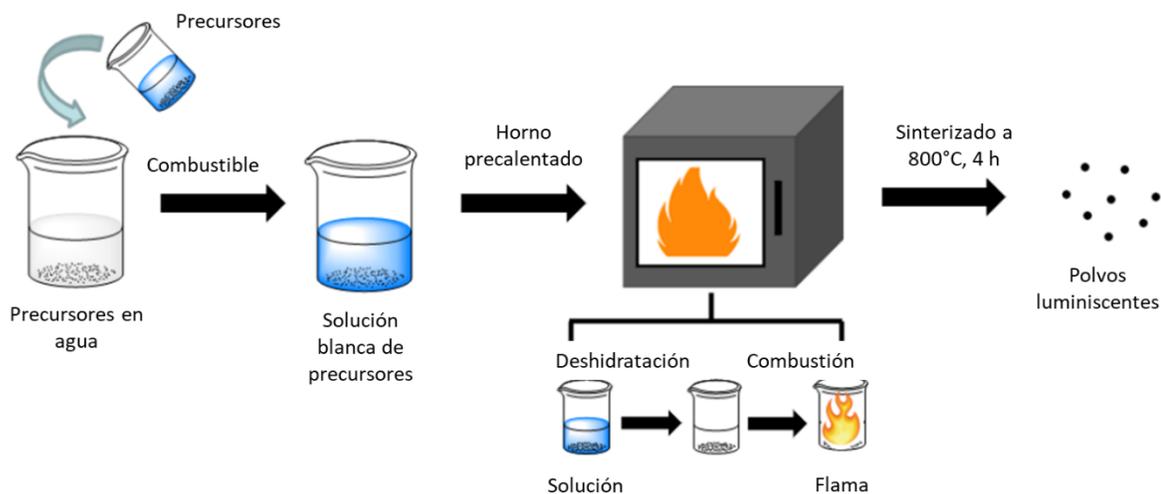


Figura 5. Esquema de la síntesis por combustión de los materiales luminiscentes. Modificada de (Muñoz, 2018).

3.1.2 Sol gel

El método de sol gel es un método químico que consta de cuatro etapas: formación del coloide “sol”, formación del “gel” (gelificación de la suspensión estable), secado y tratamiento térmico. En el método de sol gel se utiliza un agente quelante cuyo objetivo es formar un compuesto al unir los iones de los

precursores, este agente quelante mantiene una relación de 2:1 con los iones metálicos. Algunas ventajas de este método es que se utilizan temperaturas bajas de síntesis y que produce materiales cristalinos. (Sengar, 2019; Taxak, 2009)

Los reactivos que se utilizaron para la síntesis por sol gel de $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ fueron: $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (99.98%, Sigma Aldrich), LiNO_3 (ReagentPlus, Sigma Aldrich), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (99%, Sigma Aldrich), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Sigma Aldrich), $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar) y $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ como agente quelante.

Para las muestras obtenidas por este método se utilizaron concentraciones de dopaje de Eu^{3+} de $x = 0.2$, 0.6 y 0.8, así como la red anfitriona. Primero, se pesaron los precursores y el agente quelante de forma estequiométrica y se colocan en un vaso de precipitado con 30 ml de agua desionizada. Enseguida, el sistema se mantuvo en agitación magnética constante durante 24 horas a temperatura ambiente (formación del sol). Después, se elevó la temperatura a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas (gelificación). Luego se procedió al secado, incrementando la temperatura a $120\text{ }^\circ\text{C}$ hasta eliminar el agua del gel. Finalmente, el producto se molió en un mortero de ágata y se sometió a un tratamiento térmico de $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas. Este proceso se ilustra en la Figura 6.

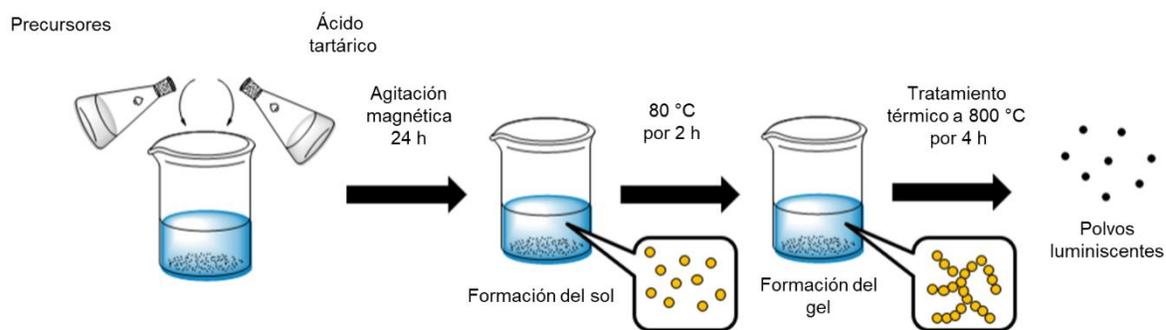


Figura 6. Esquema de la síntesis por sol gel de los materiales luminiscentes. Modificada de (Muñoz, 2018).

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 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. Su principio de operación se

fundamenta en la interacción de una onda electromagnética con un sólido (cristalino). Dado que los rayos X poseen energías entre 3 y 8 keV, presentan una longitud de onda equivalente a las distancias interatómicas en los cristales, las cuales están comprendidas entre 0.15 - 0.4 nm, por lo que los rayos X serán difractados eficientemente por átomos individuales al incidir en los planos cristalinos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un par de planos cristalinos paralelos como los que muestra la Figura 7, se producirá un haz reflejado con intensidad máxima cuando mantenga invariante su fase. Esta condición de difracción se resume en la Ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (6)$$

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).

En este estudio, se llevaron a cabo mediciones utilizando un difractómetro de rayos X Bruker D2 Phaser, empleando radiación $K\alpha$ de cobre (Cu) con una longitud de onda de 1.5406 Å, abarcando un rango de 20 a 80°. La identificación de la estructura cristalina se realizó utilizando la base de datos JCPDS, específicamente con la tarjeta 01-077-0830.

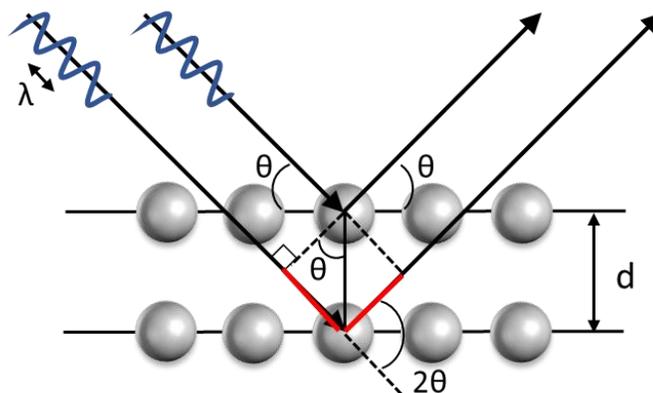


Figura 7. Esquema de la difracción de rayos-X en un cristal de acuerdo con la Ley de Bragg.

3.2.2 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica superficial utilizada para identificar los elementos que componen a una muestra, así como los estados químicos del elemento; proporciona información sobre la composición

relativa que constituye a la muestra en la superficie y permite conocer la estructura de la banda de valencia (Moulder, 1992).

Esta técnica se basa en el proceso de fotoemisión, es decir, se inciden fotones de rayos-X en una muestra y éstos provocan la liberación de electrones desde niveles internos. Experimentalmente, se analiza la energía cinética de los electrones fotoemitidos de la siguiente forma:

$$E_B = h\nu - E_k - W \quad (7)$$

Donde E_B es la energía de amarre, $h\nu$ es la energía del fotón, E_k es la energía cinética del electrón y W es la función trabajo del espectrómetro (Watts y Wolstenholme, 2003).

La Figura 8, muestra el proceso de fotoemisión de la técnica de XPS. El instrumento que se utiliza para realizar la técnica de XPS mide las energías cinéticas de los electrones que se desprenden de la muestra, pero depende de la energía del fotón de rayos X utilizada y no es una propiedad intrínseca del material. La energía de enlace del electrón es un parámetro específico, en términos tanto del elemento al que pertenece y del nivel de energía atómico (Watts y Wolstenholme, 2003).

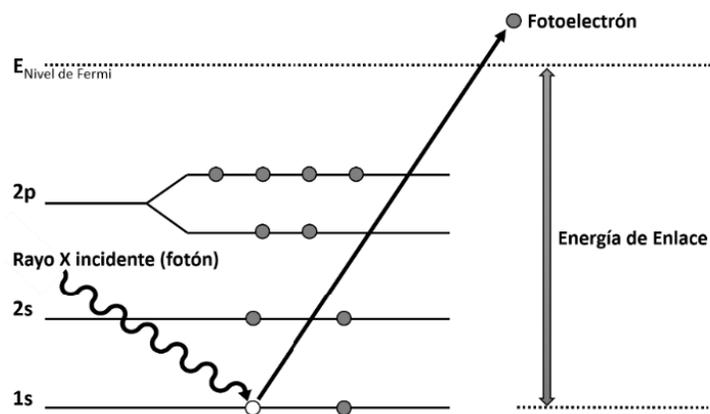


Figura 8. Esquema del proceso de XPS. Tomada de (Huerta, 2018)

3.2.3 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica es una técnica económica, robusta y no invasiva que permite analizar la naturaleza de una muestra mediante la interacción con un haz de electrones de alta energía. La Figura 9

ilustra las diversas señales resultantes de esta interacción con la muestra. La generación de estas señales requiere excitar el sólido con un haz de electrones que pierde energía al penetrar en él, debido a fenómenos de dispersión electrónica. El haz incidente, generalmente con un diámetro de varios nanómetros, puede expandirse a varias micras en el interior del sólido, creando un volumen de pérdida de energía del cual se originan las señales de electrones secundarios y rayos X, como se muestra en la figura.

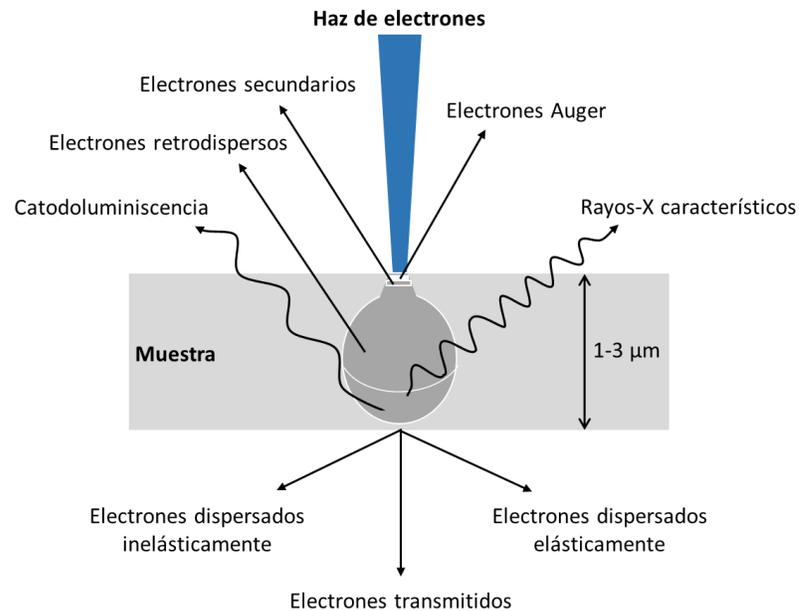


Figura 9. Esquema de la interacción del haz de electrones con la muestra y las señales producidas.

3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy; SEM, por sus siglas en inglés), se detectan señales de electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X y catodoluminiscencia. Los electrones retrodispersados, provienen de la dispersión elástica o casi elástica del haz de electrones en la muestra. Los electrones secundarios, de menor energía, se generan a partir de procesos dispersivos más complejos que implican la pérdida de energía y son emitidos por la muestra con energías típicas de algunas decenas de eV. Esta señal es fundamental en el SEM para obtener imágenes topográficas, conocidas como imágenes de electrones secundarios (IES).

La señal de rayos X se produce por las transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos de los elementos presentes en la muestra, permitiendo cuantificar su composición elemental mediante

espectroscopía de rayos X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS, por sus siglas en inglés), incluso con resolución espacial para crear mapas de composición elemental. La señal de catodoluminiscencia (CL) es radiación electromagnética generada por transiciones electrónicas entre los estados de energía del sólido cristalino.

Los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido (SEM) incluyen la columna del microscopio y la consola electrónica. La Figura 10 ilustra un esquema típico de este tipo de microscopio, que está compuesto por varios elementos clave: una fuente de electrones junto con un ánodo acelerador; lentes electromagnéticas condensadoras y diversas aperturas que reducen el ancho del haz de electrones; una lente objetivo que enfoca el haz de electrones sobre la muestra; una bobina deflectora que permite el barrido de la muestra punto por punto y línea por línea; y una cámara de vacío que contiene la muestra y los detectores para las diferentes señales generadas por la interacción entre la muestra y los electrones.

En este trabajo se utilizó el microscopio electrónico de barrido JEOL JIB-4500 (SEM+FIB), operando con un voltaje de aceleración de 15 kV y equipado con un filamento de hexaboruro de lantano. Los polvos luminiscentes no requirieron preparación previa para la medición.

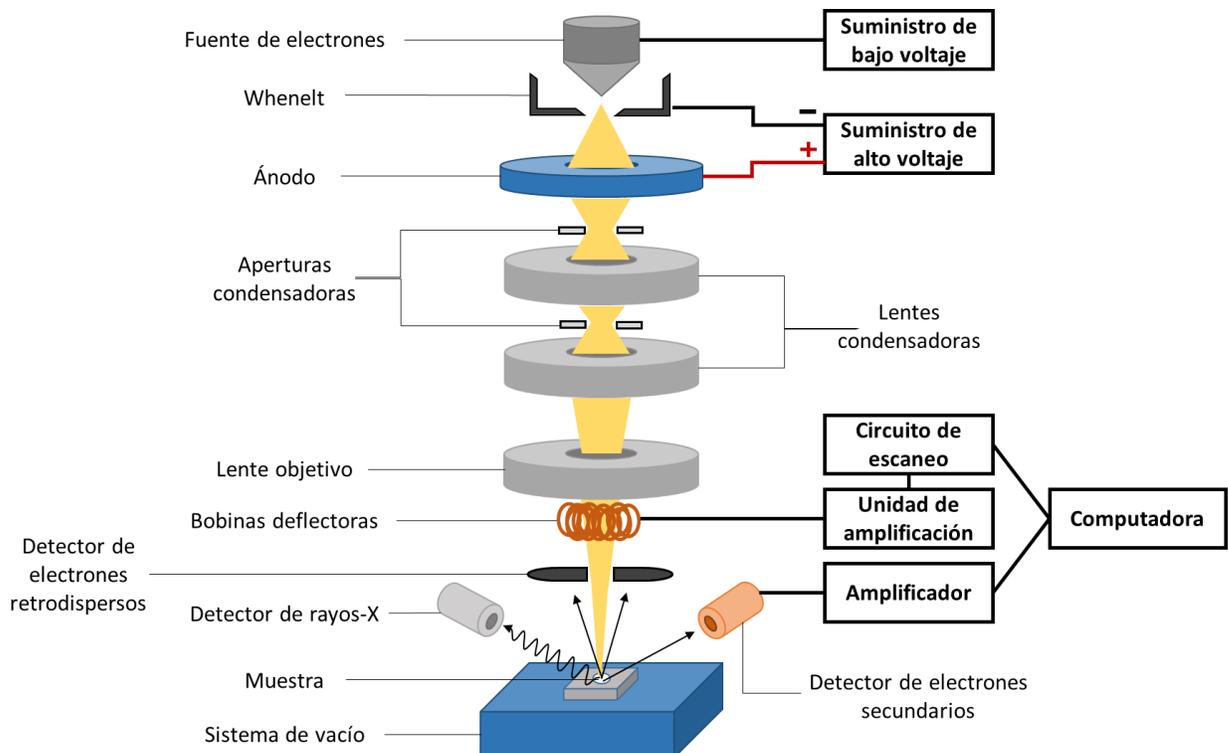


Figura 10. Esquema de un microscopio electrónico de barrido y sus componentes.

3.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) utiliza un voltaje más alto en el haz incidente en comparación con la SEM, permitiendo que el haz penetre a través del material y detecte los electrones transmitidos, lo que permite analizar la estructura interna de la muestra, determinar el tamaño de las partículas y observar más detalles de la morfología del material. La muestra se irradia con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme.

Generalmente, el voltaje de aceleración inicial de estos instrumentos es de 100 - 200 kV, aunque algunos equipos operan con voltajes de entre 200 - 500 kV para mejorar su resolución y transmisión. La muestra debe ser muy delgada, típicamente entre 5 y 100 nm, para permitir el paso de los electrones. En un TEM, las imágenes obtenidas utilizando el haz de electrones primarios se llaman "de campo claro", mientras que las imágenes obtenidas con los haces de electrones difractados se denominan "de campo oscuro". La Figura 11 muestra un esquema de los elementos principales de un microscopio TEM.

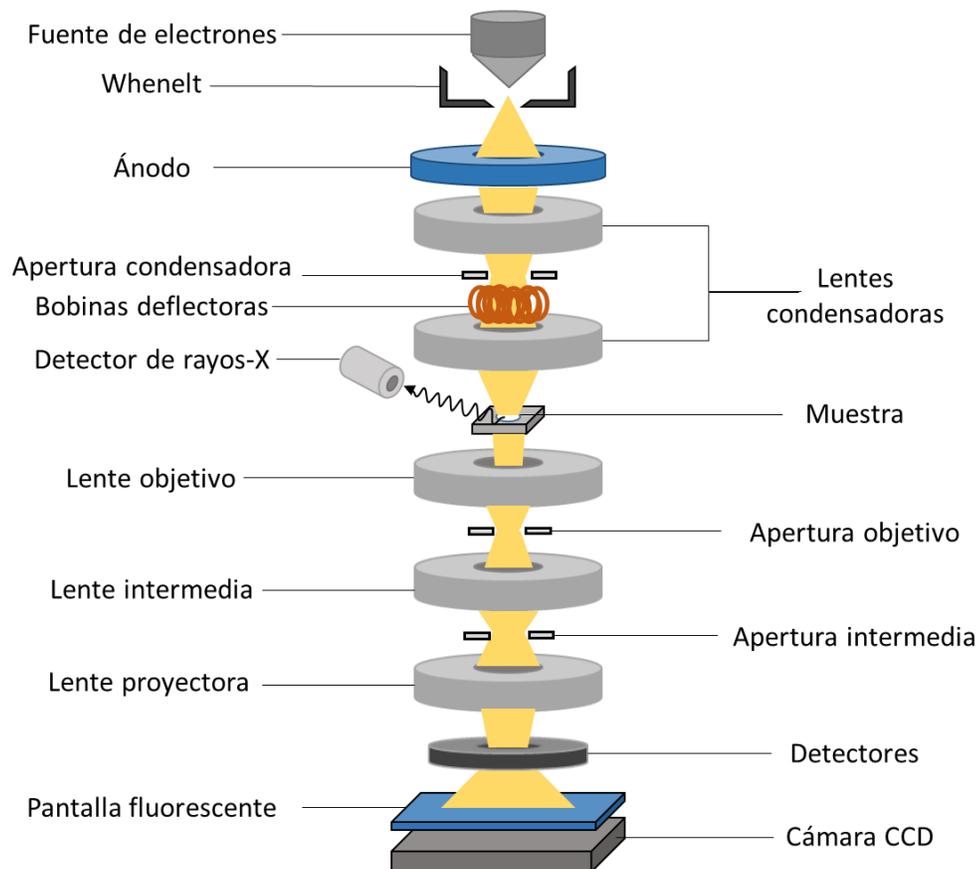


Figura 11. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión y sus componentes.

El microscopio TEM se dividen en tres secciones:

1. La columna del microscopio, compuesta por el cañón o fuente de electrones y las lentes electromagnéticas que enfocan el haz de electrones en la muestra.
2. El portamuestras con goniómetro, que permite rotar la muestra según sea necesario.
3. El sistema de adquisición de imágenes, que incluye tres lentes electromagnéticas que producen una imagen ampliada (o un patrón de difracción) de la muestra.

Las micrografías de TEM en este trabajo se obtuvieron con el microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo JEOL JEM-2010, utilizando un voltaje de aceleración de 200 kV y un filamento de hexaboruro de lantano. Antes de la medición, los polvos luminiscentes se dispersaron en isopropanol durante 10 minutos y se colocaron un par de gotas en una rejilla de cobre.

3.2.6 Catodoluminiscencia (CL)

La técnica de catodoluminiscencia emplea un haz de electrones de alta energía (15 keV) como fuente de excitación y detecta los fotones producidos cuando los electrones en la muestra regresan a su estado fundamental, permitiendo identificar las transiciones de emisión entre diferentes niveles de energía. Los fotones generados por la interacción del haz de electrones del SEM con la superficie de la muestra son recogidos por una fibra óptica cercana. Esta señal pancromática puede pasar por un monocromador para obtener una señal monocromática, o ser enviada directamente al fotomultiplicador.

La señal es ampliada por el fotomultiplicador y convertida a una corriente eléctrica, que luego es procesada por un amplificador antes de ser digitalizada por una tarjeta de adquisición de datos. Finalmente, un software en el ordenador muestra el espectro de CL. Alternativamente, la señal puede ser enviada a la tarjeta de datos del SEM para generar una imagen de CL. La Figura 12 muestra el sistema de adquisición de espectros e imágenes de CL del SEM 2 JEOL JIB-4500.

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

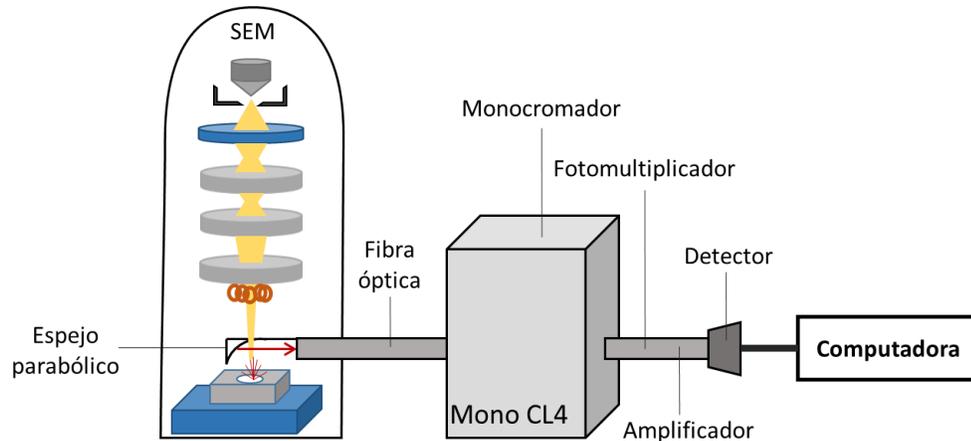


Figura 12. Esquema del sistema de catodoluminiscencia Gatan Mono CL4 acoplado a un microscopio SEM.

3.2.7 Espectroscopía UV-Visible

La espectroscopía UV-Visible es una técnica utilizada para analizar las propiedades ópticas de un sólido cuando un haz de luz interactúa con él. En esta interacción, la radiación puede ser reflejada, transmitida o absorbida. Al atravesar la muestra, la cantidad de luz absorbida se determina como la diferencia entre la intensidad de la radiación incidente (P_0) y la cantidad de radiación transmitida (P). La transmitancia se define como $T = P/P_0$.

Un espectro de absorbancia proporciona información sobre las longitudes de onda de la radiación electromagnética que pueden ser absorbidas por una muestra. Para obtener dicho espectro, se varía la longitud de onda y se registra la intensidad del haz de luz transmitida. Cuando los fotones son absorbidos por la muestra, su energía eleva a los electrones a niveles de mayor energía, los cuales pueden identificarse fácilmente mediante la longitud de onda correspondiente a la transición electrónica (Vij, 1998).

La Figura 13, muestra una representación básica del funcionamiento de un espectrómetro UV-Visible, el cual consta de tres elementos esenciales: una fuente de luz, un dispersor y un detector. La luz se genera a partir de una lámpara de deuterio para el rango UV y una de xenón para el rango visible. Luego, la luz se dispersa en un monocromador, y la señal de la luz transmitida es detectada mediante un fotomultiplicador.

En este estudio, se utilizó un espectrofotómetro de la marca Agilent Technologies, modelo Cary 5000 UV-vis-NIR, que emplea una lámpara de tungsteno para la luz visible, una lámpara de deuterio para la luz UV,

y cuenta con una esfera de integración que utiliza un material reflector de referencia conocido como "spectralon".

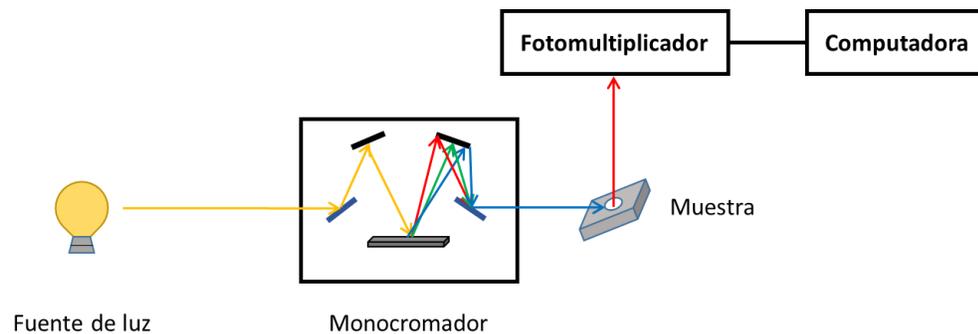


Figura 13. Representación básica del funcionamiento de un espectrómetro UV-Visible.

3.2.8 Fotoluminiscencia (PL y PLE)

La fotoluminiscencia es la emisión de luz de un material cuando se encuentra bajo una fuente óptica de excitación. La técnica de fotoluminiscencia es simple, versátil y no destructiva. Permite identificar las transiciones electrónicas radiativas de un sólido cristalino mediante los espectros de excitación y emisión de fotoluminiscencia (Timothy, 2006).

En la Figura 14 se presenta el sistema óptico del espectrofluorómetro Hitachi F-7000. La luz de una lámpara de Xenón se concentra en la rendija de excitación S1 mediante los lentes L1 y L2. Posteriormente, esta luz se dispersa espectralmente por una rejilla de difracción y pasa a través de la rendija S2. La luz que sale de S2 es reflejada por un espejo cóncavo y se divide en dos por un divisor de haz: una parte se dirige hacia el monitor para medir la cantidad de luz y la otra parte se enfoca en la muestra mediante el lente L3. La fluorescencia emitida por la muestra es dirigida a través de los lentes L4 y L5 hacia la rendija de emisión S3. Esta fluorescencia se dispersa espectralmente por la rejilla de difracción de emisión, pasa por la rendija S4 y se enfoca en el fotomultiplicador a través del espejo cóncavo M2, donde se mide la intensidad de la luz emitida por la muestra.

Para evaluar las características fotoluminiscentes de los polvos sintetizados en este estudio, se empleó un espectrofluorómetro Hitachi F-7000 a temperatura ambiente. La fuente de excitación utilizada fue una lámpara de Xenón de 150 W. Para todas las mediciones se usaron filtros ópticos que evitaban la señal de los armónicos de la lámpara de Xenón, ajustados según la longitud de onda utilizada. Antes de realizar las mediciones, se calibró el equipo para minimizar errores en los espectros de fotoluminiscencia. Los

parámetros de medición incluyeron un voltaje de 250 V, aperturas 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 una velocidad de medición de 1200 nm/min.

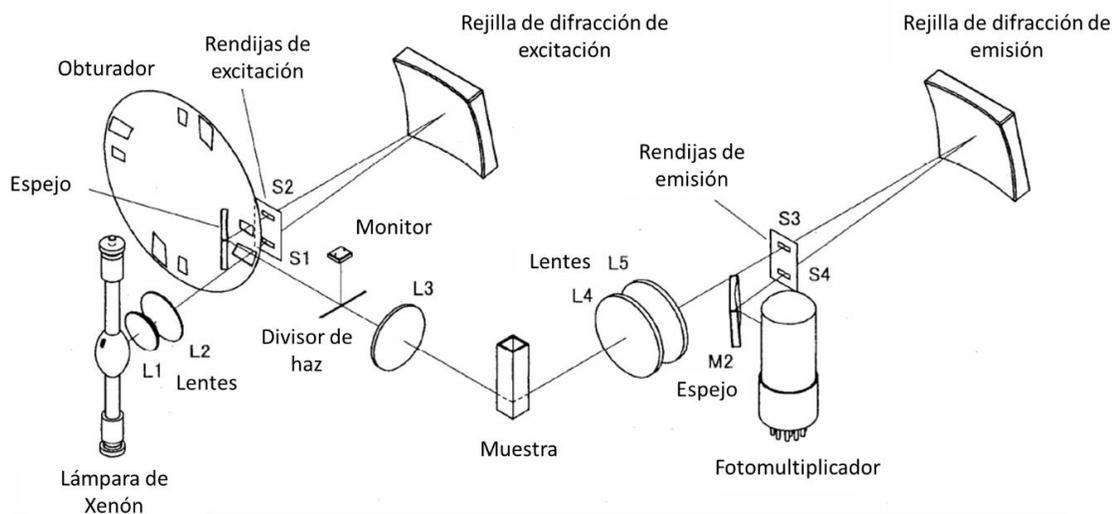


Figura 14. Sistema óptico del espectrofluorómetro Hitachi F-7000

3.2.9 Eficiencia cuántica

La eficiencia cuántica (η) es una característica esencial de los materiales luminiscentes que permite comparar la cantidad de radiación absorbida por la muestra con la cantidad emitida. Los valores que se obtienen se representan en forma de porcentaje, que van de 0 a 100 %. Donde el valor ideal, es decir, el máximo implica que todos los fotones que irradian a la muestra, fueron absorbidos por la misma y resultaron en una transición radiativa (Hanninen y Harmma, 2011).

$$\eta = \frac{\text{número de fotones emitidos}}{\text{número de fotones absorbidos}} \quad (8)$$

En este estudio, los valores de eficiencia cuántica externa se determinaron utilizando el espectrofluorómetro Hitachi F-7000, equipado con una esfera de integración recubierta con óxido de aluminio como material reflector. Este equipo permite realizar mediciones con facilidad, considerando factores de corrección tanto instrumentales como de la esfera de integración. La fórmula utilizada para

calcular la eficiencia cuántica externa a partir de los datos del equipo, basada en la ecuación (8), es la siguiente:

$$\eta_{ext} = \eta_d - \eta_i(1 - A) \quad (9)$$

Donde η_d representa 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 15 ilustra las dos configuraciones empleadas en la medición: directa e indirecta. En la configuración directa, el haz incidente excita directamente la muestra, resultando en la dispersión, transmisión y absorción de una fracción de la luz. En la configuración indirecta, la muestra se excita con la luz reflejada desde 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 dispersada y reflejada puede volver a excitar la muestra, incrementando la eficiencia cuántica. El segundo término de la ecuación (9) corrige este efecto.

Los parámetros utilizados en el espectrofluorómetro para medir la eficiencia cuántica fueron los siguientes: un voltaje de 350 V, aperturas de excitación y emisión de 5 nm, longitudes de onda de excitación de 465 y 488 nm, y una velocidad de medición de 1200 nm/min. Además, se empleó salicilato de sodio como muestra de referencia, con una η_{ext} del 44 %.

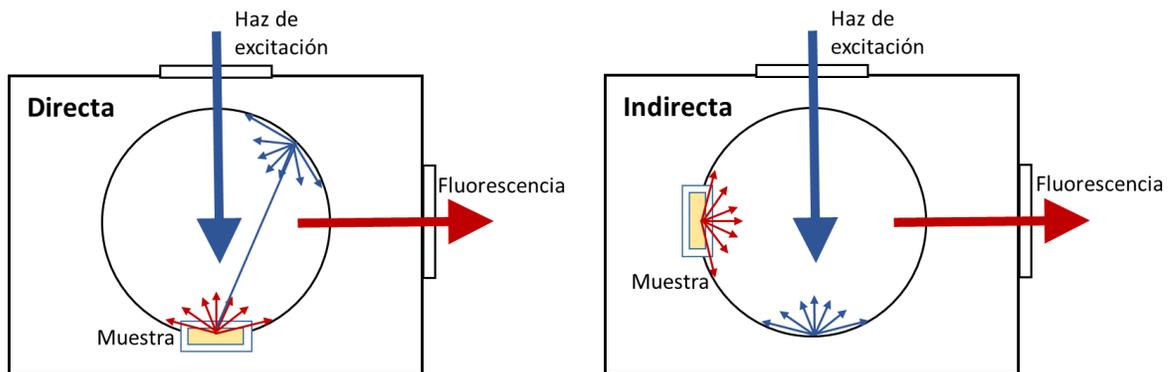


Figura 15. Configuraciones de la medición de eficiencia cuántica en función de la excitación de la muestra: directa e indirecta.

3.2.10 Lámpara de luz blanca basada en un LED azul

Para fabricar la lámpara de luz blanca basada en un LED azul, se trabajó en colaboración con Alexei Miridonov, estudiante del posgrado en Óptica. El arreglo experimental utilizado para medir la emisión de

luz blanca del LED azul con la mezcla de YAG:Ce y el material sintetizado en este trabajo se muestra en la Figura 16 y 17.

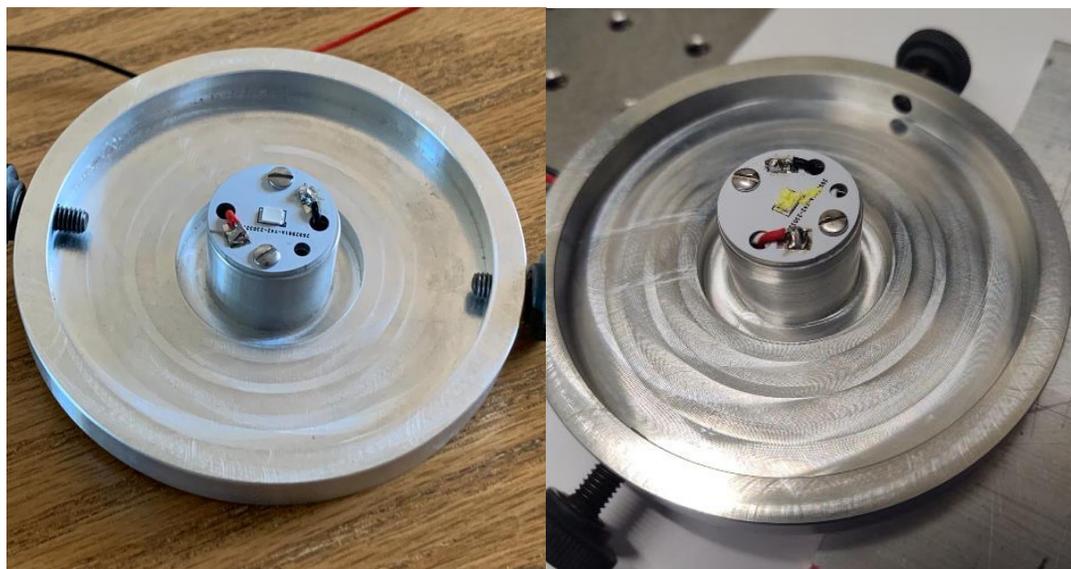


Figura 17. Socket para las mediciones del dispositivo de luz blanca.

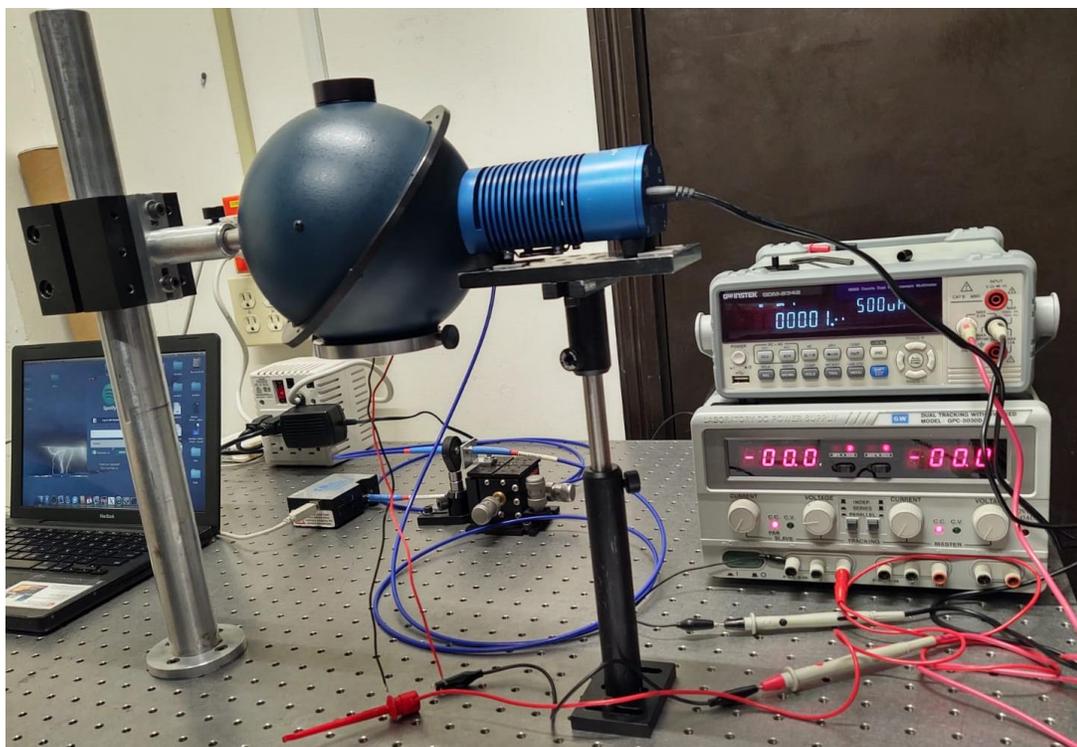


Figura 16. Arreglo de lámpara de luz blanca basada en un LED azul.

En la Figura 16, se observa el socket con el LED del lado izquierdo y la combinación de éste con la mezcla de los polvos luminiscentes del lado derecho. La Figura 17, exhibe el arreglo experimental utilizado para realizar las mediciones de los espectros de luz blanca. Éste, consta de un espectrómetro, una lámpara de halógeno, una fuente de poder y una esfera de integración. Antes de empezar la medición, el sistema se calibró ya que la respuesta del espectrómetro no es lineal. El LED azul utilizado fue Q65113A1049 (Osram) con una longitud de onda de 465 nm.

Los principios físicos que rigen a este arreglo son: el LED azul emite luz por electroluminiscencia; esta emisión excita a los materiales luminiscentes YAG:Ce y $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$, los cuales emiten en amarillo y rojo, respectivamente, por fotoluminiscencia. Así, las emisiones azul, amarillo y rojo se combinan para generar la luz blanca cálida.

Capítulo 4. Resultados y discusiones

Se obtuvieron los polvos luminiscentes por las técnicas de síntesis por combustión y sol gel 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), mientras que para verificar la composición elemental del material se utilizó la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Para observar la morfología de la superficie de la muestra se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM).

Por otro lado, para determinar el tamaño de partícula se utilizó la microscopía electrónica de transmisión (TEM). La absorbancia de los polvos luminiscentes se analizó por microscopía de UV-visible. En cuanto al monitoreo de la emisión del material, se realizó un análisis de catodoluminiscencia (CL). Respecto de las longitudes de onda de excitación y emisión del material, así como las intensidades de luminiscencia, se realizó un análisis de fotoluminiscencia (PL) y se determinaron los valores de eficiencia cuántica (QY) utilizando una esfera de integración en el espectrofotómetro.

Después de analizar los polvos luminiscentes con emisión en rojo, se seleccionó el de mayor eficiencia cuántica y mayor absorción en la región azul, para combinarlo con YAG:Ce³⁺ comercial en diferentes concentraciones. Posteriormente, se realizaron las caracterizaciones fisicoquímicas mencionadas y se llevó a cabo una mezcla de la combinación que presentó la mayor eficiencia cuántica. Finalmente, se montó la mezcla del material luminiscente rojo combinado con YAG:Ce sobre un LED azul comercial y se obtuvieron las propiedades ópticas del color blanco generado por el nuevo dispositivo, en especial el índice de rendimiento de color y la eficacia luminosa.

4.1 Análisis estructural y morfológico de los polvos luminiscentes

4.1.1 Estructura cristalina

La estructura cristalina de los polvos luminiscentes producidos en este trabajo se determinó mediante el análisis en los patrones de difracción de rayos X. Los cuales, se basaron 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, la estructura $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8$ aún no se encuentra reportada en la literatura (Katelnikovas et al., 2012).

La Figura 18, muestra los patrones de difracción de las muestras fabricadas por el método de combustión y de sol gel, para distintas concentraciones de Eu^{3+} . Para el caso en que los polvos luminiscentes se produjeron por el método de combustión utilizando las concentraciones $x = 0.2, 0.5, 0.6$ y 0.7 , los patrones de difracción encajan con la estructura cristalina base. Se observa que cuando la muestra no se somete a un tratamiento térmico (ST), como es el caso de $x = 0.6$, el patrón de difracción no presenta picos tan agudos y algunos otros no se presentan, por lo que se trata de una muestra con baja cristalinidad.

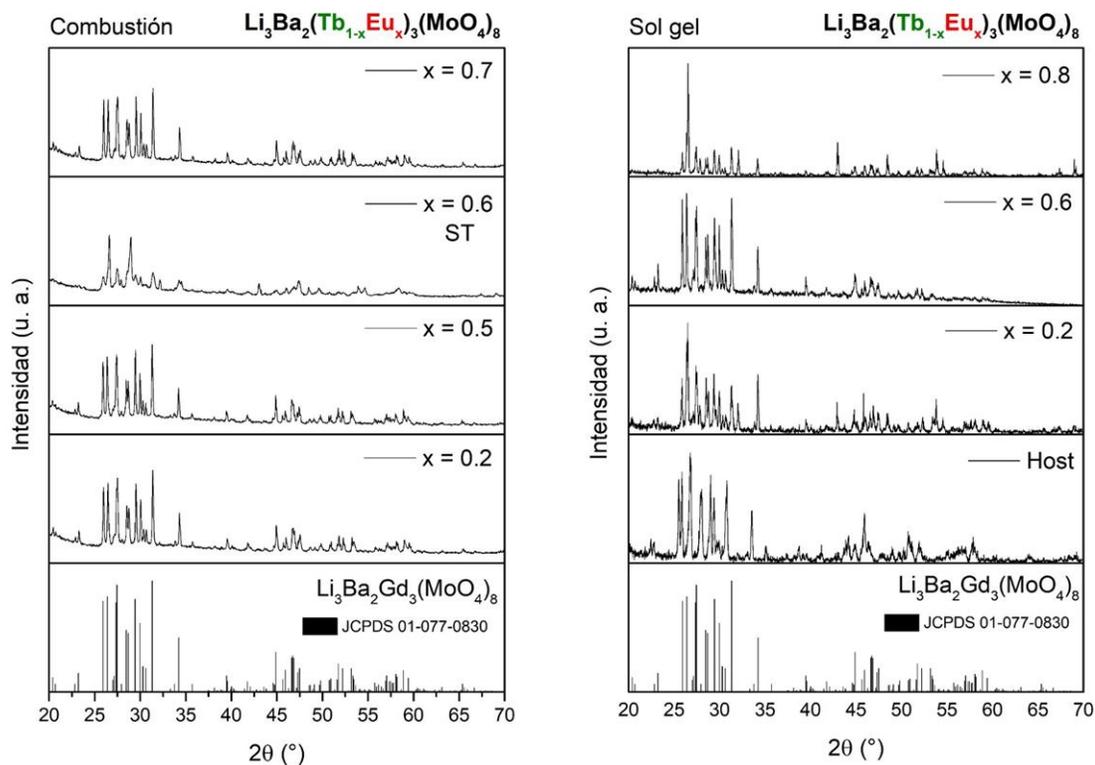


Figura 17. Patrones XRD de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$.

En el caso de las muestras sintetizadas por el método de sol gel, se analizaron las concentraciones $x = 0.2, 0.6$ y 0.8 y la red anfitriona (host). En este caso, todos los patrones de difracción coinciden con la tarjeta cristalográfica utilizada de referencia. Éstos, muestran picos angostos e intensos, lo cual indica que se trata de materiales luminiscentes altamente cristalinos y de fase pura.

Cabe mencionar que, en ambos casos, utilizando el método de síntesis por combustión y el de sol gel, se obtuvieron polvos luminiscentes de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ con la misma estructura cristalina: monoclinica, de baja simetría, que pertenece al grupo espacial $C2/c$ (15), puesto que coinciden con la tarjeta cristalográfica JCPDS 01-077-0830.

Finalmente, se observó que la muestra que no recibió tratamiento térmico (ST) presentó menor cristalinidad que el resto. También, que tanto el método de síntesis por combustión como el de sol gel, producen polvos con la misma estructura cristalina, aún al incorporar iones dopantes de Eu^{3+} y Tb^{3+} en distintas concentraciones dentro de la red anfitriona.

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). Las figuras 19 y 20 presentan las micrografías de SEM de algunas muestras fabricadas por el método de combustión y de sol gel. Las muestras fabricadas por combustión corresponden a aquellas con concentraciones de dopaje Eu^{3+} de 20 %, 60 % (sin tratamiento térmico), 70 % y 50 %. Las muestras de sol gel corresponden a las concentraciones de Eu^{3+} de 0 % (red anfitriona) y 60 %. Estas imágenes exhiben una morfología similar en todas las muestras. Esto quiere decir que son partículas aglomeradas de forma irregular, cuyos tamaños varían de 1 a 10 μm y están rodeadas por partículas más pequeñas. El tamaño grande de las partículas se debe al alto contenido de Litio en la estructura, el cual promueve el crecimiento de la partícula (Katelnikovas, 2012). Los dos métodos de síntesis producen partículas de morfología similar y las que aquí se muestran son representativas del resto.

Combustión

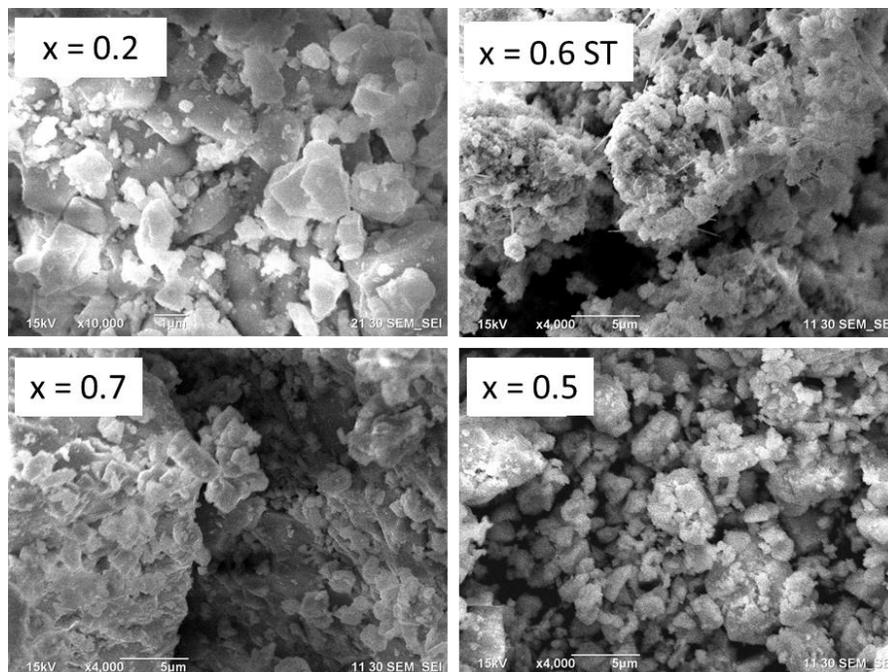


Figura 18. Micrografías de SEM de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ fabricadas por el método de combustión.

Sol gel

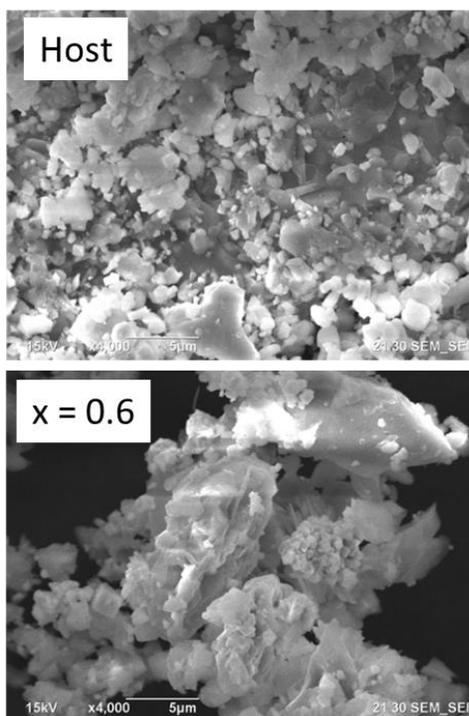


Figura 19. Micrografías de SEM de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ fabricadas por el método de sol gel.

Respecto al análisis por microscopía electrónica de transmisión, la Figura 21 muestra las micrografías de TEM de tres tipos de polvos luminiscentes fabricados por el método de sol gel: el host, $x = 0.6$ y $x = 0.2$. 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 , que están rodeadas por partículas más pequeñas de aproximadamente 50 nm.

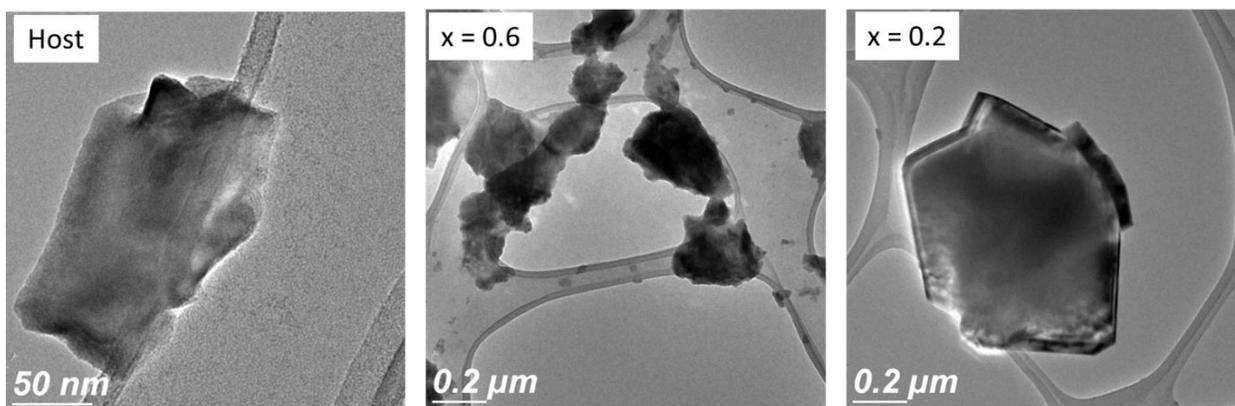


Figura 20. Micrografías de TEM del host $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8$ y $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ fabricadas por sol gel.

4.1.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La composición elemental de los materiales sintetizados se estudió por medio de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las figuras 22, 23 y 24 muestran los espectros de XPS de las muestras $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8$, $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_3(\text{MoO}_4)_8$, $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$, respectivamente, las cuales fueron fabricadas por el método de sol gel.

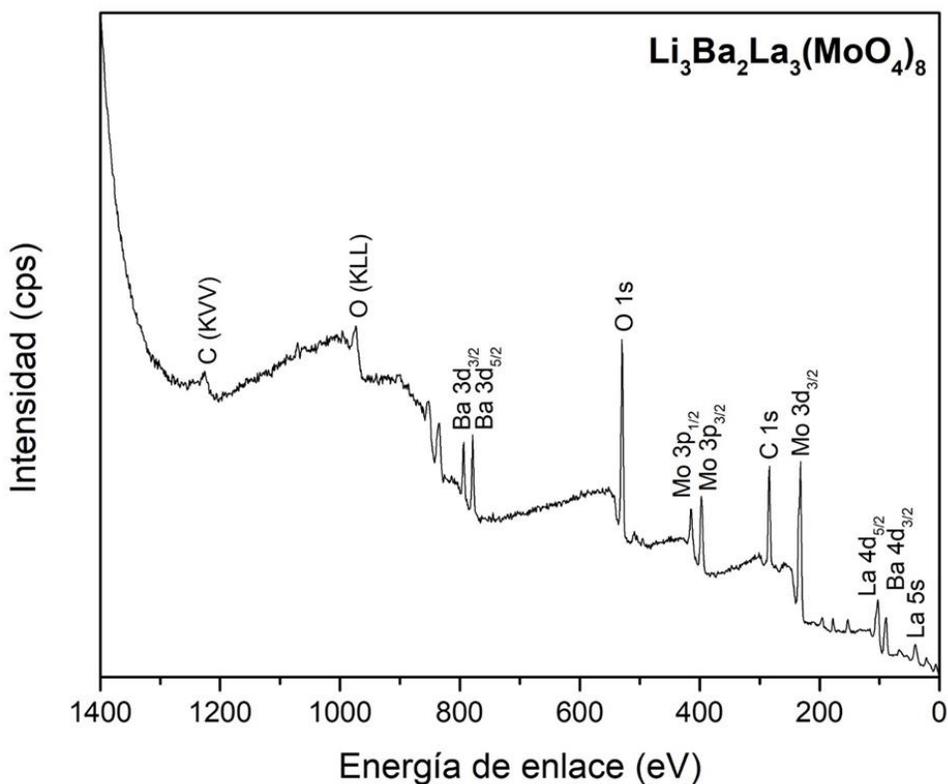


Figura 21. Espectro de XPS de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$.

En todos los casos se confirma la presencia de los elementos que conforman al material bajo estudio. Se detectaron las señales de los átomos O 1s, Ba 3d, Ba 4d, Mo 3p, La 4d y La 5s. Asimismo, se encontró una señal del carbono (C 1s) y picos Auger de carbono (KVV) y oxígeno (KLL). Por otro lado, los elementos litio, europio y terbio no se aprecian en los espectros de XPS, lo cual sugiere que no se encuentran en la superficie de las muestras.

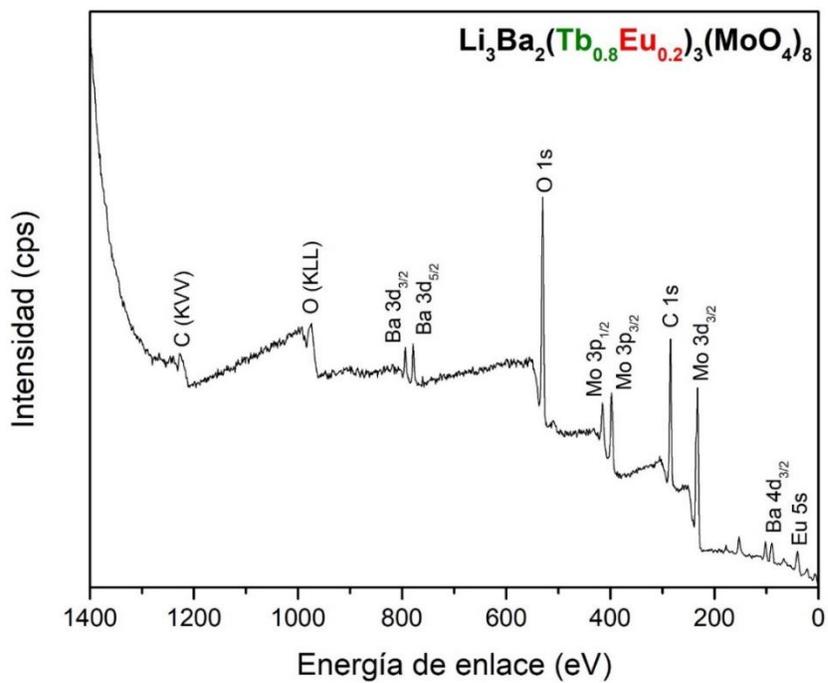


Figura 22. Espectro de XPS de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})_3(\text{MoO}_4)_8$.

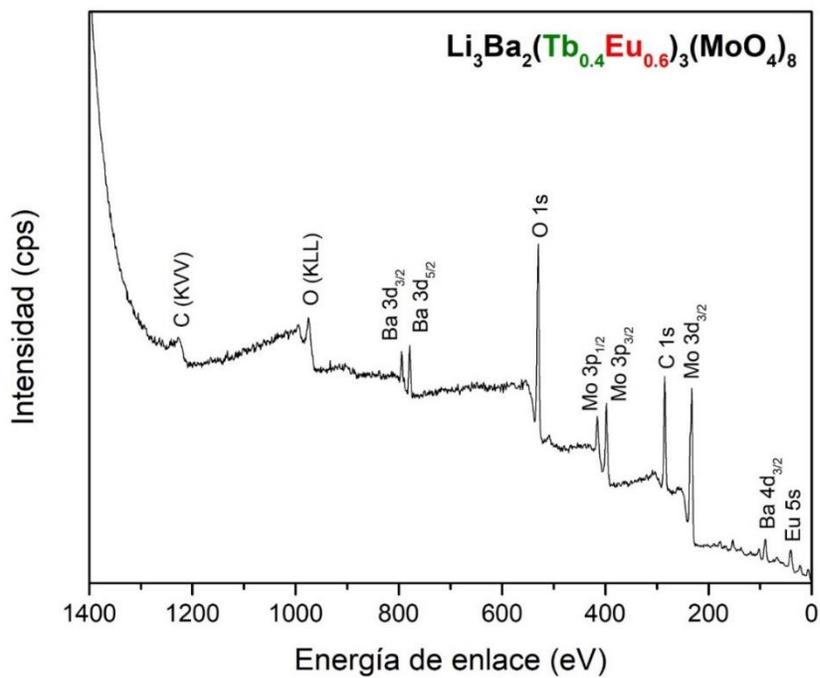


Figura 23. Espectro de XPS de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$.

4.1.4 Espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Visible)

Se estudió la absorción de los polvos luminiscentes en la región visible del espectro electromagnético, mediante la espectroscopía UV-Visible. Las Figuras 25, 26 y 27 muestran los espectros de absorbancia UV-Visible de los polvos luminiscentes fabricados por el método de combustión y sol gel. Los espectros consisten en una banda ancha en la región UV con máximo alrededor de 300 nm y varias líneas en el rango espectral visible, causadas 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).

La Figura 25 presenta los espectros de absorbancia obtenidos para la serie de muestras sintetizadas por el método de combustión. La muestra con dopaje de 70 % de iones de Eu^{3+} presentó la mayor absorción en la región azul. La red anfitriona y la muestra que no se sometió a tratamiento térmico (ST) presentaron la menor absorción en la región azul de nuestro interés.

La Figura 26 muestra los espectros de absorbancia, de las muestras fabricadas por el método de sol gel, cuyas concentraciones de iones de Eu^{3+} son 0 % (red anfitriona), 20 %, 60 % y 80 %. La absorción en la región UV aumenta cuando la concentración de iones de Eu^{3+} decrece. En la región azul de 465 y 488 nm ocurre lo contrario, a medida que el porcentaje de dopaje de Eu^{3+} aumenta, la absorción también. En este sentido, la muestra con 80 % de Eu^{3+} presentó la mayor absorción en la región azul.

La Figura 27 muestra la comparación de los espectros de absorbancia de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$ por el método de combustión y de sol gel. Se observa que en el método de sol gel la muestra presenta una mayor absorción en la región UV-Azul. Esta es nuestra región de interés.

De manera general, al utilizar ambos métodos de síntesis se observa que los espectros de absorbancia se componen de una banda ancha situada entre 200 y 350 nm que corresponde a las transiciones de transferencia de carga ligando metal $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ y $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, así como a la transición interconfiguracional $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ de los iones de Tb^{3+} (Thomas et al., 2018). Debido a que las tres son transiciones permitidas ligando – metal, la absorción es grande. En la región de 350 a 800 nm se aprecian líneas de absorción que corresponden a las transiciones intraconfiguracionales $[\text{Xe}]4f^6 \rightarrow [\text{Xe}]4f^6$ de los iones Eu^{3+} y $[\text{Xe}]4f^8 \rightarrow [\text{Xe}]4f^8$ de los iones de Tb^{3+} (Baur et al., 2015). Las líneas de absorción que corresponden a los iones de europio trivalente son: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (395 nm), ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$ (416 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (465 nm) y ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ (536 nm). Mientras que las que corresponden a los iones de terbio trivalente son: ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_4$ (351 nm), ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_8$ (358 nm), 7F_6

→ $^5L_{10}$ (369 nm), $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ (378 nm) y $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ (488 nm) (Böhnisch et al., 2017; Alexander et al., 2018; Rojas e Hirata, 2019).

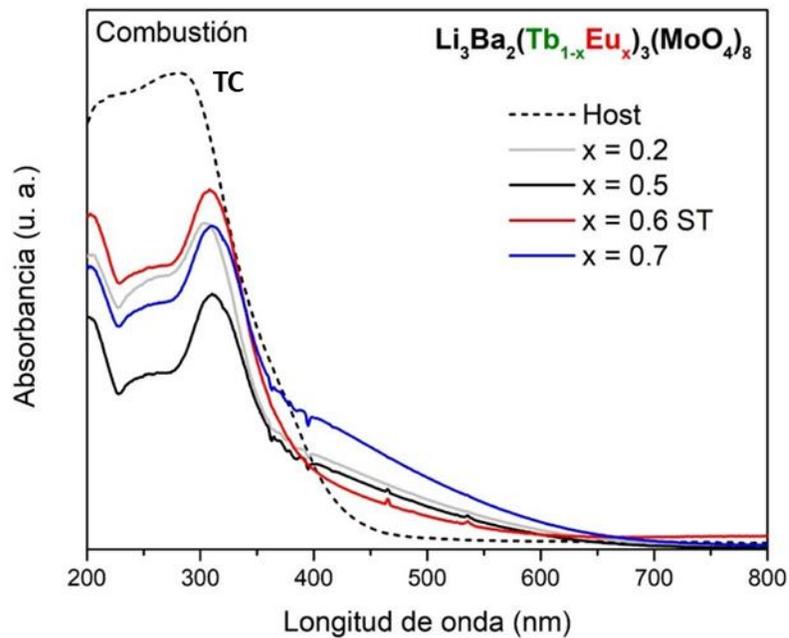


Figura 24. Espectros de absorción de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por combustión.

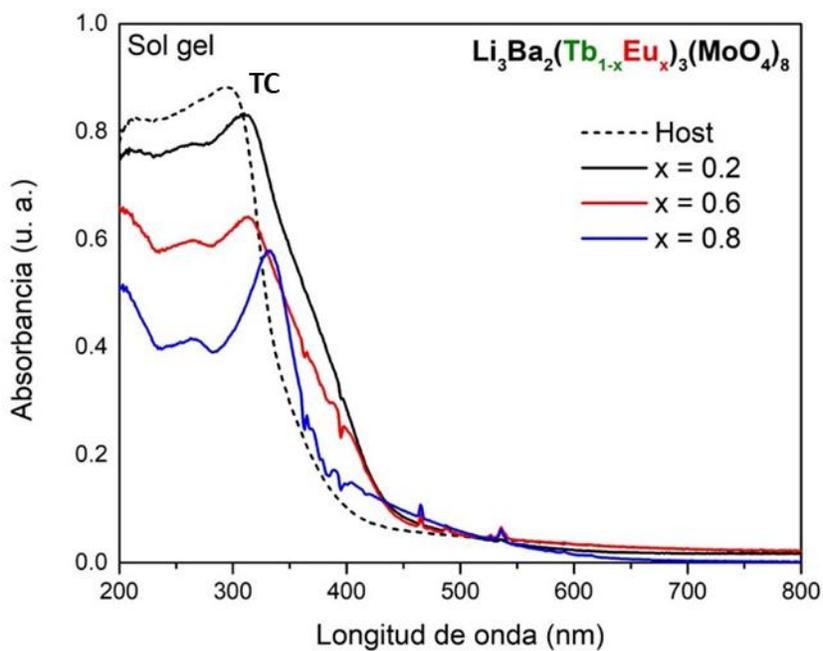


Figura 25. Espectros de absorción de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por sol gel.

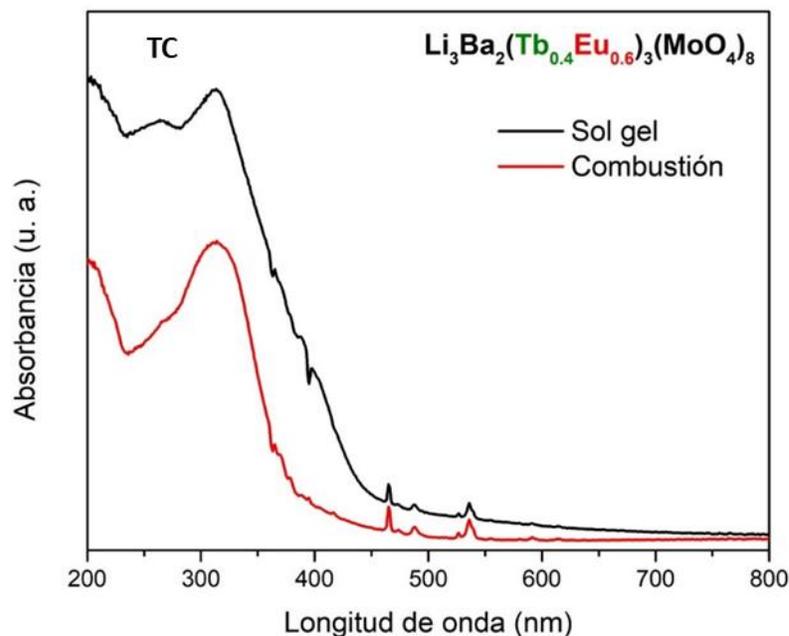


Figura 26. Comparación del espectro de absorción $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por combustión y sol gel.

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. La Figura 28, muestra el espectro de catodoluminiscencia de las muestras fabricadas por el método de combustión, donde se observa que el fenómeno de catodoluminiscencia es óptimo para la muestra con concentración de Eu^{3+} de $x = 0.5$, ya que presentó la mayor intensidad de catodoluminiscencia en 614 nm. Los picos estrechos en 488 y 545 nm corresponden a las transiciones electrónicas $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6,5}$ de los iones Tb^{3+} ; mientras que los picos en 592, 614, 651 y 701 nm se deben a las transiciones electrónicas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2,3,4}$ de los iones Eu^{3+} . Estas transiciones se originan desde el interior del material, no solo de la superficie. La presencia de las líneas de emisión características de ambos iones confirma su incorporación en la matriz.

En la Figura 29, se comparan los espectros de CL de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$ cuando se fabrica por dos métodos distintos: sol gel y combustión. La muestra sintetizada por combustión en esta figura, se tomó

como referencia de un trabajo previo. Se observa que la intensidad en el espectro de CL es mayor para la muestra que se generó por combustión.

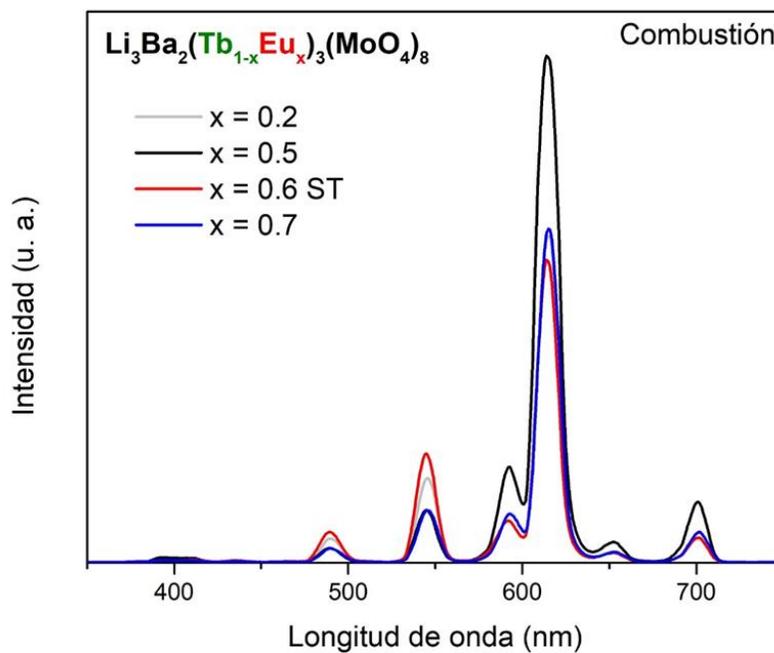


Figura 27. CL de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por combustión.

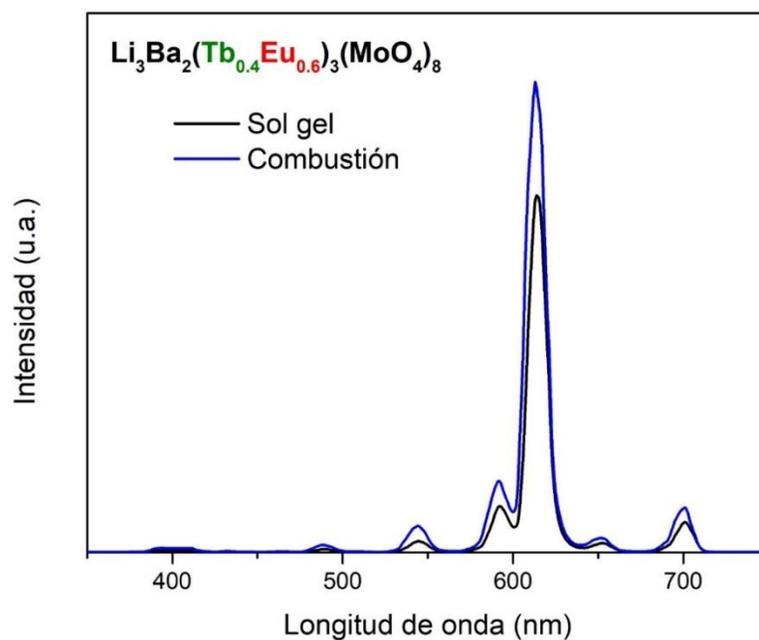


Figura 28. Comparación de espectros de CL de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$.

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

A continuación, se muestra el análisis de fotoluminiscencia de los materiales luminiscentes sintetizados en este trabajo con composición $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$, 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+} . La Figura 30, muestra el espectro de excitación de las muestras sintetizadas por el método de combustión monitoreado en 617 nm, en línea punteada se destaca la muestra de referencia $x = 0.6$ de un trabajo anterior. El espectro de excitación destaca por tener una banda ancha en la región UV, atribuida al efecto colectivo de las transiciones de transferencia de carga ligando metal: $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ y de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, así como la transición interconfiguracional $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ de los iones Tb^{3+} (Jain et al., 2019; Thomas et al., 2018; Wang et al., 2018). Después de esta banda, aparecen unos picos estrechos correspondientes a las transiciones intraconfiguracionales $[\text{Xe}]4f^6 \rightarrow [\text{Xe}]4f^6$ de los iones de europio trivalente: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ (362 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_8$ (382 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (395 nm), ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$ (416 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (465 nm) y ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ (536 nm). También aparece la transición intraconfiguracional ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ (488 nm) de los iones de terbio trivalente. En este caso, la longitud de onda de excitación resulta óptima para 395 nm, sin embargo, para este trabajo las longitudes de onda en 465 y 488 nm son las principales a utilizar ya que la excitación del material será a partir de un LED azul que emite en alguna de estas dos longitudes de onda.

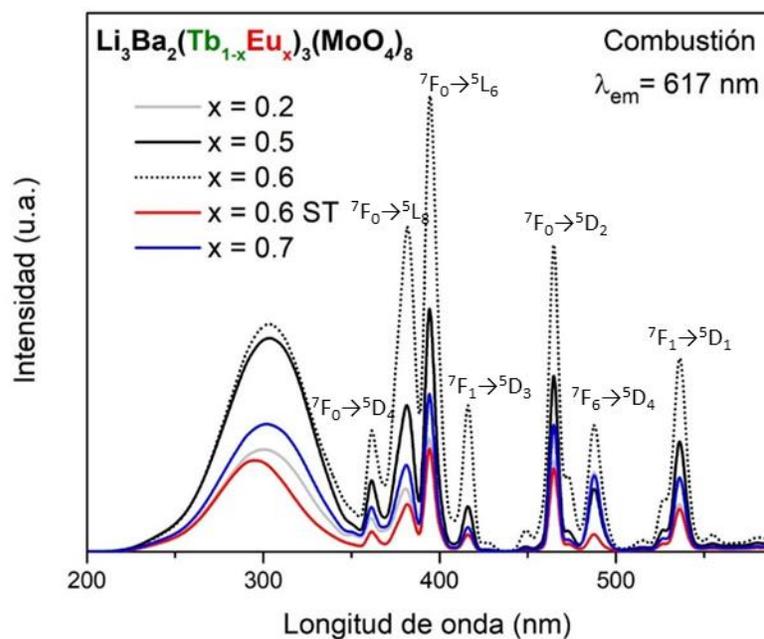


Figura 29. PLE de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ monitoreados en 617 nm.

Las Figuras 31 y 32, exhiben los espectros de emisión de las muestras fabricadas por combustión, monitoreados a 465 nm y 488 nm. En todos los casos, la muestra de referencia mostró la mayor intensidad en 617 nm. Para los dos espectros, las transiciones electrónicas de emisión corresponden a las generadas por los iones de europio trivalente: $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (594 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (617 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (655 nm) y $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (704 nm). Al irradiar el material en 488 nm, se excita directamente a los iones de terbio y como resultado sólo se observan líneas de emisión de los iones de europio. Esto sugiere que ocurre un fenómeno de transferencia de energía eficiente y completa desde el sensibilizador Tb^{3+} al activador Eu^{3+} . De acuerdo con Böhnisch et al. (2018), incluso a bajas concentraciones de europio trivalente (0.1 %), ocurre una significativa transferencia de energía $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$.

En la Figura 33 se muestra el espectro de excitación monitoreado en $\lambda_{em} = 617$ nm de la muestra con porcentaje de dopaje 60 % de Eu^{3+} , sintetizada por el método de combustión y de sol gel. Se observa que para el caso de sol gel presenta la mayor intensidad de fotoluminiscencia de excitación en las líneas situadas en 465 y 488 nm. También, se aprecia que la línea de emisión en 536 nm es más intensa que aquella en 488 nm. Esta región azul es de interés para este estudio ya que corresponde a la emisión del LED azul en lámparas blancas de estado sólido.

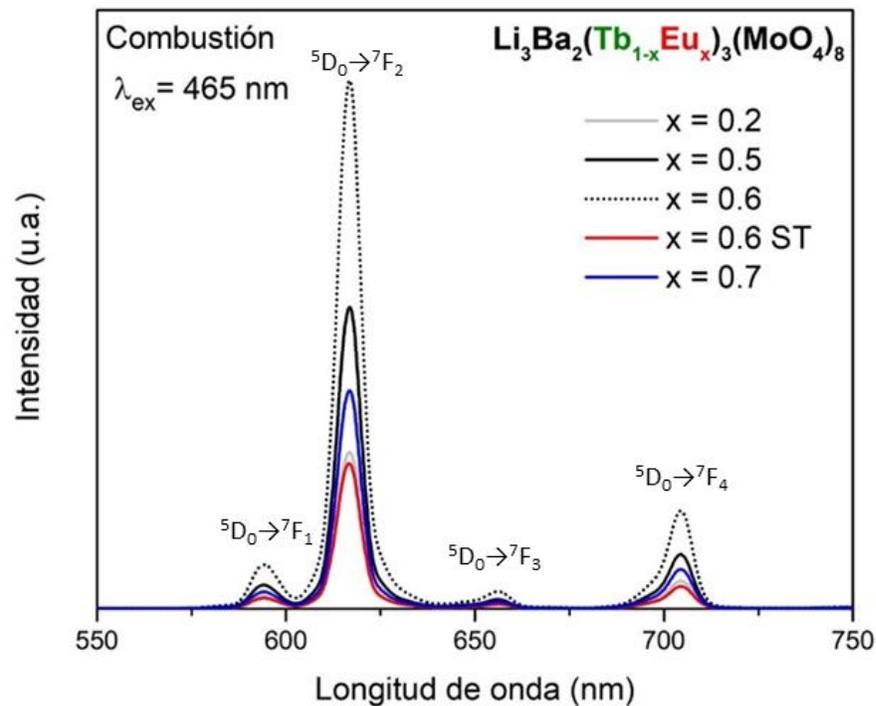


Figura 30. PL de $Li_3Ba_2(Tb_{1-x}Eu_x)_3(MoO_4)_8$ monitoreados en 465 nm.

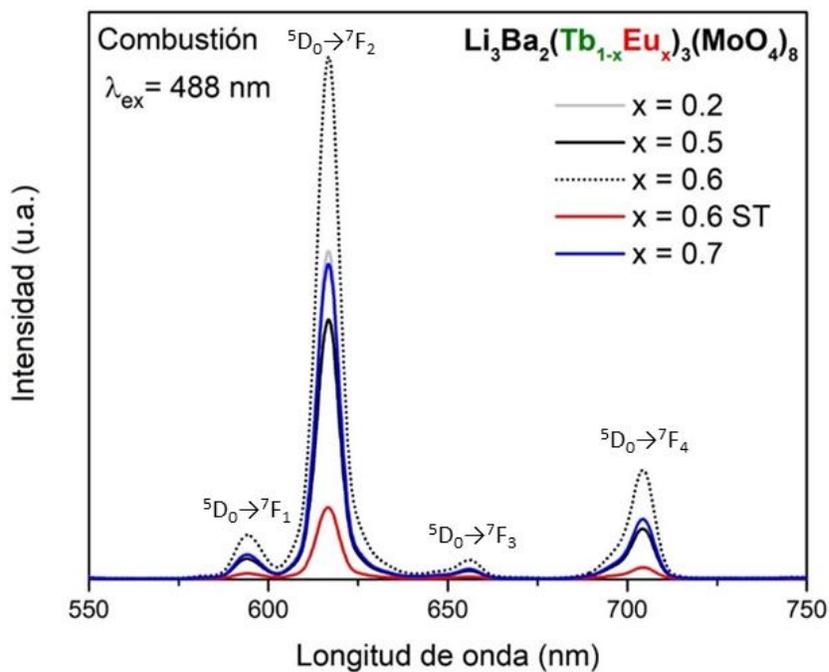


Figura 31. PL de $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$ monitoreados 488 nm.

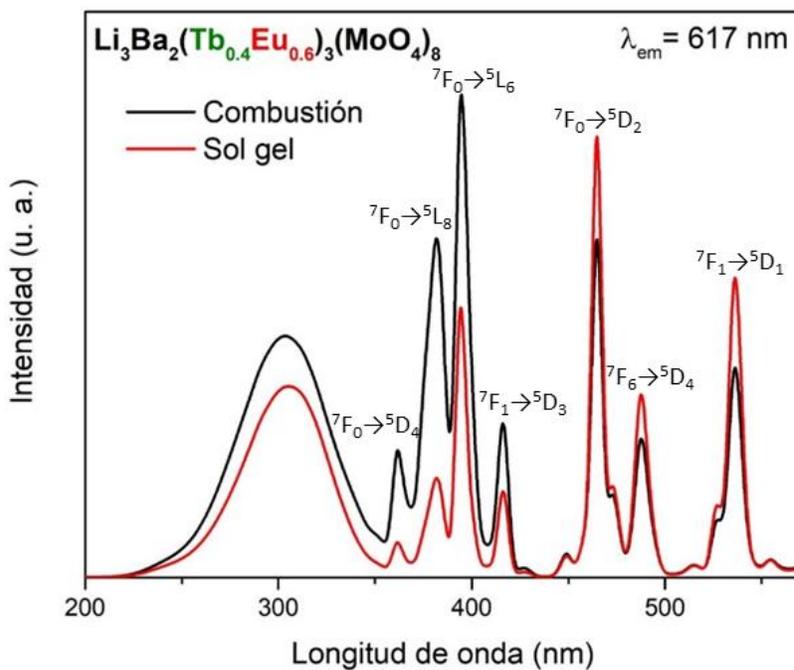


Figura 32. Comparación de PLE de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por combustión y sol gel.

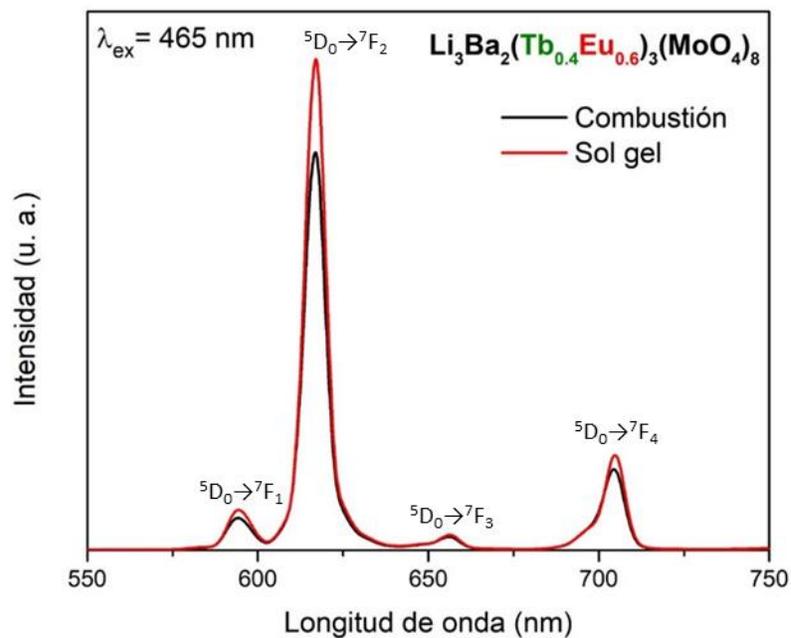


Figura 33. Espectro de emisión de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ monitoreado en 465 nm.

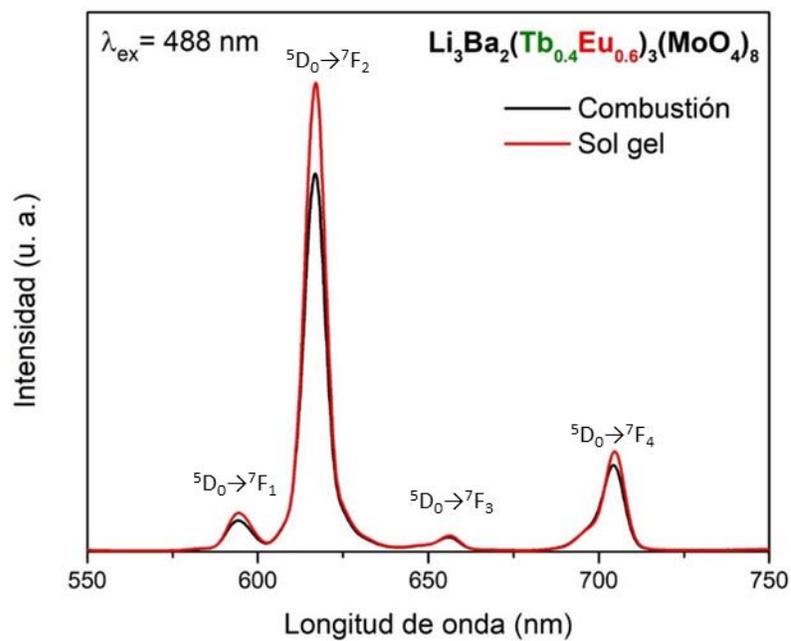


Figura 34. Espectro de emisión de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ monitoreado en 488 nm.

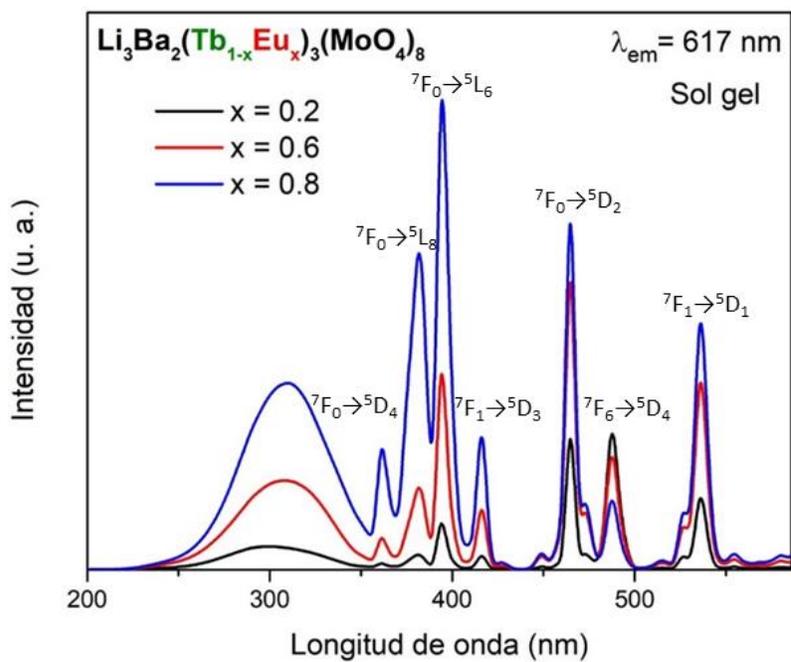


Figura 35. PLE de Li₃Ba₂(Tb_{1-x}Eu_x)₃(MoO₄)₈ sintetizadas por sol gel.

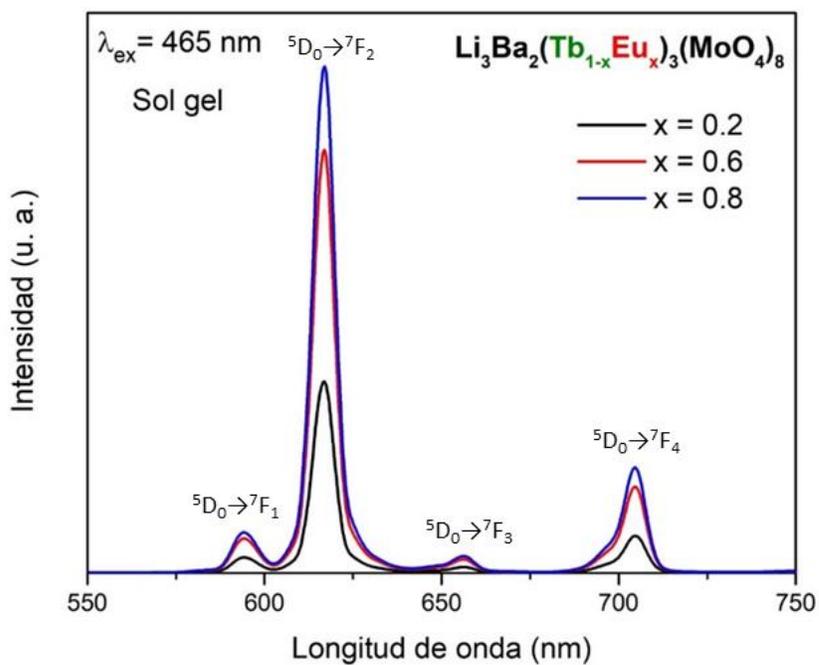


Figura 36. PL de Li₃Ba₂(Tb_{1-x}Eu_x)₃(MoO₄)₈ sintetizadas por sol gel monitoreado en 465 nm.

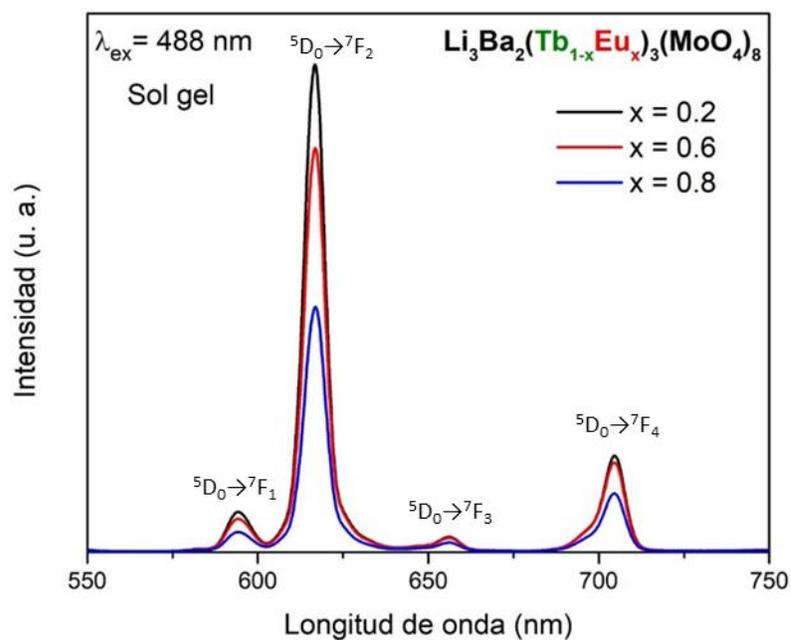


Figura 37. PL de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por sol gel monitoreado en 488 nm.

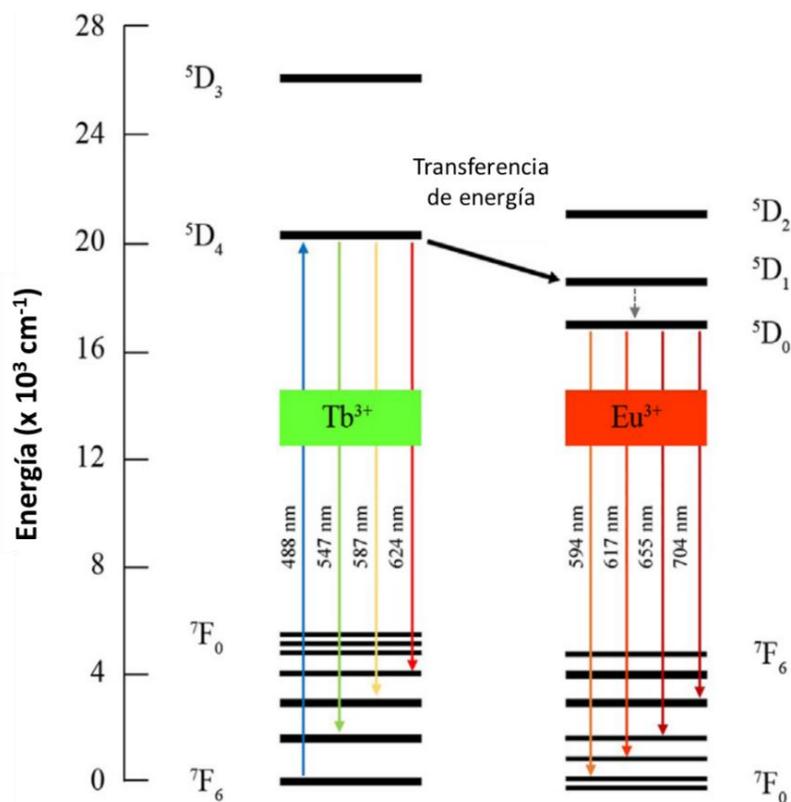


Figura 38. Diagrama de los niveles de energía de los iones Eu^{3+} , Tb^{3+} y la transferencia de energía del sensibilizador Tb^{3+} al activador Eu^{3+} . Tomada de (Rojas e Hirata, 2019).

En las Figuras 34 y 35 se compararon los espectros de emisión del $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizado por combustión y por sol gel. Se utilizando las longitudes de onda de excitación de 465 y 488 nm. En ambos casos, la muestra fabricada por sol gel presentó la mayor intensidad en 617 nm, que corresponde a la emisión en rojo. Las transiciones electrónicas de emisión y excitación no cambian entre un método de síntesis y otro, solamente varía la intensidad de fotoluminiscencia de acuerdo al dopaje y al método.

En las Figuras 36, 37 y 38 se exhiben los espectros de excitación y emisión de los polvos fabricados por el método de sol gel, con porcentajes de dopaje de Eu^{3+} de 20 %, 60 % y 80 %. Se observa que al excitar con una longitud de onda de 465 nm, la muestra con $x = 0.8$ presenta la mayor intensidad de emisión (Figura 30). Por otro lado, cuando se excita con una longitud de 488 nm, la muestra con $x = 0.2$ presenta la mayor intensidad de emisión (Figura 38).

La Figura 39 muestra el 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+} . Cuando se irradia al material luminescente con luz azul de 488 nm, los iones de terbio absorben esa energía, promoviendo los electrones del estado base $^7\text{F}_6$ al estado excitado $^5\text{D}_4$. Este nivel es energéticamente más alto que los niveles excitados del ion Eu^{3+} . Posteriormente, los iones de Tb^{3+} del nivel $^5\text{D}_4$ transfieren su energía a los iones de Eu^{3+} cercanos del nivel $^5\text{D}_1$ por relajación cruzada. Una vez que el ion Eu^{3+} recibe la energía del Tb^{3+} , se excita a un nivel energético más alto. Finalmente, los electrones se relajan a niveles de menor energía $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2,3,4}$, lo cual resulta en emisión de fotones de luz roja, característica de estos iones. La transferencia de energía del Tb^{3+} al Eu^{3+} es altamente eficiente en mejorar la emisión luminescente de los iones de Eu^{3+} . Esto se debe a que el Tb^{3+} puede absorber energía de la luz excitante de manera efectiva y transferirla a los iones Eu^{3+} , que luego emiten luz en un proceso radiativo eficiente (Alexander et al., 2018; Thomas et al., 2018; Rojas e Hirata, 2019).

4.2.3 Fotoluminiscencia de YAG:Ce

Las Figuras 40 y 41 muestran los espectros de excitación y emisión, respectivamente, del material YAG:Ce comercial utilizado en este trabajo de investigación. De acuerdo con el espectro de excitación, monitoreado en 547 nm, se aprecian dos bandas de excitación en la región UV-Azul: la primera, situada entre 325 y 375 nm; y la segunda, se ubica entre 400 y 500 nm. Respecto al espectro de emisión, monitoreado en las longitudes de onda azul de 450, 465 y 488 nm, se aprecia una banda ancha de emisión que va desde 500 hasta 650 nm, con máximo en 547 nm. Este material YAG:Ce comercial se excita en la

región azul y emite en amarillo/verde, lo cual es del interés de este proyecto para su aplicación en lámparas basadas en un LED azul.

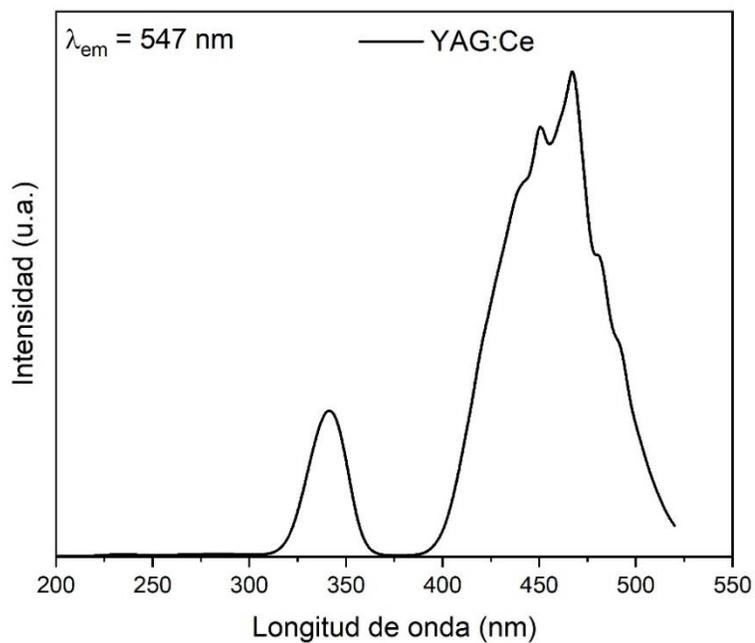


Figura 39. Espectro de PLE de YAG:Ce comercial.

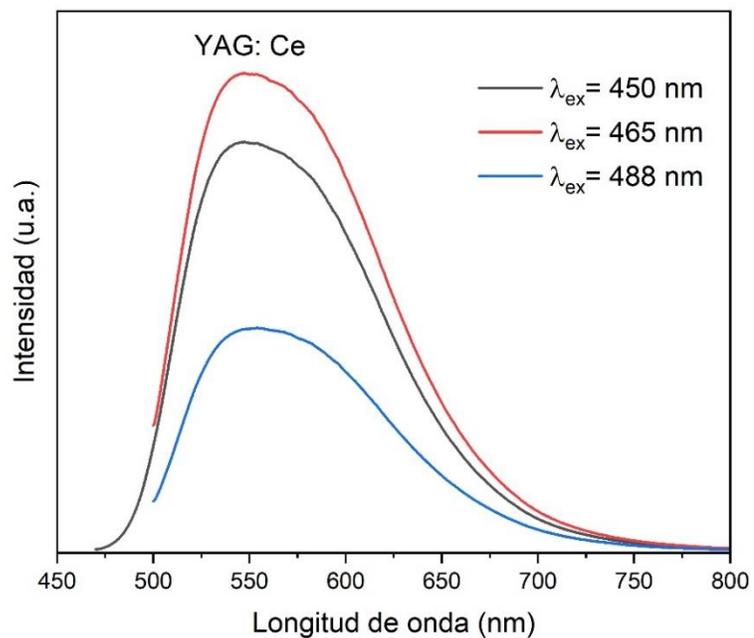


Figura 40. Espectro de PL de YAG:Ce comercial

4.2.4 Eficiencia cuántica

Se calcularon los valores de eficiencia cuántica de los polvos luminiscentes sintetizados por combustión con incorporación de iones de Eu^{3+} y Tb^{3+} (Tabla 2). Asimismo, se realizaron mediciones de eficiencia cuántica de las muestras obtenidas (Tabla 3) por sol gel. Se observa que la muestra con 60 % de dopaje de Eu^{3+} fabricada por el método de sol gel presenta una eficiencia cuántica de 73 % y es la mayor de todas.

Tabla 2. Eficiencia cuántica de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ monitoreada a distintas longitudes de onda.

Combustión			
% Eu^{3+}	t	$\lambda_{\text{ex}} = 465 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$
20	4 h	4	5.1
50	4 h	5.8	3.6
60	ST	3.2	0.74
60	4 h	39	45
70	4 h	4.6	4.4

Tabla 3. Eficiencia cuántica de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{1-x}\text{Eu}_x)_3(\text{MoO}_4)_8$ monitoreada a distintas longitudes de onda.

Sol gel					
% Eu^{3+}	t	$\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{ex}} = 465 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{ex}} = 536 \text{ nm}$
20	4 h	1.6	10.8	18.5	20.8
60	4 h	7.8	28.5	73	25.8
80	4 h	21.4	19.34	11.8	30.5

4.2.5 Fotoluminiscencia del material combinado

A continuación, se muestran los espectros de emisión y excitación de fotoluminiscencia de los materiales luminiscentes combinados: $\text{YAG}:\text{Ce}$ y $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$. Se mezclaron físicamente los polvos luminiscentes considerando dos proporciones: 10 % y 20 % en masa de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$ con 90 % y 80 % de $\text{YAG}:\text{Ce}$, respectivamente. En la Figura 42, se aprecia el espectro de excitación de

fotoluminiscencia de las dos mezclas de polvos luminiscentes. Las bandas que van de 320 a 375 nm y de 400 a 500 nm corresponden mayormente al espectro de excitación característico de YAG:Ce. Se observa que la muestra con 10 % del molibdato presenta la mayor intensidad.

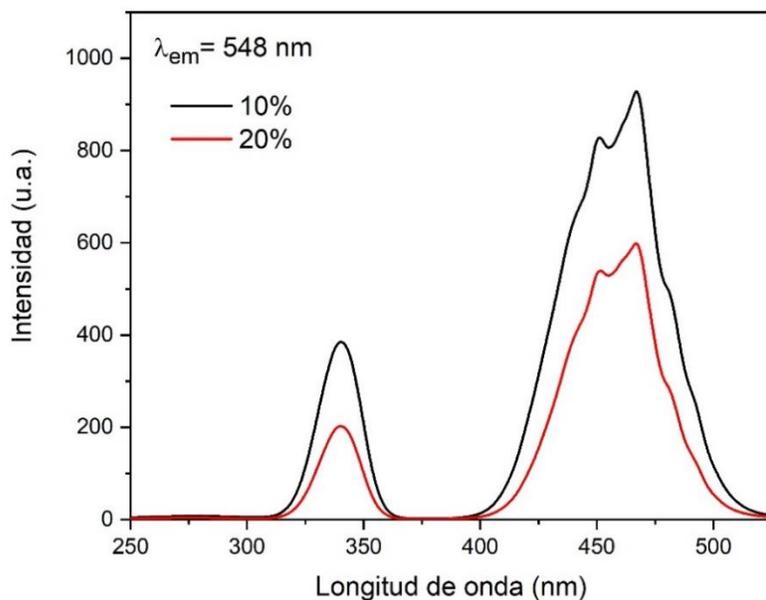


Figura 41. PLE de YAG:Ce combinado con $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por sol gel.

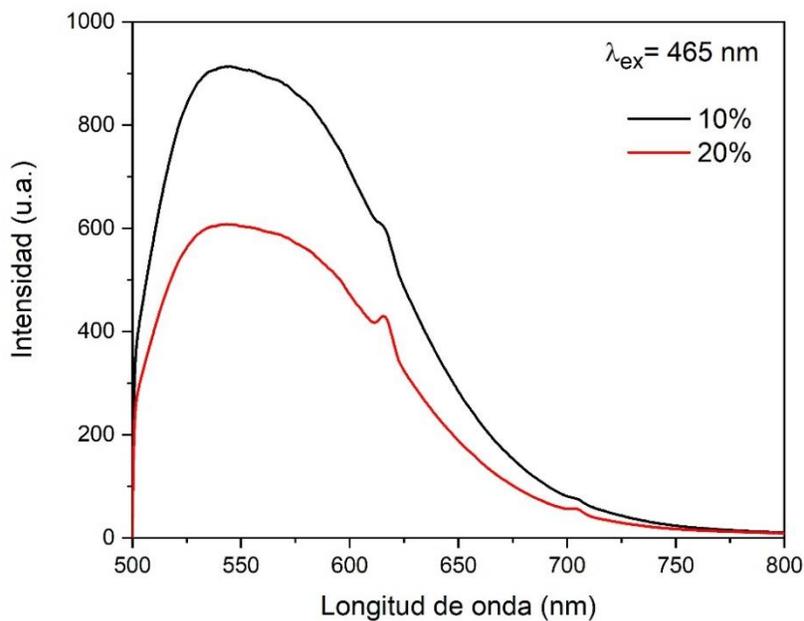


Figura 42. PL de YAG:Ce combinado con $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por sol gel.

Las Figuras 43 y 44, muestran los espectros de emisión de las mezclas utilizando las longitudes onda de excitación de 465 y 488 nm, respectivamente. En ambos casos, se aprecia una banda ancha de emisión situada entre 500 y 750 nm, que corresponde mayormente a la emisión de YAG:Ce; también, se aprecia una señal en 617 nm, la cual pertenece a la emisión del $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$. Se observa que la mezcla que tiene 10 % de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$ presenta la mayor intensidad.

Estos resultados demuestran que sí es posible obtener emisión de la mezcla de polvos luminiscentes cuando se excitan en la región azul; sin embargo, se ve muy poca contribución en los espectros de PL y PLE del $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$, por lo cual se decidió incrementar el porcentaje en masa del molibdato para las siguientes mezclas para las pruebas en el LED.

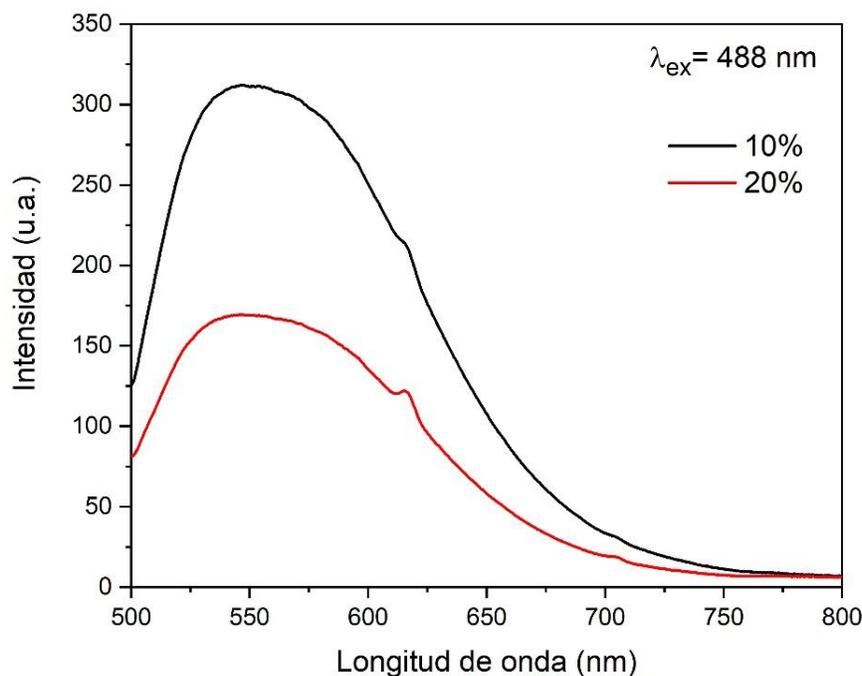


Figura 43. PL de YAG:Ce combinado con $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$ sintetizadas por sol gel.

4.2.6 Fotoluminiscencia de la lámpara blanca basada en un LED azul

Con el objetivo de caracterizar la emisión de la lámpara de luz blanca fabricada en este trabajo, se midieron los espectros de emisión de la luz blanca. Se mezclaron los materiales $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$ y YAG:Ce

comercial y se colocaron sobre el LED azul de 465 nm. Así, se combinaron las tres emisiones que dieron lugar a la luz blanca.

El molibdato utilizado se fabricó por el método de sol gel y el YAG:Ce es comercial. Para generar las mezclas de los polvos luminiscentes, se varió el porcentaje en masa de ambos, tal como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Coordenadas de cromaticidad de la luz blanca resultante de las pruebas en un LED azul.

Mezcla	% de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$	% de YAG:Ce
20:80	20	80
50:50	50	50
80:20	80	20

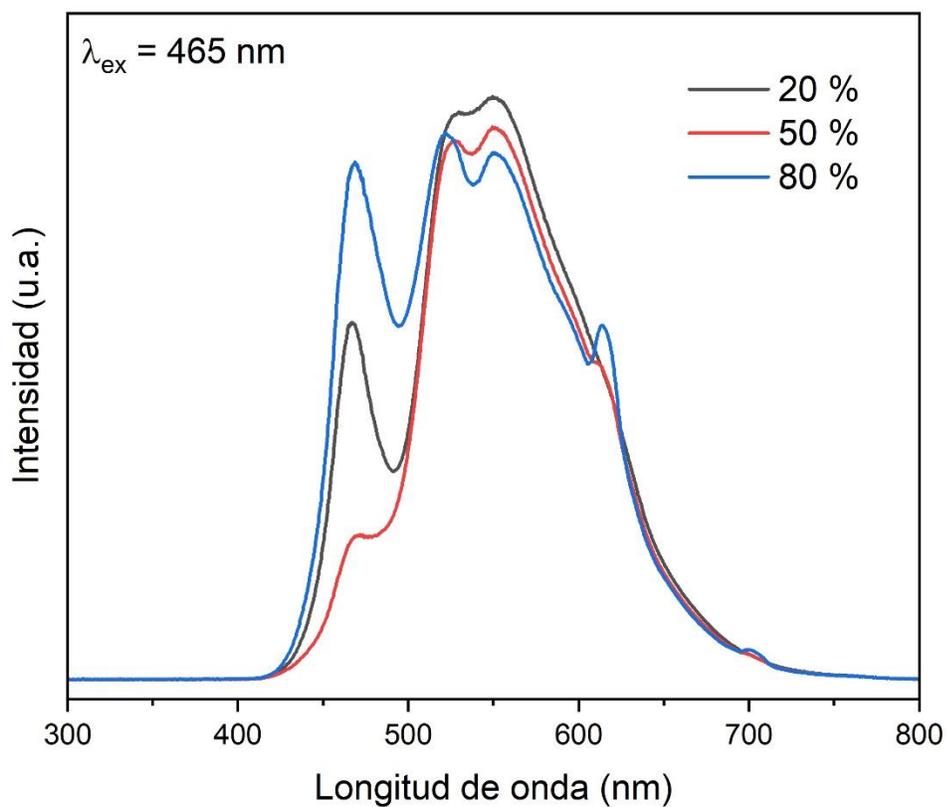


Figura 44. Espectro de emisión de la luz blanca generada por la lámpara basada en un LED azul.

La Figura 45 muestra el espectro de emisión de la luz blanca que se generó al combinar las emisiones del LED de 465 nm que excita a los materiales luminiscentes $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$ y YAG:Ce y éstos, a su vez, emiten en rojo y amarillo, respectivamente. Los porcentajes mostrados en la figura corresponden al molibdato.

4.2.7 Diagrama de coordenadas de cromaticidad

Finalmente, se obtuvieron las coordenadas de cromaticidad de la luz blanca producida por la mezcla de los polvos luminiscentes sintetizados en este trabajo, YAG:Ce³⁺ comercial y la luz azul del LED de 465 nm. Esto, a partir de los espectros de emisión de la luz blanca resultante con ayuda del programa “ColorCalculator” de la compañía Osram Sylvania (OSRAM SYLVANIA, 2019). Se realizaron 3 mezclas distintas de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$ + YAG:Ce³⁺, en las que se varió el porcentaje en masa del material $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$, el cual emite en rojo al ser excitado por el LED azul. Es decir, se realizaron las mezclas de material luminiscente rojo y YAG:Ce que emite en amarillo de la siguiente manera: 20 % del material que emite en rojo y 80 % del polvo que emite en amarillo; 50 % rojo y 50 % amarillo; 80 % rojo y 20 % amarillo. En la Tabla 5 se muestran los valores obtenidos de las coordenadas de cromaticidad para las diferentes mezclas de materiales luminiscentes, así como los valores correspondientes de índice de rendimiento de color (CRI) y eficacia luminosa (Luminous Efficacy of Radiation; LER, por sus siglas en inglés). La mezcla con 80 % en masa de $\text{Li}_3\text{Ba}_2(\text{Tb}_{0.4}\text{Eu}_{0.6})_3(\text{MoO}_4)_8$ presentó el valor máximo de CRI obtenido de 69 y también presentó el valor menor de eficacia luminosa, comparada con el resto de las mezclas.

La Figura 46, exhibe las coordenadas de cromaticidad de la luz blanca obtenida en el arreglo experimental mencionado. La mezcla que más se acerca al color blanco ideal es aquella con 80 % rojo, misma que presentó el valor máximo de CRI. El reto con esta combinación es lograr aumentar el valor de la eficacia luminosa.

Tabla 5. Coordenadas de cromaticidad de la luz blanca resultante de las pruebas en un LED azul

% rojo	x	y	CRI	LER
20	0.3524	0.4604	63	384
50	0.3758	0.5028	59	407
80	0.3253	0.4209	69	350

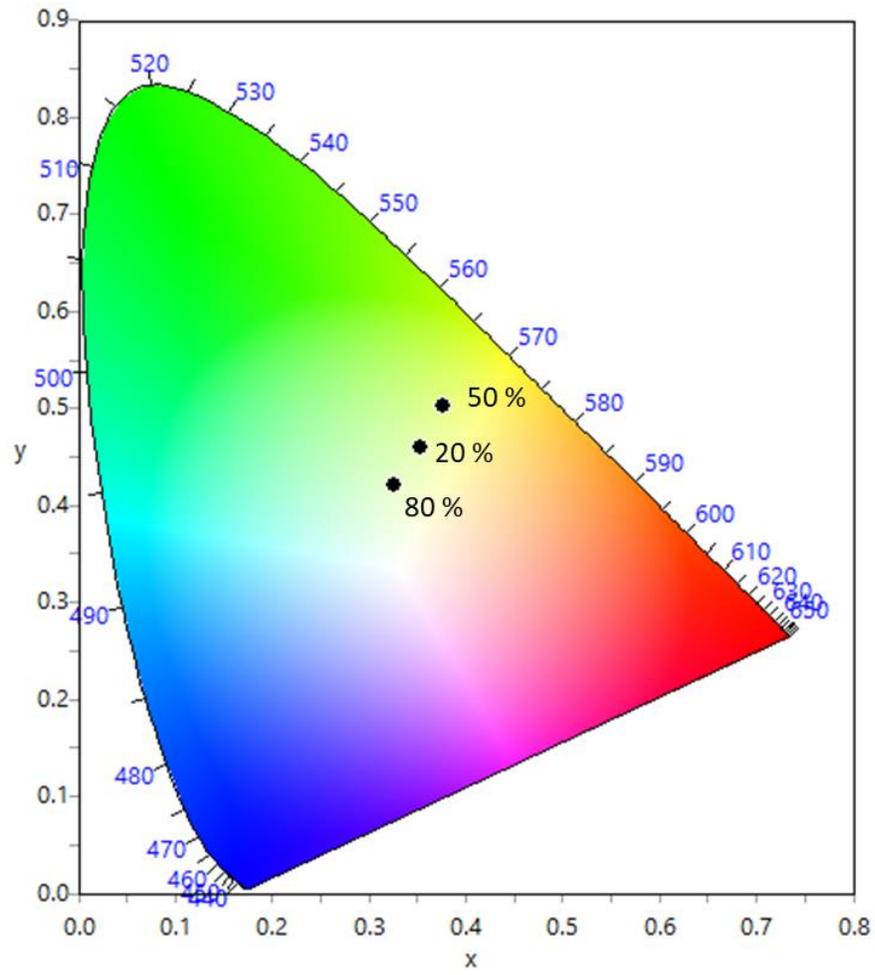


Figura 45. Diagrama de coordenadas de cromaticidad de la luz blanca producida en el dispositivo prueba.

Capítulo 5. Conclusiones

En la presente investigación se logró sintetizar por primera vez 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 por sol gel. Los análisis de SEM reflejan una morfología de partículas aglomeradas de forma irregular (1-10 μm) rodeadas por otras más pequeñas ($\sim 50 \text{ nm}$).

Por otro lado, se analizó la excitación del material luminiscentes en el rango espectral azul.

El material bajo estudio presentó líneas de absorción en 395, 465 y 488 nm que corresponden a la región UV-Azul, las cuales son convenientes para esta investigación dada la emisión del LED azul.

Asimismo, se observó una transferencia de energía completa y eficiente del sensibilizador Tb al activador Eu en todas las muestras co-dopadas con estos iones. Se obtuvieron excelentes valores de eficiencia cuántica para las muestras co-dopadas con iones de Eu y Tb para su aplicación en pCLEDS. Respecto a las propiedades luminiscentes, resalta el hecho de que los materiales obtenidos se excitan eficientemente con dos longitudes de onda distintas en el azul (465 y 488 nm) y emiten en el rojo, ampliando así la oportunidad de utilizarse en lámparas blancas de estado sólido que utilizan como base un LED azul.

Al aumentar el CRI, disminuye la eficacia luminosa y viceversa. Se requiere mejorar el material o el arreglo experimental para superar el CRI y la eficacia luminosa de lo reportado previamente.

Literatura citada

- 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. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346718306918>
- Aruna, S. T. & Mukasyan, A. S. (2008). Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12(3–4), 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2008.12.002>
- Ballato, J., Iii, J. S. L., & Holloway, P. (1999). Display Applications of Rare-Earth- Doped Materials. *MRS Bulletin*, 24(9), 51–56. <https://doi.org/10.1557/S0883769400053070>
- 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. <https://doi.org/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. <https://doi.org/10.5560/znb.2014-3279>
- Blasse, G. & Grabmaier, B. C. (1994). *Luminescent Materials*. Springer. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-79017-1>
- 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. <https://doi.org/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]. Repositorio Institucional. <https://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1007/992>
- 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. <https://doi.org/10.1021/jp9084124>
- Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía. (2024). *Consejos sobre ahorro de energía en tu casa*. Gobierno de México. <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. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.02.029>
- Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy. (2014). *Solid-State Lighting Research and Development Multi-Year Program Plan*. https://www1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/ssl_mypp2014_web.pdf

- Enerdata. (2019). *Global Energy Statistical Yearbook*. <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. <https://revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/view/4767>
- Gfroerer, T. (2006). Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2510>
- Gonzalez-Ortega, J. A., Tejada, 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. <https://doi.org/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. https://doi.org/10.1007/4243_2010_8
- Hermus, M. & Brgoch, J. (2015). Phosphors by Design. *The Electrochemical Society. Interface*. 24(4), 55–59. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.F06154if>
- Huerta, V. (2018). *Recristalización de nanocintas de hidroxiaapatita inducida por campos eléctricos*. [Tesis de Doctorado en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California]. Repositorio Institucional. <http://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1007/2060>
- International Energy Agency. (s. f.). *Electricity*. <https://www.iea.org/energy-system/electricity>
- International Energy Agency. (2022). *Technology and Innovation Pathways for Zero-carbon-ready Buildings by 2030*. <https://www.iea.org/reports/technology-and-innovation-pathways-for-zero-carbon-ready-buildings-by-2030>
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (2018). *Gases y compuestos de efecto invernadero*. Gobierno de México. <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero>
- 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. 17-43. <https://doi.org/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. <https://doi.org/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. <https://doi.org/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. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19981204\)37:22<3084::AID-ANIE3084>3.0.CO;2-W](https://doi.org/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. <https://doi.org/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. <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.43.7729>
- Liboff, R. (1980). *Introductory Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, Estados Unidos de América. <https://physics.umd.edu/courses/Phys270/Jenkins/Liboff-Introductoryquantummechanics1980.pdf>
- Lü, W., Lv, W., Zhao, Q., Jiao, M., Shao, B., & You, H. (2014). A novel efficient Mn^{4+} activated $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ phosphor: Application in red-emitting and white LEDs. *Inorganic Chemistry*, 53(22), 11985–11990. <https://doi.org/10.1021/ic501641q>
- 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. <https://doi.org/10.1111/jace.12943>
- Morán, J. & Rodríguez, J. (2012). *Los materiales nanoestructurados*. Fondo de Cultura Económica, México. <https://www.fondodeculturaeconomica.com/Ficha/9786071640192/F>
- Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D. & Chastain, J. (1992). *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie. <https://mmrc.caltech.edu/XPS%20Info/XPS%201995%20Phi.pdf>
- 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]. Repositorio Institucional. <http://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1007/2253>
- Nakamura, S. (1997). Blue-green light-emitting diodes and violet laser diodes. *MRS Bulletin*, 22(2), 29–35. <https://doi.org/10.1557/S088376940003253X>
- Nakamura, S., Mukai, T. & Senoh, M. (1994). Candela-class high-brightness $\text{InGaN}/\text{AlGaIn}$ double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 64(13), 1687–1689. <https://doi.org/10.1063/1.111832>
- Nejat, P., Jomehzadeh, F., Taheri, M. M., Gohari, M. & Muhd, M. Z. (2015). A global review of energy consumption, CO_2 emissions and policy in the residential sector (with an overview of the top ten CO_2 emitting countries). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 843–862. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.066>
- OSRAM. (s. f.). *LED ColorCalculator*. <https://www.osram.us/cb/>
- Rojas, K. (2019). *Materiales luminiscentes excitados en UV-Azul para producir luz blanca*. [Tesis de Maestría

- en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California].
Repositorio Institucional.
<http://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1007/2831>
- Rojas, K. & Hirata, G. (2023). Physicochemical properties of $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Eu},\text{Tb}$ red-emitting phosphor for solid state white lamps. *Journal of Rare Earths*, 41(9), 1279-1287.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.09.001>
- Ropp, R.C. (2004). *Luminescence and the Solid State*. Elsevier, Amsterdam.
<http://research.mrl.ucsb.edu/~ngeorge/LuminescenceandtheSolidState.pdf>
- Patil, K. C., Hedge, M. S., Rattan, T. & Aruna, S. T. (2008). *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials*. World Scientific, Singapore.
https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/6754?srsItd=AfmBOogyiZffza7QP9iskDO_C2DCfBR1LmwswdtdO8NvKlmEfiDiz4TD#t=aboutBook
- Peña, L. (2006). *Introducción a la Mecánica Cuántica*. Fondo de Cultura Económica, México.
<https://www.fondodeculturaeconomica.com/Ficha/9786071618795/F>
- Perea, N. (2006). *Propiedades físicas y químicas del Sr_2CeO_4 y del $\text{Sr}_{2-x}\text{Eu}_x\text{CeO}_4$ sintetizados por el método de combustión y su aplicación en dispositivos electroluminiscentes*. [Tesis de Doctorado en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California]. Repositorio Institucional. <http://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1007/1015>
- Pust, P., Schmidt, P. J., & Schnick, W. (2005). A revolution in lighting. *Physics World*, 18(7), 13.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2058-7058/18/7/20>
- 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]. Repositorio Institucional.
<http://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1007/2744>
- Qiao, J., Zhao, J., Liu, Q., & Xia, Z. (2019). Recent advances in solid-state LED phosphors with thermally stable luminescence. *Journal of Rare Earths*, 37(6), 565–572.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.11.001>
- Schubert, E. F. & Kim, J. K. (2005). Solid-state light sources getting smart. *Science*, 308(5726), 1274–1278.
<https://www.science.org/doi/10.1126/science.1108712>
- Shur, M. S., & Žukauskas, A. (2005). Solid-state lighting: Toward superior illumination. *Proceedings of the IEEE*, 93(10), 1691–1703. <https://ieeexplore.ieee.org/document/1512491>
- 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.
<https://doi.org/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.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.045>

- Sengar, P., García, K., Can, B., Juárez, K., Contreras, O. & Hirata, G. (2019). Simultaneous paramagnetic and persistence-luminescence in GAGG:Ce,Pr nanoparticles synthesized by sol-gel for biomedical applications. *Journal of Applied Physics*, 126, 083107. <https://doi.org/10.1063/1.5098788>
- 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. <https://doi.org/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. <https://link.springer.com/article/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. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.010>
- Tsao, J. Y. (2004). Solid-state lighting. *IEEE Circuits and Devices Magazine*, 20(3), 28–37. <https://ieeexplore.ieee.org/document/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. <https://iopscience.iop.org/article/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. <https://doi.org/10.1063/1.5016948>
- Vij, D. R. (1998). *Luminescence of Solids*. Plenum Press, New York. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4615-5361-8>
- 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. <https://doi.org/10.3390/ma11020297>
- Watts, J. & Wolstenholme, J. (2003). *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470867930>
- Xia, Z., & Liu, Q. (2016). Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs. *Progress in Materials Science*, 84, 59–117. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.09.007>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.02.036>
- Yacobi, B. G. & Holt, D.B. (1990). *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*. Springer, New York. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4757-9595-0>
- Yan, W., Xiao, S., & Yang, X. (2019). Novel red-emitting phosphor Li₂MgZrO₄:Mn⁴⁺,Ga³⁺ for warm

white LEDs based on blue-emitting chip. *RSC Advances*, 9(10), 5354–5361.
<https://doi.org/10.1039/C8RA09933B>

Ye, S., Liu, Z. S., Wang, X. T., Wang, J. G., Wang, L. X. & Jing, X. P. (2009). Emission properties of Eu^{2+} , Mn^{2+} in $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (M=Sr, Ba). *Journal of Luminescence*, 129(1), 50–54.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022231308002251>

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).
<https://pubs.aip.org/aip/apl/article/93/5/051115/324759/Spectral-optimization-of-phosphor-conversion-light>