



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

**UNIDAD IZTAPALAPA**

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

POSGRADO EN CIENCIAS (QUIMICA)

**“SINTESIS Y CARACTERIZACION DE SILICATOS DE  
ITRIO CODOPADOS CON  $\text{Eu}^{3+}$  Y  $\text{Eu}^{2+}$  CON POSIBLE  
APLICACION A DIODOS EMISORES DE LUZ BLANCA”**

TESIS QUE PRESENTA  
**AZUCENA ARIAS MARTINEZ**  
MATRICULA **2123803049**

PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)**

ASESOR  
**DR. RUBEN ARROYO MURILLO**

SINODO  
PRESIDENTE: **DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ**  
SECRETARIO: **DR. FEDERICO GONZALEZ GARCIA**  
VOCALES: **DR. MANUEL GARCIA HIPOLITO**  
**DR. CELSO VELASQUEZ ORDOÑEZ**

IZTAPALAPA, CIUDAD DE MEXICO, 9 DE NOVIEMBRE DEL 2021

## DEDICATORIA

*“A mis padres, Rosa María y Jesús, que me enseñaron con el ejemplo a trabajar para lograr mis metas y seguir siempre adelante. Gracias por su infinito amor y apoyo incondicional”*

## Agradecimientos

La realización de este trabajo de investigación ha sido posible gracias a la contribución de muchas personas.

Agradezco al Dr. Federico González y al Dr. Carlos Hernández del Laboratorio Divisional de Difracción de Rayos X y del Laboratorio de Luminiscencia de Materiales (Departamento de Procesos e Hidráulica) de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa por sus valiosos consejos y sugerencias, que ayudaron a la retroalimentación y desarrollo de este proyecto, y por su colaboración en la caracterización por Difracción de Rayos X, Análisis Rietveld y vidas medias.

Al Dr. Dirk Poelman, a la Dra. Katleen Korthout y a todos los miembros de LUMILAB (Department of Solid State Science) de la Universidad de Gent, Bélgica, por facilitarme el espacio y los equipos necesarios en la caracterización espectroscópica y por su apoyo técnico e intelectual en el análisis de los resultados.

Al M. en C. Alejandro López y al Dr. Gilberto Córdoba del área de Catálisis (Departamento de Química) de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa por su guía y capacitación en el montaje y uso del sistema de reducción.

A la Lic. en Química Lorena Sosa que me apoyó en la preparación de los materiales de estudio.

A los investigadores integrantes del comité de seguimiento y a mis profesores del Posgrado que me guiaron con sus comentarios y recomendaciones.

A la Dra. Isabella Schramm por sus consejos sobre la estructuración y escritura de este texto.

A mis amigos y compañeros más avanzados, David Ortega, Alejandro Piedras, Diana Guerrero y Francisco García (q. e. p. d.) que me ayudaron compartiendo conmigo su experiencia en la investigación, el laboratorio y en el Posgrado.

A mis amigos y compañeros de generación Verence Melchor, Julio Vega, Isaac Pérez, Eréndira Hernández, Reina Ojeda y Gloria Méndez con los que formé un gran equipo de trabajo. Gracias por sus consejos, palabras de aliento y por brindarme un lugar donde descansar cuando tenía que quedarme 72 h seguidas en el laboratorio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACyT) por la beca otorgada.

Y por supuesto a mi asesor de tesis, el Dr. Rubén Arroyo, que me dio un voto de confianza y la oportunidad de ingresar al Posgrado bajo su guía.

## Resumen

Debido a sus excelentes características como su bajo consumo de energía, largo tiempo de vida útil, mínima contaminación del medio ambiente y su alta eficiencia los diodos emisores de luz blanca representan una buena alternativa a las fuentes convencionales de iluminación artificial. Por lo anterior, el interés por optimizar sus componentes o incluso el desarrollar nuevos elementos con mejores características ha incrementado en los últimos años.

En este contexto, uno de los componentes con mayor relevancia de estudio es el material luminiscente, ya que juega un papel determinante en la eficiencia total del dispositivo y en la calidad de la luz producida. Dentro de los últimos avances e investigaciones los materiales de una sola fase son de particular interés debido a que simplifican el ajuste del color y el proceso de producción además de incrementar potencialmente la eficiencia, ya que no hay pérdidas causadas por la absorción mutua entre dos o más materiales luminiscentes. Recientemente, la mezcla de valencias de iones europio alojados en compuestos inorgánicos ha sido estudiada como una alternativa interesante.

En el presente trabajo, se describe la síntesis y caracterización de micropartículas de  $\alpha\text{-Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $X\text{1-Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{SiO}_5$ . Las muestras se prepararon por la técnica sol gel y, posteriormente, se redujeron a altas temperaturas utilizando hidrógeno puro como agente reductor. Las propiedades de los materiales obtenidos se estudiaron por Difracción de rayos X, Microscopia electrónica de barrido, Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, Espectroscopia de fotoluminiscencia y Catodoluminiscencia. La presencia de  $\text{Eu}^{2+}$  en los materiales después de la reducción se confirmó por la banda de emisión azul-verde y la amplia banda de absorción, observadas solo en los espectros de las muestras reducidas. Estas bandas son congruentes con la información reportada en la literatura. La contribución relativa de los iones  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  depende de la longitud de onda de excitación teniendo como resultado un material luminiscente de emisión sintonizable con potencial aplicación a LEDs blancos.

## Abstract

For their excellent features like their low energy consumption, long lifetime, minimal environmental pollution and high efficiency the white light emitting diodes represent an attractive alternative to conventional sources of artificial lighting. Therefore, the interest to optimize their components and include the development of new elements with better characteristics has increased in the last years.

In this context, the phosphor is one of the components of major relevance to study because it plays an important role in the total efficiency of the device and the quality of white light produced. Among the recent researches, single phosphors are attractive principally because they simplify colour adjustment and the production process in addition to potentially increase the efficiency due to the fact that there are not losses caused by mutual absorption between two or more phosphors. Recently, mixing valences of Eu ions in inorganic compounds have been studied as an interesting alternative.

In the present work, it is described the synthesis and characterization of the microparticles of  $\alpha\text{-Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Si}_2\text{O}_7$  and  $\text{X1-Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{SiO}_5$ . The samples were prepared by sol gel technique and, subsequently, reduced at high temperatures using pure hydrogen as reduction agent. The materials obtained were studied by X-Ray diffraction, Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive X-Ray, Photoluminescence spectroscopy and Cathodoluminescence. The presence of  $\text{Eu}^{2+}$  in the materials after the reduction was confirmed by the blue-green band emission and the wide absorption band, observed only in the spectra of the reduced samples. These bands are congruent with the information previously reported in the literature. The relative contribution of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions depends on the excitation wavelength leading to a tunable emission phosphor with potential application in white LEDs.

# Índice

Agradecimientos .....	III
Resumen .....	IV
Abstract.....	V
Índice .....	VI
Lista de Figuras.....	IX
Lista de Tablas .....	XI
Lista de Abreviaturas .....	XII
Introducción.....	XIII
Capítulo 1 .....	16
<b>1.1 Naturaleza de la visión, luz blanca y diodos emisores de luz .....</b>	<b>17</b>
1.1.1 Visión, luz e iluminación .....	17
1.1.2 Sensibilidad triestímulo .....	18
1.1.3 Luz blanca .....	18
1.1.4 Diagrama y coordenadas de cromaticidad .....	19
1.1.5 Temperatura de color, CCT y $D_{uv}$ .....	22
1.1.6 Índice de reproducción cromática ( $R_a$ ) .....	23
1.1.7 Diodos emisores de luz, LEDs.....	24
<b>1.2 LEDs blancos y sus elementos .....</b>	<b>26</b>
1.2.1 LED .....	26
1.2.2 Encapsulante.....	27
1.2.3 Disipador de calor .....	28
1.2.4 Luminóforo .....	28
<b>1.3 Luminóforos y luminiscencia .....</b>	<b>28</b>
1.3.1 Mecanismo de luminiscencia.....	29
<b>1.4 Materiales de interés.....</b>	<b>31</b>
1.4.1 Tierras raras y europio .....	32
1.4.2 Red anfitrión .....	33
1.4.3 Método sol-gel.....	37
Capítulo 2 .....	39
<b>2.1 Síntesis.....</b>	<b>39</b>
2.1.1 Síntesis vía sol-gel .....	39
2.1.2 Procedimiento .....	40

<b>2.2 Reducción</b> .....	<b>42</b>
<b>2.3 Caracterización estructural</b> .....	<b>44</b>
2.3.1 Difracción de rayos X de polvos .....	44
2.3.2 Análisis Rietveld .....	44
2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX) .....	46
<b>2.4 Caracterización óptica</b> .....	<b>46</b>
2.4.1 Espectroscopia de fotoluminiscencia .....	46
2.4.2 Tiempos de vida .....	46
2.4.3 Esfera integradora: determinación de la eficiencia cuántica (QE) .....	46
2.4.3 Catodoluminiscencia (CL) .....	47
Capítulo 3 .....	48
<b>3.1 Condiciones de síntesis y reducción de las muestras</b> .....	<b>48</b>
3.1.1 Síntesis y tratamiento térmico .....	48
3.1.2 Agente reductor .....	49
3.1.3 Concentración de iones de $\text{Eu}^{3+}$ .....	49
.....	51
3.1.4 Tiempo de reducción .....	52
.....	53
.....	53
.....	53
3.1.5 Pruebas adicionales .....	53
3.1.6 Condiciones de síntesis y reducción seleccionadas .....	54
<b>3.2 Muestra <math>\text{Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Si}_2\text{O}_7</math></b> .....	<b>55</b>
3.2.1 Caracterización estructural: Difracción de rayos X .....	55
3.2.2 Caracterización estructural: Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDX) .....	59
3.2.3 Caracterización óptica: Fotoluminiscencia .....	60
3.2.4 Caracterización óptica: Tiempos de vida .....	62
3.2.5 Caracterización óptica: Diagrama de cromaticidad .....	65
<b>3.3 Muestra <math>\text{Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{SiO}_5</math></b> .....	<b>67</b>
3.3.1 Caracterización estructural: Difracción de rayos X .....	67
3.3.2 Caracterización estructural: Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDX) .....	70
3.3.3 Caracterización óptica: Fotoluminiscencia .....	71
3.3.4 Caracterización óptica: Tiempos de vida .....	73
3.3.5 Caracterización óptica: Diagrama de cromaticidad .....	75
<b>3.4 Caracterización complementaria</b> .....	<b>77</b>
3.4.1 Eficiencia cuántica .....	77
3.4.2 Catodoluminiscencia .....	77
Capítulo 4 .....	81
<b>4.1 Análisis y comparación entre sistemas</b> .....	<b>81</b>

<b>4.2 Conclusiones</b> .....	<b>84</b>
<b>4.3 Perspectivas</b> .....	<b>86</b>
Referencias .....	88
Apéndice A.....	97
<b>Cálculos</b> .....	<b>101</b>
Apéndice B.....	104
Apéndice C .....	108
Apéndice D.....	111

# Lista de Figuras

Figura 1. Evolución de las tecnologías de iluminación.....	17
Figura 2. Diagrama de cromaticidad CIE 1931.....	21
Figura 3. Configuración y funcionamiento de un diodo emisor de luz.....	24
Figura 4. Principales configuraciones para generar luz blanca a partir de tecnología LED. ....	26
Figura 5. Corte transversal de un LED blanco.....	27
Figura 6. Representación gráfica de uno de los posibles mecanismos de un centro emisor.....	29
Figura 7. Diagrama de coordenada configuracional.....	30
Figura 8. Estructura cristalina de la fase $\alpha$ - $Y_2Si_2O_7$ , vista lateral de la celda unitaria. ....	35
Figura 9. Estructuras de las unidades $[Si_3O_{10}]^-$ y $[SiO_4]^-$ .....	35
Figura 10. Vista lateral de la estructura cristalina de la fase $X_1-Y_2SiO_5$ .....	36
Figura 11. Esquema simplificado del proceso sol-gel.....	38
Figura 12. Montaje del sistema de reducción.....	43
Figura 13. Espectros de emisión del sistema $Y_{2(1-x)}Eu_{2x}Si_2O_7$ ( $x = 0.01, 0.03$ y $0.06$ ) después de la reducción.....	50
Figura 14. Espectros de emisión del sistema $Y_{2(1-x)}Eu_{2x}Si_2O_7$ ( $x = 0.01, 0.03$ y $0.06$ ) después de la reducción.....	51
Figura 15. Espectros de emisión del sistema $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$ , después de reducir la muestra a diferentes tiempos. ....	52
Figura 16. Espectros de emisión del sistema $Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$ , después de reducir la muestra a diferentes tiempos.....	53
Figura 17. Difractogramas de la muestra $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$ .....	56
Figura 18. Refinamiento Rietveld para el difractograma de la muestra $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$ .....	58

Figura 19. Imágenes SEM y mapeo elemental EDX, muestra $Y_{1.98} Eu_{0.02} Si_2 O_7$ .....	59
Figura 20. Espectros de emisión del material $Y_{1.98} Eu_{0.02} Si_2 O_7$ antes (a) y después (b) de la reducción.....	61
Figura 21. Espectros de excitación del material $Y_{1.98} Eu_{0.02} Si_2 O_7$ antes (a) y después (b) de la reducción.....	63
Figura 22. Curvas de decaimiento semilogarítmicas para la transición ${}^5D_0-{}^7F_2$ del $Eu^{3+}$ , muestra $Y_{1.98} Eu_{0.02} Si_2 O_7$ .....	65
Figura 23. Diagrama CIE (1931) característico de la emisión del material $Y_{1.98} Eu_{0.02} Si_2 O_7$ reducido por 36 h. ....	66
Figura 24. Patrones de difracción de la muestra $Y_{1.98} Eu_{0.02} Si O_5$ .....	68
Figura 25. Imágenes SEM y mapeo elemental EDX, muestra $Y_{1.98} Eu_{0.02} Si O_5$ .....	70
Figura 26. Espectros de emisión del material $Y_{1.98} Eu_{0.02} Si O_5$ antes (a) y después (b) de la reducción.....	72
Figura 27. Espectros de excitación del material $Y_{1.98} Eu_{0.02} Si O_5$ antes (a) y después (b) de la reducción.....	74
Figura 28. Curvas de decaimiento semilogarítmicas para la transición ${}^5D_0-{}^7F_2$ del $Eu^{3+}$ , muestra $Y_{1.98} Eu_{0.02} Si O_5$ .....	75
Figura 29. Diagrama CIE (1931) característico de la emisión del material $Y_{1.98} Eu_{0.02} Si O_5$ reducido por 78 h. ....	76
Figura 30. Espectros integrados y mapas CL de la muestra $Y_{1.98} Eu_{0.02} Si_2 O_7$ reducida.....	78
Figura 31. Espectros integrados y mapas CL de la muestra $Y_{1.98} Eu_{0.02} Si O_5$ reducida.....	79

## Lista de Tablas

Tabla 1. Condiciones de síntesis y reducción de los materiales sintetizados.....	45
Tabla 2. Condiciones de síntesis y reducción de los materiales seleccionados para su caracterización.....	54
Tabla 3. Datos de las reflexiones experimentales y del patrón referencia del sistema $\alpha$ - $Y_2Si_2O_7$ . .....	57
Tabla 4. Parámetros de red de la muestra $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$ obtenidos del refinamiento Rietveld. .....	58
Tabla 5. Porcentajes atómicos de los diferentes metales presentes en la muestra $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$ reducida.....	60
Tabla 6. Datos del Diagrama CIE para el material reducido $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$ . ....	67
Tabla 7. Datos de las reflexiones experimentales y del patrón referencia del sistema X1- $Y_2SiO_5$ . .....	69
Tabla 8. Porcentajes atómicos de los diferentes metales presentes en las muestras reducidas. .....	71
Tabla 9. Datos del Diagrama CIE para el material reducido $Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$ . ....	77

# Lista de Abreviaturas

<b>SPD</b>	Spectral Power Distribution / Distribución de potencia espectral
<b>CIE</b>	Commission Internationale de l'éclairage / Comisión Internacional de la iluminación
<b>RGB</b>	Red, Green and Blue / Rojo, Verde y Azul
<b>D<sub>uv</sub></b>	Distance from the Planckian locus / Desviación del Planckian locus
<b>CCT</b>	Correlated Colour Temperature / Temperatura de color correlativa
<b>ANSI</b>	American National Standard Institution / Instituto Nacional de Estándares Americanos
<b>CRI</b>	Colour Rendering Index / Índice de reproducción cromática
<b>LED</b>	Light Emitting Diode / Diodos Emisores de Luz
<b>SSL</b>	Solid State Lighting / Iluminación en Estado Solido
<b>RE</b>	Rare Earth / Tierras Raras
<b>MT</b>	Metal Transition / Metales de transición
<b>TDOM</b>	Time-Domain Optical Memory / Memoria Óptica Dependiente del Tiempo
<b>PDF</b>	Powder Diffraction File / Archivo de Difracción de Polvo
<b>ICDD</b>	International Centre for Diffraction Data /Centro Internacional de Datos de Difracción
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscope / Microscopia Electrónica de Barrido
<b>EDX</b>	Energy Dispersive X-ray / Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X
<b>Xe-arc</b>	Xenon arc / Lámpara de Arco de Xenón
<b>QE</b>	Quantum Efficiency / Eficiencia Cuántica
<b>CCD</b>	Charge Coupled Device / Dispositivo de Carga Acoplada
<b>CL</b>	Cathodoluminescence / Catodoluminiscencia

# Introducción

En los últimos años, se ha puesto especial atención a los materiales luminiscentes de emisión blanca de una sola fase, principalmente por su aplicación en tecnologías de iluminación en estado sólido; ya que facilitan el ajuste de color, solucionan los inconvenientes de la auto-absorción, y por lo tanto, simplifican el proceso de producción de los dispositivos de iluminación [1–3]. Usualmente, este tipo de materiales se obtienen codopando una sola matriz con múltiples activadores o introduciendo un solo ion en una matriz que exhibe múltiples sitios cristalográficos [3].

Recientemente, la mezcla de valencias de iones de europio en una sola matriz inorgánica se considera una alternativa con potencial para el diseño y desarrollo de emisores blancos de una sola fase. Como ión, el europio puede tener dos valencias, divalente o trivalente; en conjunto las emisiones de ambas especies pueden abarcar regiones del espectro correspondientes a los colores azul, verde amarillo y rojo, componentes importantes de la luz blanca [4–10]. Por lo anterior, la presencia de ambos iones como centros emisores en una sola matriz podría proporcionar una emisión de color sintonizable, dando lugar al desarrollo de un luminóforo de luz blanca de una sola fase.

Esta combinación se ha explorado principalmente en matrices que contienen metales alcalinos o alcalinotérreos que facilitan la reducción de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  a iones de  $\text{Eu}^{2+}$ , debido a que forman estructuras apropiadas en términos de carga [11–15]. Sin embargo, existe poca información sobre el comportamiento de los iones divalentes del europio en matrices formadas por especies con valencia 3+, que no contienen este tipo

de especies. A pesar de que éstos compuestos no se consideran aptos para alojar iones divalentes se ha reportado que es posible [16–18].

Entre las especies trivalentes, los iones de itrio, se pueden encontrar con frecuencia en diversas estructuras utilizadas como base de materiales luminiscentes, ya que, según lo que se ha reportado en la literatura, mejora sus propiedades ópticas [19,20]. Por otro lado, las matrices basadas en silicatos se han destacado en distintas investigaciones por sus excelentes propiedades, como su estabilidad térmica y química [21–26]. De lo anterior, se deduce que los silicatos de itrio son una opción interesante para su estudio como matriz de centros emisores formados por iones de  $\text{Eu}^{2+}$ .

Hasta el momento, sólo una investigación ha reportado la reducción de iones de  $\text{Eu}^{3+}$  en este tipo de materiales. Sokolnicki preparó la fase alfa del material  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  por reacción de los materiales nanoestructurados  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$ ) y silicio coloidal a altas temperaturas. Posteriormente, trató las muestras a diferentes temperaturas aplicando una atmósfera reductora (75%  $\text{N}_2$  + 25%  $\text{H}_2$ ). La presencia de iones de  $\text{Eu}^{2+}$  se confirmó por resonancia paramagnética electrónica (EPR) y se demostró que las condiciones de síntesis influyeron en las propiedades espectroscópicas [17].

El objetivo principal del presente trabajo es sintetizar un material luminiscente capaz de emitir luz blanca debido al traslape que presentan las bandas de emisión características. Para dicho fin, y tomando como base todo lo antes mencionado, se ha propuesto la introducción de iones de  $\text{Eu}^{3+}$  en una matriz basada en silicatos de itrio para posteriormente reducirlos parcialmente a  $\text{Eu}^{2+}$  y aprovechar las propiedades ópticas de la combinación de ambas especies.

Para cumplir con el objetivo se han planteado los siguientes objetivos particulares:

1. Seleccionar la fase a estudiar para el sistema propuesto.

- 1.1 Recopilación de información en la literatura.

2. Sintetizar y dopar con  $\text{Eu}^{3+}$  las fases seleccionadas para los silicatos de itrio.
3. Determinar las condiciones para reducir los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Eu}^{2+}$ .
  - 3.1 Realizar pruebas preliminares
  - 3.2 Determinar la temperatura y el tiempo de reducción.
4. Caracterizar los materiales obtenidos.
  - 4.1 Difracción de rayos X
  - 4.2 Espectroscopia de fluorescencia
  - 4.3 Tiempos de vida
  - 4.4 Catodoluminiscencia
  - 4.5 Determinación de la eficiencia cuántica
5. Seleccionar el material que posea las mejores propiedades.

# Capítulo 1

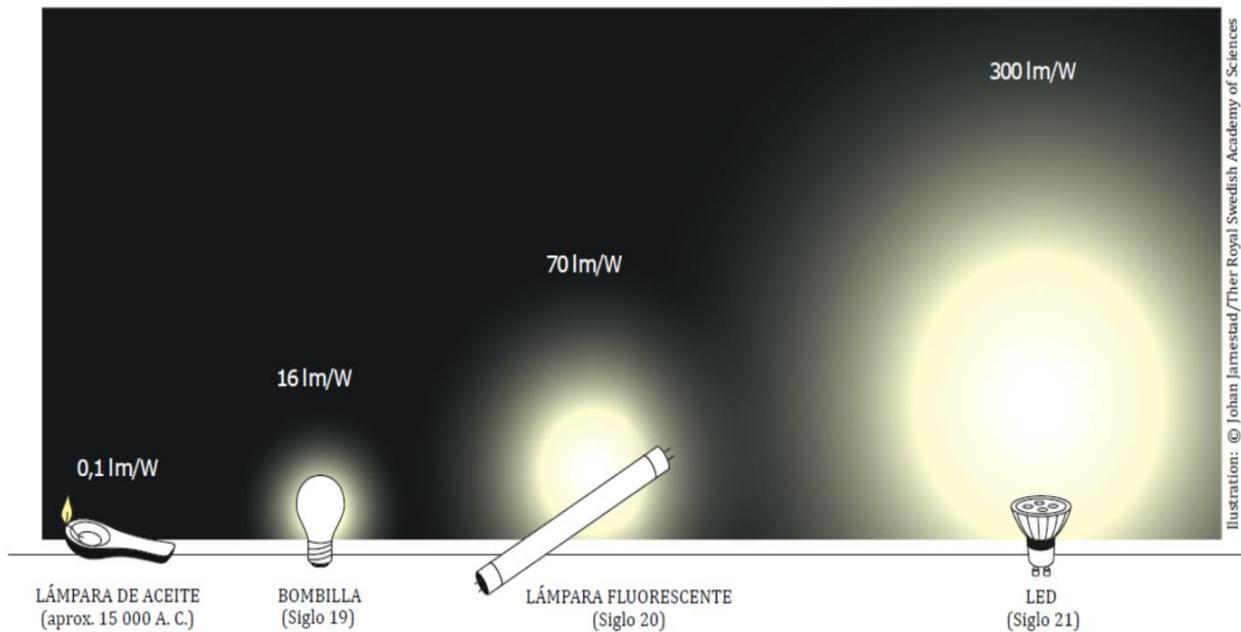
## Marco teórico

Actualmente, las necesidades y las actividades cotidianas de la vida moderna demandan un gran consumo de combustibles fósiles; los cuáles contribuyen significativamente en la contaminación y deterioro del medio ambiente. La principal fuente de emisiones de efecto invernadero es la producción de electricidad, ya que el mayor porcentaje de la producción proviene de la quema de combustibles. Uno de los sectores que consumen un mayor porcentaje de electricidad es el sector de la iluminación artificial. En consecuencia, es de suma importancia la renovación de dicho sector optimizando el aprovechamiento de la electricidad consumida por los dispositivos de iluminación [27–29].

Debido a sus excelentes características como su bajo consumo de energía, largo tiempo de vida útil, mínima contaminación del medio ambiente y su alta eficiencia los diodos emisores de luz blanca representan una excelente alternativa a las fuentes convencionales de iluminación artificial (Figura 1) [29–31]. Por lo anterior, en los últimos años se ha incrementado el interés por optimizar sus componentes o incluso el desarrollar nuevos elementos con mejores características [32]. En este contexto, uno de los componentes con mayor relevancia de estudio es el material luminiscente, también conocido como **luminóforo**<sup>1</sup>, ya que juega un papel determinante en la eficiencia total del dispositivo y en la calidad de la luz producida [23,30,33–35].

---

<sup>1</sup> La expresión “*fósforo*” es la traducción literal al español del término en inglés “*phosphor*” que se emplea para denominar a



**Figura 1.** Evolución de las tecnologías de iluminación.

*Las lámparas LED requieren menos energía para emitir luz que las fuentes convencionales de iluminación artificial. Aproximadamente una cuarta parte del consumo mundial de electricidad se utiliza para fines de iluminación, las lámparas LED de alta eficiencia energética contribuyen a preservar los recursos de la Tierra.*

## 1.1 Naturaleza de la visión, luz blanca y diodos emisores de luz

### 1.1.1 Visión, luz e iluminación

El sentido de la vista es una de las principales capacidades sensoriales que permiten percibir nuestro entorno. Esta facultad está asociada a un proceso complejo de etapas múltiples que depende en gran medida de la interacción con la luz, ya que, dentro del globo ocular, la energía de la luz se transforma en impulsos nerviosos. Estos estímulos proveen información al ojo para que, con base al conocimiento almacenado en el cerebro, sea capaz de interpretar objetos o situaciones en su medio. Por esta razón, la iluminación es un factor importante en el desarrollo cotidiano de una persona, ya que la percepción de atributos tales como el color, el tamaño y la forma de las cosas cambia dependiendo de la cantidad y el tipo de luz presente en los alrededores [28]. En general, un sistema de iluminación debe proporcionar al usuario visibilidad para permitirle realizar sus tareas; sin embargo, las condiciones óptimas de estas actividades varían dependiendo de la naturaleza del espacio en el que se llevan a cabo y esto da lugar a diferentes necesidades de iluminación. Debido a lo anterior, el diseño

de fuentes de luz depende en gran medida de las propiedades de la visión y su calidad estará determinada en parte por el grado en el que los dispositivos cubran las necesidades de dichas actividades tomando en cuenta el factor de mayor importancia con base en las características del espacio [28,33,36].

### **1.1.2 Sensibilidad triestímulo**

Dentro del ojo los procesos primarios de la visión inician cuando las imágenes se proyectan en la retina. Esta membrana contiene células detectoras conocidas como receptores, que captan la energía de la luz y la transforma en estímulos nerviosos. Estos receptores pueden ser de dos tipos, bastones o conos [28,36].

Los bastones son muy sensibles y no son capaces de distinguir entre colores, ya que sólo poseen un tipo de fotopigmento. Estas células se encuentran fuera de la parte central de la retina, son responsables de la visión periférica y toman un papel muy importante cuando el ojo se adapta a la oscuridad (visión escotópica). En condiciones de alta luminosidad, la respuesta de los bastones se satura y la visión queda regulada completamente por los conos (visión fotópica) [36].

Los conos se concentran en la parte central de la retina; son menos sensibles que los bastones, pero poseen una mayor resolución espacial. Son capaces de recibir las longitudes de onda de tres diferentes intervalos que se encuentran representados por un color: longitudes de onda corta (azul), longitudes de onda media (verde) y longitudes de onda larga (roja). Debido a que cada fotopigmento posee una sensibilidad espectral diferente somos capaces de distinguir colores. La visión fotópica está involucrada en la mayoría de las actividades humanas por lo que es la más importante desde el punto de vista de la tecnología de iluminación [35–37].

### **1.1.3 Luz blanca**

La radiación del sol es el contexto en el que la vista humana ha evolucionado durante millones de años [28,33]. El espectro de emisión de esta estrella abarca un amplio intervalo de radiación electromagnética que va desde la región infrarroja hasta el ultravioleta, sin embargo, ya que el ojo es capaz de percibir únicamente las

radiaciones de los siete colores del espectro visible, la luz que proporciona el sol como principal fuente de iluminación es una luz blanca generada por la superposición de dichas radiaciones. Por lo tanto, el principal objetivo en el diseño de fuentes de iluminación es la generación de luz blanca [23,33,38].

Debido a la sensibilidad triestímulo, existen numerosas formas en que los componentes espectrales pueden combinarse para producir el mismo color de luz. Por lo tanto, las características de color varían de una combinación a otra en cada dispositivo. Esta es una de las razones por la cual el color es un aspecto importante a la hora de evaluar productos de iluminación [34,36].

Para caracterizar la emisión de una fuente de iluminación es necesario considerar dos aspectos importantes, la sensación de brillo y la sensación de color. La sensación visual de brillo está relacionada a cantidades designadas por el término luminoso, cuanto más luminosa sea una fuente de luz mayor será la capacidad del ojo para distinguir pequeños contrastes y matices de color. Por otro lado, la sensación de color es mucho más compleja, pero se ha logrado formular con satisfacción algunos conceptos básicos que apoyan la descripción de las características de las fuentes de luz [36]. Estos conceptos son de crucial importancia para describir las fuentes de luz con aplicación a iluminación, puesto que de acuerdo a sus características la emisión de un dispositivo será mejor para una actividad que para otra [28].

#### **1.1.4 Diagrama y coordenadas de cromaticidad**

La cromaticidad es una característica que describe el color de la luz sin tomar en cuenta su intensidad luminosa. Permite la especificación matemática de cualquier color de luz partiendo del hecho experimental de que la mayoría de los colores pueden ser imitados con precisión por una combinación de no más de tres colores primarios apropiados, por ejemplo, rojo, verde y azul. Estos tres colores se conocen como valores triestímulo [36]. Sin embargo, se ha observado que para especificar algunos colores es necesario el uso de cantidades negativas de estos estímulos. Este inconveniente se ha resuelto con la introducción de estímulos imaginarios X, Y y Z que pueden obtenerse al integrar la distribución de potencia espectral (SPD por sus siglas

en inglés) de la fuente junto con las funciones estándar de ajuste de color introducidas por la Comisión Internacional de la Iluminación (CIE por sus siglas en francés), ya que la distribución de potencia espectral describe la energía emitida por una fuente en las diferentes longitudes de onda del espectro visible y determina cómo se observa la luz [36,39].

A partir de estos estímulos imaginarios es posible obtener las coordenadas de cromaticidad ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ); conceptos que se introdujeron con el fin de simplificar la descripción del color de una fuente de luz en términos que puedan compararse y especificarse fácilmente. Debido a que la tercera coordenada ( $z$ ) por definición no aporta información adicional, la descripción de colores puede realizarse en un plano por medio de dos de las coordenadas de cromaticidad ( $x$ ,  $y$ ), este plano se conoce como diagrama de cromaticidad [36,39].

En la Figura 2 se muestra el diagrama de cromaticidad diseñado por la CIE en 1931. Este diagrama es un medio simple de mezclar colores, cada par de coordenadas de cromaticidad corresponde a un color único de luz según el modelo de visión humana y el principio de la mezcla de colores se deduce de la composición del diagrama [36,39].

Su construcción está basada en un conjunto arbitrario de colores primarios [RGB]. Los estándares de la CIE ubican los colores reales en una curva en forma de herradura que se cierra en la parte inferior por una línea recta. El fondo de color es sólo para referencia visual, ya que el diagrama no toma en cuenta la luminosidad. Los números alrededor indican la longitud de onda de luz monocromática de las coordenadas en nanómetros. Las coordenadas ubicadas fuera del área sombreada representan colores que no son visibles para los humanos. Dentro de la curva se encuentra el *Planckian locus*, un **locus**<sup>2</sup> que representa la curva correspondiente a los colores que se asignarían a un cuerpo negro a diferentes temperaturas. La región en las proximidades de estos puntos define el color blanco. Los tonos rojos, verdes y azules residen en regiones que abarcan desde el blanco hacia las esquinas correspondientes del diagrama. Las regiones naranja, amarilla, azul-verde, violeta y rosa están situadas

---

<sup>2</sup> En el contexto del escrito, la palabra "*locus*" hace alusión a un lugar geométrico formado por el movimiento de un punto que cumple ciertas condiciones geométricas o reglas matemáticas, su plural es *loci*.

entre las esquinas. El diagrama de cromaticidad también puede utilizarse para la combinación de colores, en la ilustración se muestra como las cromaticidades de las fuentes de luz indicadas por los círculos azules y rojos pueden mezclarse para coincidir con la cromaticidad marcada por la cruz [36,39].

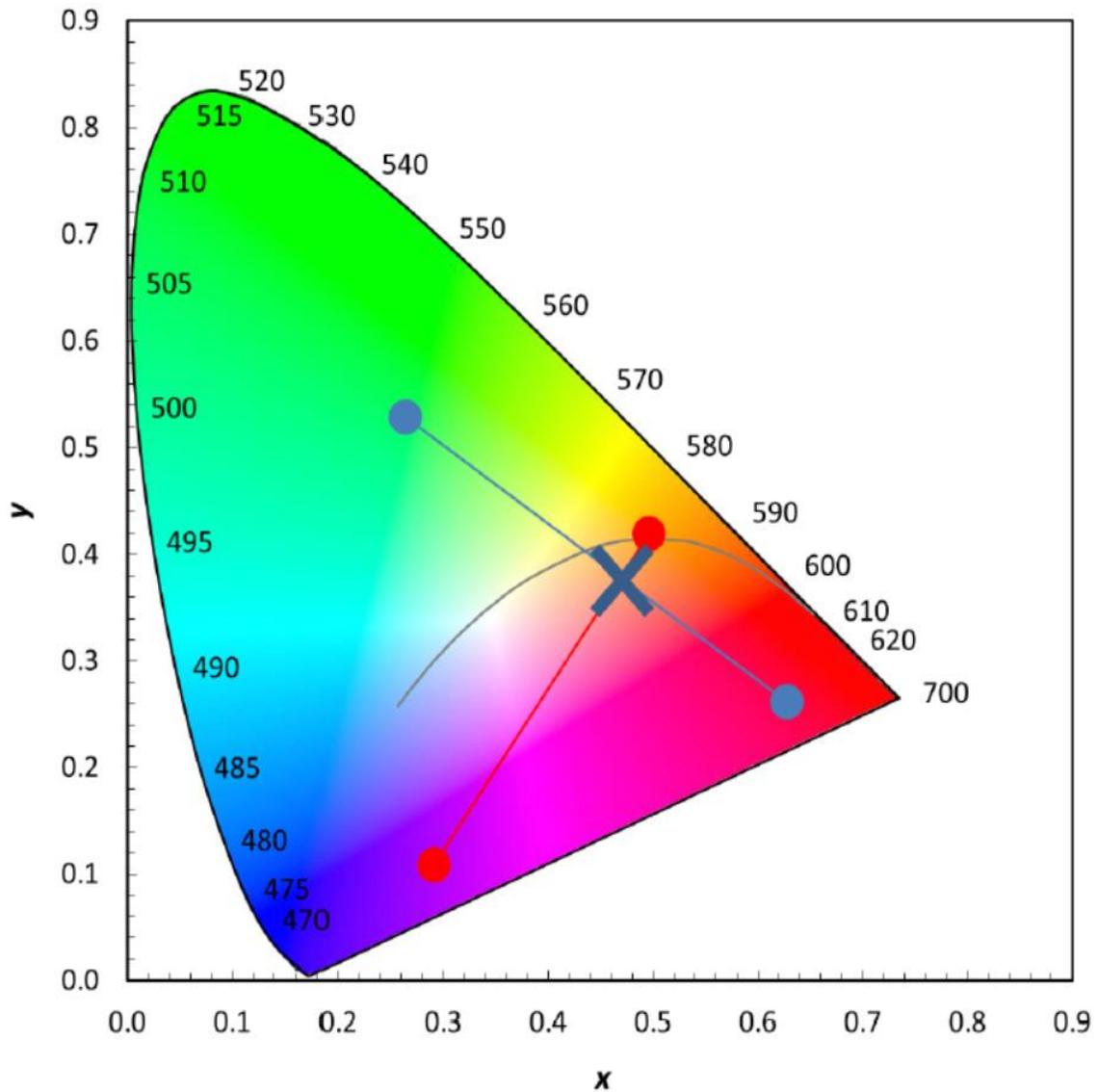


Figura 2. Diagrama de cromaticidad CIE 1931

### 1.1.5 Temperatura de color, CCT y $D_{uv}$

La cromaticidad está representada por las coordenadas  $(x, y)$ , sin embargo éstas no están relacionadas a un atributo percibido. Por lo tanto, es necesario el uso de otras características auxiliares como lo son la temperatura de color y la distancia o desviación de locus de radiación de cuerpo negro,  $D_{uv}$ , para transmitir el color de la luz emitida [39].

La temperatura de color es un aspecto relacionado a la apariencia “fría” (azulada) o “cálida” (amarillenta) de la luz blanca nominal. Caracteriza la apariencia de la luz emitida, no el color de los objetos iluminados. De manera más específica, la temperatura de color es una métrica relacionada a la apariencia de la fuente de luz tomando como referencia un radiador de cuerpo negro cuando se calienta a altas temperaturas. A medida que el cuerpo negro se calienta se vuelve rojo, naranja, amarillo, blanco y finalmente azul; así que la temperatura de color, dada en kelvin (K), es la temperatura a la cual la radiación de un cuerpo negro al ser calentado se acerca más al color de la fuente de luz en cuestión. Si la cromaticidad de una fuente no es exactamente igual a cualquiera de las cromaticidades de un radiador de cuerpo negro, se puede asignar una temperatura de color correlacionada (CCT por sus siglas en inglés) [36,39].

La temperatura de color simplifica una distribución de potencia espectral compleja a un número simple; por esta razón puede haber una discrepancia entre las mediciones numéricas y la percepción humana. Para afrontar este problema se ha formulado el  $D_{uv}$ , una medida introducida por el Instituto Nacional de Estándares Americanos (ANSI por sus siglas en inglés), que permite cuantificar la distancia entre la cromaticidad de una fuente de luz determinada y un radiador de cuerpo negro de igual temperatura de color. Un valor de  $D_{uv}$  negativo indica que la fuente está por debajo del locus de cuerpo negro y que tiene un matiz purpúreo, por otro lado un valor positivo señala que la fuente se encuentra por encima del locus, teniendo un tinte verdoso. Cada conjunto de valores específicos de CCT y de  $D_{uv}$  corresponden a un par específico de coordenadas de cromaticidad [36,39].

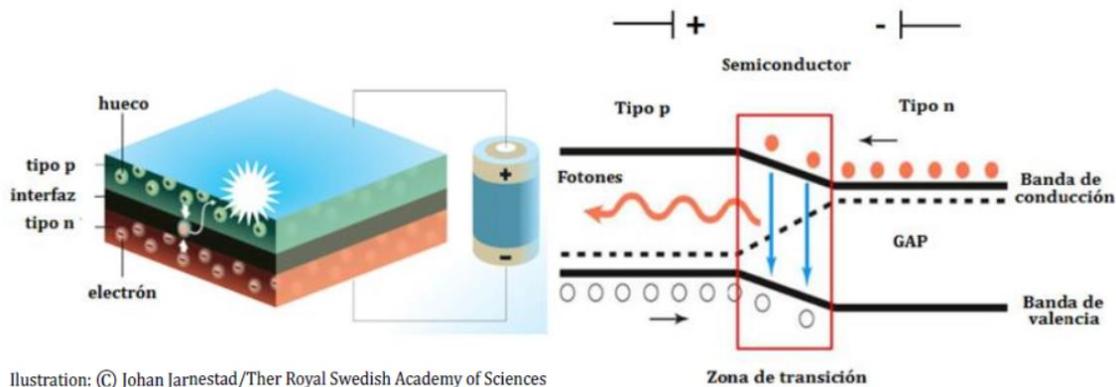
### **1.1.6 Índice de reproducción cromática ( $R_a$ )**

A pesar de que una fuente de luz blanca pueda tener coordenadas de color muy cercanas a la curva de radiación de cuerpo negro, la fuente no puede reproducir colores puros cuando ilumina un objeto si las longitudes de onda reflejadas por la superficie están ausentes en la fuente. Para representar bien el color de un objeto, una fuente de luz debe contar con un espectro amplio de longitudes de onda [33,34]. Por otro lado, debido a las propiedades de la visión, se pueden obtener las mismas coordenadas de cromaticidad para fuentes que tienen diferentes espectros, estas fuentes de luz se denominan metaméricas. Sin embargo, después de que la luz se refleja en un objeto iluminado, se altera de acuerdo con el espectro de reflectividad, lo que da como resultado un desplazamiento de las coordenadas de cromaticidad. Entonces, un objeto iluminado por fuentes metaméricas puede aparecer visualmente con diferentes colores, ya que los espectros de reflectividad producirán diferentes cambios colorimétricos para diferentes composiciones espectrales de las fuentes [36]. La reproducción del color es un factor principal para determinar cómo aparecerán los objetos al ser iluminados por una fuente de luz y está relacionada a la interacción de la distribución de potencia espectral de una fuente de luz y la función de reflectancia espectral del objeto. Al menos tres aspectos de la reproducción del color son relevantes para la selección y aplicación de fuentes de luz. Estos incluyen la reproducción correcta de los colores para que estos se muestren como lo harían bajo una fuente de referencia, la reproducción de los colores tal que los objetos se muestren más gratos a la vista y la capacidad de una fuente para permitirle a un sujeto distinguir entre una gran variedad de colores cuando se ven simultáneamente. En otras palabras, fidelidad, preferencia y discriminación. La importancia relativa de estos diferentes elementos de la reproducción del color depende de la aplicación [39].

Dentro de las métricas de reproducción de color se encuentra el índice de reproducción cromática  $R_a$  (CRI por sus siglas en inglés), que es una medida cuantitativa que valora, de forma simplificada, la habilidad de una fuente de iluminación para reproducir fielmente los colores de los objetos en comparación con una fuente de referencia. Tanto el concepto como el método fue desarrollado por la

CIE y funciona sobre una escala adimensional que va de 0 a 100 (ya que es la razón entre dos cantidades en la misma unidad de medida). Un  $R_a$  igual a 100 indica que la fuente reproduce los colores de una manera idéntica a la referencia [37,40]. En general, una fuente con un valor de  $R_a$  ubicado entre 70-80 se considera aceptable para aplicaciones interiores, mientras que puntajes situados entre 80-90 se consideran buenos y los puntajes iguales o mayores a 90 son excelentes. El sol de mediodía, los bulbos incandescentes y otros radiadores de cuerpo negro tienen un  $R_a$  cercano a 100. Esta medida tiene sus limitaciones, ya que es una medida promedio, sin embargo, a pesar de que existen alternativas estandarizadas, el método de prueba de color de la CIE todavía sigue siendo el estándar actual manteniéndose integrado dentro de numerosas especificaciones y regulaciones. Es útil como medio de comparación entre diferentes tipos de fuentes de luz en gran parte similares [23,34,39].

### 1.1.7 Diodos emisores de luz, LEDs



**Figura 3.** Configuración y funcionamiento de un diodo emisor de luz

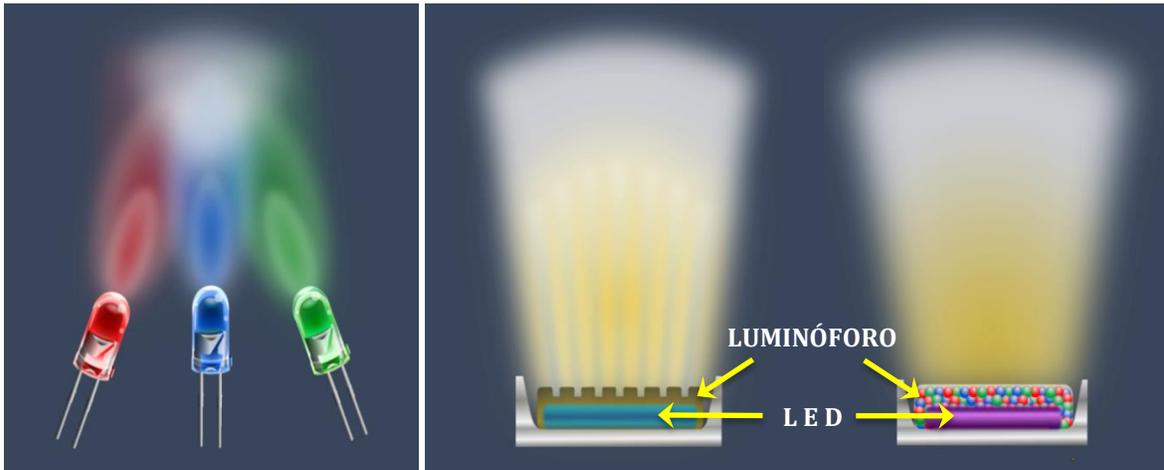
Un diodo emisor de luz básico (LED por sus siglas en inglés) es un dispositivo compuesto por dos materiales semiconductores unidos entre sí, uno de tipo p (con carga positiva) y otro de tipo n (con carga negativa). Cuando se aplica una diferencia de potencial en el sistema los electrones situados en la capa de valencia del material tipo n adquieren una energía igual a la de la banda prohibida y saltan a la banda de conducción. Estos electrones se mueven hacia el polo positivo y cuando llegan a la interfaz, la zona de unión entre ambos materiales, se relajan a su estado fundamental saltando a la banda de valencia del material tipo p emitiendo el exceso de energía en

forma de fotones. En otros términos, los huecos generados en el material tipo p que se mueven en dirección al polo negativo se combinan con los electrones del material tipo n al llegar a la interfaz, lo anterior se describe en la Figura 3 [31,36]. El proceso puede alcanzar rendimientos cuánticos cercanos a la unidad; con poca diferencia de potencial aplicada se consigue un alto rendimiento de luz producida [23,36,41,42].

Los primeros LEDs emitían en el espectro rojo visible y se comenzaron a producir industrialmente a finales de los años sesenta e inicios de los setenta, la Compañía Monsanto fue la primera entidad comercial en producirlos en masa; las pantallas numéricas utilizadas en calculadoras y relojes de pulsera fueron unas de sus primeras aplicaciones [43]. Con el tiempo se lograron desarrollar dispositivos eficientes de emisión roja y amarilla y algunos no tan eficientes de luz verde que se utilizaban en la fabricación de pantallas de información localizadas en trenes subterráneos, aeropuertos y estaciones del tren de China. Sin embargo, hasta ese momento no existían LEDs azules o verdes con la intensidad suficiente para reproducir el espectro de colores requeridos para generar luz blanca. Fue hasta los años noventa cuando Shuji Nakamura y colaboradores desarrollaron LEDs basados en nitruros de Ga, In y Al, que fue posible la optimización de los LEDs azules. Con este hallazgo se dio paso a la extensión del espectro que podía reproducirse y así mismo, al desarrollo de dispositivos emisores de luz blanca [30].

La generación de luz blanca a partir de tecnología LED puede lograrse por medio de dos principales configuraciones (Figura 4). La primera, generalmente nombrada como sistema RGB, es la combinación de tres dispositivos independientes; uno de emisión roja (R), uno de emisión verde (G) y uno más de emisión azul (B). La segunda, es la transformación parcial o total de la emisión de un LED a través de un luminóforo; dependiendo de la naturaleza de éste se puede emplear un LED de emisión azul o uno de emisión ultravioleta. Arreglos comunes son: el empleo de un material de emisión amarilla que convierte parcialmente la luz de un LED azul o el uso de una mezcla de materiales de emisión azul, verde y roja excitados por un LED ultravioleta [1,23,38,42]. Entre ambas alternativas el uso de LEDs múltiples ofrece la

posibilidad de alcanzar una mayor eficiencia, pero se enfrentan a ciertas desventajas como la baja eficiencia de los LEDs de emisión verde [39,44]. Se han preferido los dispositivos basados en la combinación luminóforo-LED por su fabricación simple y de bajo costo [1,45].



**Figura 4.** Principales configuraciones para generar luz blanca a partir de tecnología LED.

*Izquierda, combinación de tres LEDs independientes (sistema RGB). Derecha, conversión total o parcial de la emisión de un LED a través de un material luminiscente.*

## 1.2 LEDs blancos y sus elementos

Comúnmente conocidos como **LEDs blancos**<sup>3</sup>, los dispositivos diseñados a partir del acoplamiento luminóforo-LED fueron manufacturados por primera vez por la empresa japonesa Nichia y utilizaban un material de emisión amarilla basado en óxidos mixtos de itrio-aluminio dopados con cerio en conjunto con un LED azul [30]. Conformados por cuatro elementos básicos: disipador de calor, encapsulante, LED y luminóforo (Figura 5); este diseño ha llegado a tener un lugar importante en el mercado de la iluminación artificial [45,46].

### 1.2.1 LED

Para excitar el material luminiscente es esencial utilizar un dispositivo de longitud de

---

<sup>3</sup> Aunque el término "**LED blanco**" técnicamente engloba todos los posibles arreglos de LEDs para generar luz blanca, es más frecuente que este término se utilice para referirse a los dispositivos diseñados a partir del acoplamiento luminóforo-LED.

onda corta y alta energía como aquellos que emiten en las regiones del espectro azul o ultravioleta [40,44]. En el caso de los LEDs azules el material semiconductor de preferencia es el InGaN debido a su alta eficiencia [45].

### 1.2.2 Encapsulante

Convencionalmente el encapsulante cumple dos funciones importantes: la gestión de los rayos ópticos y la protección mecánica y del medio ambiente de los demás componentes. Debido a ello, el material utilizado debe tener alta dureza, ser sumamente transparente, resistente a las condiciones del medio ambiente, contar con altos índices de refracción y alta conductividad térmica. La resina epóxica se había utilizado comúnmente [33,38,44], sin embargo las aplicaciones de alta potencia incrementan la generación de calor que promueve su degradación. La resina de silicona es un remplazo común, ya que tiene alta transparencia y es resistente a la radiación ultravioleta y al incremento de temperatura, sin embargo, este material es menos denso y más suave, además de que su adherencia es débil. Materiales híbridos se han estado investigando como una opción [45].

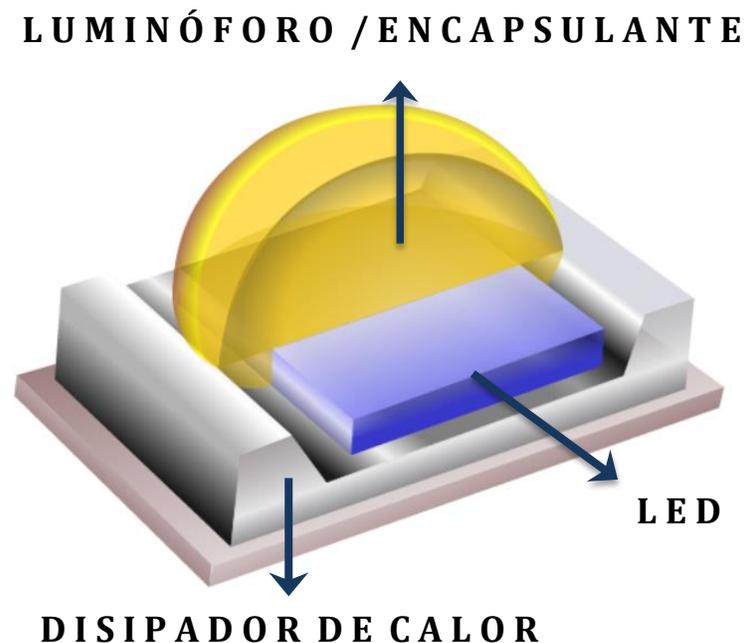


Figura 5. Corte transversal de un LED blanco.

### **1.2.3 Disipador de calor**

La disipación del calor no era una preocupación primaria hasta que surgieron las aplicaciones de alta potencia donde se tiene una mayor demanda de flujo luminoso. El control de la temperatura se regula por la incorporación de placas que tienen como objetivo el disipar el calor generado. Estas placas pueden ser de metal o materiales cerámicos con buenas propiedades térmicas y buenas capacidades de disipación de calor [45].

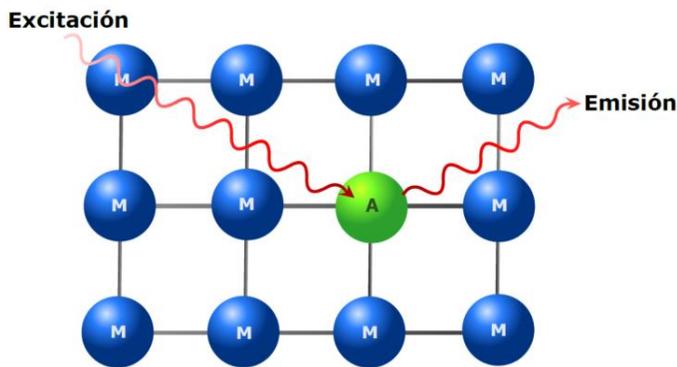
### **1.2.4 Luminóforo**

Es el material que transforma, ya sea de manera parcial o completa, la emisión del LED [1,23]. Destaca de entre los demás elementos por ser pieza clave en la calidad total del producto final, puesto que afecta significativamente la eficiencia total y su composición y nivel de pureza definen las características de la luz producida como el brillo, el color, el matiz o la saturación [39,46,47]. Por tal motivo, muchas de las investigaciones en tecnología LED están enfocadas en optimizar, diseñar y desarrollar materiales con mejores propiedades [26,40,48].

## **1.3 Luminóforos y luminiscencia**

Un luminóforo es un cuerpo capaz de transformar ciertos tipos de energía en luz; esta propiedad se conoce como luminiscencia y dependiendo de la naturaleza de la energía que suscita el fenómeno se puede hablar de diferentes tipos [4,8,48,49]. Cuando la energía utilizada para inducir el proceso proviene de una fuente externa de radiación electromagnética se denomina fotoluminiscencia [4,8]. Los luminóforos utilizados en el diseño de LEDs blancos se encuentran clasificados dentro de los materiales fotoluminiscentes [2]. Entre las diversas investigaciones, es posible encontrar una variedad de materiales luminiscentes basados tanto en compuestos orgánicos como inorgánicos. Sin embargo, es más común encontrar luminóforos basados en materiales inorgánicos, ya que su desarrollo ha sido más activo [34].

La luminiscencia de los sólidos inorgánicos puede proceder de un centro emisor o de su naturaleza semiconductor (banda prohibida o bandgap) [50]. En los últimos años, se ha observado que, principalmente en aplicaciones de iluminación en estado sólido (SSL por sus siglas en inglés), el uso de centros emisores alojados en una



**Figura 6.** Representación gráfica de uno de los posibles mecanismos de un centro emisor.

*A* represente el activador o centro emisor y *M* los iones que forman la matriz.

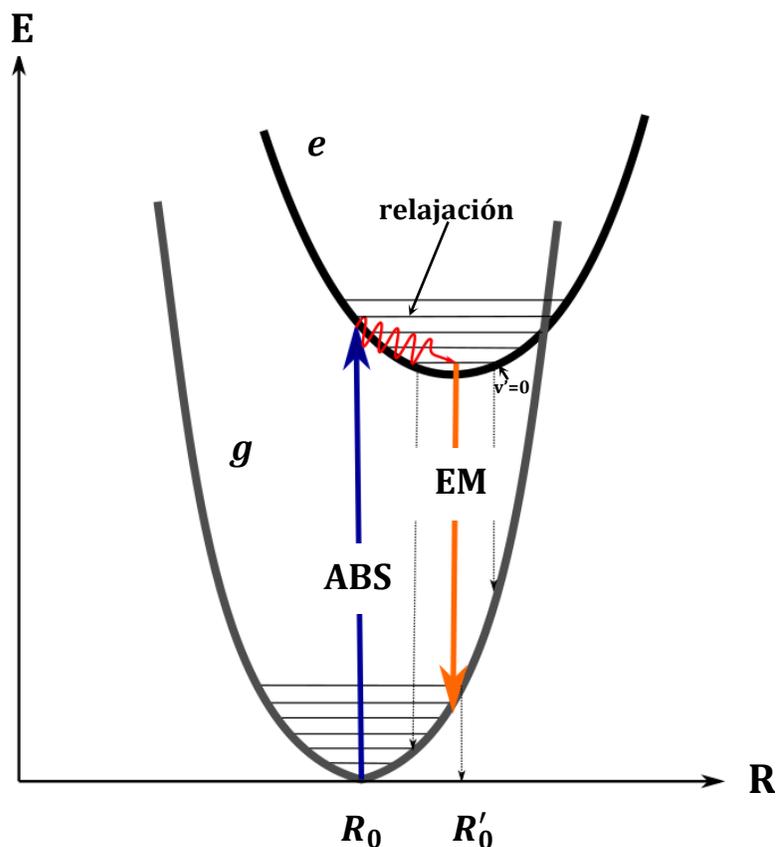
matriz o red anfitrión es más frecuente. En este tipo de materiales la red anfitrión constituye la mayor parte del luminóforo y los centros emisores o activadores, generalmente son impurezas incorporadas a la matriz (Figura 6) [4,8,48,51].

Debido a sus propiedades, las especies más utilizados como centros emisores son los iones de tierras raras (RE) y de metales de transición (MT) [4,8]. Entre estos elementos se pueden distinguir dos tipos de activadores. Aquellos cuyos niveles de energía involucrados en la emisión tienen poca interacción con la red anfitrión y aquellos que interactúan fuertemente con la matriz. Ejemplos típicos del primer tipo son los iones de lantánidos con valencia 3+ ( $\text{Ln}^{3+}$ ) donde las transiciones ópticas ocurren solamente entre los subniveles 4f, que se encuentran protegidos de su entorno por los electrones externos. Por otro lado, especies como el  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  y el  $\text{Ce}^{3+}$  son casos del segundo tipo [40].

### 1.3.1 Mecanismo de luminiscencia

En general, el proceso de luminiscencia puede dividirse en las siguientes etapas: absorción de energía, transferencia de energía y emisión [40]. La primera etapa es la absorción de energía. Frecuentemente, los niveles de energía del centro emisor pueden ser poblados por excitación directa, sin embargo, en algunos casos cuando la absorción del activador es demasiado débil, es necesaria una transferencia de energía [48,49]. Por lo tanto, la absorción no necesariamente tiene lugar en el ion activador en

sí. Entonces, la absorción puede ocurrir en una segunda impureza diferente del ion activador, conocida como sensibilizador, o en la misma red anfitrión [49]. En estas circunstancias, la transferencia de la energía absorbida al centro emisor debe suceder antes que la emisión [40].



**Figura 7.** Diagrama de coordenada configuracional.

*En el diagrama se describe el mecanismo de luminiscencia. (g) representa el estado fundamental y (e) el estado excitado del activador,  $v'=0$  señala el estado de vibración más bajo en (e),  $R_0$  es la distancia internuclear entre el activador y sus ligandos en equilibrio en el estado fundamental (g) y  $R'_0$  es la distancia en equilibrio del estado excitado (e). El desplazamiento de las parábolas está dado por  $\Delta R = R'_0 - R_0$ .*

Describiendo el proceso de forma simple, el mecanismo de luminiscencia inicia cuando la energía de excitación es absorbida o transferida al activador, éste es promovido a uno de los estados excitados superiores. Debido a que la distancia interatómica en equilibrio entre el ion activador y sus ligandos en estado fundamental difiere con la del estado excitado, el centro emisor termina en un estado de alta vibración dentro del estado electrónico excitado. Para que el ion regrese a su estado

fundamental primero debe ajustar su posición para que la distancia sea igual a la del equilibrio que pertenece al estado excitado. Para ello, debe relajarse al nivel vibratorio más bajo, disipando parte de la energía a través de la red anfitrión como energía fonónica. En este punto, el sistema vuelve a su estado electrónico fundamental emitiendo la diferencia de energía en forma de radiación [4]. Como consecuencia la energía de la emisión siempre será menor a la energía requerida para excitar el sistema; a esta diferencia se le conoce como desplazamiento de Stokes [2,4,49]. Lo anterior se representa en el diagrama de coordenada configuracional (Figura 7), usualmente utilizado para describir el mecanismo de luminiscencia [2,4].

Con bastante frecuencia, el color de la emisión puede ajustarse eligiendo el activador apropiado sin la necesidad de cambiar la red anfitrión en la que se encuentran incorporadas las impurezas. Es importante mencionar que el mecanismo de luminiscencia compite con otros mecanismos, radiativos o no radiativos. Para diseñar un material eficiente es necesario evitar o suprimir dichos fenómenos, ya que la eficiencia cuántica se define como la cantidad de fotones emitidos divididos por el número de fotones absorbidos [49].

## **1.4 Materiales de interés**

Para el diseño de LEDs blancos se han estudiado diversos arreglos de LEDs y materiales luminóforos tales como LEDs de emisión azul acoplados a luminóforos de emisión amarilla, YAG: Ce<sup>3+</sup> el más común; LEDs azules cubiertos por una capa de luminóforos de emisión verde y roja y LEDs ultravioleta recubiertos por una mezcla de múltiples materiales luminiscentes, sin embargo, estas configuraciones tienen diferentes inconvenientes [33]. La primera, posee un bajo índice de rendimiento de color ( $R_a$  o CRI) debido a la carencia de rojo en el espectro total [48]; la segunda, tiene una baja eficiencia de emisión azul por la absorción significativa de la luz azul por parte de los luminóforos de emisión verde y roja [52]; finalmente, la tercera llega a tener un color de emisión inapropiado con el tiempo debido a que la velocidad de envejecimiento es diferente para cada uno de los luminóforos, además de exhibir una baja eficiencia luminosa por la reabsorción que ocurre entre éstos [3]. Por lo anterior,

dentro de los recientes avances e investigaciones resalta la presencia de materiales luminiscentes de una sola fase, que en conjunto con el uso de LEDs ultravioleta, se consideran potencialmente útiles, ya que, además de poseer altos índices de rendimiento de color y la capacidad de ajustar tanto sus coordenadas de color CIE como su temperatura de color (CCT), incrementa potencialmente la eficiencia debido a que no hay pérdidas causadas por la absorción mutua entre dos o más luminóforos [1-3].

En general, la emisión de luz blanca de un solo material emisor puede obtenerse introduciendo un ion activador en una matriz con distintos sitios cristalográficos o dopando la matriz con múltiples activadores (RE o MT) [3]. Recientemente, la mezcla de valencias de iones de europio alojados en compuestos inorgánicos ha sido investigada como una alternativa interesante. El espectro de luminóforos codopados con iones de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$  se ha estudiado en matrices basadas en compuestos tales como  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1-y}\text{Y}_y\text{B}_9\text{O}_{16}$ ,  $\text{Ca}_2\text{NaSiO}_4\text{F}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{BaZnSiO}_4$  y  $\text{Na}_5\text{Al}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$  [11-15]; materiales que tienen en común la presencia de metales alcalinos o alcalinotérreos y cuyo principal propósito es ayudar en la reducción de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  a iones de  $\text{Eu}^{2+}$ . Existe poca información sobre materiales que no contienen estos elementos en su estructura.

### **1.4.1 Tierras raras y europio**

En las últimas décadas se han desarrollado una amplia variedad de compuestos basados en tierras raras, ya que se ha observado que estos materiales mejoran el rendimiento de los dispositivos en los cuales se aplican [8,46,48,53]. A diferencia de otros activadores, como lo son los iones de metales de transición, muchas de las tierras raras poseen características únicas gracias a que la posición de sus bandas características de emisión es casi independiente de la red anfitrión [8]. Además, muchos de los luminóforos basados en dichos elementos absorben en la región azul y ultravioleta cercana del espectro [44], característica deseada en un material luminóforo, ya que generalmente la energía de excitación proviene de un LED de emisión azul o ultravioleta. Dentro de este grupo una de las tierras raras que más

destaca es el europio, ya que como centro emisor exhibe excelentes propiedades utilizadas ampliamente en el diseño y desarrollo de materiales luminiscentes [1,4,8,26,54].

Como ion, este elemento puede tener solamente dos valencias dentro de una red anfitrión, trivalente ( $\text{Eu}^{3+}$ ) y divalente ( $\text{Eu}^{2+}$ ), que pueden distinguirse gracias a que, tanto sus espectros de emisión como sus tiempos de decaimiento, son diferentes [15,55]. Los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  emiten en la región rojo-naranja del espectro electromagnético; su espectro de emisión se adapta adecuadamente al ojo humano y permite alcanzar un flujo luminoso eficaz y alto [4,8]. Por otro lado, dependiendo del medio en el que se encuentren, los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  exhiben un intervalo de emisión amplio que puede variar desde la región azul hasta la región amarilla o roja del espectro [5-7,9,10]. En conjunto, las emisiones de ambos iones abarcan una parte considerable del espectro electromagnético, región dentro de la cual se encuentran las emisiones de color azul, verde, amarillo y rojo; componentes importantes de la luz blanca. [12,15].

### **1.4.2 Red anfitrión**

Un gran porcentaje de materiales luminiscentes activados con iones de  $\text{Eu}^{2+}$  está basado en compuestos inorgánicos, preferidos principalmente por su resistencia al medio así como su excelente estabilidad química y térmica [1,9,44]. Generalmente, estas matrices inorgánicas están compuestas por alguno de los elementos pertenecientes a los metales alcalinos o alcalinotérreos que forman estructuras apropiadas en términos de carga. Por lo anterior, se ha observado que su presencia facilita la reducción de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  a iones de  $\text{Eu}^{2+}$ . Algunos ejemplos de estructuras en los que se pueden encontrar estos elementos son  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Gd}_{1-y}\text{Y}_y\text{B}_9\text{O}_{16}$  y  $\text{Ca}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [11,56], matrices en las que se ha estudiado la interacción de los iones divalentes y trivalentes del europio. Sin embargo, es poca la información que puede encontrarse sobre las propiedades luminiscentes del europio divalente ocupando sitios de especies trivalentes como el  $\text{Y}^{3+}$ . Aunque este tipo de estructuras

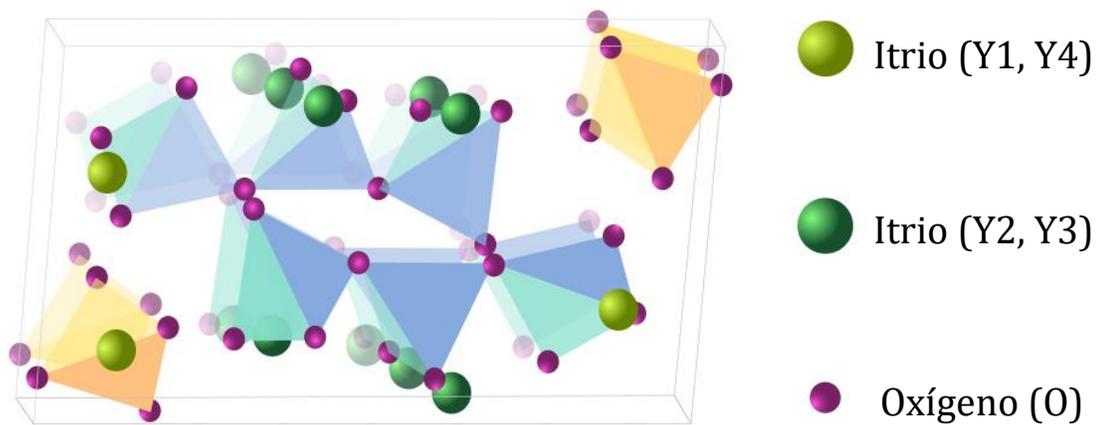
no se consideren adecuadas para alojar iones de europio divalentes algunas investigaciones han reportado que es posible [16–18].

El itrio es un elemento de interés que puede encontrarse con bastante frecuencia en la estructura de diversos materiales luminiscentes, ya que se ha observado que contribuye al mejoramiento de las propiedades ópticas de los materiales en los que se encuentra incorporado [19,20]. Además, sus propiedades suelen ser compatibles con los iones de tierras raras usados comúnmente como activadores [57].

Por otro lado, los materiales luminiscentes basados en silicatos han resaltado en distintas investigaciones por su estabilidad térmica y química, por la variedad de estructuras cristalinas que pueden ofrecer y por su capacidad de absorber eficientemente fotones del espectro UV cercano y parte del azul, característica importante en un material anfitrión utilizado en el diseño de materiales aplicados a LEDs blancos [21,23–26,58].

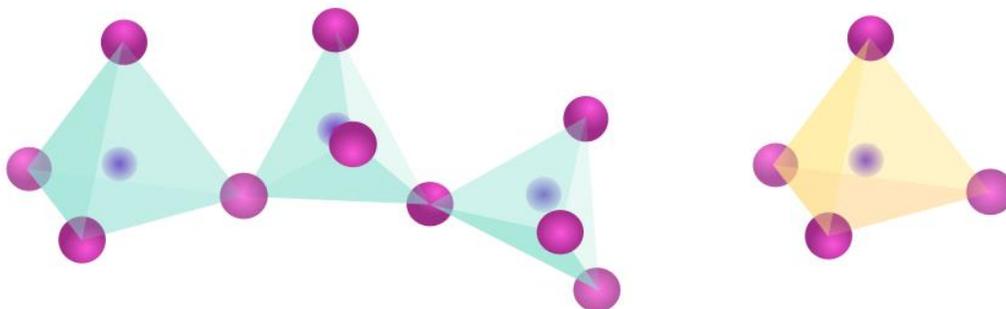
Entre la familia de los silicatos, las dos composiciones conocidas de los óxidos mixtos silicio-itrio sobresalen por sus excelentes propiedades como matriz base de materiales con propiedades ópticas [19,22,59–63]. Mientras  $Y_2Si_2O_7:Ce^{3+}$  tiene un gran potencial como centelleador y el  $Y_2Si_2O_7:Eu^{3+}$  como material luminiscente de emisión roja [64,65];  $Y_2SiO_5$  es utilizado ampliamente como material catodoluminiscente y, dopado con  $Eu^{3+}$ , es un candidato prometedor para su aplicación como memoria óptica dependiente del tiempo (TDOM por sus siglas en inglés) y como emisor rojo para lámparas y pantallas [66–70]. Por tal motivo, se ha propuesto estudiar a los silicatos de itrio como red anfitrión.

Con una relación Si/Y de 1 a 1, los compuestos  $Y_2Si_2O_7$  pertenecen a la división de los disilicatos (también conocidos como sorosilicatos o piroxilicatos) y, de acuerdo a la temperatura utilizada durante la síntesis se han reportado hasta seis polimorfos cada uno etiquetado por una letra;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\eta$  y  $\zeta$  [71–73]. Se ha observado que algunos de estos compuestos tienen un gran potencial para su aplicación en dispositivos ópticos, principalmente la fase  $\alpha$  (Figura 8) [61,74–76].



**Figura 8.** Estructura cristalina de la fase  $\alpha$ - $Y_2Si_2O_7$ , vista lateral de la celda unitaria.  
*Y1, Y2, Y3 y Y4 indican los cuatro sitios cristalográficos que pueden ocupar los iones itrio.*

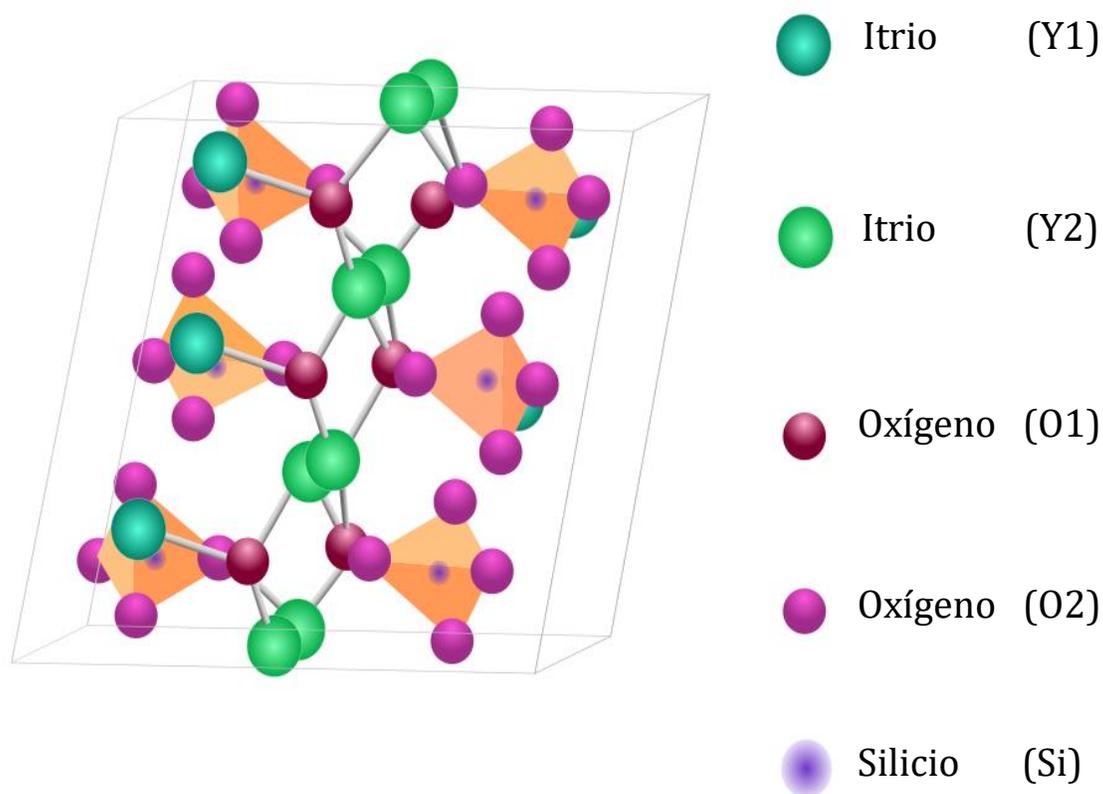
Caracterizada por tener simetría triclinica y estar descrita por el grupo espacial  $P-1(2)$ , la estructura cristalina de la fase  $\alpha$  pertenece al grupo de los aniones de silicatos mixtos, ya que está construida por unidades aisladas  $[SiO_4]^-$  y grupos tetraédricos  $[Si_3O_{10}]^-$  también conocidos como trímeros (Figura 9) [71,73]. Los cationes  $Y^{3+}$  unen estos aniones ocupando los huecos disponibles. En este arreglo hay cuatro sitios cristalográficamente independientes para los iones itrio. Y2 y Y3 unen los trímeros, mientras que Y1 y Y4 enlazan los tetraedros terminales de los trímeros con los grupos aislados  $[SiO_4]^-$ . De esta forma Y1, Y2 y Y4 tienen un número de coordinación igual a ocho con los átomos de oxígeno vecinos y Y3 tiene un número de coordinación de seis (Figura 8) [73].



**Figura 9.** Estructuras de las unidades  $[Si_3O_{10}]^-$  y  $[SiO_4]^-$ .

*A la izquierda se muestran los trímeros y a la derecha las unidades tetraédricas. Las esferas de color magenta representan a los átomos de oxígeno, mientras que las esferas más pequeñas de color morado ubicadas en el centro de ambas unidades simbolizan los átomos de silicio.*

Por otro lado, los ortosilicatos,  $Y_2SiO_5$ , pueden presentar únicamente dos polimorfos, ambos de gran interés en el desarrollo de materiales ópticos;  $X1-Y_2SiO_5$ , la fase obtenida a bajas temperaturas, y  $X2-Y_2SiO_5$ , la fase de alta temperatura [62,72]. La llamada fase X1 posee un sistema cristalino monoclinico con un grupo espacial  $P2_1/c$  (14). Su estructura está formada por aniones aislados tetraédricos  $[SiO_4]^-$  y oxígenos que no están vinculados a los átomos de silicio. Existen dos posiciones distintas para los iones de  $Y^{3+}$ ; Y1 que tiene un número de coordinación de nueve con los oxígenos, de los cuáles ocho de ellos están unidos a iones silicio y Y2 con un número de coordinación igual a siete, de los que sólo cuatro están vinculados con átomos de silicio (Figura 10) [77,78].



**Figura 10.** Vista lateral de la estructura cristalina de la fase X1- $Y_2SiO_5$ .

*Y1 y Y2 representan los dos diferentes sitios cristalográficos que pueden ocupar los iones itrio. O1 simbolizan los oxígenos que no se encuentran vinculados a átomos de silicio y O2 a los oxígenos que se encuentran formando unidades tetraédricas con iones silicio.*

### 1.4.3 Método sol-gel

El proceso sol-gel se desarrolló como una opción más segura para la fabricación de óxidos utilizados como combustibles en los reactores nucleares. Esta ruta evitaba el desprendimiento de polvo radiactivo, obtenido generalmente en el método convencional. En un inicio se utilizó para este fin principalmente en Europa, sin embargo, después de algún tiempo comenzó a utilizarse para la fabricación de diversos óxidos y cerámicos diferentes a aquellos utilizados como combustibles nucleares [79,80]. A diferencia del método cerámico, en el que los precursores sólidos se mezclan y se tratan a temperaturas considerablemente elevadas, el proceso sol-gel ofrece un mayor control de las reacciones a nivel coloidal o inclusive a nivel molecular durante la transformación de las especies precursoras al producto final. Como resultado se obtienen partículas bien definidas, uniformes y con una pureza y homogeneidad superior a las conseguidas con el método tradicional [81].

Esta ruta química se lleva a cabo en fase líquida y se divide en dos etapas principales: La etapa de hidrólisis, donde los reactivos se hidrolizan, y la condensación, donde los grupos intermediarios formados en la reacción de hidrólisis generan redes poliméricas que conducirán a la formación de un sólido. De acuerdo a la naturaleza de los precursores, el proceso puede efectuarse por dos diferentes rutas. Si el precursor es una sal inorgánica, se tendrá una dispersión coloidal de los óxidos hidratados, generalmente en medio acuoso, en la que se involucra la formación de especies condensadas por el efecto de un cambio en el pH, la temperatura o del estado de oxidación. Si se trata de reactivos organometálicos, como los alcóxidos metálicos, la conversión del sol a gel dependerá principalmente del impedimento estérico, de la electronegatividad de los átomos metálicos y de la cantidad de agua presente en la etapa de hidrólisis [81,82].

En general, el proceso sol-gel puede describirse de la siguiente manera. La ruta inicia con la preparación de una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido (sol), en el cuál se llevan a cabo una serie de reacciones simultáneas de hidrólisis y condensación para formar un material sólido lleno de solvente (gel) [83].

Generalmente, el solvente se puede extraer del gel dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá por la expulsión del solvente y agua residual. Terminada esta etapa, es común que quede algo de la fase líquida en el material, además de que el tamaño de poro es considerable. Para solucionar dichos inconvenientes el material se trata térmicamente (Figura 11). El producto final puede obtenerse en forma de monolito, película delgada o polvo [82].



**Figura 11.** Esquema simplificado del proceso sol-gel.

Este método se ha utilizado ampliamente en el desarrollo de diversos materiales dopados. Es una alternativa promisorio para preparar este tipo de compuestos, ya que inicia con una mezcla de reactivos líquidos que facilitan la introducción de los contaminantes o dopantes, permitiendo una mejor distribución en el material obtenido. Al disminuir la temperatura utilizada en el tratamiento térmico el procedimiento también reduce los costos. Existe una gran cantidad de información sobre esta técnica en la fabricación de materiales amorfos y policristalinos contaminados con iones de tierras raras o iones metálicos con gran potencial en aplicaciones luminiscentes, entre los que se pueden destacar los compuestos basados en sílice [84–87].

## Capítulo 2

### Método experimental

#### 2.1 Síntesis

La reacción en estado sólido ha sido el método más utilizado en las últimas décadas para la preparación de sólidos policristalinos, entre los que se encuentran los silicatos de itrio [74,81,88]. Sin embargo, el método presenta varios inconvenientes como: el control deficiente de la estequiometría, distribución no homogénea de los elementos en el material, contaminación del producto final y, en particular para los silicatos de itrio, se requieren tiempos de reacción prolongados (varios días) y temperaturas de síntesis elevadas (1300-2200 °C) [16,89-91]. Un excelente método alternativo para la síntesis de silicatos de itrio es el sol-gel, éste método permite la obtención de materiales uniformes a temperaturas menores a las que se emplean en la tradicional síntesis en estado sólido. [63,74,77,81,92,93].

##### 2.1.1 Síntesis vía sol-gel

El proceso sol-gel permite la obtención de materiales sólidos por medio de reacciones de hidrólisis y policondensación inorgánica. El proceso consiste en la conversión de un sol, partículas coloidales obtenidas a partir de los precursores en solución, a un *gel* que después de secarse y densificarse resulta en un sólido, que puede ser cristalino o amorfo según las condiciones utilizadas en el tratamiento térmico. Dependiendo de la naturaleza del precursor, el proceso puede llevarse a cabo por dos diferentes rutas; utilizando como precursores sales metálicas en solución acuosa (Método 1: dispersión

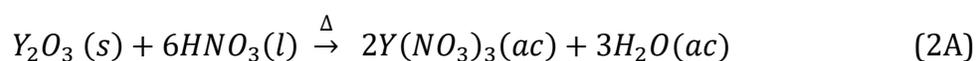
coloidal de los óxidos hidratados) o partiendo de alcóxidos metálicos en solventes orgánicos (Método 2: a partir de reactivos organometálicos) [79,94].

Los precursores inorgánicos son más económicos y más fáciles de manejar que los alcóxidos, además, los *soles* obtenidos son estables por largos periodos (años) y la transición de *sol* a *gel* normalmente es reversible, lo que permite reciclar y modificar el *gel* si éste no tiene las características deseadas [79]. Por lo anterior, las muestras estudiadas en este trabajo,  $Y_{2(1-x)}Eu_{2x}Si_2O_7$  ( $x = 0, 0.01, 0.03$  y  $0.06$ ) y  $Y_{2(1-x)}Eu_{2x}SiO_5$  ( $x = 0, 0.01$  y  $0.03$ ) se sintetizaron utilizando la ruta de dispersión coloidal. Como precursores se emplearon;  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  (J. T. Baker grado reactivo),  $Y_2O_3$  (Sigma Aldrich grado reactivo, 99.99%) y  $Eu(NO_3)_3$  (Sigma Aldrich grado reactivo, 99.9%).

La concentración máxima de europio, utilizada en el análisis, se estableció con base en la información reportada en investigaciones desarrolladas para diferentes matrices. En dichos estudios, se observa que el fenómeno de desactivación o apagamiento de la emisión, relacionada con la concentración del dopante, generalmente ocurre entre el 3 y el 12%. Sin embargo, los valores registrados con mayor frecuencia oscilan entre el 5 y 7% razón por la cual se eligió el valor promedio, 6% [95–102].

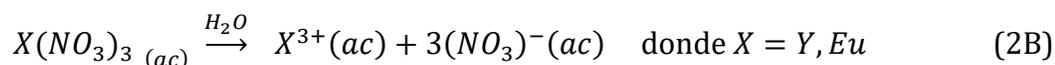
### 2.1.2 Procedimiento

Como primer paso, se obtuvieron los nitratos de itrio a partir de los óxidos según la reacción (2A). Con esta finalidad, se agregaron 25 mL de agua a 0.01 mol de óxido de itrio. La mezcla se calentó con agitación constante hasta que alcanzó una temperatura de 92 °C y, en ese momento, se agregó gota a gota ácido nítrico concentrado (J. T. Baker, 65.9%); mientras se agregaba el ácido, la temperatura se bajó lentamente hasta los 60 °C. La adición del ácido se detuvo hasta que la solución se volvió totalmente transparente, hecho que ocurrió después de agregar ~15 mL del ácido.

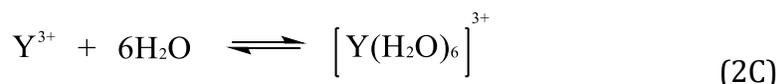


Entonces, se detuvo el calentamiento, se agregó el nitrato de europio, en la correspondiente cantidad estequiométrica, y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La solución final tuvo un volumen aproximado de 50 mL y un pH = 0, solución ácida.

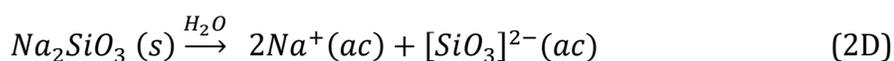
De acuerdo a la reacción de disociación (2B), las especies presentes en esta solución son los iones  $Y^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  (dopante), y  $(NO_3)_3^-$  en solución acuosa.



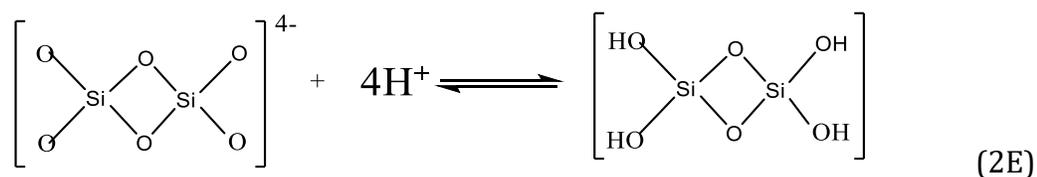
Durante la disociación, los iones de elementos metálicos,  $Y^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ , son solvatados por moléculas de agua, reacción (2C). La esfera de coordinación de ambas especies trivalentes es de 6.



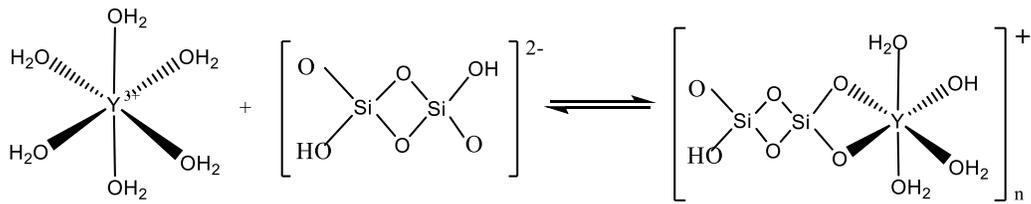
Paralelamente, en proporción estequiométrica, se disolvió el  $Na_2SiO_3$  en 50 mL de agua. La disolución obtenida tuvo un pH = 14, es decir que es una solución básica. La reacción (2D) representa el proceso.



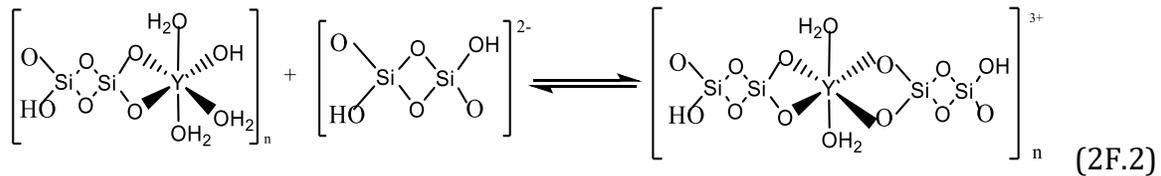
Posteriormente, las soluciones ácida y básica se mezclaron, el valor del pH obtenido fue de 6, seguramente como consecuencia de la dimerización y protonación del anión  $[SiO_3]^{2-}$  según la reacción (2E).



Entonces, para lograr la integración de las especies involucradas el pH se ajustó a un valor de 9 utilizando una solución de NaOH (Riedel-de Haën, 99%) 1M. A este valor de pH inicia un proceso de condensación en el que se eliminan moléculas de agua.



(2F.1)



El oxoanión parcialmente protonado (o totalmente protonado) puede coordinarse con un ion solvatado, itrio o europio, según los mecanismos propuestos en las ecuaciones (2F.1 y 2F.2). Posteriormente, estas especies pueden integrarse al bloque de sílice vía posterior coordinación al mismo ion lantanoide por condensación o formando un puente de oxígeno con otro dímero de silicato según la ecuación (2F.2).

La solución, inicialmente transparente, se tornó turbia indicando la formación de precipitados o partículas coloidales. El *sol* obtenido se mantuvo con agitación constante durante 30 min, y entonces, el precipitado formado se recuperó por filtración al vacío después de lavarlo diez veces con agua caliente. Las muestras húmedas (*gel*) se secaron a 120 °C por 4 horas, se molieron en un mortero de ágata y se trataron térmicamente. Después del tratamiento térmico los polvos recuperados se molieron nuevamente en el mortero de ágata para las pruebas de reducción y su caracterización.

## 2.2 Reducción

La reducción se llevó a cabo en el sistema que se ilustra en la Figura 12. Como reactor se utilizó un tubo de cuarzo de 0.0127 m (½ in) de diámetro externo y 0.6 m (24 in) de

largo. La muestra se colocó a la mitad de la longitud de los tubos con ayuda de una pequeña cantidad de fibra de cuarzo. Con el fin de montar un sistema cerrado y evitar que el hidrógeno entrara en contacto con el oxígeno del aire, mientras se encontraba a altas temperaturas, ambos extremos del tubo se unieron a tramos de tubo de acero inoxidable de 0.0064 m ( $\frac{1}{4}$  in) de diámetro externo utilizando uniones reductoras ( $\frac{1}{2}$  -  $\frac{1}{4}$  in) (Swagelok SS-8-UT-6-4). El agente reductor se alimentó por el extremo izquierdo y el flujo se controló por medio de un rotámetro. En el extremo derecho se acopló un caudalímetro de burbuja de 50mL con el que se monitoreo constantemente el flujo de salida. El gas remanente se descargó al exterior por medio de una manguera que se conectó a la salida del caudalímetro.

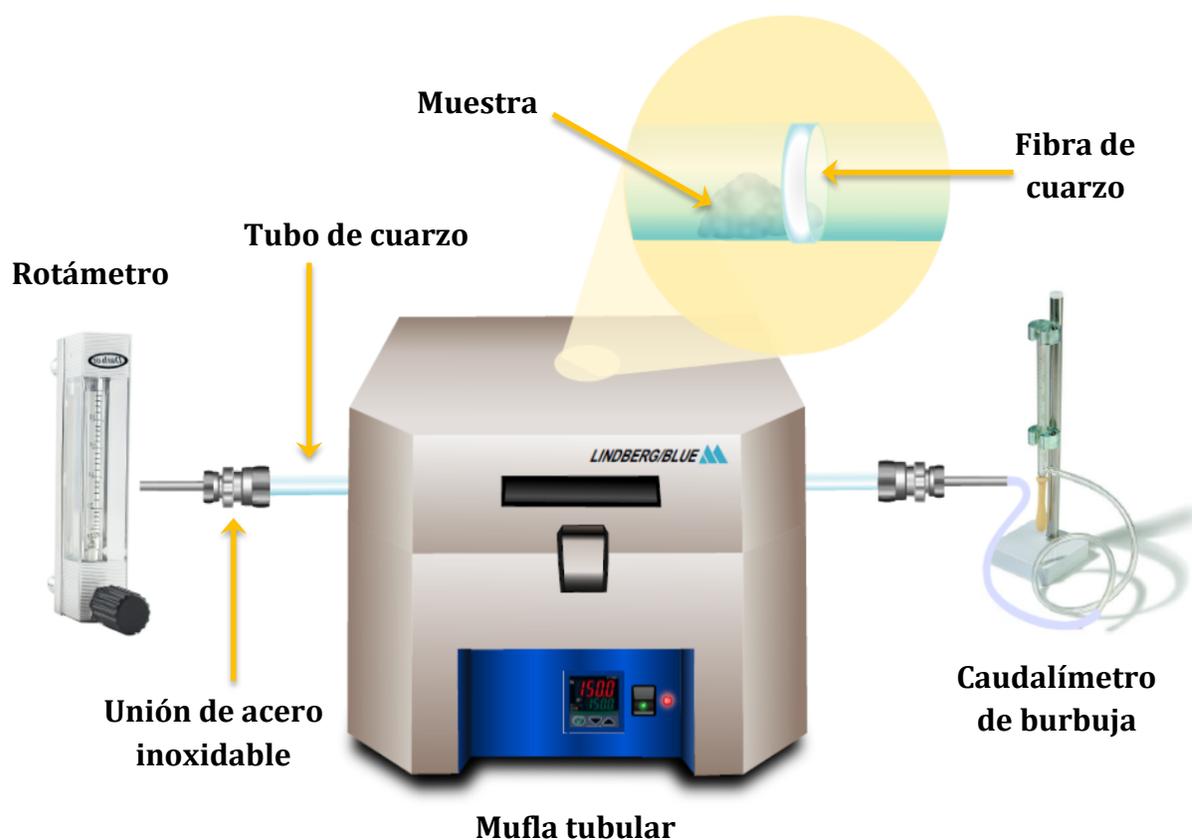


Figura 12. Montaje del sistema de reducción.

En el sistema descrito, aproximadamente 200 mg de muestra se trataron térmicamente bajo una atmósfera reductora a diferentes condiciones. En las pruebas, el flujo se mantuvo fijo ( $\sim 0.001$  L/s) y se utilizaron dos fuentes de hidrógeno:

hidrógeno puro (99.999 %) y una mezcla de hidrógeno-argón (5 %/95 %). Como temperatura máxima de reducción se seleccionó un valor 100 °C menor al valor de la temperatura a la que se obtuvieron las fases cristalinas. Este valor se consideró el máximo tomando en cuenta las limitaciones del equipo disponible y el hecho de que si se seleccionaran temperaturas mayores podría ocurrir un cambio de fase no deseado. En la Tabla 1 se muestra de manera resumida las condiciones de síntesis y reducción así como los valores que se variaron en cada uno de los experimentos principales para los dos sistemas estudiados.

## **2.3 Caracterización estructural**

### **2.3.1 Difracción de rayos X de polvos**

En este trabajo la técnica se utilizó para identificar las fases presentes y encontrar posibles cambios en la estructura cristalina de dichas fases provocados por la reducción de los iones  $\text{Eu}^{3+}$ . Por lo tanto, se obtuvieron los difractogramas de los polvos antes y después del proceso de reducción. El análisis se llevó a cabo utilizando radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5045 \text{ \AA}$ ) en un difractómetro Siemens D500 (40kV, 40mA) en un intervalo  $2\theta$  de  $10\text{-}60^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  y un tiempo de paso de 1s. Los patrones presentados se encuentran normalizados respecto a la señal mayor, teniendo ésta un valor de 100%.

### **2.3.2 Análisis Rietveld**

El refinamiento de los difractogramas se realizó con ayuda del programa FullProf partiendo de los datos reportados en la ficha PDF (38-0223) del ICDD en conjunto con el análisis reportado por Kahlenberg para el sistema  $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Los difractogramas utilizados para los cálculos se obtuvieron en un difractómetro Bruker D8 ADVANCE Plus (40Kv, 40mA) empleando radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  en un intervalo  $2\theta$  de  $5\text{-}100^\circ$  y un tiempo de paso de 134.4s.

**Tabla 1.** Condiciones de síntesis y reducción de los materiales sintetizados.

Propiedad de color de los polvos obtenidos y las condiciones de temperatura (T), tiempo (t), rampa de calentamiento y atmósfera empleados en la síntesis y en el proceso de reducción. La palabra *Pre-calcinado* se utiliza para referirse a los polvos obtenidos después de la síntesis, es decir aquellos que no tienen ningún tratamiento térmico.

Material	Síntesis					Reducción				
	T/°C	t/h	Atmósfera	Rampa °C/min	Color	T/°C	t/h	Atmósfera	Rampa °C/min	Color
$Y_2Si_2O_7$	950	48	Aire	10	Blanco	-	-	-	-	-
$Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$	950	48	Aire	10	Blanco	850	20	H <sub>2</sub> /Ar	5	Blanco
$Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$	950	48	Aire	10	Blanco	850	9	H <sub>2</sub> puro	5	Blanco
$Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$	950	24	Aire	10	Blanco	850	9	H <sub>2</sub> puro	5	Blanco
$Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$	950	24	Aire	5	Blanco	-	-	-	-	-
$Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$			Pre-calcinado		Blanco	950	9	H <sub>2</sub> puro	5	Negro
$Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$	500	24	Aire	10	Blanco	950	9	H <sub>2</sub> puro	5	Negro
$Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$	950	24	Aire	10	Blanco	850	0.25	H <sub>2</sub> puro	5	Blanco
$Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$	950	24	Aire	10	Blanco	850	0.50	H <sub>2</sub> puro	5	Blanco
$Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$	950	24	Aire	10	Blanco	850	3	H <sub>2</sub> puro	5	Blanco
$Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$	950	24	Aire	10	Blanco	850	36	H <sub>2</sub> puro	5	Blanco
$Y_{1.94}Eu_{0.06}Si_2O_7$	950	24	Aire	10	Blanco	850	9	H <sub>2</sub> puro	5	Blanco
$Y_{1.94}Eu_{0.06}Si_2O_7$	950	24	Aire	10	Blanco	850	36	H <sub>2</sub> puro	5	Blanco
$Y_{1.88}Eu_{0.12}Si_2O_7$	950	24	Aire	10	Blanco	850	9	H <sub>2</sub> puro	5	Blanco
$Y_{1.88}Eu_{0.12}Si_2O_7$	950	24	Aire	10	Blanco	850	36	H <sub>2</sub> puro	5	Blanco
$Y_2SiO_5$	1100	48	Aire	10	Blanco	-	-	-	-	-
$Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$	1100	24	Aire	5	Blanco	-	-	-	-	-
$Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$	1100	24	Aire	10	Blanco	1000	9	H <sub>2</sub> puro	5	Blanco
$Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$	1100	24	Aire	10	Blanco	900	9	H <sub>2</sub> puro	5	Blanco
$Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$	1100	24	Aire	10	Blanco	900	30	H <sub>2</sub> puro	5	Blanco
$Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$	1100	24	Aire	10	Blanco	900	78	H <sub>2</sub> puro	5	Blanco
$Y_{1.94}Eu_{0.06}SiO_5$	1100	24	Aire	10	Blanco	900	9	H <sub>2</sub> puro	5	Blanco
$Y_{1.94}Eu_{0.06}SiO_5$	1100	24	Aire	10	Blanco	900	30	H <sub>2</sub> puro	5	Blanco
$Y_{1.88}Eu_{0.12}SiO_5$	1100	24	Aire	10	Blanco	-	-	-	-	-
$Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$			Pre-calcinado		Blanco	1000	12	H <sub>2</sub> puro	5	Negro
$Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$	500	24	Aire	10	Blanco	1000	12	H <sub>2</sub> puro	5	Negro
$Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$	700	24	Aire	10	Blanco	1000	12	H <sub>2</sub> puro	5	Negro

### **2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX)**

El estudio de la morfología y el tamaño de las partículas, de ambos materiales, se realizó mediante esta técnica. El análisis se llevó a cabo en un microscopio FEI Quanta-FEG 200 utilizando una energía de 25.0 Kv. Los polvos se fijaron en el portamuestras de aluminio utilizando cinta conductora de carbono doble cara y las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

## **2.4 Caracterización óptica**

### **2.4.1 Espectroscopia de fotoluminiscencia**

Los espectros de excitación y emisión de cada sistema se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro Edinburgh Instruments FS920 equipado con una lámpara monocromática Xe-arc de 450 W como fuente de excitación. Las muestras se montaron sobre cinta conductora de carbono doble cara en una placa de aluminio para realizar las mediciones.

### **2.4.2 Tiempos de vida**

Las mediciones de los tiempos de vida para la emisión rojo-naranja relacionada con la transición dipolo eléctrico de las muestras se realizaron a temperatura y presión ambiente en el espectrómetro Edinburgh Instruments

### **2.4.3 Esfera integradora: determinación de la eficiencia cuántica (QE)**

La eficiencia cuántica interna, revisar Apéndice A, se determinó por el procedimiento basado en dos mediciones. En el montaje de la esfera integradora se utilizó una lámpara de Xenón como fuente de excitación. La esfera tiene un diámetro interno de 150 mm y está recubierta con material reflectante ODM98 de la distribuidora Gigahertz-Optik (reflectancia  $0.98 \pm 0.01$  de 400 a 800nm y  $>0.93$  entre 250nm y  $2.5\mu\text{m}$ ). La esfera se encuentra conectada a un espectrómetro Oriel Instruments

74055 MS260i, que trabaja en combinación con un detector (CCD) de silicio Andor iDus 420, a través de una fibra de cuarzo. El extremo de la fibra que está conectado a la esfera está provisto de un difusor para tener una respuesta angular hemisférica uniforme. La muestra se posicionó en el centro de la esfera de integración. Para más detalles acerca de la configuración del montaje consultar la referencia [103].

### **2.4.3 Catodoluminiscencia (CL)**

En este trabajo, esta técnica se utilizó para complementar la caracterización óptica de los materiales y las mediciones se realizaron al mismo tiempo que las micrografías y el mapeo elemental bajo las mismas condiciones (equipo: FEI Quanta-FEG 200, energía: 25.0 Kv).

## Capítulo 3

### Resultados

#### 3.1 Condiciones de síntesis y reducción de las muestras

Para establecer las condiciones de síntesis y reducción se consideraron como principales parámetros la estructura cristalina de los materiales y sus propiedades luminiscentes. Por lo anterior, las muestras presentadas en la Tabla 1 se caracterizaron por difracción de rayos X y espectroscopia de fluorescencia. Los valores óptimos para cada una de las variables se determinaron con base en los resultados.

##### 3.1.1 Síntesis y tratamiento térmico

El valor de la temperatura de recocido para el sistema  $Y_2Si_2O_7$  se fijó en 950 °C, debido a que en pruebas preliminares al aumentar la temperatura se obtuvo la fase  $\beta$ . Para los ortosilicatos fase X1- $Y_2SiO_5$  se mantuvo la temperatura de 1100 °C tomando en cuenta que la transformación a la fase X2 ocurre entre los 1150-1190 °C, además de la limitación de temperatura del sistema de reducción. Por lo tanto, en los ensayos sólo se variaron los valores del tiempo y rampa de calentamiento.

En los difractogramas obtenidos no se observó ningún cambio significativo respecto a los presentados más adelante (Figuras 17 y 24). Se siguen observando las señales asociadas a los planos de difracción de una segunda fase. De lo anterior, se deduce que el aumento en el tiempo de tratamiento térmico y el calentamiento lento hasta la temperatura de recocido no contribuyó a obtener una fase pura. Por tal motivo, los

valores para la rampa de calentamiento y el tiempo de tratamiento se fijaron en 10 °C min<sup>-1</sup> y 24 horas respectivamente.

### **3.1.2 Agente reductor**

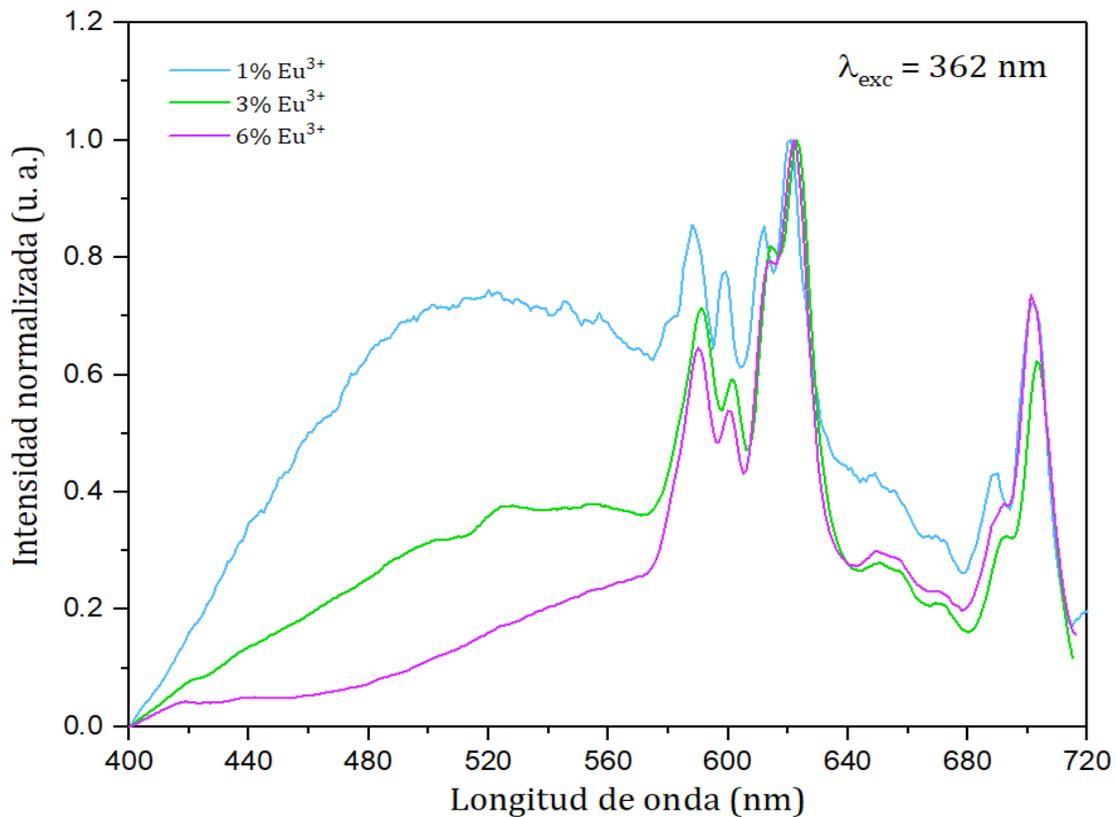
La mayoría de los experimentos realizados durante la investigación se llevaron a cabo con hidrógeno puro, ya que uno de los objetivos más importantes era encontrar la mayor concentración de iones de Eu<sup>3+</sup> a la que era posible reducir cierta cantidad de éstos, así como también averiguar si era posible su reducción total. Sin embargo, también se utilizó una mezcla gaseosa de Hidrógeno-Argón (5 %/95 %) para corroborar si la reducción también se llevaba a cabo utilizando una menor cantidad de agente reductor (menor cantidad de hidrógeno) teniendo en cuenta cuestiones de seguridad si se llegase a sintetizar a nivel industrial. De acuerdo a los espectros de emisión obtenidos para las muestras reducidas, los iones de Eu<sup>3+</sup> se lograron reducir a su estado divalente en ambos casos, ya que se observó una banda asociada a la presencia de iones de Eu<sup>2+</sup> de la que se hablará con mayor detalle en la sección de fotoluminiscencia.

De acuerdo a la cinética, el tiempo de reducción disminuyó a casi la mitad cuando se emplea el hidrógeno puro. Con base en lo observado se deduce que, si se llevara la reducción a una escala mayor de producción, se podría utilizar una mezcla gaseosa de hidrógeno molecular y un gas inerte, sin embargo se tendría que considerar que el proceso tomaría aproximadamente el doble de tiempo.

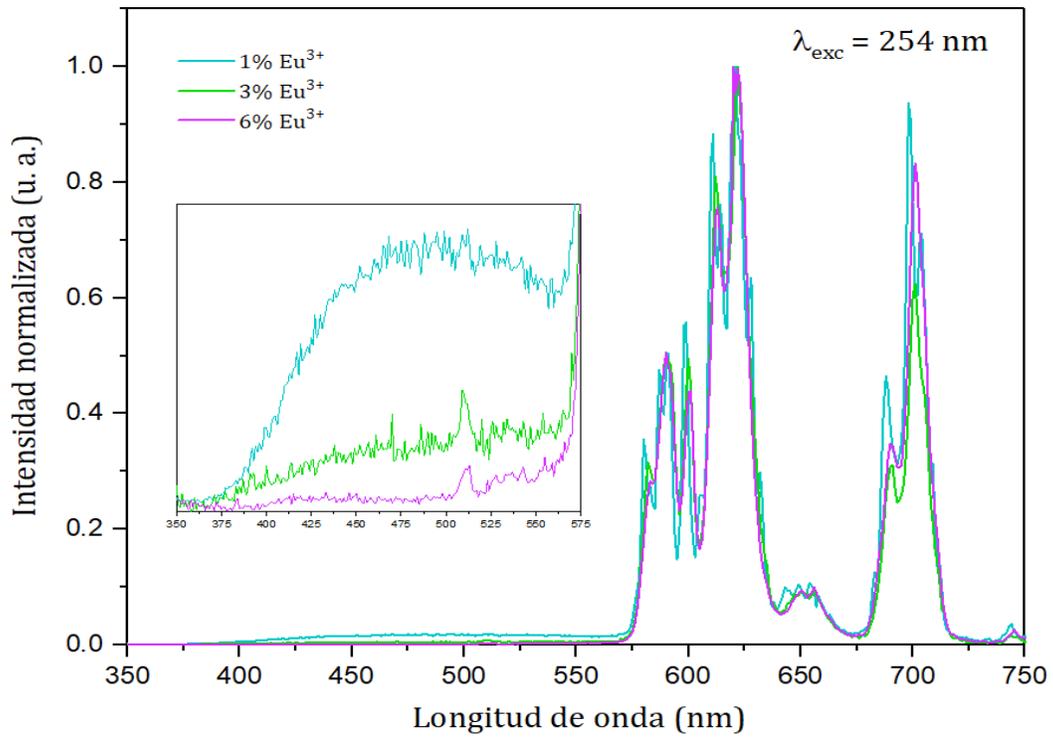
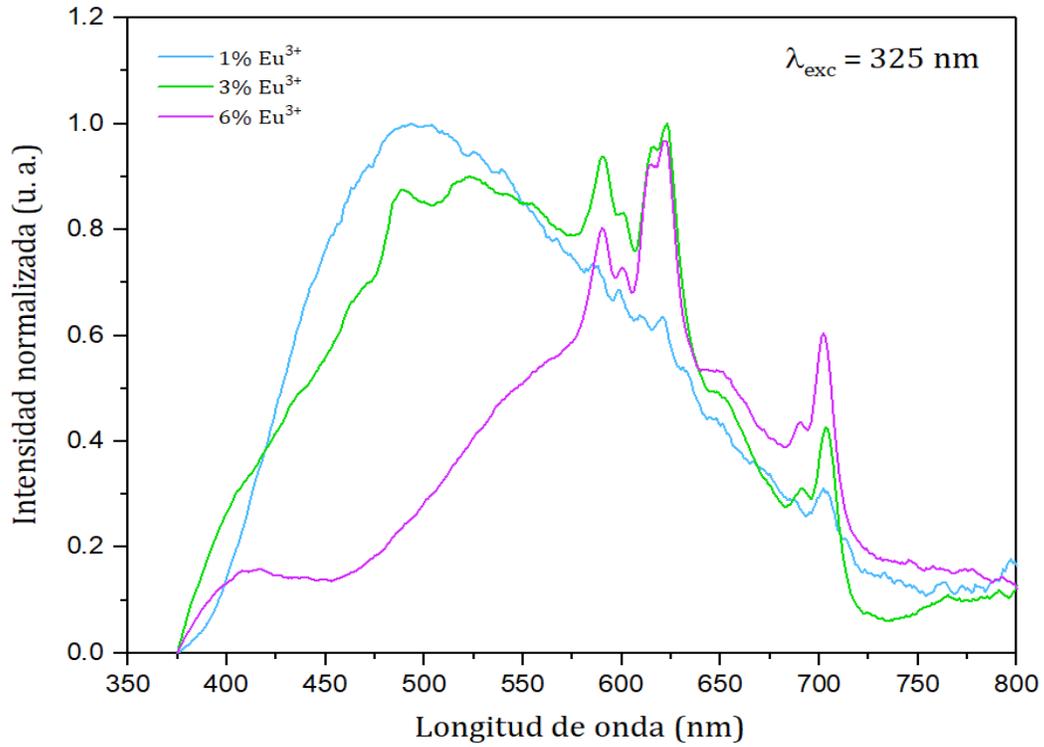
### **3.1.3 Concentración de iones de Eu<sup>3+</sup>**

La siguiente variable estudiada fue la concentración de iones de Eu<sup>3+</sup>. Las muestras con una estructura cristalina ya definida pertenecientes al sistema de los pirosilicatos,  $Y_{2(1-x)}Eu_{2x}Si_2O_7$  ( $x = 0.01, 0.03$  y  $0.06$ ), se trataron térmicamente a 850 °C en una atmósfera de H<sub>2</sub> puro durante 9 horas. De acuerdo a los espectros de emisión obtenidos, la reducción de cierto porcentaje del europio trivalente se llevó a cabo en las tres muestras, ya que se observó la presencia de una banda de emisión, mencionada en la sección anterior, que de acuerdo a la literatura está asociada a los

iones de  $\text{Eu}^{2+}$ . Sin embargo, tanto la intensidad, la posición y el ancho de dicha banda son diferentes dependiendo de la concentración inicial de europio trivalente (Figuras 13 y 14). Por otro lado, los materiales del segundo sistema estudiado, los ortosilicatos,  $\text{Y}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.01$  y  $0.03$ ), se redujeron a una temperatura de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  en una atmósfera de  $\text{H}_2$  puro durante 9 horas. A diferencia del primer sistema, sólo la muestra dopada con el menor porcentaje de  $\text{Eu}^{3+}$ , 1 %, presentó la banda asociada a la emisión característica del  $\text{Eu}^{2+}$ , por lo tanto, no se presenta gráfica. Tomando en cuenta las observaciones recopiladas de los experimentos, principalmente de los espectros de emisión, para las siguientes pruebas, se decidió utilizar las muestras de menor concentración,  $\text{Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\text{Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{SiO}_5$ . Esta elección se tomó considerando que, en el caso de los piro-silicatos, este material presentó la banda de emisión más ancha y de mayor intensidad; mientras que en el caso de los ortosilicatos, fue la única concentración a la que se logró reducir cierta cantidad de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$ .



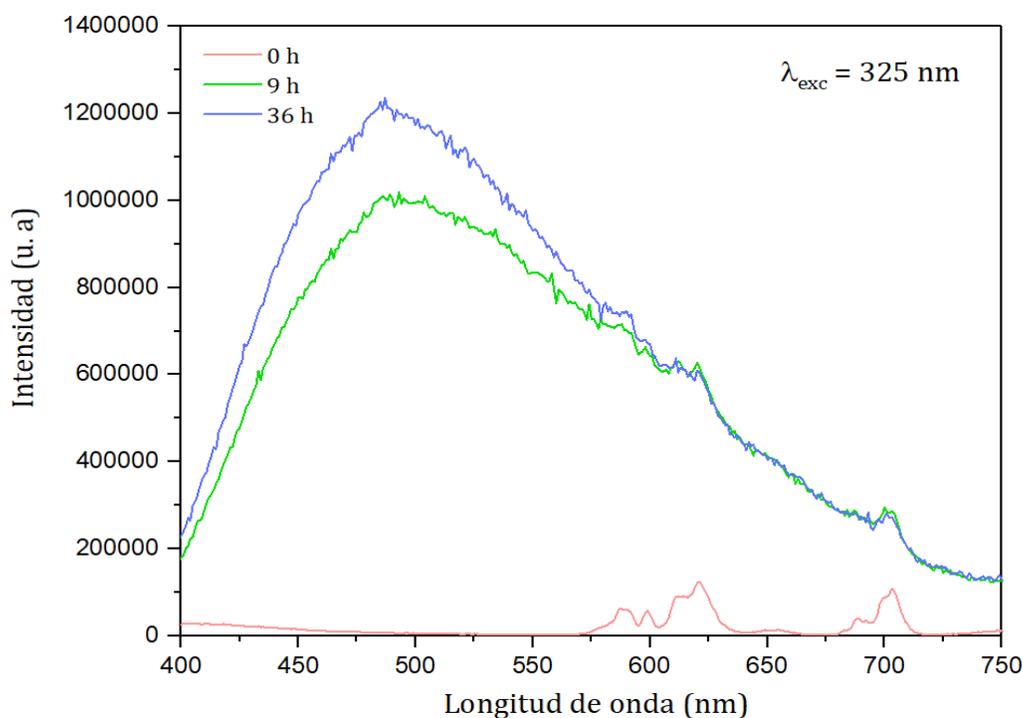
**Figura 13.** Espectros de emisión del sistema  $\text{Y}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.01, 0.03$  y  $0.06$ ) después de la reducción. Se utilizó una longitud de excitación de  $362\text{ nm}$ .



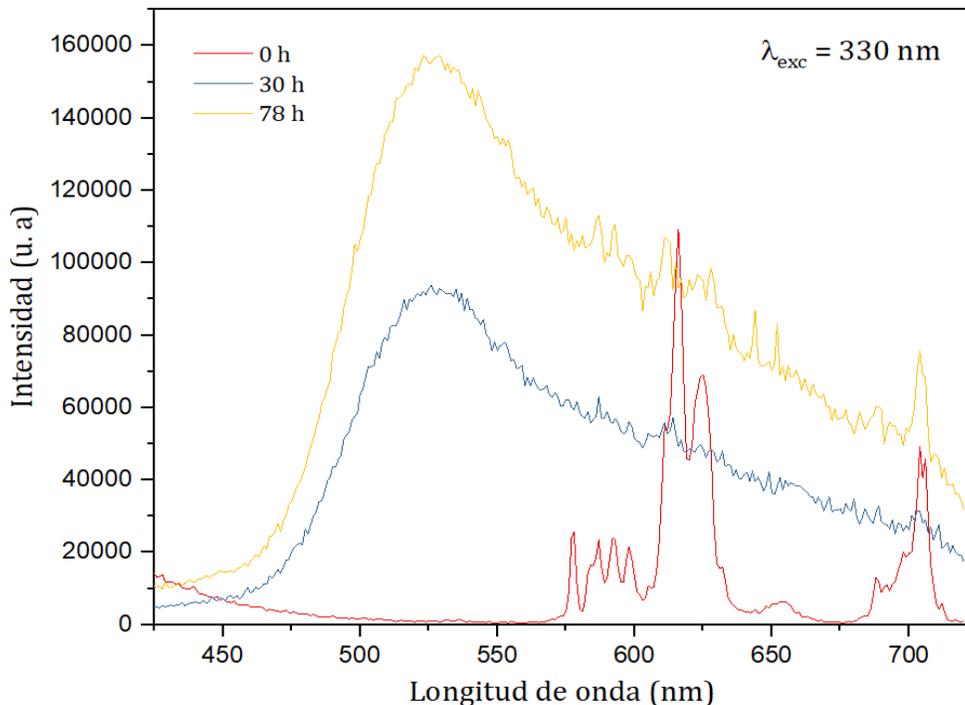
**Figura 14.** Espectros de emisión del sistema  $Y_{2(1-x)}Eu_{2x}Si_2O_7$  ( $x = 0.01, 0.03$  y  $0.06$ ) después de la reducción. Se utilizaron longitudes de excitación de 325 nm (gráfica superior) y 254 nm (gráfica inferior).

### 3.1.4 Tiempo de reducción

Después de elegir la concentración, el siguiente parámetro a estudiar fue el tiempo de reducción. Las dos muestras seleccionadas se redujeron a diferentes tiempos con la finalidad de averiguar si era posible reducir completamente el porcentaje de europio trivalente en los materiales y analizar si se observaba un cambio en el ancho, la intensidad y la posición de la banda correspondiente a la emisión de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ . Para la muestra  $\text{Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Si}_2\text{O}_7$ , se observó que no hubo un cambio significativo en la forma y la posición de la banda al cambiar el tiempo. Por otro lado, tanto la intensidad como el ancho de la banda no se modificaron de manera significativa después de las 36 horas de reducción. Para el ortosilicato  $\text{Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{SiO}_5$ , la limitación del tiempo en el que se podía operar el sistema de reducción permitió llegar hasta un máximo de 78 horas. El cambio observado en los espectros de emisión no es drástico. En las Figuras 15 y 16 se presentan los espectros de emisión obtenidos para ambos sistemas utilizando las longitudes de excitación que favorecen principalmente a la emisión del  $\text{Eu}^{2+}$ .



**Figura 15.** Espectros de emisión del sistema  $\text{Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Si}_2\text{O}_7$ , después de reducir la muestra a diferentes tiempos. Se utilizó una longitud es de excitación de 325 nm.

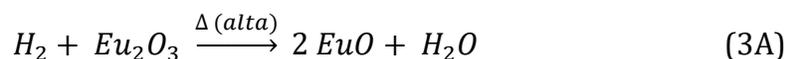


**Figura 16.** Espectros de emisión del sistema  $Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$ , después de reducir la muestra a diferentes tiempos. Se utilizó una longitud es de excitación de 330 nm.

### 3.1.5 Pruebas adicionales

En ambos sistemas, a pesar de aumentar el tiempo de reducción y utilizar temperaturas altas e  $H_2$  puro para realizar el proceso de reducción, no se logró reducir en su totalidad el porcentaje de iones de  $Eu^{3+}$ . Por lo tanto, se propuso obtener la estructura cristalina de los materiales en la atmósfera reductora. Entonces, los xerogeles de los pirosilicatos y los ortosilicatos se trataron térmicamente a una temperatura de 950 °C y 1000 °C, respectivamente, en  $H_2$  puro durante 12 horas. A diferencia de aquellos materiales que se sometieron al proceso de reducción teniendo una estructura cristalina ya definida, las muestras recuperadas de estas pruebas exhibieron un color negro y sus propiedades ópticas decayeron drásticamente. Estos resultados se atribuyen a la formación de un gran número de defectos cristalinos formados por la reducción de una gran cantidad de iones de  $Eu^{3+}$ . Según la ecuación (3A), dichos defectos son vacancias de oxígeno originados por la formación de

moléculas de agua. Durante el proceso de reducción se observó la presencia de vapor de agua condensada a la salida del sistema, lo que confirma su formación como subproducto de la reacción de reducción. Debido a que el polvo reducido no tenía una estructura cristalina definida fue más fácil que una cantidad mayor de iones trivalentes se redujeran y, a su vez, se formaran una gran cantidad de defectos.



### 3.1.6 Condiciones de síntesis y reducción seleccionadas

De acuerdo a los resultados obtenidos en las pruebas de optimización, se fijaron como condiciones de síntesis y reducción los valores presentados en la Tabla 2. Una vez fijados los valores de estas variables, se sintetizó una serie de lotes de ambos materiales para continuar con la investigación de sus propiedades.

Las secciones restantes de este capítulo se enfocan en la caracterización completa de estos dos materiales.

**Tabla 2.** Condiciones de síntesis y reducción de los materiales seleccionados para su caracterización.

Propiedad de color de los polvos obtenidos y las condiciones de temperatura (T), tiempo (t), rampa de calentamiento y atmósfera empleados en la síntesis y en el proceso de reducción.

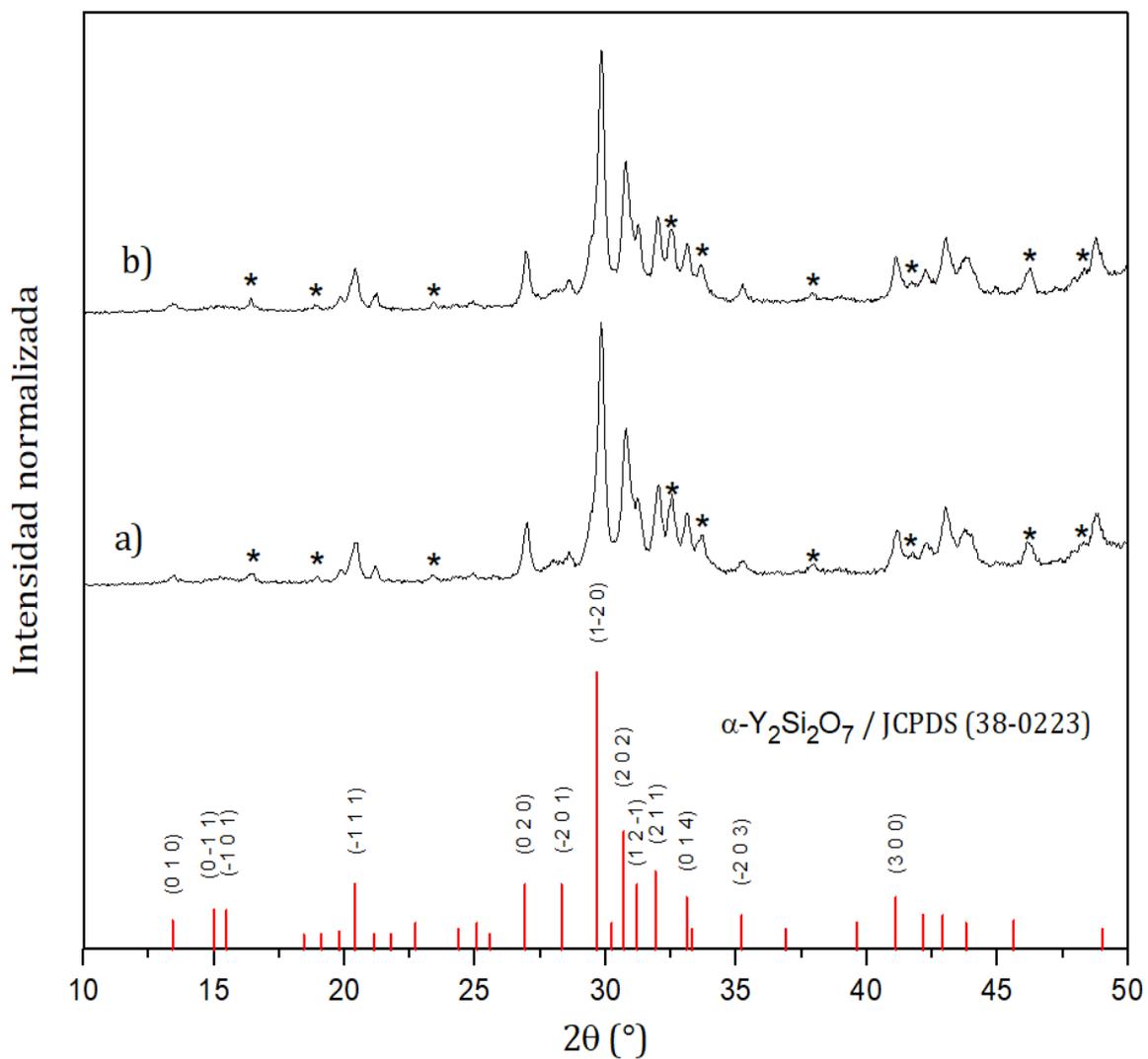
Material	Síntesis				Reducción			
	T /°C	t /h	Atmósfera	Color	T/°C	t /h	Atmósfera	Color
<b>Y<sub>1.98</sub>Eu<sub>0.02</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	950	24	Aire	Blanco	850	36	H <sub>2</sub> puro	Blanco
<b>Y<sub>1.98</sub>Eu<sub>0.02</sub>SiO<sub>5</sub></b>	1100	24	Aire	Blanco	900	78	H <sub>2</sub> puro	Blanco

## 3.2 Muestra $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$

### 3.2.1 Caracterización estructural: Difracción de rayos X

La Figura 17 muestra los patrones de difracción del material antes (a) y después (b) del proceso de reducción. Se observa que los difractogramas correspondientes a cada muestra tienen una forma muy similar entre sí, y a su vez, también son muy parecidos al patrón estándar de la fase alfa. La similitud entre los difractogramas, obtenidos para cada una de las dos muestras analizadas, indica que no hubo un cambio drástico o desviaciones importantes de la estructura que afectaran de forma significativa las mediciones de esta técnica, sin embargo, no significa que no hayan ocurrido en menor escala. En la Tabla 3 se enlistan los valores de los ángulos  $2\theta$  correspondientes a cada uno de los planos de difracción reportados en la tarjeta estándar PDF (38-0223), así como los valores de los ángulos propios de los planos registrados para cada uno de los materiales. Los valores correspondientes a las señales de difracción principales (marcados en negritas) de las muestras estudiadas están en concordancia con los datos de la tarjeta, lo que indica que la fase mayoritaria presente es la fase  $\alpha$ - $Y_2Si_2O_7$ . Sin embargo, también se observó la presencia de algunos planos de difracción extra (\*) que no están relacionados con la fase principal. Estos planos de difracción se identificaron con la fase monoclinica  $X1$ - $Y_2SiO_5$ . Ya que estas señales de difracción se observan en ambos materiales (no reducido y reducido) se deduce que la presencia de esta segunda fase no está relacionada al proceso de reducción. Esta segunda fase se formó durante la síntesis inicial de los materiales.

Para complementar la información obtenida de la difracción de rayos X y calcular los parámetros de red del material se construyó el modelo de su estructura cristalina mediante el refinamiento Rietveld utilizando el programa FullProf. En la Figura 18 se muestran tanto los datos experimentales como el ajuste. En la Tabla 4 se presentan los parámetros de red de la referencia y aquellos obtenidos en el refinamiento. Los valores de los parámetros no difieren drásticamente por lo que se puede decir que el modelo es adecuado y el ajuste es aceptable y se asocia a una matriz tipo  $\alpha$ - $Y_2Si_2O_7$  lo que resulta adecuado a nuestras pretensiones.



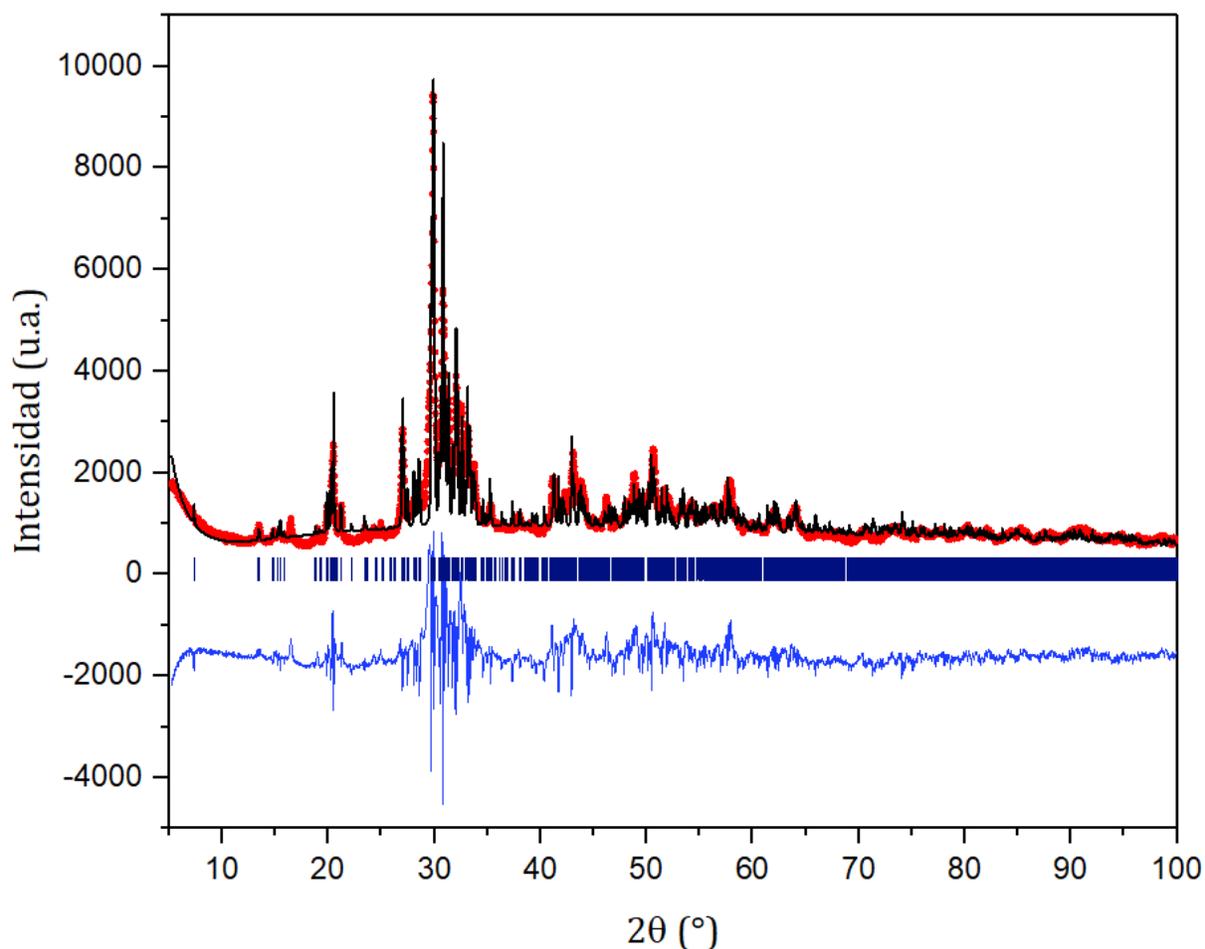
**Figura 17.** Difractogramas de la muestra  $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$

Antes (a) y después (b) del proceso de reducción (b). Su respectivo patrón de referencia (líneas rojas) se muestra en la parte inferior del gráfico. Las marcas adicionales (\*) señalan la presencia de algunos planos que no pertenecen a la fase  $\alpha$ .

**Tabla 3.** Datos de las reflexiones experimentales y del patrón referencia del sistema  $\alpha$ -Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Las señales representativas se encuentran resaltadas en negritas y las intensidades están normalizadas.

<b>Sistema <math>\alpha</math>-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>						
<b>Referencia</b>		<b>Datos experimentales</b>				
<b>PDF (38-0223)</b>		<b>Muestra sin reducir</b>		<b>Muestra reducida</b>		
<b>Planos (h k l)</b>	<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	<b>I</b>	<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	<b>I</b>	<b>2<math>\theta</math> (°)</b>	<b>I</b>
<b>(0 1 0)</b>	<b>13.404</b>	<b>6</b>	<b>13.440</b>	<b>5</b>	<b>13.400</b>	<b>4</b>
<b>(0 -1 1)</b>	<b>15.003</b>	<b>10</b>				
<b>(-1 0 1)</b>	<b>15.478</b>	<b>10</b>				
(1 -1 0)	18.430	1				
(0 -1 2)	19.112	1				
(1 0 2)	19.801	2	19.840	7	19.82	7
<b>(-1 1 1)</b>	<b>20.399</b>	<b>20</b>	<b>20.400</b>	<b>18</b>	<b>20.380</b>	<b>18</b>
(1 1 1)	21.136	1	21.180	9	21.240	9
(0 0 3)	21.765	1				
(1 -1 2)	22.723	5				
(-1 1 2)	24.366	3				
(1 1 2)	25.063	5				
(1 0 3)	25.576	1				
<b>(0 2 0)</b>	<b>26.914</b>	<b>20</b>	<b>26.980</b>	<b>25</b>	<b>26.940</b>	<b>25</b>
<b>(-2 0 1)</b>	<b>28.309</b>	<b>20</b>	<b>28.580</b>	<b>14</b>	<b>28.540</b>	<b>14</b>
<b>(1 -2 0)</b>	<b>29.655</b>	<b>100</b>	<b>29.840</b>	<b>100</b>	<b>29.860</b>	<b>100</b>
(2 -1 1)	30.220	5				
<b>(2 0 2)</b>	<b>30.698</b>	<b>40</b>	<b>30.780</b>	<b>61</b>	<b>30.760</b>	<b>59</b>
<b>(1 2 -1)</b>	<b>31.204</b>	<b>20</b>	<b>31.220</b>	<b>35</b>	<b>31.220</b>	<b>35</b>
<b>(2 1 1)</b>	<b>31.901</b>	<b>25</b>	<b>32.000</b>	<b>38</b>	<b>31.980</b>	<b>39</b>
<b>(0 1 4)</b>	<b>33.102</b>	<b>15</b>	<b>33.100</b>	<b>28</b>	<b>33.140</b>	<b>27</b>
(1 2 -2)	33.305	3				
<b>(-2 0 3)</b>	<b>35.207</b>	<b>8</b>	<b>35.220</b>	<b>11</b>	<b>35.2400</b>	<b>12</b>
(1 2 -3)	36.899	3				
(2 2 0)	39.618	5				
<b>(3 0 0)</b>	<b>41.107</b>	<b>15</b>	<b>41.140</b>	<b>22</b>	<b>41.120</b>	<b>23</b>
(0 3 1)	42.152	8	42.280	17	42.240	17
(-2 1 4)	42.908	8	43.040	31	43.040	31
(-1 3 1)	43.804	5	43.800	23	43.780	23
(1 3 -2)	45.618	6	44.940	10	44.940	12
(-3 1 3)	49.013	3				



**Figura 18.** Refinamiento Rietveld para el difractograma de la muestra  $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$ .

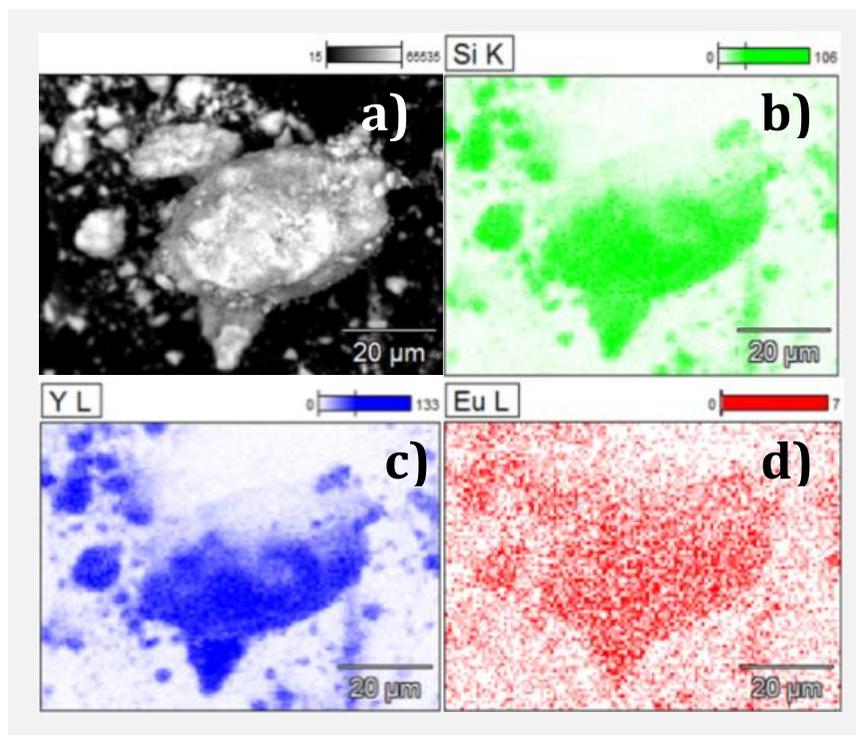
Los datos experimentales corresponden a la muestra reducida y están representados por los puntos de color rojo, el ajuste está simbolizado por la línea continua de color negro y la diferencia entre ambos en color azul. Las posiciones de las reflexiones están señaladas por las líneas verticales de color azul marino.

**Tabla 4.** Parámetros de red de la muestra  $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$  obtenidos del refinamiento Rietveld.

También se presentan los datos de referencia utilizados en el refinamiento.

<b>Sistema <math>\alpha</math>-<math>Y_2Si_2O_7</math>: Parámetros de red</b>							
	<b>Ejes cristalográficos (Å)</b>			<b>Ángulos entre ejes (°)</b>			<b>Volumen de celda (Å<sup>3</sup>)</b>
	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\beta</math></b>	<b><math>\gamma</math></b>	
<b>Referencia</b>	6.58620	6.62895	12.02723	94.4706	89.0681	88.2347	523.17
<b>Refinamiento</b>	6.55(9)	6.61(2)	12.05(7)	94.50(7)	89.18(1)	88.31(9)	521.1(5)

### 3.2.2 Caracterización estructural: Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDX)



**Figura 19.** Imágenes SEM y mapeo elemental EDX, muestra  $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$

*Micrografía electrónica (a) y mapeo elemental de color EDX para silicio (b), itrio (c) y europio (d) presente en la muestra.*

En la Figura 19 (a) se muestra la micrografía del material reducido. Las micropartículas tienen forma irregular y son de diferentes tamaños, las más grandes con una magnitud de aproximadamente 50 μm. El mapeo elemental de color (Figura 19 (b), (c) y (d)) indica que los átomos de itrio, silicio y europio se encuentran distribuidos de manera homogénea en la red anfitrión. La Tabla 5 muestra los valores promedio del porcentaje atómico de cada uno de los elementos sobre el área mostrada en la Figura 19, excluyendo la contribución de oxígeno. Estas cifras proveen una visión general de las proporciones de los elementos en la red. Los valores son congruentes con la relación estequiométrica del sistema.

**Tabla 5.** Porcentajes atómicos de los diferentes metales presentes en la muestra  $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$  reducida.

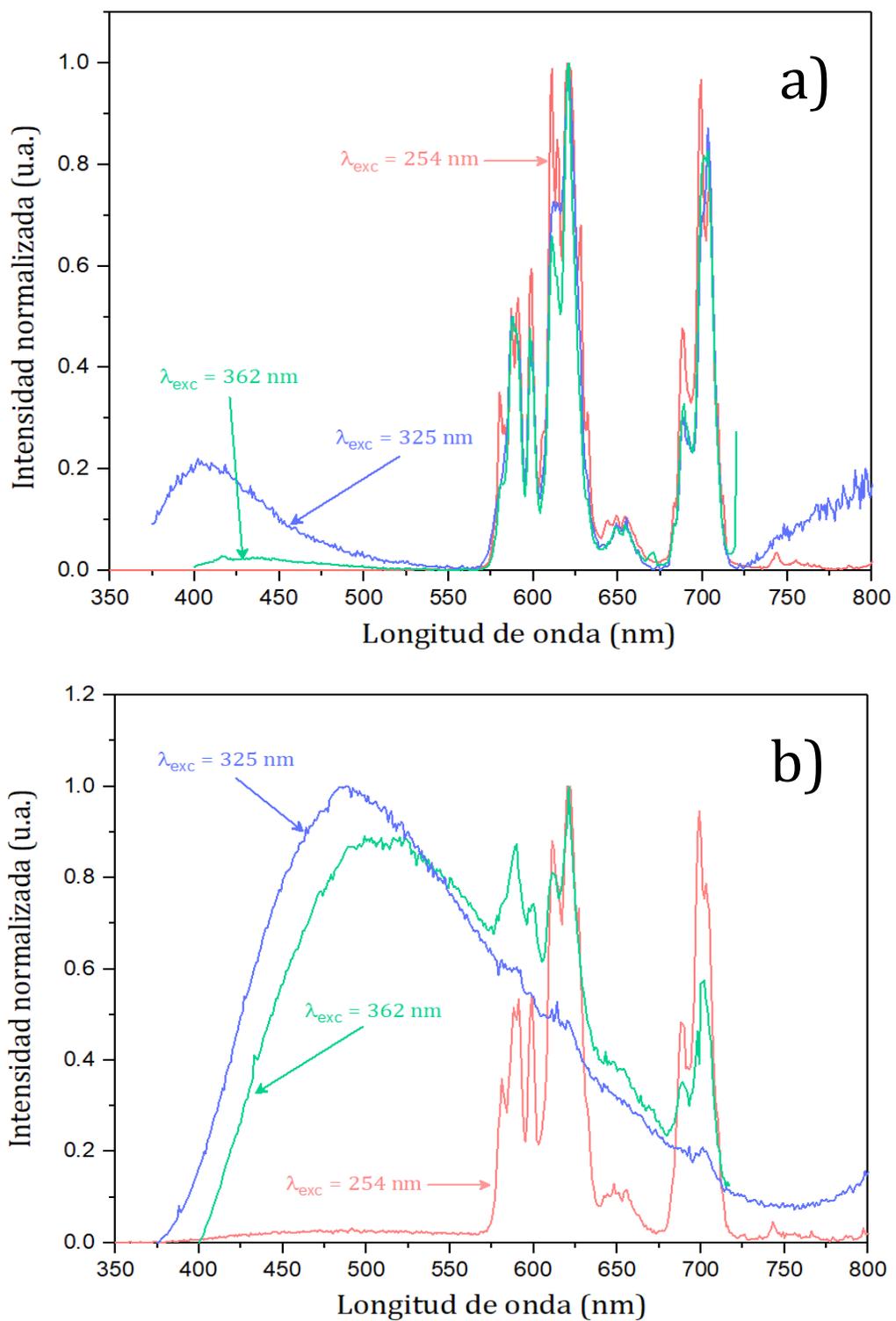
El oxígeno no se consideró en el cálculo de los porcentajes presentados. Los valores esperados se encuentran entre corchetes.

$Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$	
Elemento	Átomo %
Y	47.2 [49.5]
Si	52.2 [50.0]
Eu	0.64 [0.50]

### 3.2.3 Caracterización óptica: Fotoluminiscencia

En la Figura 20 se muestran los espectros de emisión del material, antes (a) y después (b) del proceso de reducción, obtenidos con diferentes longitudes de excitación. Ambos espectros de emisión exhiben líneas espectrales que corresponden a las transiciones  ${}^5D_0-{}^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ) de la emisión rojo-naranja típica de los iones de  $Eu^{3+}$  [74,104]. Por otro lado, es posible observar una banda de emisión ancha localizada entre los 400-560 nm, adicional a las líneas espectrales relacionadas a los iones de  $Eu^{3+}$ , en el espectro del material reducido (Figura 20 (b)). Es poco probable que dicha banda se encuentre relacionada con bandas de mayor energía ( ${}^5D_1, {}^5D_2$ ) correspondientes a los iones de  $Eu^{3+}$  debido a la relajación multifonónica provocada por la vibración de los grupos silicato [76]. En varias investigaciones bandas semejantes se han asociado con la transición  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  de los iones de  $Eu^{2+}$  [12,48]. Además, la reducción de europio en matrices formadas por cationes trivalentes [18,105] e incluso la existencia de una banda similar debido a la presencia de los iones de  $Eu^{2+}$ , en materiales basados en  $Y_2Si_2O_7$ , se encuentra reportado en la literatura [17].

Con base en lo anterior y en el hecho de que la banda no se observa en los espectros de la muestra no reducida hay una gran probabilidad de que se encuentre asociada con la presencia de iones de  $Eu^{2+}$  y, por lo tanto, que la reducción parcial de los iones de  $Eu^{3+}$  a iones de  $Eu^{2+}$  se llevara a cabo a pesar de la diferencia de carga entre los iones de  $Y^{3+}$  y  $Eu^{2+}$ . La observación de agua condensada a la salida del sistema de reducción sugiere que la compensación de carga ocurrió a través de la formación de vacancias de oxígeno, las cuales son comunes en atmósferas reductoras [15,17].



**Figura 20.** Espectros de emisión del material  $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$  antes (a) y después (b) de la reducción.

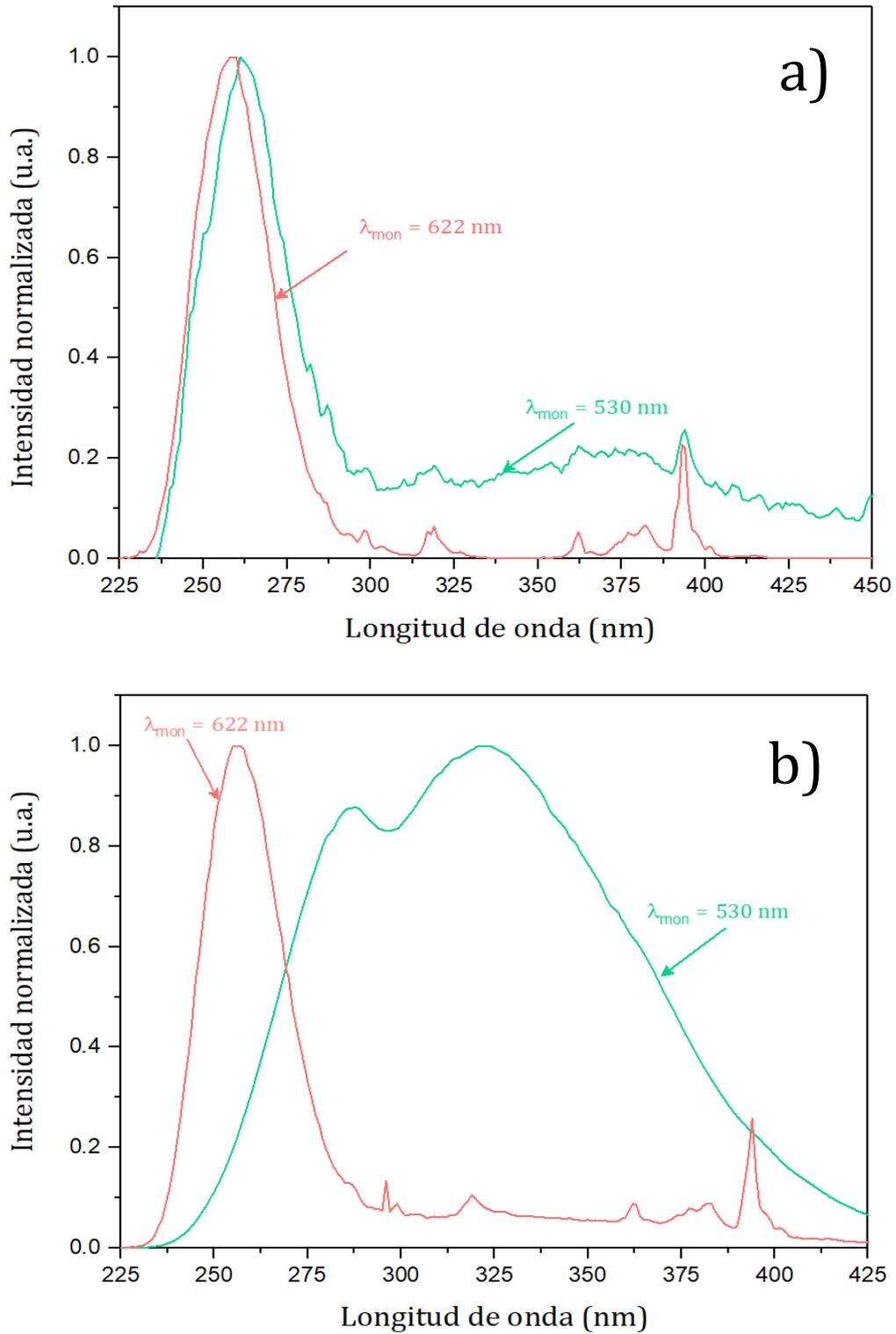
Las longitudes de onda de excitación para los espectros de excitación se indican en los gráficos, las mediciones se obtuvieron a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Empleando una longitud de onda de excitación de 362 nm, la banda de emisión observada presenta un máximo a 509 nm. La banda es más ancha y exhibe un desplazamiento hacia el infrarrojo en comparación con la banda reportada, la cual muestra un valor máximo de intensidad a los 480nm [17]. La incorporación de iones en diferentes ambientes químicos debido a la presencia de más de una fase en las muestras y la posible deformación local de la estructura por la diferencia en tamaño entre los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  y los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ , podría llevar a la combinación de diferentes espectros de emisión. La contribución relativa de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  y los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  en la emisión total de la muestra reducida depende de la longitud de excitación. A una longitud de 254 nm, sólo la emisión roja de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  es visible, mientras que a una longitud de 325 nm la emisión azul-verde predomina.

Los espectros de excitación de las muestras monitoreadas para la emisión rojo-naranja relacionada con los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  exhiben una banda ancha entre 225-300 nm. Esta banda es característica de la transición de transferencia de carga (CT) de  $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$  [74,106-108]. Además, se observan bandas débiles y agudas a longitudes de onda más largas, correspondientes a las transiciones de absorción  $4f \rightarrow 4f$  de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  [53,108]. Monitoreado a una longitud de 530 nm, solo el material reducido muestra una banda de excitación entre los 225-450 nm con dos centros. Esta banda es congruente con los patrones observados para la transición de absorción  $4f - 5d$  de los iones  $\text{Eu}^{2+}$  alojados en matrices basadas en silicatos y otros compuestos [9,12,109,110]. La extensa amplitud de la banda de excitación (Figura 21 (b)) correspondiente a la emisión azul-verde es una confirmación de la presencia de iones de  $\text{Eu}^{2+}$ , ya que en este caso, se espera que las bandas presentes en los espectros de excitación y emisión sean amplias [7,8,48,49].

### **3.2.4 Caracterización óptica: Tiempos de vida**

En la figura 22 se muestran las curvas de decaimiento monitoreadas para la emisión dipolo eléctrico (622 nm) característica del  $\text{Eu}^{3+}$ , antes y después del proceso de reducción. En ambos casos, los datos de decaimiento radiativo se ajustaron con una ecuación exponencial doble.

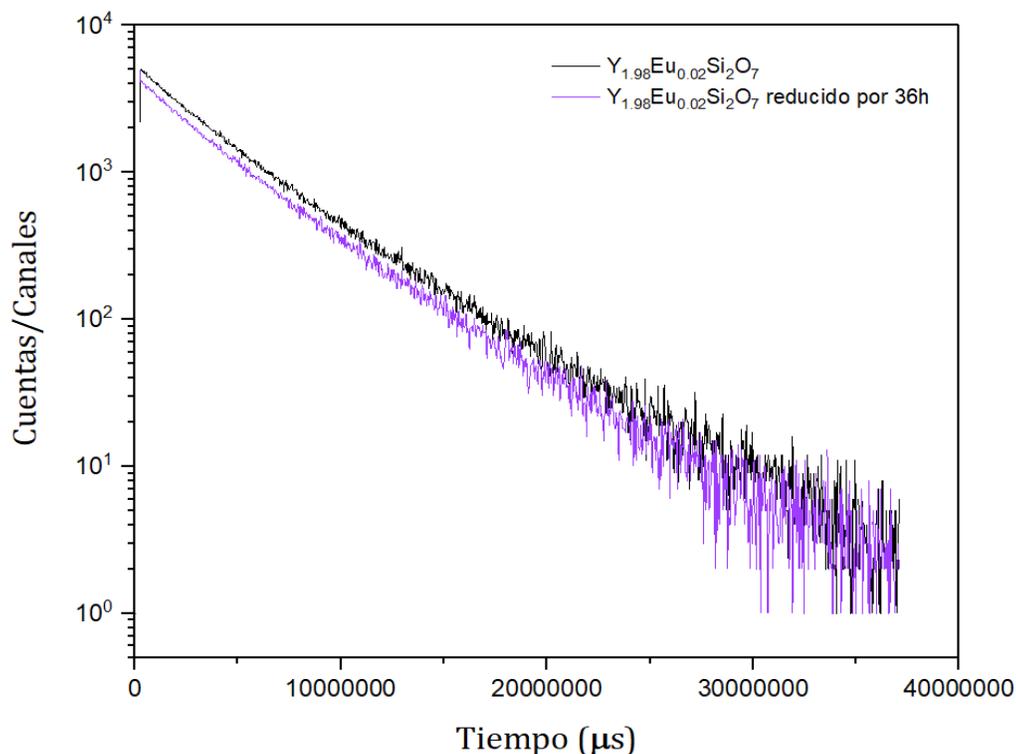


**Figura 21.** Espectros de excitación del material  $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$  antes (a) y después (b) de la reducción.

Las longitudes de onda de monitoreo para los espectros de excitación se indican en los gráficos, las mediciones se obtuvieron a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Los tiempos de vida calculados a partir de este ajuste fueron del orden de milisegundos;  $\tau_1 = 2.6 \text{ ms}$  y  $\tau_2 = 5.1 \text{ ms}$ , para el material sin reducir, y  $\tau_1 = 2.4 \text{ ms}$  y  $\tau_2 = 4.8 \text{ ms}$  para la muestra reducida. El orden de magnitud de estas cantidades es consistente con los valores documentados en la literatura [111–114]. Entre estos valores se observa una disminución en los tiempos de decaimiento de la muestra reducida. Lo anterior también es visible en la gráfica, ya que es posible percibir un corrimiento hacia la izquierda respecto a la curva relacionada con el material no reducido. Este desplazamiento es indicio de que ha ocurrido una modificación en el ambiente del sitio cristalino. Una explicación coherente a este hecho es que la estructura cristalina de la matriz se modificó como consecuencia de la reducción de algunos de los iones trivalentes, ya que hay una diferencia significativa entre los radios cristalinos de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ . En la estructura cristalina  $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  los sitios cristalinos que pueden ocupar los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  al remplazar a los iones de  $\text{Y}^{3+}$  tienen un número de coordinación de 6 y 8. Para estos números de coordinación la relación entre los radios es de  $r(\text{Eu}^{2+})/r(\text{Eu}^{3+}) = 1.20$  y  $r(\text{Eu}^{2+})/r(\text{Eu}^{3+}) = 1.14$  respectivamente. En ambos casos se observa que los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  son aproximadamente un 20% más grande que los iones de  $\text{Eu}^{3+}$ . Por otro lado, la relación de tamaños de cada uno de los iones de europio respecto a los iones de itrio, suponiendo un número de coordinación de 6, son de  $r(\text{Eu}^{3+})/r(\text{Y}^{3+}) = 1.04$  para los iones de europio trivalente y de  $r(\text{Eu}^{2+})/r(\text{Y}^{3+}) = 1.30$  para los iones divalentes. Los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  tienen una relación muy cercana a la unidad respecto a los iones anfitriones, sin embargo al comparar los radios cristalinos de los iones de europio divalentes y el correspondiente a los iones de itrio se observa que los iones de  $\text{Eu}^{2+}$  son al menos un 30% más grandes que los iones de  $\text{Y}^{3+}$ . Por esta importante diferencia de tamaños se espera una mayor deformación en la estructura cristalina. Retomando el argumento de que hay una deformación significativa en el ambiente de los sitios cristalinos en los materiales reducidos, como consecuencia de una diferencia importante en los radios iónicos del centro emisor, es posible decir que la simetría en dichos sitios se reduce lo que favorece las transiciones propias de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  lo que explicaría las vidas medias más cortas respecto a la muestra sin reducir.

También se realizaron mediciones de tiempos de vida para la emisión a 509 nm, relacionada con la presencia de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ , sin embargo no fue posible obtener ningún valor, ya que los tiempos de decaimiento eran más rápidos que los observados para la señal a 622 nm (nanosegundos), tiempos que no son posibles medir en el equipo con el que se realizó el análisis, que tiene un límite de medición de milisegundos.



**Figura 22.** Curvas de decaimiento semilogarítmicas para la transición  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  del  $\text{Eu}^{3+}$ , muestra  $\text{Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Si}_2\text{O}_7$   
*Las medidas se realizaron utilizando una longitud de excitación de 254 nm a temperatura y presión ambiente.*

### 3.2.5 Caracterización óptica: Diagrama de cromaticidad

Con el objetivo de caracterizar el color de la emisión total del material, se obtuvieron las coordenadas de cromaticidad correspondientes a diferentes longitudes de onda de excitación. Las coordenadas de la muestra reducida se calcularon a partir de su espectro de emisión y se graficaron en el diagrama de cromaticidad de 1931 (Figura 23). Los respectivos valores de CCT,  $R_a$  y  $D_{uv}$  para el par de coordenadas se muestran en la Tabla 6. En el diagrama se observa que los valores de las coordenadas de cromaticidad dependen fuertemente de la longitud de excitación.

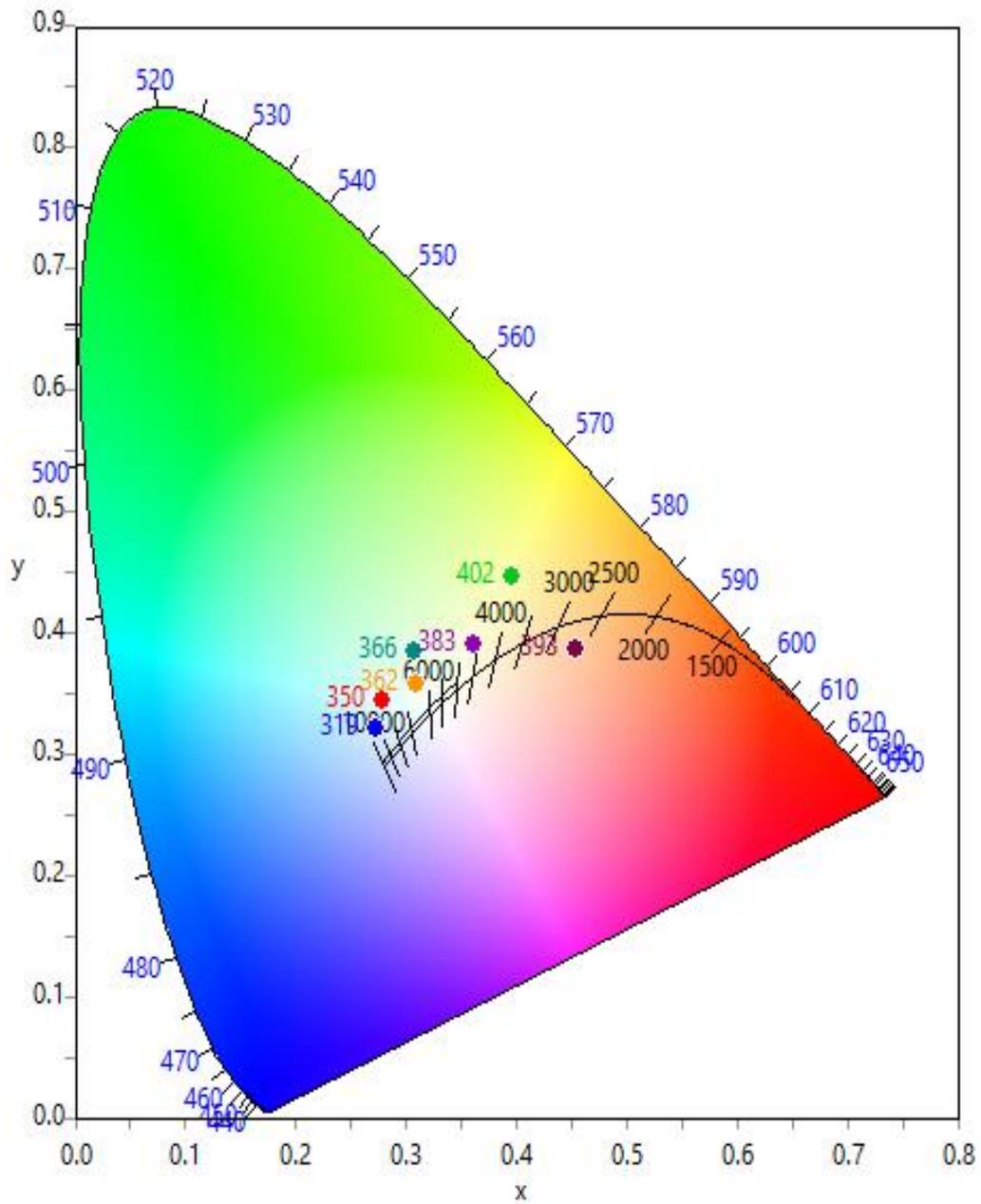


Figura 23. Diagrama CIE (1931) característico de la emisión del material  $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$  reducido por 36 h.

Las coordenadas se encuentran en un intervalo amplio de la región blanca cerca del locus de cuerpo negro, y para algunas longitudes de excitación, sus valores son cercanos a la luz blanca estándar ( $x = 0.33$ ,  $y = 0.33$ ) [115,116]. Los valores de CCT oscilan entre los 2584 K y 9202 K. La mayoría de los valores de  $D_{uv}$  se encuentran por encima del locus de cuerpo negro indicando que la emisión blanca tiene un tinte verdoso.

**Tabla 6.** Datos del Diagrama CIE para el material reducido  $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$ .

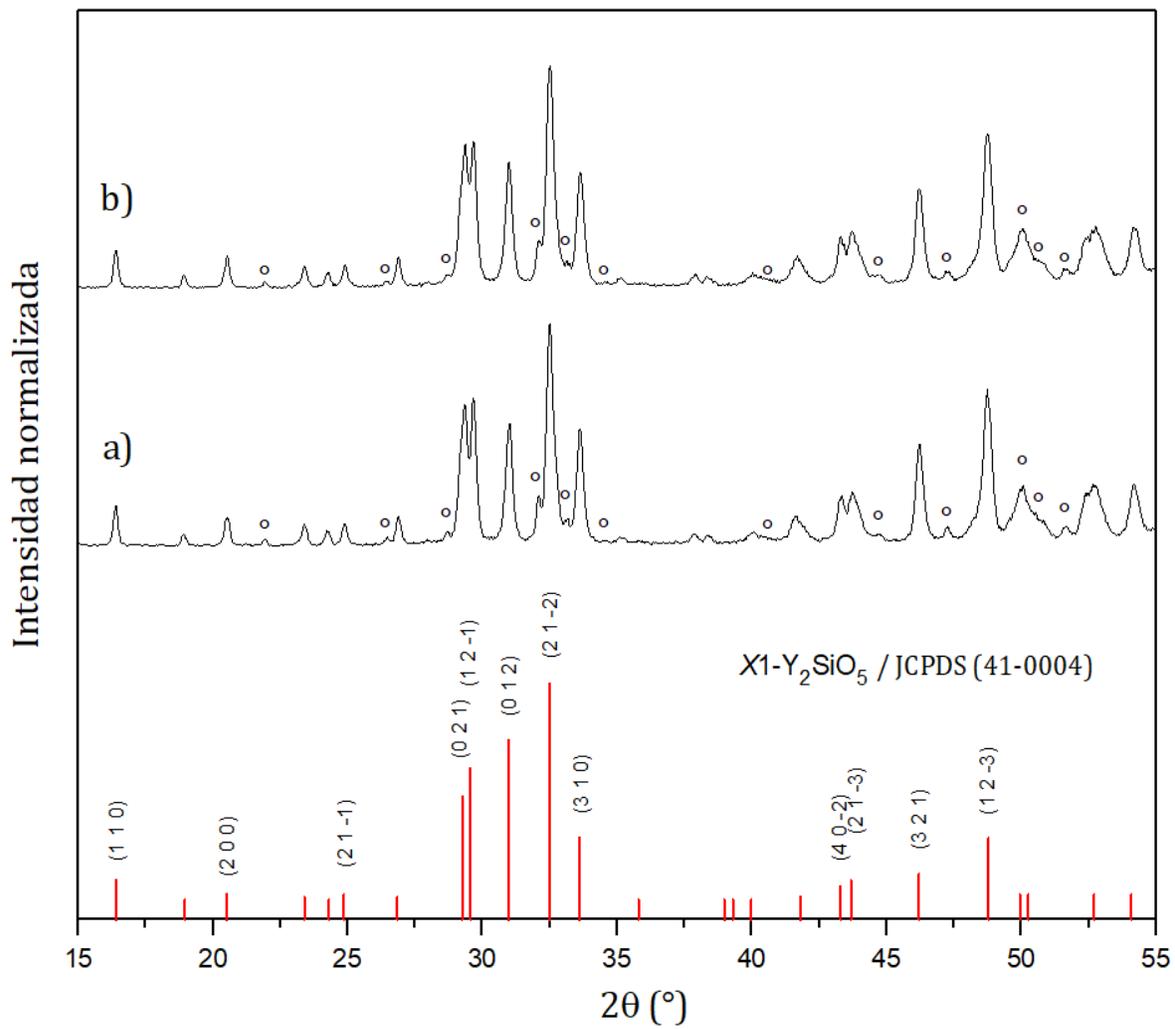
Coordenadas de color CIE, CCT (en kelvin), CRI ( $R_a$ ) y desviación del locus de cuerpo negro  $D_{uv}$  de los espectros de emisión de las muestras reducidas excitadas a diferentes longitudes de excitación. Para valores muy grandes de  $D_{uv}$  no se calculó el CCT ya que en este caso no tiene sentido.

Longitud de Excitación (nm)	$Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$				
	coordenadas CIE		CCT	CRI	Desviación del Planckian locus ( $D_{uv}$ )
	x	y			
319	0.2737	0.3204	9202	87	0.0226
350	0.2785	0.3439	8239	81	0.0320
362	0.3100	0.3568	6453	89	0.0216
366	0.3073	0.3838	6417	80	0.0373
383	0.3614	0.3897	4616	89	0.0158
393	0.4543	0.3863	2584	80	-0.0129
402	0.3969	0.4453	4043	80	0.0332

### 3.3 Muestra $Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$

#### 3.3.1 Caracterización estructural: Difracción de rayos X

Los difractogramas obtenidos para este sistema se muestran en la Figura 24. Se observa que ambos gráficos son similares al patrón reportado para la fase X1 de los ortosilicatos. Además, los valores de los ángulos  $2\theta$ , registrados para los planos de difracción principales en ambas muestras, presentan valores similares a los reportados en la tarjeta PDF (41-0004) (Tabla 7). Sin embargo, también se observó la presencia de otras señales que se identificaron con la fase  $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$ , lo que indica que la muestra tiene al menos dos fases, de las cuales, la fase X1- $Y_2SiO_5$  es la que predomina.



**Figura 24.** Patrones de difracción de la muestra  $Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$ .

*Antes (a) y después de la reducción (b). El primer patrón (líneas rojas) corresponde a los datos de referencia. Las señales que podrían estar relacionadas a una segunda fase, probablemente  $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$ , se señalan con la marca (°).*

**Tabla 7.** Datos de las reflexiones experimentales y del patrón referencia del sistema X1-Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>.

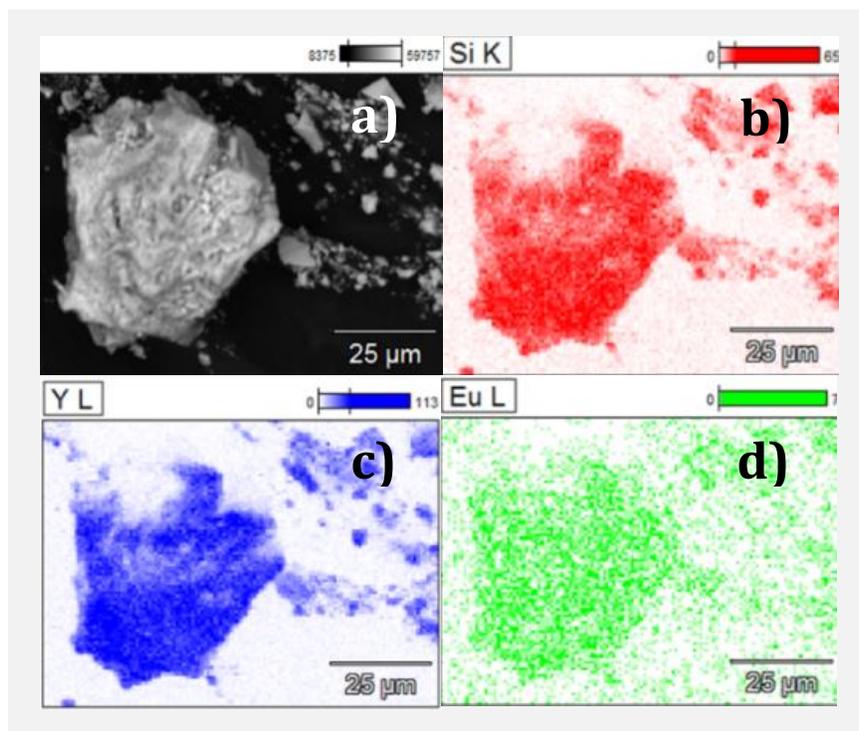
Las señales representativas se encuentran resaltadas en negritas y las intensidades están normalizadas.

<b>Sistema X1-Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub></b>						
<b>Referencia</b>			<b>Datos experimentales</b>			
<b>PDF (41-0004)</b>			<b>Muestra sin reducir</b>		<b>Muestra reducida</b>	
<b>Planos (h k l)</b>	<b>2θ (°)</b>	<b>I</b>	<b>2θ (°)</b>	<b>I</b>	<b>2θ (°)</b>	<b>I</b>
<b>(1 1 0)</b>	<b>16.402</b>	<b>12.5</b>	<b>16.400</b>	<b>20</b>	<b>16.420</b>	<b>19</b>
(0 1 1)	18.947	3.8	18.920	7	18.940	7
<b>(2 0 0)</b>	<b>20.494</b>	<b>6.3</b>	<b>20.520</b>	<b>14</b>	<b>20.520</b>	<b>16</b>
(1 1 1)	23.390	5	23.380	10	23.420	12
(2 1 0)	24.299	3.8	24.220	9	24.200	9
<b>(2 1 -1)</b>	<b>24.850</b>	<b>6.3</b>	<b>24.920</b>	<b>11</b>	<b>24.920</b>	<b>11</b>
(1 0 -2)	26.831	5	26.860	14	26.860	16
<b>(0 2 1)</b>	<b>29.257</b>	<b>50</b>	<b>29.340</b>	<b>64</b>	<b>29.360</b>	<b>67</b>
<b>(1 2 -1)</b>	<b>29.554</b>	<b>62.5</b>	<b>29.660</b>	<b>67</b>	<b>29.660</b>	<b>68</b>
<b>(0 1 2)</b>	<b>30.982</b>	<b>75</b>	<b>31.000</b>	<b>56</b>	<b>30.980</b>	<b>58</b>
<b>(2 1 -2)</b>	<b>32.496</b>	<b>100</b>	<b>32.520</b>	<b>100</b>	<b>32.520</b>	<b>100</b>
<b>(3 1 0)</b>	<b>33.600</b>	<b>31.3</b>	<b>33.660</b>	<b>53</b>	<b>33.640</b>	<b>53</b>
(3 0 -2)	35.802	3.8				
(-2 2 2)	39.293	3.8				
(3 2 -1)	39.966	3.8				
(4 0 0)	41.805	5	41.660	15	41.700	16
<b>(4 0 -2)</b>	<b>43.297</b>	<b>10</b>	<b>43.340</b>	<b>23</b>	<b>43.300</b>	<b>24</b>
<b>(2 1 -3)</b>	<b>43.692</b>	<b>12.5</b>	<b>43.760</b>	<b>24</b>	<b>43.800</b>	<b>26</b>
<b>(3 2 1)</b>	<b>46.208</b>	<b>15.6</b>	<b>46.220</b>	<b>49</b>	<b>46.200</b>	<b>47</b>
<b>(1 2 -3)</b>	<b>48.789</b>	<b>31.3</b>	<b>48.760</b>	<b>69</b>	<b>48.760</b>	<b>70</b>
(3 3 -1)	49.960	6.3				
(3 1 2)	50.255	6.3				
(3 2 -3)	52.714	6.3	52.720	29	52.740	28
(5 1 -2)	54.093	6.3	54.200	28	54.140	28

De manera similar al primer sistema, no se observó un cambio importante en los difractogramas obtenidos para el material antes (a) y después (b) del proceso de reducción lo que señala que dicho proceso no afectó de manera importante la fase cristalina, al menos no a un nivel que pudiera ser detectado por la técnica de difracción de rayos X.

### 3.3.2 Caracterización estructural: Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDX)

De forma análoga al primer caso estudiado, en la micrografía obtenida para el sistema (Figura 25 (a)) se observa que, las micropartículas de la muestra exhiben tamaños variados y formas irregulares.



**Figura 25.** Imágenes SEM y mapeo elemental EDX, muestra  $Y_{1.98} Eu_{0.02} Si O_5$   
*Micrografía electrónica (a) y mapeo elemental de color EDX para silicio (b), itrio (c) y europio (d) presente en la muestra  $Y_{1.98} Eu_{0.02} Si O_5$ .*

Por otro lado, según el mapeo elemental de color (Figura 25 (b), (c) y (d)), la distribución del itrio, silicio y europio en el material es homogénea. En la Tabla 8 se muestran los valores promedio del porcentaje atómico de cada uno de los elementos,

en los cálculos se excluye la contribución de oxígeno. Las cifras obtenidas del análisis son coherentes con la relación estequiométrica.

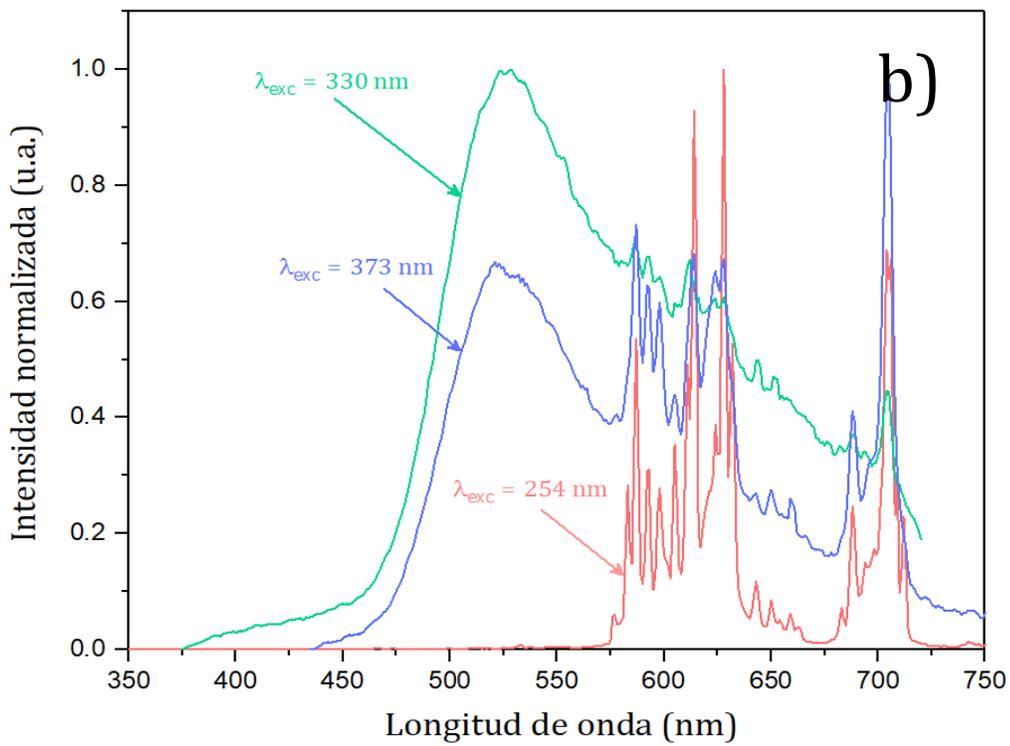
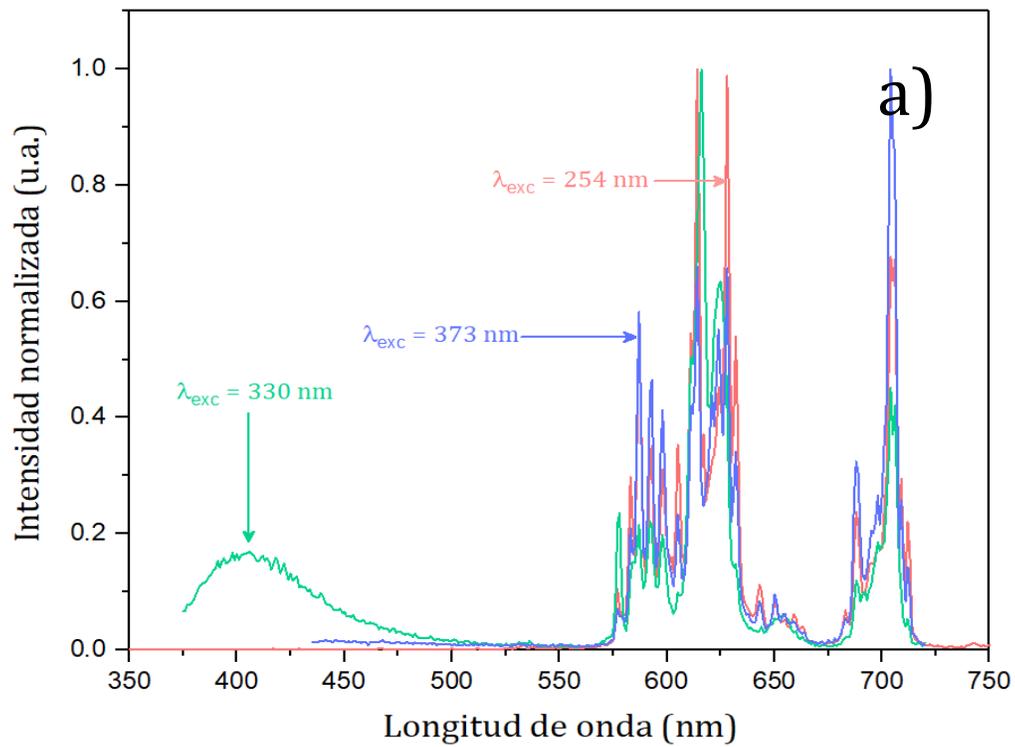
**Tabla 8.** Porcentajes atómicos de los diferentes metales presentes en las muestras reducidas.

El oxígeno no se consideró en el cálculo de los porcentajes presentados. Los valores esperados se encuentran entre corchetes.

<b>Y<sub>1.98</sub> Eu<sub>0.02</sub> SiO<sub>5</sub></b>	
<b>Elemento</b>	<b>Átomo %</b>
<b>Y</b>	64.2 [66.2]
<b>Si</b>	34.8 [33.3]
<b>Eu</b>	0.96 [0.67]

### 3.3.3 Caracterización óptica: Fotoluminiscencia

Los espectros de emisión obtenidos con diferentes longitudes de excitación propios del material Y<sub>1.98</sub> Eu<sub>0.02</sub> SiO<sub>5</sub>, antes y después del tratamiento térmico bajo una atmósfera reductora, se grafican en la Figura 26. En ambos espectros es posible observar las señales características que corresponden a las transiciones <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>J</sub> de la emisión rojo-naranja de los iones de Eu<sup>3+</sup> [74,104]. De manera similar al sistema estudiado en la sección 3.2, en el espectro correspondiente a la muestra reducida (Figura 26 (b)), se observa una banda de emisión ancha esta vez localizada entre los 475-600 nm que exhibe un máximo de intensidad a los 527 nm aproximadamente. Esta diferencia en los espectros de emisión del material antes y después de la reducción y la información previamente señalada en los resultados obtenidos para el primer sistema, indican la presencia de iones de Eu<sup>2+</sup> en dicha muestra, lo que significa que se efectuó la reducción de un cierto porcentaje de los iones de europio trivalente [12,17,18,48,105]. De la misma manera que ocurre en el sistema Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, la banda de emisión relacionada con el europio divalente depende de la longitud de excitación, ya que se ve favorecida cuando se emplea una longitud de excitación de 330 nm, pero no es perceptible cuando la muestra se excita con una longitud de 254 nm.



**Figura 26.** Espectros de emisión del material  $Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$  antes (a) y después (b) de la reducción.

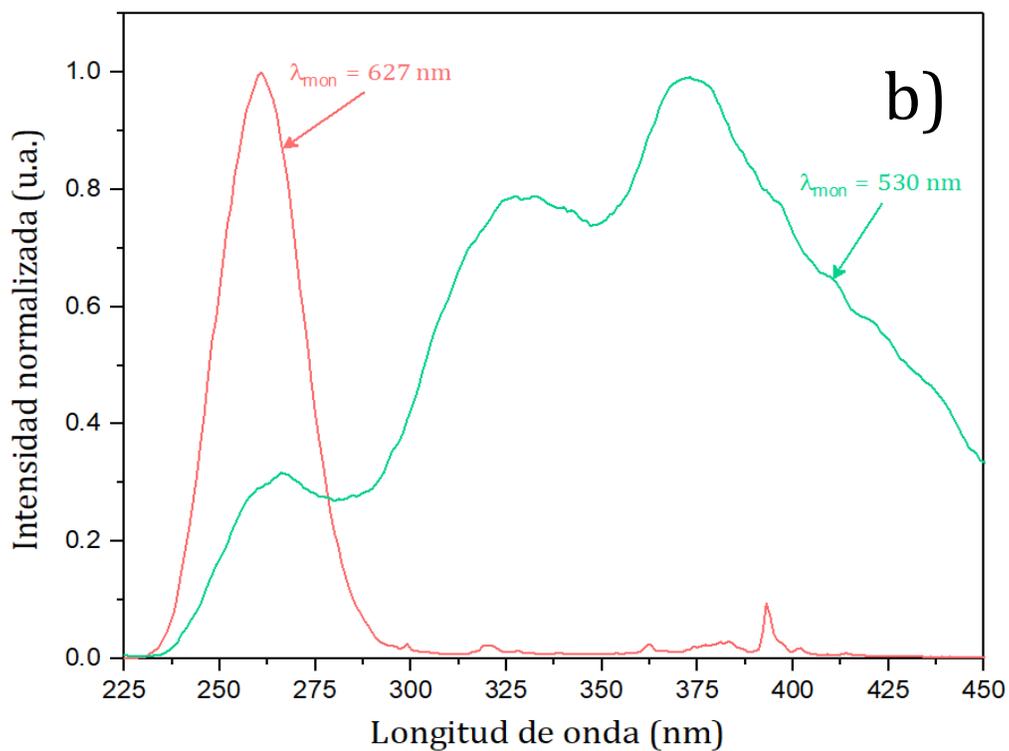
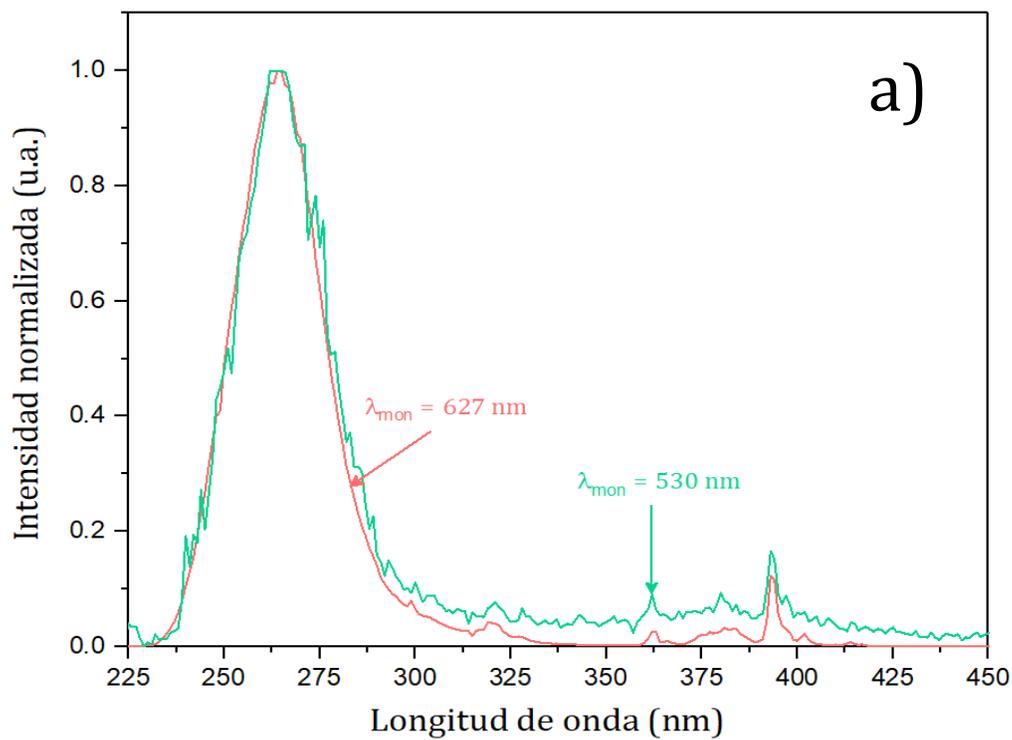
*Las longitudes de onda de excitación para los espectros de emisión se indican en los gráficos, las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica*

La medición de los espectros de excitación de cada muestra, reducida y sin reducir, se efectuaron utilizando como longitudes de monitoreo las longitudes asociadas con las bandas de emisión rojo-naranja (627 nm) y azul-verde (527 nm) observadas en los espectros de emisión. Los espectros de excitación, medidos con las dos longitudes de monitoreo, se muestran en la Figura 27.

En la Figura 27 (a), donde se grafican los espectros de la muestra sin reducir, se observa la presencia de una banda situada entre los 225-300 nm y otras más agudas y débiles en la zona de las longitudes de onda largas para ambas longitudes de monitoreo. La banda mayor está relacionada con la transición de transferencia de carga (CT) entre los iones de oxígeno y europio, mientras que las de menor intensidad se asocian a las transiciones  $4f \rightarrow 4f$ ; estas bandas también se observaron en los espectros de excitación de las muestras basadas en pirosilicatos [53,74,106–108]. Por otro lado, el espectro de excitación del material reducido obtenido con una longitud de monitoreo de 627 nm es igual al observado para la muestra no reducida. Sin embargo, en el espectro medido con una longitud de monitoreo de 530 nm se observan tres bandas. Situada entre los 225-280 nm aproximadamente, la ubicación de la primera banda es muy parecida a la que se reporta para la banda de transferencia de carga (CT) por lo que es probable que exista una relación con esta [74,106–108]. Las otras dos bandas se encuentran entre los 275-450 nm y son muy parecidos a los centros observados en el primer sistema,  $Y_2Si_2O_7$ . La amplitud y su posición indican una relación con la transición de absorción  $4f - 5d$  característica de los iones de europio divalente observados en otras investigaciones [12,109,110].

### 3.3.4 Caracterización óptica: Tiempos de vida

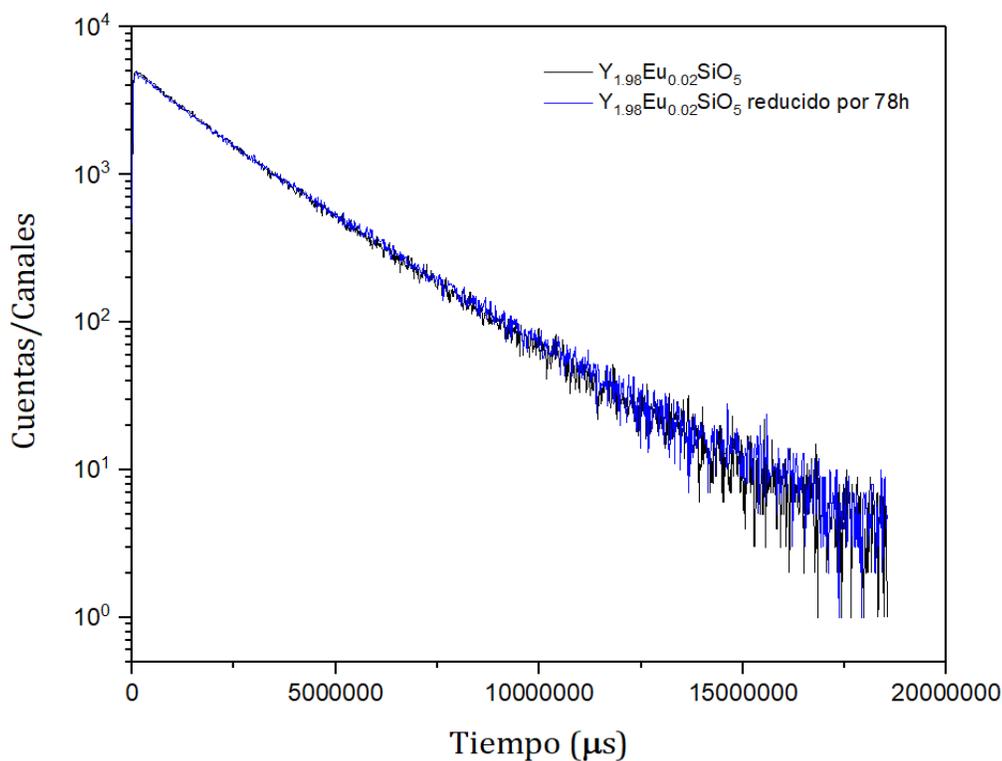
Los tiempos de decaimiento radiativos se determinaron a partir de una ecuación doble exponencial obtenida del ajuste realizado a los datos medidos para la transición  $^5D_0-^7F_2$ , propia de los iones de europio trivalente. Estos datos se recopilaron utilizando una longitud de excitación de 254 nm y se grafican en la Figura 28. Para el material antes de la reducción los valores obtenidos fueron  $\tau_1 = 1.3 \text{ ms}$  y  $\tau_2 = 2.5 \text{ ms}$ , mientras que para la muestra reducida fueron  $\tau_1 = 1.4 \text{ ms}$  y  $\tau_2 = 2.6 \text{ ms}$ .



**Figura 27.** Espectros de excitación del material  $Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$  antes (a) y después (b) de la reducción.

Las longitudes de onda de excitación para los espectros de emisión se indican en los gráficos, las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica.

El orden de magnitud de los tiempos calculados se encuentra en la escala de los milisegundos, como se esperaba de acuerdo a la información documentada en previas investigaciones [111–114]. A diferencia del sistema basado en pirosilicatos, no se observa ningún desplazamiento de la curva.

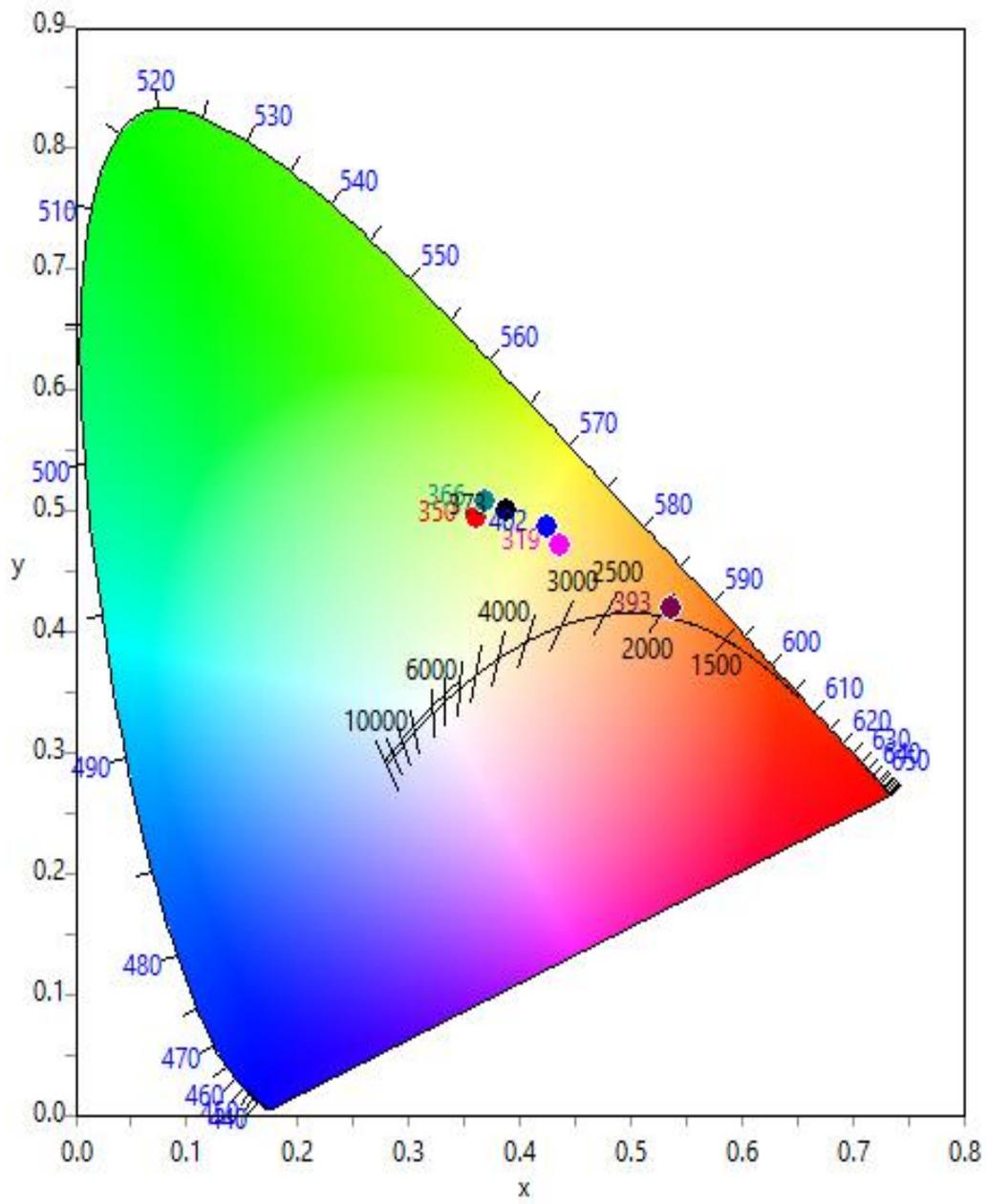


**Figura 28.** Curvas de decaimiento semilogarítmicas para la transición  ${}^5D_0-{}^7F_2$  del  $\text{Eu}^{3+}$ , muestra  $\text{Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{SiO}_5$ .

*Las medidas se realizaron utilizando una longitud de excitación de 254 nm a temperatura y presión ambiente.*

### 3.3.5 Caracterización óptica: Diagrama de cromaticidad

La apariencia de la emisión total del material reducido se caracterizó con su respectivo espacio de color (Figura 29). El diagrama se construyó a partir de las coordenadas de cromaticidad, que se calcularon con base al espectro de emisión de la muestra medido con diferentes longitudes de excitación. En la Tabla 9 se enlistan los valores de cada par coordinado junto a sus respectivos valores de CCT,  $R_a$  y  $D_{uv}$ . De acuerdo a la gráfica y a los valores registrados en la tabla, las coordenadas de la muestra se localizan en la región verde-amarilla y sus valores de CCT se encuentran situados entre los 1900-4500 K. Los valores obtenidos denotan una deficiencia del componente azul en la emisión total del material.



**Figura 29.** Diagrama CIE (1931) característico de la emisión del material  $Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$  reducido por 78 h.

**Tabla 9.** Datos del Diagrama CIE para el material reducido  $Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$ .

Coordenadas de color CIE, CCT (en kelvin), CRI ( $R_a$ ) y desviación del locus de cuerpo negro  $D_{uv}$  de los espectros de emisión de las muestras reducidas excitadas a diferentes longitudes de excitación. Para valores muy grandes de  $D_{uv}$  no se calculó el CCT ya que en este caso no tiene sentido.

Longitud de Excitación (nm)	$Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$				
	coordenadas CIE		CCT	CRI	Desviación del Planckian locus ( $D_{u'v'}$ )
	x	y			
319	0.4371	0.4703	3466	83	0.0348
350	0.3620	0.4943	-	68	0.0666
366	0.3692	0.5078	-	65	0.0698
373	0.3888	0.5007	4434	70	0.0611
383	0.4245	0.4806	3729	80	0.0426
393	0.5369	0.4195	1956	75	0.0034
402	0.4251	0.4864	3751	77	0.0452

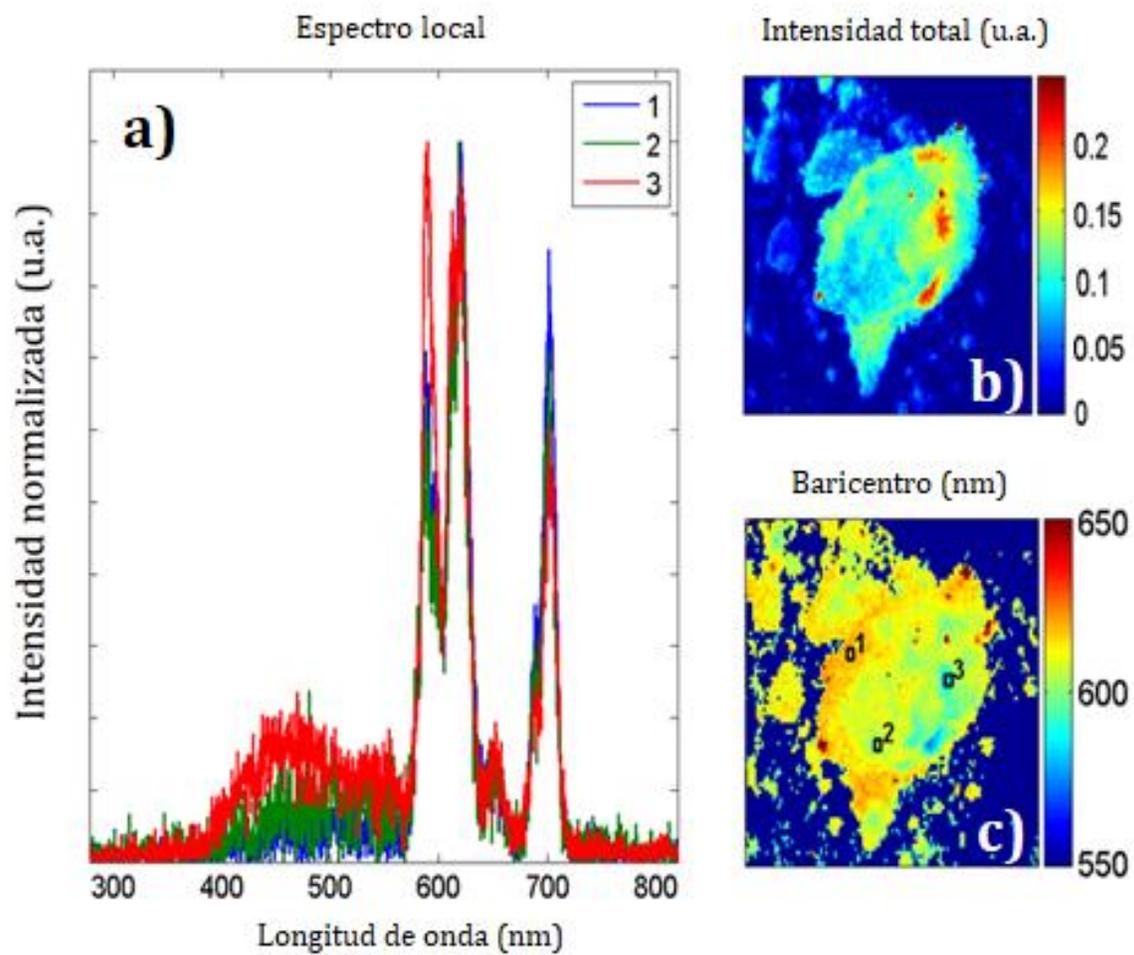
## 3.4 Caracterización complementaria

### 3.4.1 Eficiencia cuántica

Los valores de la eficiencia cuántica obtenidos para cada uno de los sistemas fueron de 34.1 % para  $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$  y de 5.06 % para  $Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$ . El procedimiento utilizado se describe en la sección 2.4.2 y los cálculos y consideraciones tomadas para la determinación de los resultados se describen en el apéndice A.

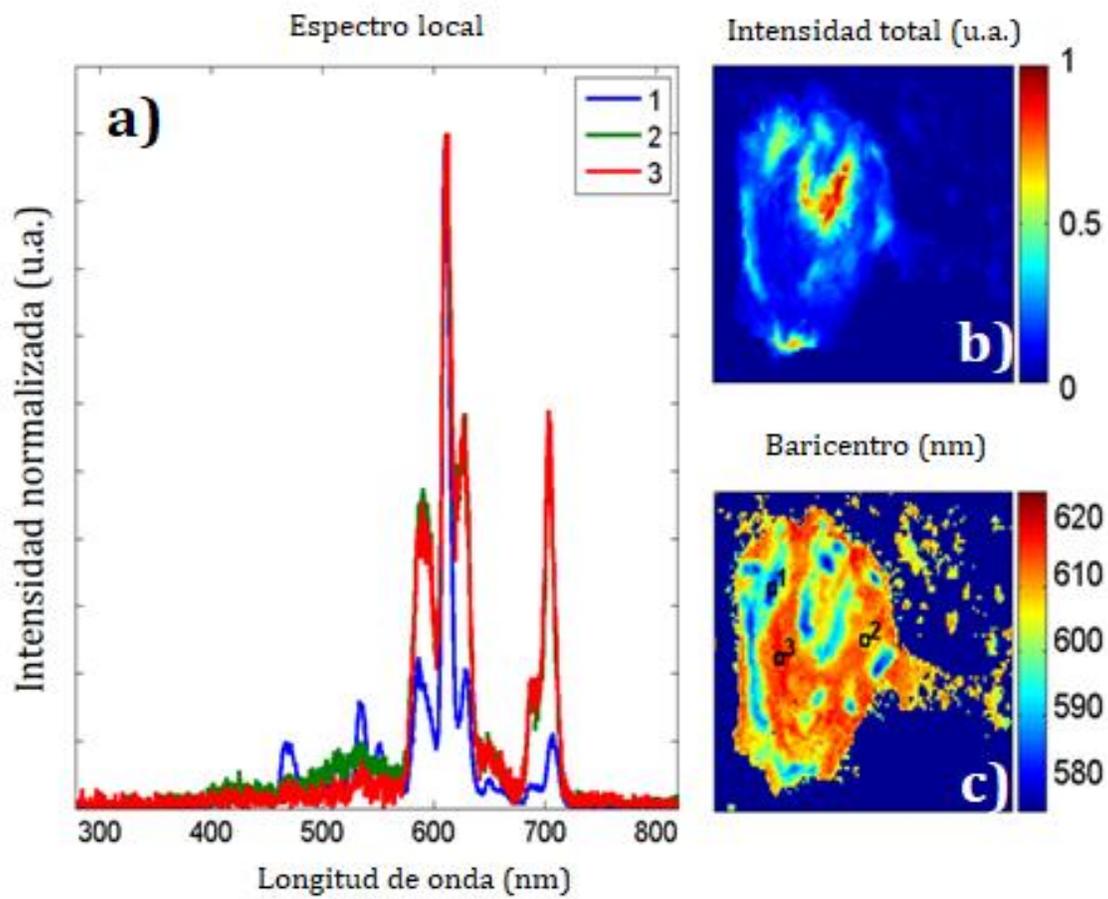
### 3.4.2 Catodoluminiscencia

Los espectros y los mapeos de Catodoluminiscencia (CL) se muestran en las Figuras 30 y 31. Tanto la emisión roja como la azul-verde están presentes en el espectro CL de la muestra  $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$  (Figura 30). A diferencia de lo observado en el espectro de fotoluminiscencia, la emisión roja predomina sobre la emisión azul-verde significativamente. Una razón probable es que los iones  $Eu^{3+}$  se excitan de manera más eficiente que los iones  $Eu^{2+}$  por el haz de electrones. La Figura 26 (c) muestra la longitud de onda de emisión en el área escaneada.



**Figura 30.** Espectros integrados y mapas CL de la muestra  $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$  reducida.

*Espectros CL integrados de las regiones etiquetadas con los números 1, 2 y 3 (a); los respectivos mapas CL de la intensidad, en unidades arbitrarias, (b) y el baricentro de emisión, en nanómetros, (c) del área escaneada.*



**Figura 31.** Espectros integrados y mapas CL de la muestra  $Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$  reducida.

*Espectros CL integrados de las regiones etiquetadas con los números 1, 2 y 3 (a); los respectivos mapas CL de la intensidad, en unidades arbitrarias, (b) y el baricentro de emisión, en nanómetros, (c) del área escaneada.*

Se observa que una gran región de la muestra emite en la zona roja-naranja, sin embargo algunos lugares, como la etiquetada con el número 3, emite entre 550-580 nm aproximadamente. La emisión azul-verde está relacionada con la presencia de  $\text{Eu}^{2+}$ , lo que indica que algunas regiones se redujeron con éxito [117]. La Figura 26 (b) contiene información sobre la intensidad total. Para la muestra  $\text{Y}_{1.98} \text{Eu}_{0.02} \text{SiO}_5$  (Figura 27) es más difícil distinguir la emisión azul-verde característica de los iones  $\text{Eu}^{2+}$ . Es muy probable que la cantidad de iones  $\text{Eu}^{3+}$  reducido sea menor comparada con el otro material. Además, como se mencionó anteriormente, los iones  $\text{Eu}^{2+}$  no se excitan de manera eficiente por el haz de electrones.

## Capítulo 4

### Discusión, conclusiones y perspectivas

#### 4.1 Análisis y comparación entre sistemas

En los sistemas estudiados, la reducción de un porcentaje de iones de  $\text{Eu}^{3+}$  a su estado divalente fue posible. Sin embargo, se observó que el sistema basado en pirosilicatos ( $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) presentó una mayor tolerancia a la reducción. Una explicación lógica a este hecho es la diferencia que existe en la estructura cristalina de las dos matrices propuestas. Los dos sitios que pueden ocupar los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$  en el sistema  $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  tienen números de coordinación respecto a los iones de  $\text{O}^{2-}$  de 6 y 8; mientras que para los materiales basados en ortosilicatos ( $X_1\text{-Y}_2\text{SiO}_5$ ), los sitios cristalinos disponibles tienen números de coordinación de 7 y 9. De lo anterior, se infiere que el espacio disponible para los iones de europio divalente, que son más voluminosos que los iones de itrio o europio trivalente, es menor en el caso de los ortosilicatos, ya que el ión se encontraría rodeado de un mayor número de iones de  $\text{O}^{2-}$ . Por otro lado, desde el punto de vista termodinámico, se requiere menor energía para llevar a cabo la reducción cuando la síntesis de las matrices no requiere valores de temperatura y presión elevados. En este caso los pirosilicatos requieren de una menor temperatura para su síntesis.

También se observó que el tiempo requerido para la reducción en el caso de los ortosilicatos fue mayor respecto al requerido para el sistema  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , este hecho también puede atribuirse a la estructura y resistencia a la deformación del arreglo cristalino del material.

De acuerdo a la caracterización de difracción de rayos X los materiales en los dos casos analizados presentan al menos dos fases, siendo  $\alpha$ - $Y_2Si_2O_7$  y  $X1-Y_2SiO_5$  las fases mayoritarias. Al comparar los difractogramas de las muestras reducidas con los patrones de los materiales sin reducir se concluye que la presencia de estas fases secundarias no está vinculada con el proceso de reducción, ya que no se observaron diferencias significativas entre los difractogramas antes y después del proceso de reducción. Este hecho también indica que si hubo una distorsión en la estructura cristalina, causada por la presencia de iones de  $Eu^{2+}$  en el material, ésta no tuvo un impacto importante en las mediciones de esta técnica.

Con el objetivo de recopilar más información respecto a la posible distorsión de la estructura cristalina que rodea los sitios que pueden ocupar los iones de europio, se realizó el estudio de los tiempos de decaimiento radiativo para la transición dipolo eléctrico de los iones de  $Eu^{3+}$ , ya que es más sensible al medio químico. Para el sistema basado en pirosilicatos se observó un desplazamiento de la curva perteneciente a la muestra reducida respecto a la gráfica obtenida para el material sin reducir. Aunque la diferencia entre las curvas no es marcada si es visible a simple vista y señala una modificación en el ambiente que rodea el sitio cristalino, ya que se espera que esta deformación de la estructura disminuya la simetría de dichos sitios favoreciendo las transiciones características de los iones de  $Eu^{3+}$  y disminuyendo los tiempos de decaimiento como consecuencia. Este corrimiento no se observó en las curvas de los ortosilicatos por lo tanto, se infiere que el porcentaje de los iones que lograron reducirse es menor en este último sistema y por lo tanto la deformación no influyó significativamente. Los tiempos de decaimiento de los dos sistemas, tanto las muestras reducidas como las no reducidas, se ajustaron con una ecuación exponencial doble lo que indica que los iones trivalentes se encuentran alojados en dos sitios cristalinos diferentes en cada una de las muestras [114].

Del análisis de los resultados de caracterización óptica se destaca el hecho de que en todos los espectros de emisión obtenidos para las muestras basadas en pirosilicatos y ortosilicatos, antes y después del proceso de reducción, se observaron las señales características de las transiciones  ${}^5D_0$ - ${}^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ) de la emisión rojo-naranja de

los iones de  $\text{Eu}^{3+}$ . Entre los dos sistemas sólo se observó una diferencia de aproximadamente 5 nm respecto a la posición de la línea espectral correspondiente a la transición dipolo eléctrico del europio trivalente.

Por otro lado, la existencia de una banda ancha situada en la región azul-verde del espectro se observó exclusivamente para los materiales reducidos. Debido a la relajación multifonónica provocada por la vibración de los grupos silicato se descartó que dicha banda se encuentre relacionada con bandas de mayor energía ( $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{D}_2$ ) correspondientes a los iones de  $\text{Eu}^{3+}$ . Por sus características, esta banda se asocia a la transición  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ . Lo anterior es congruente con los resultados obtenidos para los tiempos de vida. Aun cuando no se logró registrar un valor debido a la limitación del equipo, si se observó que los tiempos eran del orden de nanosegundos, una característica particular de la emisión relacionada a la transición de los iones  $\text{Eu}^{2+}$  [13,55,109,118]. Los espectros de catodoluminiscencia también indican que la reducción se llevó a cabo, ya que espectros similares a los obtenidos en este trabajo se han reportado y vinculado al ion divalente del europio.

Entre los dos sistemas, se destaca la diferencia en la anchura de la banda de emisión azul-verde asociada a los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ . Para el sistema basado en la fase alfa de los pirosilicatos la banda de emisión cubre un amplio intervalo del espectro que va de los 375 a los 650 nm mientras que para el segundo sistema el intervalo abarca longitudes que van de los 475 a los 600 nm aproximadamente. Esta diferencia tiene un importante efecto en la apariencia de la luz emitida por los materiales. De acuerdo a los cálculos realizados a partir de los espectros de emisión de la muestra reducida  $\text{Y}_{1.98} \text{Eu}_{0.02} \text{Si}_2 \text{O}_7$ , obtenidos a diferentes longitudes de excitación, los valores de las coordenadas de cromaticidad características de la luz emitida son cercanos a la luz blanca estándar; según los valores de CCT la apariencia de la luz puede ir de los tonos neutros a los fríos y de acuerdo a los valores de la desviación  $D_{UV}$  presenta un tinte verdoso. Finalmente, los valores del índice de reproducción cromática (CRI) se encuentran entre 80-89 lo que indica que la fuente es capaz de reproducir el color de los objetos en espacios interiores con una buena calidad. Por otro lado, las coordenadas del material  $\text{Y}_{1.98} \text{Eu}_{0.02} \text{SiO}_5$  se encuentran localizadas en la región

verde-amarilla y señalan una deficiencia del componente azul en la luz producida. Por último, los valores calculados para la eficiencia cuántica son de 20.8 % para los pirosilicatos y de 5.06% para los ortosilicatos.

La información adquirida de los resultados de las diferentes técnicas de caracterización denota que el primer sistema tiene gran ventaja respecto al segundo sistema como se ha discutido a lo largo de la investigación.

## 4.2 Conclusiones

A pesar de que el desarrollo de la tecnología de iluminación en estado sólido ha avanzado de manera positiva, aún se requiere resolver ciertos retos e inconvenientes. Dentro de estos desafíos se encuentra la calidad del color, estrechamente vinculada con las propiedades del luminóforo.

De acuerdo a los resultados realizados en la investigación relacionada a la presente Tesis, se logró sintetizar micropartículas de distintos tamaños de la fase  $\alpha$ - $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$  y de la fase del ortosilicato  $Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$  obtenible a baja temperatura utilizando el método sol-gel.

Con base en los espectros de emisión de los polvos recuperados después de la síntesis, todo el europio presentó un estado de oxidación 3+.

Según los difractogramas obtenidos, con el método de síntesis empleado no se obtuvieron compuestos monofásicos de Y-Si-O, pero en los materiales finales las fases  $\alpha$ - $Y_2Si_2O_7$  o  $X1$ - $Y_2SiO_5$  están presentes como fase mayoritaria con una contribución relativamente no significativa de una segunda fase.

La concentración máxima de dopante a la que se logró la reducción parcial de los iones de  $Eu^{3+}$  fue de 1% para los ortosilicatos y de 6% en el caso de los pirosilicatos.

Respecto a la reducción, no hubo un cambio significativo en los espectros de excitación y emisión de los materiales después del tratamiento de los polvos a alta temperatura bajo atmósfera reductora durante tiempos superiores a 36 h para la fase

$\alpha$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Para la fase  $X1\text{-Y}_2\text{SiO}_5$ , se observó que la reducción se llevó a una velocidad menor que la del otro sistema y después de las 78 h seguía observándose un cambio en los espectros de emisión.

Debido a la resistencia que presentan las estructuras cristalinas a la distorsión causada por la diferencia de radios cristalinos entre la especie divalente y los formadores anfitriones de la matriz los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  solo pueden reducirse parcialmente en estas matrices incluso cuando se usa hidrógeno puro como agente reductor.

La banda de emisión azul-verde y la banda de absorción ancha, observadas solo en los espectros de emisión y excitación de las muestras reducidas, indican la presencia de iones de  $\text{Eu}^{2+}$  en ambos materiales. Estas bandas son congruentes con la información reportada previamente en la literatura y su gran amplitud es la esperada para las bandas características de los iones  $\text{Eu}^{2+}$ .

En los espectros de catodoluminiscencia se observan dos señales, que según la literatura se encuentran relacionadas con la emisión de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$ . La diferencia entre la intensidad de ambas emisiones indica que los iones de europio divalente no se excitan de manera eficiente con el haz de electrones.

En correspondencia con los mapeos de catodoluminiscencia, a diferencia de los espectros de emisión de fotoluminiscencia, la emisión roja del  $\text{Eu}^{3+}$  predomina. Sin embargo, también se percibe la emisión azul-verde relacionada al  $\text{Eu}^{2+}$  en ciertas regiones de las muestras lo que señala que se llevó a cabo la reducción parcial de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$ .

La contribución relativa de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  y los iones  $\text{Eu}^{2+}$  en la emisión total de ambos materiales depende de la longitud de onda de excitación; dando lugar a un material luminescente de emisión sintonizable que permite tener cierto control sobre la apariencia del color observado.

Entre los dos materiales, el sistema  $\alpha\text{-Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Si}_2\text{O}_7$  es más apto para la aplicación a LEDs de emisión blanca, ya que, además de presentar la mayor eficiencia cuántica, sus coordenadas de cromaticidad se encuentran en un intervalo amplio de la región blanca cerca del locus de cuerpo negro, y para algunas longitudes de excitación, sus valores son cercanos a la luz blanca estándar ( $x = 0.33$ ,  $y = 0.33$ ).

En resumen, se obtuvo un material de emisión sintonizable con potencial aplicación a iluminación en estado sólido, el objetivo principal planteado al inicio de este trabajo.

### **4.3 Perspectivas**

Las perspectivas que se tienen hacia la continuidad de los estudios presentados en esta Tesis Doctoral, se dirigen principalmente a la construcción de un LED completo utilizando el material seleccionado.

Como se observó en el Capítulo 3, los patrones de difracción para ambos sistemas señalan la presencia de fases secundarias. Por lo tanto, es de interés estudiar otras técnicas de síntesis.

Conociendo la concentración máxima de dopante a la que se puede efectuar la reducción parcial de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  y el tiempo máximo en el cual ya no se observa un cambio significativo en los espectros de emisión se tiene la opción de analizar las propiedades ópticas (SPD, coordenadas de color, CRI, etc.) de los materiales a menores concentraciones de europio y hacer un barrido de los tiempos de reducción con menor diferencia entre ellos.

Respecto a la reducción, es relevante el explorar otros procedimientos para reducir los iones de europio y ver si es posible su reducción total, además de investigar si el procedimiento de reducción utilizada tiene una influencia importante sobre las propiedades fotoluminiscentes de las muestras.

Los materiales obtenidos presentan la ventaja de poder modificar las características de color, por lo tanto también es de importancia el buscar una forma de mejorar su rendimiento cuántico.

Finalmente, también resulta atractivo el estudio de materiales codopados con iones  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$  basados en otros compuestos formados por iones trivalentes como los aluminatos de itrio.

## Referencias

- [1] M. Zachau, D. Becker, D. Berben, T. Fiedler, F. Jermann, F. Zwaschka, Phosphors for Solid State Lighting, Proc. SPIE. 6910 (2008) 1–8. doi:10.1117/12.760066.
- [2] S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, Q.Y. Zhang, Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties, Mater. Sci. Eng. R Reports. 71 (2010) 1–34. doi:10.1016/j.mser.2010.07.001.
- [3] R. Gautier, X. Li, Z. Xia, F. Massuyeau, Two-Step Design of a Single-Doped White Phosphor with High Color Rendering, J. Am. Chem. Soc. 139 (2017) 1436–1439. doi:10.1021/jacs.6b12597.
- [4] G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, 1st ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994. doi:10.1007/978-3-642-79017-1.
- [5] A. Akella, D.A. Keszler, Structure and Eu<sup>2+</sup> luminescence of dibarium magnesium orthoborate, Mater. Res. Bull. 30 (1995) 105–111. doi:10.1016/0025-5408(94)00113-8.
- [6] A. Diaz, D.A. Keszler, Red, Green, and Blue Eu<sup>2+</sup> Luminescence in Solid-State Borates: A Structure-Property Relationship, Mater. Res. Bull. 31 (1996) 147–151.
- [7] S.H.M. Poort, J.W.H. Van Krevel, R. Stomphorst, A.P. Vink, G. Blasse, Luminescence of Eu<sup>2+</sup> in host lattices with three alkaline earth ions in a row, J. Alloys Compd. 435 (1996) 432–435.
- [8] C.R. Ronda, T. Jüstel, H. Nikol, Rare earth phosphors: Fundamentals and applications, J. Alloys Compd. 275–277 (1998) 669–676. doi:10.1016/S0925-8388(98)00416-2.
- [9] P. Dorenbos, Energy of the first 4f<sup>7</sup> → 4f<sup>6</sup> 5d transition of Eu<sup>2+</sup> in inorganic compounds, J. Lumin. 104 (2003) 239–260. doi:10.1016/S0022-2313(03)00078-4.
- [10] P. Dorenbos, Energy of the Eu<sup>2+</sup> 5d state relative to the conduction band in compounds, J. Lumin. 128 (2008) 578–582. doi:10.1016/j.jlumin.2007.09.005.
- [11] W. Chen, X. Chen, F. Sun, X. Wang, Reduction of Eu<sup>3+</sup> to Eu<sup>2+</sup> in Ba<sub>1-x</sub> Sr<sub>x</sub> Gd<sub>1-y</sub> Y<sub>y</sub> B<sub>9</sub> O<sub>16</sub>:Eu phosphor: Synthesis, composition controlling, and tunable luminescence, J. Alloys Compd. 698 (2017) 565–570. doi:10.1016/j.jallcom.2016.12.258.
- [12] M. Xie, D. Li, G. Zhu, R. Pan, X. Fu, Synthesis and tunable luminescent properties of Eu-doped Ca<sub>2</sub> Na Si O<sub>4</sub> F – Coexistence of the Eu<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> centers, RESULTS Phys. 6 (2016) 70–73. doi:10.1016/j.rinp.2016.01.019.
- [13] S. T. Grzyb, A. Szczeszak, Z. Sniadecki, B. Idzikowski, Lis, White and red emitting LaF<sub>3</sub> nanocrystals doped with Eu<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions: Spectroscopic and magnetic studies, J. Alloys Compd. 686 (2016) 489–495. doi:10.1016/j.jallcom.2016.06.019.
- [14] Y. Lin, Z. Niu, Y. Han, C. Li, W. Zhou, J. Zhang, L. Yu, S. Lian, The self-reduction ability of RE<sup>3+</sup> in orthosilicate ( RE = Eu , Tm , Yb , Sm ): Ba Zn Si O<sub>4</sub> -based phosphors prepared in air and its luminescence, J. Alloys Compd. 690 (2017) 267–273.

doi:10.1016/j.jallcom.2016.08.079.

- [15] R. Yu, J. Wang, Z. Zhao, M. Li, S. Huo, J. Li, J. Wang, Structure and tunable blue-white-red luminescence of  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Na}_5\text{Al}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$  single-phase phosphor, *Mater. Lett.* 160 (2015) 294–297. doi:10.1016/j.matlet.2015.07.148.
- [16] H.M.H. Fadlalla, C.C. Tang, E.M. Elssfah, F. Shi, Synthesis and characterization of single crystalline YAG:Eu nano-sized powder by sol-gel method, *Mater. Chem. Phys.* 109 (2008) 436–439. doi:10.1016/j.matchemphys.2007.12.012.
- [17] J. Sokolnicki, Rare earths (Ce, Eu, Tb) doped  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  phosphors for white LED, *J. Lumin.* 134 (2013) 600–606. doi:10.1016/j.jlumin.2012.07.023.
- [18] Y. Yang, H. Wei, L. Zhang, K. Kisslinger, C.L. Melcher, Y. Wu, Blue emission of  $\text{Eu}^{2+}$ -doped translucent alumina, *J. Lumin.* 168 (2015) 297–303. doi:10.1016/j.jlumin.2015.08.015.
- [19] H. Giesche, E. Matijevic, Preparation, characterization, and sinterability of well-defined silica/yttria powders, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 436–450. doi:10.1557/JMR.1994.0436.
- [20] J. Zhong, W. Zhao, L. Lan, J. Wang, J. Chen, N. Wang, Enhanced emission from  $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$  phosphors by doping with  $\text{Y}^{3+}$ , *J. Alloys Compd.* 592 (2014) 213–219. doi:10.1016/j.jallcom.2014.01.011.
- [21] Q.Y. Zhang, K. Pita, W. Ye, W.X. Que, Influence of annealing atmosphere and temperature on photoluminescence of  $\text{Tb}^{3+}$  or  $\text{Eu}^{3+}$ -activated zinc silicate thin film phosphors via sol-gel method, *Chem. Phys. Lett.* 351 (2002) 163–170. doi:10.1016/S0009-2614(01)01370-7.
- [22] Q. Zhang, K. Pita, S. Buddhudu, C. Kam, Luminescent properties of rare-earth ion doped yttrium silicate thin film phosphors for a full-colour display, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 35 (2002) 3085–3090. doi:10.1088/0022-3727/35/23/308.
- [23] M.S. Shur, A. Žukauskas, Solid-State Lighting: Toward Superior Illumination, *Proc. IEEE.* 93 (2005) 1691–1703. doi:10.1109/JPROC.2005.853537.
- [24] T.T.Y. Tan, *Rare Earth Nanotechnology*, Pan Stanford, Singapore, 2012. doi:10.4032/9789814364201.
- [25] G. Ramakrishna, H. Nagabhushana, D. V. Sunitha, S.C. Prashantha, S.C. Sharma, B.M. Nagabhushana, Effect of different fuels on structural, photo and thermo luminescence properties of solution combustion prepared  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  nanopowders, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 127 (2014) 177–184.
- [26] Y. Wang, G. Zhu, S. Xin, Q. Wang, Y. Li, Q. Wu, C. Wang, X. Wang, X. Ding, W. Geng, Recent development in rare earth doped phosphors for white light emitting diodes, *J. Rare Earths.* 33 (2015) 1–12. doi:10.1016/S1002-0721(14)60375-6.
- [27] D. Malakoff, Lighting Initiative Flickers to Life, *Science.* 296 (2002) 1782. doi:10.1126/science.296.5574.1782a.
- [28] P. Waide, S. Tanishima, *Light ' S Labour ' S Lost: Policies for Energy-efficient Lighting*, OECD/IEA Publications, Paris, 2006. doi:10.1787/9789264109520-en.

- [29] A. De Almeida, B. Santos, B. Paolo, M. Quicheron, Solid state lighting review - Potential and challenges in Europe, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 34 (2014) 30–48. doi:10.1016/j.rser.2014.02.029.
- [30] G. Fasol, S. Nakamura, *The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers*, 1st ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1997. doi:10.1007/978-3-662-03462-0.
- [31] J. Rose, Blue LEDs – Filling the world with new light, (2014) 1–5. [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2014/popular-physicsprize2014.pdf](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/popular-physicsprize2014.pdf).
- [32] S.W. Sanderson, K.L. Simons, Light emitting diodes and the lighting revolution: The emergence of a solid-state lighting industry, *Res. Policy.* 43 (2014) 1730–1746. doi:10.1016/j.respol.2014.07.011.
- [33] D.A. Steigerwald, J.C. Bhat, D. Collins, R.M. Fletcher, M.O. Holcomb, M.J. Ludowise, P.S. Martin, S.L. Rudaz, *Illumination With Solid State Lighting Technology*, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 8 (2002) 310–320. doi:10.1109/2944.999186.
- [34] J.M. Phillips, M.E. Coltrin, M.H. Crawford, A.J. Fischer, M.R. Krames, R. Mueller-Mach, G.O. Mueller, Y. Ohno, L.E.S. Rohwer, J.A. Simmons, J.Y. Tsao, Research challenges to ultra-efficient inorganic solid-state lighting, *Laser Photonics Rev.* 1 (2007) 307–333. doi:10.1002/lpor.200710019.
- [35] P.F. Smet, A.B. Parmentier, D. Poelman, Selecting Conversion Phosphors for White Light-Emitting Diodes, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) R37. doi:10.1149/1.3568524.
- [36] A. Žukauskas, M.S. Shur, R. Gaska, *Introduction to Solid-State Lighting*, 1st ed., John Wiley & Sons, New York, 2002.
- [37] Appendix: Fundamentals of light and color, in: *Philips Entertain. Lamps Cat.*, Philips, 2017: pp. 62–67. [http://images.philips.com/is/content/PhilipsConsumer/PDFDownloads/Global/ODLI\\_20170320\\_001-UPD-en\\_AA-Entertainment-catalog-2017-final.pdf](http://images.philips.com/is/content/PhilipsConsumer/PDFDownloads/Global/ODLI_20170320_001-UPD-en_AA-Entertainment-catalog-2017-final.pdf).
- [38] A. Žukauskas, M.S. Shur, R. Gaska, Light-Emitting Diodes: Progress in Solid-State Lighting, *MRS Bull.* 26 (2001) 764–769. doi:doi:10.1557/mrs2001.203.
- [39] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, Solid-State Lighting Technology Fact Sheet, (2016). <https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/08/f33/led-color-characteristics-factsheet.pdf>.
- [40] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronca, New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays, *Angew. Chemie International Ed.* 37 (1998) 3084–3103. doi:10.1002/(SICI)1521-3773(19981204)37:22<3084::AID-ANIE3084>3.0.CO;2-W.
- [41] L. Smart, E. Moore, *Química del estado sólido: una introducción*, Addison-Wesley Iberoamerica, Wilmington, Delaware, 1995.
- [42] F.K. Yam, Z. Hassan, Innovative advances in LED technology, *Microelectronics J.* 36 (2005) 129–137. doi:10.1016/j.mejo.2004.11.008.

- [43] E.F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2006. doi:10.2277/0521865387.
- [44] U. Kaufmann, M. Kunzer, K. Köhler, H. Obloh, W. Pletschen, P. Schlotter, J. Wagner, A. Ellens, W. Rossner, M. Kobushc, Single chip white LEDs, *Status Solidi (A)*. 192 (2002) 246–253. doi:10.1002/1521-396X(200208)192:2<246::AID-PSSA246>3.0.CO;2-I.
- [45] H. Masui, S. Nakamura, *White Light-emitting Diodes*, in: *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, 1st ed., Elsevier, 2010: pp. 1–6. doi:10.1016/B978-008043152-9.02232-6.
- [46] A. Mills, Phosphors to brighten your future, *III-Vs Rev.* 19 (2006) 36–39. doi:10.1016/S0961-1290(06)71715-X.
- [47] W. Chen, H. Liang, H. Ni, P. He, Q. Su, Chromaticity-Tunable Emission of  $\text{Sr}_3\text{AlO}_4\text{F}:\text{Ce}^{3+}$  Phosphor: Correlation with Matrix Structure and Application in LEDs, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) J159. doi:10.1149/1.3337092.
- [48] V.B. Pawade, H.C. Swart, S.J. Dhoble, Review of rare earth activated blue emission phosphors prepared by combustion synthesis, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 52 (2015) 596–612. doi:10.1016/j.rser.2015.07.170.
- [49] K.N. Shinde, S.J. Dhoble, H.C. Swart, K. Park, Basic Mechanisms of Photoluminescence, in: *Phosphate Phosphors Solid-State Light*, 1st ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012: pp. 41–60. doi:10.1007/978-3-642-34312-4.
- [50] C. Feldmann, T. Jüstel, C.R. Ronda, P.J. Schmidt, Inorganic luminescent materials: 100 Years of research and application, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 511–516. doi:10.1002/adfm.200301005.
- [51] J.A. DeLuca, An introduction to luminescence in inorganic solids, *J. Chem. Educ.* 57 (1980) 541. doi:10.1021/ed057p541.
- [52] G. Li, Y. Zhang, D. Geng, M. Shang, C. Peng, Z. Cheng, J. Lin, Single-Composition Trichromatic White-Emitting  $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Tb}^{3+}$  Phosphor: Luminescence and Energy Transfer, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 296–305. doi:10.1021/am201335d.
- [53] N. Kumar, V. Kumar, H.C. Swart, A.K. Mishra, J. Catherine Ngila, V. Parashar, Controlled microstructural hydrothermal synthesis of strontium selenides host matrices for  $\text{Eu}^{\text{II}}$  and  $\text{Eu}^{\text{III}}$  luminescence, *Mater. Lett.* 146 (2015) 51–54. doi:10.1016/j.matlet.2015.01.150.
- [54] G. Blasse, On the  $\text{Eu}^{3+}$  fluorescence of mixed metal oxides. IV. The photoluminescent efficiency of  $\text{Eu}^{3+}$  activated oxides, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 2356–2360. doi:10.1063/1.1727946.
- [55] H.C. Swart, I.M. Nagpure, O.M. Ntwaeaborwa, G.L. Fisher, J.J. Terblans, Identification of Eu oxidation states in a doped  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  phosphor by TOF-SIMS imaging, *Opt. Express.* 20 (2012) 17119. doi:10.1364/OE.20.017119.
- [56] C. Yang, S. Das, S. Som, C. Lu, White emitting  $\text{Ca}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  phosphors: Photoluminescence and efficient energy transfer, *Chem. Phys. Lett.* 660 (2016) 164–168. doi:10.1016/j.cplett.2016.07.037.

- [57] S. Cotton, Lanthanides & Actinides, Illustrate, Oxford University Press, New York, 1991.
- [58] Q.Y. Zhang, K. Pita, C.H. Kam, Sol-gel derived zinc silicate phosphor films for full-color display applications, *J. Phys. Chem. Solids.* 64 (2003) 333–338. doi:10.1016/S0022-3697(02)00331-1.
- [59] Y.C. Kang, I.W. Lenggoro, S. Bin Park, K. Okuyama,  $Y_2SiO_5$ : Ce Phosphor Particles 0.5–1.4  $\mu\text{m}$  in Size with Spherical Morphology, *J. Solid State Chem.* 146 (1999) 168–175. doi:10.1016/j.physb.2009.09.015.
- [60] Y.Y. Choi, K.-S. Sohn, H.D. Park, S.Y. Choi, Luminescence and decay behaviors of Tb-doped yttrium silicate, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 881–889. doi:10.1557/JMR.2001.0116.
- [61] J. Sokolnicki, Upconversion luminescence from  $Er^{3+}$  in nanocrystalline  $Y_2Si_2O_7$ :  $Er^{3+}$  and  $Y_2Si_2O_7$ :  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  phosphors, *Mater. Chem. Phys.* 131 (2011) 306–312. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.09.046.
- [62] L.E. Muresan, A.I. Cadis, I. Perhaita, O. Ponta, O. Pana, L. Trinkler, B. Berzina, V. Korsaks, Influence of vinyltriethoxysilane concentration on structural and luminescent characteristics of cerium doped yttrium based silicate phosphors, *Ceram. Int.* 41 (2015) 13179–13188. doi:10.1016/j.ceramint.2015.07.094.
- [63] D. Singh, S. Sheoran, V. Tanwar, Europium doped silicate phosphors: Synthetic and characterization techniques, *Adv. Mater. Lett.* 8 (2017) 656–672. doi:10.5185/amlett.2017.7011.
- [64] P. Zhou, X. Yu, L. Yang, S. Yang, W. Gao, Synthesis of  $Y_2Si_2O_7$ : Eu nanocrystal and its optical properties, *J. Lumin.* 124 (2007) 241–244. doi:10.1016/j.jlumin.2006.03.002.
- [65] H. Feng, D. Ding, H. Li, S. Lu, S. Pan, X. Chen, G. Ren, Growth and luminescence characteristics of cerium-doped yttrium pyrosilicate single crystal, *J. Alloys Compd.* 489 (2010) 645–649. doi:10.1016/j.jallcom.2009.09.141.
- [66] M. Mitsunaga, R. Yano, N. Uesugi, Time- and frequency-domain hybrid optical memory: 1.6-kbit data storage in  $Eu^{3+}$ :  $Y_2SiO_5$ , *Opt. Lett.* 16 (1991) 1890. doi:10.1364/OL.16.001890.
- [67] P.J. Marsh, J. Silver, A. Vecht, A. Newport, Cathodoluminescence studies of yttrium silicate: cerium phosphors synthesised by a sol-gel process, *J. Lumin.* 97 (2002) 229–236. doi:10.1016/S0022-2313(02)00229-6.
- [68] X. Qin, Y. Ju, S. Bernhard, N. Yao, Europium-doped yttrium silicate nanophosphors prepared by flame synthesis, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1440–1449. doi:10.1016/j.materresbull.2006.11.021.
- [69] D. Fan, S. Yang, J. Wang, A. Zheng, X. Song, D. Yu, Synthesis and cathodoluminescent properties of  $Y_2SiO_5$ :  $Tb^{3+}$  phosphors prepared from uniform precursor, *J. Lumin.* 132 (2012) 1122–1125. doi:10.1016/j.jlumin.2011.12.025.
- [70] Y. Parganiha, J. Kaur, V. Dubey, D. Chandrakar, Synthesis, characterization, thermoluminescence and optical studies of  $Eu^{3+}$  doped  $Y_2SiO_5$  phosphor, *Superlattices Microstruct.* 77 (2015) 152–161. doi:10.1016/j.spmi.2014.11.010.

- [71] J. Parmentier, P.R. Bodart, L. Audoin, G. Massouras, D.P. Thompson, R.K. Harris, P. Coursat, J. Bessona, Phase Transformations in Gel-Derived and Mixed-Powder-Derived Yttrium Disilicate,  $Y_2Si_2O_7$ , by X-Ray Diffraction and  $^{29}Si$  MAS NMR, *J. Solid State Chem.* 20 (2000) 16–20.
- [72] A.I. Becerro, A. Escudero, P. Florian, D. Massiot, M.D. Alba, Revisiting  $Y_2Si_2O_7$  and  $Y_2SiO_5$  polymorphic structures by  $^{89}Y$  MAS-NMR spectroscopy, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 2783–2789. doi:10.1016/j.jssc.2004.03.047.
- [73] V. Kahlenberg, W. Wertl, D.M. Töbrens, R. Kaindl, P. Schuster, H. Schottenberger, Rietveld Analysis and Raman Spectroscopic Investigations on  $\alpha$ - $Y_2Si_2O_7$ , *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* 634 (2008) 1166–1172. doi:10.1002/zaac.200700548.
- [74] Y. Li, B. You, W. Zhao, W. Zhang, M. Yin, Synthesis and Luminescent Properties of Nano-scale  $Y_2Si_2O_7:Re^{3+}$  (Re=Eu, Tb) Phosphors via Sol-Gel Method, *Chinese J. Chem. Phys.* 21 (2008) 376–380. doi:10.1088/1674-0068/21/04/376-380.
- [75] S. Lu, J. Zhang, J. Zhang, Synthesis and luminescence properties of  $Eu^{3+}$ -doped silicate nanomaterial, *Phys. Procedia.* 13 (2011) 62–65. doi:10.1016/j.phpro.2011.02.015.
- [76] Y. Deng, W. Song, W. Dong, R. Dai, Z. Wang, Z. Zhang, Z. Ding, White light emission of  $Eu^{3+}/Ag$  co-doped  $Y_2Si_2O_7$ , *J. Rare Earths.* 32 (2014) 779–786. doi:10.1016/S1002-0721(14)60140-X.
- [77] J. Wang, S. Tian, G. Li, F. Liao, X. Jing, Preparation and X-ray characterization of low-temperature phases of  $R_2SiO_5$  (R = rare earth elements), *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1855–1861. doi:10.1016/S0025-5408(01)00664-X.
- [78] M.D. Dramićanin, B. Viana, Ž. Andrić, V. Djoković, A.S. Luyt, Synthesis of  $Y_2SiO_5:Eu^{3+}$  nanoparticles from a hydrothermally prepared silica sol, *J. Alloys Compd.* 464 (2008) 357–360. doi:10.1016/j.jallcom.2007.09.135.
- [79] D.L. Segal, Sol-gel processing: Routes to oxide ceramic using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates, *J. Non. Cryst. Solids.* 63 (1984) 183–191. doi:doi.org/10.1016/0022-3093(84)90397-1.
- [80] J.L. Woodhead, D.L. Segal, Application of sol-gel processing to ceramic development, *Mater. Des.* 5 (1984) 212–214. doi:10.1016/0261-3069(84)90029-3.
- [81] M. Niederberger, N. Pinna, Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry, in: *Met. Oxide Nanoparticles Org. Solvents*, 1st ed., Springer London, London, 2009: pp. 7–18. doi:10.1007/978-1-84882-671-7.
- [82] G. Valverde Aguilar, Introductory Chapter: A Brief Semblance of the Sol-Gel Method in Research, in: G. Valverde Aguilar (Ed.), *Sol-Gel Method - Des. Synth. New Mater. with Interes. Phys. Chem. Biol. Prop.*, IntechOpen, 2019: p. 106. doi:10.5772/intechopen.82487.
- [83] H.E. Bergna, Colloid Chemistry of Silica, in: *Soil Sci.*, American Chemical Society, 1994: pp. 1–47. doi:10.1021/ba-1994-0234.ch001.
- [84] H. Huang, B. Yan, In situ sol-gel composition of multicomponent hybrid precursor to hexagon-like  $Zn_2SiO_4:Tb^{3+}$  microcrystalline phosphors with different silicate

sources, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 2967–2972. doi:10.1016/j.apsusc.2005.05.001.

- [85] J.J. Rogers, K.J.D. MacKenzie, G. Rees, J. V. Hanna, New phosphors based on the reduction of Eu(III) to Eu(II) in ion-exchanged aluminosilicate and gallium silicate inorganic polymers, *Ceram. Int.* 44 (2018) 1110–1119. doi:10.1016/j.ceramint.2017.10.066.
- [86] W. Zhang, C. Zou, C. Bao, S. Dai, Y. Huang, L. Wu, K. Qiu, Synthesis and luminescence properties of Eu<sup>3+</sup> codoped Ca<sub>0.7</sub>Y<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>: Dy<sup>3+</sup> white-emitting phosphor through sol-gel method, *Powder Technol.* 356 (2019) 661–670. doi:10.1016/j.powtec.2019.09.003.
- [87] H. Kaur, M. Jayasimhadri, M.K. Sahu, P.K. Rao, N.S. Reddy, Synthesis of orange emitting Sm<sup>3+</sup> doped sodium calcium silicate phosphor by sol-gel method for photonic device applications, *Ceram. Int.* 46 (2020) 26434–26439. doi:10.1016/j.ceramint.2020.04.224.
- [88] A. Norlund Christensen, R.G. Hazell, A.W. Hewat, Synthesis, Crystal Growth and Structure Investigations of Rare-Earth Disilicates and Rare-Earth Oxyapatites, *Acta Chem. Scand.* 51 (1997) 37–43. doi:10.3891/acta.chem.scand.51-0037.
- [89] A.R. West, Synthesis, Processing and Fabrication Methods, in: *Solid State Chem. Its Appl.*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Chichester, 2014: pp. 187–228. <https://www.wiley.com/en-us/Solid+State+Chemistry+and+its+Applications%2C+2nd+Edition%2C+Student+Edition-p-9781119942948>.
- [90] Z. Sun, M.S. Li, Y.C. Zhou, Recent progress on synthesis, multi-scale structure, and properties of Y-Si-O oxides, *Int. Mater. Rev.* 59 (2014) 357–383. doi:10.1179/1743280414Y.0000000033.
- [91] M.R. Cesário, D.A. De Macedo, A Review on Synthesis Methods of Functional SOFC Materials, in: *Front. Ceram. Sci. Mater. Solid Oxide Fuel Cells Process. Microstruct. Perform.*, BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS, 2017: pp. 70–86. doi:10.2174/97816810843121170101.
- [92] T. Coradin, J. Livage, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, *Encycl. Inorg. Chem.* (2006) 3836–3851. doi:doi.org/10.1002/0470862106.ia223.
- [93] Y. Song, S. Liang, F. Li, C. You, Synthesis and photoluminescence properties of (Y, Gd) Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Tb<sup>3+</sup> under VUV excitation, *Ceram. Int.* 40 (2014) 15985–15990. doi:10.1016/j.ceramint.2014.07.128.
- [94] C. Jeffrey, G.W. Scherer, *Sol-Gel science: The physics and Chemistry of Sol-Gel processing*, First, Academic Press, Wilmington, Delaware, 1990.
- [95] Z.A. Dordevic, M.G. Nikolic, M.D. Dramicanin, The concentration quenching of photoluminescence in Eu<sup>3+</sup>-doped La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Res. Phys.* 37 (2013) 47–54. doi:10.2478/jrp-2013-0005.
- [96] O. Meza, E.G. Villabona-Leal, L.A. Diaz-Torres, H. Desirena, J.L. Rodríguez-López, E. Pérez, Luminescence Concentration Quenching Mechanism in Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>, *J. Phys. Chem. A.* 118 (2014) 1390–1396. doi:10.1021/jp4119502.

- [97] H. Yu, Z. Sumei, X. Jiaying, Z. Ling, Z. Xin, Doping concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  as a fluorescence probe for phase transformation of zirconia, *J. Rare Earths.* 33 (2015) 717–725. doi:10.1016/S1002-0721(14)60476-2.
- [98] Y. Ge, X. Sun, Controllable synthesis and luminescence of  $\text{YPO}_4 : \text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  and  $\text{Sm}$ ) nanotubes, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 6690–6696. doi:10.1007/s10854-016-4616-0.
- [99] L. Li, J. Shen, X. Zhou, Y. Pan, W. Chang, Q. He, X. Wei, Luminescent properties of  $\text{Lu}_2\text{MoO}_6 : \text{Eu}^{3+}$  red phosphor for solid state lighting, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 26 (2016) 1670–1675. doi:10.1016/S1003-6326(16)64276-0.
- [100] I. Kolesnikov, D. V Mamonova, M. Mikhailov, The impact of doping concentration on structure and photoluminescence of  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  nanocrystals, *J. Lumin.* 187 (2017) 26–32. doi:10.1016/j.jlumin.2017.03.006.
- [101] K. Mondal, D.K. Singh, J. Manam, Spectroscopic behavior , thermal stability and temperature sensitivity of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  red emitting phosphor for solid state lighting application, *J. Alloys Compd.* 761 (2018) 41–51. doi:10.1016/j.jallcom.2018.05.161.
- [102] B. Fan, L. Han, W. Zhao, Luminescence properties of novel red-emitting phosphors  $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16} : \text{Eu}^{3+}$  for near-UV excited LED, *Optik (Stuttg).* 207 (2020) 164429–164431. doi:10.1016/j.ijleo.2020.164429.
- [103] S. Leyre, E. Coutino-Gonzalez, J.J. Joos, J. Ryckaert, Y. Meuret, D. Poelman, P.F. Smet, G. Durinck, J. Hofkens, G. Deconinck, P. Hanselaer, Absolute determination of photoluminescence quantum efficiency using an integrating sphere setup, *Rev. Sci. Instrum.* 85 (2014). doi:10.1063/1.4903852.
- [104] C. Cannas, M. Mainas, A. Musinu, G. Piccaluga, A. Speghini, M. Bettinelli, Nanocrystalline luminescent  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  prepared by sol-gel technique, *Opt. Mater. (Amst).* 27 (2005) 1506–1510. doi:10.1016/j.optmat.2005.01.008.
- [105] Q.Q. Zhu, W.W. Hu, L.C. Ju, L.Y. Hao, X. Xu, S. Agathopoulos, Synthesis of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Eu}^{2+}$  Phosphor by a Facile Hydrogen Iodide-Assisted Sol-Gel Method, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 701–703. doi:10.1111/jace.12222.
- [106] M. Yin, W. Zhang, S. Xia, J.C. Krupa, Luminescence of nanometric scale  $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Eu}^{3+}$ , *J. Lumin.* 68 (1996) 335–339. doi:10.1016/0022-2313(96)00032-4.
- [107] F. Miao, H.W. Sun, W. ping Ma, S. Wang, J. Zhang, Co-precipitation synthesis and photoluminescence of  $\text{Y}_{1-x}\text{Al}_x\text{O} : \text{Eu}^{3+}$  and  $(\text{Gd}_y\text{Y}_{1-y})_{0.93}\text{AlO}_3 : \text{Eu}^{0.07 3+}$  powder phosphors, *J. Alloys Compd.* 465 (2008) 324–327. doi:10.1016/j.jallcom.2007.10.082.
- [108] H.C. Jung, J.Y. Park, G. Seeta Rama Raju, J.H. Jeong, B.K. Moon, J.H. Kim, H.Y. Choi, Crystalline structure dependence of luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -activated  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  system phosphors, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) S217–S221. doi:10.1016/j.cap.2009.01.045.
- [109] H.K. Yang, H.M. Noh, B.K. Moon, J.H. Jeong, S.S. Yi, Luminescence investigations of  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5 : \text{Eu}^{2+}$  orange-yellow phosphor for UV-based white LED, *Ceram. Int.* 40 (2014) 12503–12508. doi:10.1016/j.ceramint.2014.04.105.

- [110] Y. Jiang, W. Liu, X. Cao, G. Su, L. Cao, R. Gao, Synthesis and luminescence of  $\beta$ -Sr Ge (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:RE (RE = Eu<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>) phosphors for UV light-emitting diodes, *J. Rare Earths*. 35 (2017) 142–148. doi:10.1016/S1002-0721(17)60892-5.
- [111] M. Buijs, A. Meyerink, G. Blasse, Energy transfer between Eu<sup>3+</sup> ions in a lattice with two different crystallographic sites: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> and Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Lumin.* 37 (1987) 9–20. doi:10.1016/0022-2313(87)90177-3.
- [112] E.F. Huerta, I. Padilla, R. Martinez-martinez, J.L. Hernandez-pozos, U. Caldiño, C. Falcony, Extended decay times for the photoluminescence of Eu<sup>3+</sup> ions in aluminum oxide films through interaction with localized states, *Opt. Mater. (Amst)*. 34 (2012) 1137–1142. doi:10.1016/j.optmat.2012.01.030.
- [113] S. Jayakiruba, S.S. Chandrasekaran, P. Murugan, N. Lakshminarasimhan, Excitation-dependent local symmetry reversal in single host lattice Ba<sub>2</sub>A(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> [A = Mg and Ca] phosphors with tunable emission colours, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 17383–17395. doi:10.1039/C7CP02740K.
- [114] N. Pawlik, B. Szpikowska-Sroka, T. Goryczka, M. Zubko, J. Lelatko, W.A. Pisarski, Structure and luminescent properties of oxyfluoride glass-ceramics with YF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals derived by sol-gel method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 5010–5017. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.009.
- [115] R.K. Tamrakar, D.P. Bisen, K. Upadhyay, M. Sahu, I.P. Sahu, N. Bramhe, Comparison of emitted color by pure Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by two different methods by CIE coordinates, *Superlattices Microstruct.* 88 (2015) 382–388. doi:10.1016/j.spmi.2015.09.033.
- [116] L.X. Lovisa, V.D. Araújo, R.L. Tranquilin, E. Longo, M.S. Li, C.A. Paskocimas, M.R.D. Bomio, F. V. Motta, White photoluminescence emission from ZrO<sub>2</sub> co-doped with Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup>, *J. Alloys Compd.* 674 (2016) 245–251. doi:10.1016/j.jallcom.2016.03.037.
- [117] A.N. Trofimov, M.A. Petrova, M. V. Zamoryanskaya, Cathodoluminescence Properties of Yttrium Aluminum Garnet Doped with Eu<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> Ions, *Semiconductors*. 41 (2007) 512–515. doi:10.1134/S1063782607050053.
- [118] J.S. Kim, P.E. Jeon, J.C. Choi, H.L. Park, Emission color variation of M<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> (M=Ba, Sr, Ca) phosphors for light-emitting diode, *Solid State Commun.* 133 (2005) 187–190. doi:10.1016/j.ssc.2004.10.017.

## Apéndice A

### Eficiencia cuántica (QE)

Otra característica importante para describir los materiales fotoluminiscentes, además de sus espectros de excitación y emisión, es la eficiencia cuántica (QE por sus siglas en inglés) que puede ser de dos tipos: interna o externa.

La eficiencia cuántica interna está definida como la relación entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos por la muestra. Por otro lado, la eficiencia cuántica externa es la relación entre el número de fotones emitidos y el número de fotones incidentes. Sin embargo, ya que ésta última depende en gran medida de la longitud de onda de excitación, la cantidad y la morfología del material, es más común medir la eficiencia interna.

La determinación de la eficiencia cuántica interna por mediciones ópticas puede dividirse en técnicas absolutas y relativas. Las técnicas absolutas tienen la ventaja de que no se requiere una muestra referencia y se realizan comúnmente con una esfera de integración. La esfera integradora permite la colección de toda la luz emitida y dispersa por la muestra luminiscente. Dos procedimientos de medición diferentes son posibles cuando se utiliza una esfera de integración. El primero está basado en tres mediciones: la medición sin la muestra en la esfera; una medición con la muestra, pero fuera del camino del haz incidente y una medición con la muestra en la esfera colocada en la ruta del rayo incidente. El segundo es una aproximación con dos mediciones: la medición sin la muestra en la esfera y con la muestra en la esfera en la trayectoria del haz incidente. Se ha observado que para determinar un valor de la

eficiencia cuántica razonable es suficiente emplear el procedimiento con dos mediciones [103].

## Cálculo de la eficiencia cuántica interna (QE)

La eficiencia cuántica interna de ambos sistemas se determinó por medio de una esfera de integración, según la configuración descrita en la parte experimental. El procedimiento empleado está basado en dos mediciones: una efectuada sin colocar la muestra en el interior de la esfera y una segunda ubicando la muestra dentro de la esfera de tal forma que se encuentre en la trayectoria del haz incidente. El procedimiento y los cálculos se llevaron a cabo de acuerdo a lo reportado en el artículo de referencia [103]. En la siguiente sección se presenta de forma breve el procedimiento.

La irradiancia espectral incidente en la cabeza del detector  $E_{e,\lambda,det}$  está correlacionada con el flujo radiante espectral  $\Phi_{e,\lambda}$  inyectado en la esfera, golpeando directamente la pared de la esfera de acuerdo con la ecuación (A1).

$$E_{e,\lambda,det}(\lambda) = f(\lambda)\Phi_{e,\lambda}(\lambda) \quad (A1)$$

Donde  $f(\lambda)$  es el factor de la esfera. El factor de esfera  $f_1(\lambda)$  para una esfera ideal está dado por la ecuación (A2).

$$f_1(\lambda) = \frac{1}{4\pi R^2} \frac{\rho(\lambda)}{1-\rho(\lambda)} \quad (A2)$$

Donde  $\rho(\lambda)$  es la reflectancia espectral del recubrimiento reflectante y R es el radio interno de la esfera. Cuando una muestra absorbente está presente en el interior de la esfera, la expresión para el factor de esfera se modifica a la ecuación (A3).

$$f_2(\lambda) = \frac{1}{4\pi R^2} \frac{\rho(\lambda)}{(1-\rho(\lambda))(1-a_{indir}(\lambda))} \quad (A3)$$

Donde  $a_{indir}(\lambda)$  es la absorción indirecta en la muestra causada por la iluminación difusa de la muestra desde la pared de la esfera.

La señal en bruto  $S$  del CCD acoplado al espectrómetro, expresada en cuentas/s·nm, se correlaciona con la irradiancia espectral incidente (expresada en  $W/m^2 \cdot nm$ ) en el área del detector y con el flujo radiante espectral inyectado en la esfera de acuerdo a la ecuación (A4).

$$S(\lambda) = SR(\lambda)E_{e,\lambda,det}(\lambda) = SR(\lambda)f_i(\lambda)\Phi_{e,\lambda}(\lambda) \quad (A4)$$

Donde  $SR$  es la respuesta espectral de la unidad de detección y  $f_i$  el factor de esfera dado por la ecuación (A2), cuando no hay muestra o la muestra no absorbe, o por la ecuación (A3), cuando la muestra presente en el interior de la esfera si absorbe.

La calibración de la unidad de detección se llevó a cabo utilizando como fuentes de referencia un estándar de irradiancia halógena para la región de longitudes de onda larga (400nm - 3 $\mu$ m) y un estándar de irradiancia de deuterio para la región de longitud de onda corta (200-400nm). Las fuentes de calibración se posicionaron frente al puerto de entrada de la esfera integradora (sin muestra) y se realizó una medida de calibración. La señal detectada  $S_{cal}$  se puede expresar como una función del flujo espectral de calibración estándar que ingresa a la esfera de acuerdo a la ecuación (A5).

$$S_{cal}(\lambda) = SR(\lambda)f_1(\lambda)\Phi_{e,\lambda,cal}(\lambda)$$

$\Phi_{e,\lambda,cal}$  se obtiene al multiplicar la irradiancia espectral estándar con el área del puerto de entrada. Como no hay muestra presente durante la medición de calibración, se utiliza el factor de esfera  $f_1$ . La señal detectada se corrige para la respuesta espectral multiplicando  $S$  por la relación  $\Phi_{e,\lambda,cal}/S_{cal}$ . Sustituyendo las ecuaciones (A5) y (A4), la respuesta espectral puede eliminarse y la señal corregida de respuesta viene dada por la ecuación (A6).

$$S(\lambda) \frac{\Phi_{e,\lambda,cal}(\lambda)}{S_{cal}(\lambda)} = \frac{f_i(\lambda)}{f_1(\lambda)} \Phi_{e,\lambda}(\lambda) \quad (A6)$$

Finalmente, la ecuación (A6) puede expresarse en términos del flujo espectral de fotones  $\Phi_{ph,\lambda}$  (A7).

$$S(\lambda) \frac{\Phi_{e,\lambda,cal}(\lambda) \lambda}{S_{cal}(\lambda) hc} = \frac{f_i(\lambda)}{f_1(\lambda)} \Phi_{ph,\lambda}(\lambda) \quad (A7)$$

En esta expresión,  $h$  es la constante de Planck y  $c$  es la velocidad de la luz. El lado izquierdo de la ecuación representa la señal bruta medida y corregida para la respuesta espectral, expresada como una función del flujo de fotones y se puede determinar directamente a partir de los datos experimentales.

De acuerdo con Mello y colaboradores, la región espectral se puede dividir en dos componentes: “L”, que es la región de la longitud de onda de la radiación incidente (típicamente cae dentro de la zona de la longitud de onda de excitación de la muestra), y “P”, que es la región de la longitud de onda de emisión de la muestra. Cuando una muestra luminiscente está presente en la esfera, una señal será detectada en ambas regiones. Sin embargo, cuando no hay ninguna muestra en el interior de la esfera, no debería observarse una señal en la región “P”.

Las expresiones mencionadas a continuación se derivaron considerando materiales cuyos espectros de excitación y emisión no se superponen.

Para el procedimiento basado en dos mediciones se definen las siguientes cantidades:

$L_a$  , es el número de fotones detectados en la región de la longitud de onda de excitación en la primera medición.

$L_c$  , es el número de fotones en la región de longitudes de onda incidente con la muestra colocada en el interior de la esfera, iluminada directamente por el haz incidente.

$P_c$  , es el número de fotones en la región de longitud de onda de la emisión de la muestra presente en la esfera dentro de la trayectoria del rayo incidente.

De este modo la eficiencia cuántica interna (QE) puede determinarse utilizando la ecuación (A8).

$$QE = \frac{P_c}{L_a - L_c} \quad (A8)$$

## Cálculos

### Medición sin muestra en el interior de la esfera

Cuando no hay muestra presente en la esfera durante la medición, el flujo espectral de fotones en la esfera es igual al flujo incidente de la fuente de excitación,  $\Phi_{ph,\lambda,in}$ . Ya que el flujo de fotones en la esfera dentro de la zona "P" es cero, solo se puede determinar el flujo de fotones en la región de longitud de onda incidente.

Entonces, las cantidades  $L$  y  $P$  se han calculado multiplicando la señal detectada  $S(\lambda)$  con la longitud de onda, corrigiendo la respuesta espectral. Esto corresponde a la cantidad situada en el lado izquierdo de la ecuación (A7). Refiriéndose a la ecuación (A7), y considerando que  $f_i(\lambda) = f_1(\lambda)$  y  $\Phi_{ph,\lambda} = \Phi_{ph,\lambda,in}$ , el flujo de fotones incidente en la esfera  $L_a$  puede expresarse utilizando la ecuación (A9), integrando el flujo de fotones incidente sobre el intervalo de longitud de onda incidente  $\lambda_{inc}$ .

$$L_a = \int_{\lambda_{inc}} \Phi_{ph,\lambda,in}(\lambda) d\lambda \quad (A9)$$

### Medición con la muestra directamente iluminada por el haz

Cuando la muestra se encuentra en la esfera y el haz incidente la choca directamente con ésta, una fracción de la luz incidente se absorberá inmediatamente, lo que se conoce como absorción directa,  $A_{dir}(\lambda)$ . Entonces, el flujo en la esfera decrece a una fracción  $1 - A_{dir}(\lambda)$ . Posteriormente, múltiples reflexiones en el interior de la esfera causan absorción indirecta, la cual está considerada por el factor de esfera  $f_2(\lambda)$ . Substituyendo  $\Phi_{ph,\lambda}$  por  $(1 - A_{dir}(\lambda))\Phi_{ph,\lambda,in}$  y  $f_i = f_2$  en la ecuación (A7) resulta en la siguiente expresión.

$$L_c = \int_{\lambda_{inc}} \frac{f_2(\lambda)}{f_1(\lambda)} (1 - A_{dir}(\lambda)) \Phi_{ph,\lambda,in}(\lambda) d\lambda \quad (A10)$$

En la región de longitud de onda de emisión ambas absorciones, directa e indirecta, contribuyen al flujo de emitido. La contribución a la longitud de onda de emisión  $\lambda'$  debido a la absorción directa ( $\Phi_{ph,\lambda,em,dir}(\lambda')$ ) está dada por la ecuación (A11).

$$\Phi_{ph,\lambda,em,dir}(\lambda') = w(\lambda')QE \int_{\lambda_{inc}} A_{dir}(\lambda) \Phi_{ph,\lambda,in}(\lambda) d\lambda \quad (A11)$$

La emisión total debido a ambas contribuciones de absorción, directa e indirecta, ( $\Phi_{ph,\lambda,em,tot}(\lambda')$ ) a la longitud de onda de emisión  $\lambda'$ , está dada por la ecuación (A12).

$$\Phi_{ph,\lambda,em,tot}(\lambda') = w(\lambda')QE \int_{\lambda_{inc}} \left( A_{dir}(\lambda) + \frac{(1-A_{dir}(\lambda))(a_{indir}(\lambda)\rho(\lambda))}{(1-\rho(\lambda))(a_{indir}(\lambda))} \right) \Phi_{ph,\lambda,in}(\lambda) d\lambda \quad (A12)$$

El flujo de fotones en la región de longitud de onda de emisión " $P_c$ " puede derivarse aplicando la ecuación (A7), considerando que  $\Phi_{ph,\lambda} = \Phi_{ph,\lambda,em,tot}$  y el factor de esfera  $f_i = f_1$ .

$$P_c = \int_{\lambda'_{em}} w(\lambda')QE \int_{\lambda_{inc}} \left[ \left( A_{dir}(\lambda) + \frac{(1-A_{dir}(\lambda))(a_{indir}(\lambda)\rho(\lambda))}{(1-\rho(\lambda))(1-a_{indir}(\lambda))} \right) \Phi_{ph,\lambda,in}(\lambda) d\lambda \right] d\lambda' \quad (A13)$$

Por lo tanto, substituyendo los valores  $L_a$ ,  $L_c$  y  $P_c$  como funciones del flujo espectral incidente y tomando en cuenta que las cantidades en la región de longitud de onda incidente son independientes de la longitud de onda de emisión y viceversa, completando la relación  $f_2(\lambda)/f_1(\lambda)$ . La determinación de la eficiencia cuántica interna (QE) está dada por la ecuación (A14).

$$\frac{P_c}{L_a - L_c} = \frac{\int_{\lambda_{em}} w(\lambda')QE d\lambda' \times \frac{\int_{\lambda_{inc}} \left[ \frac{A_{dir}(\lambda) - A_{dir}(\lambda)\rho(\lambda) + a_{indir}(\lambda)\rho(\lambda)}{(1-\rho(\lambda))(1-a_{indir}(\lambda))} \right] \Phi_{ph,\lambda,in}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{inc}} \left[ \frac{\rho(\lambda)a_{indir}(\lambda) + A_{dir}(\lambda)\rho(\lambda)}{(1-\rho(\lambda))(1-a_{indir}(\lambda))} \right] \Phi_{ph,\lambda,in}(\lambda) d\lambda}}{\int_{\lambda'_{em}} w(\lambda')QE d\lambda' = QE} \quad (A14)$$

$w(\lambda')$ , es un peso derivado del espectro de emisión del material luminiscente. Representa el peso de la longitud de onda de emisión  $\lambda'$  en el espectro de emisión. Los factores de peso se normalizan de acuerdo a la ecuación (A15).

$$\int_{\lambda'_{em}} w(\lambda') d\lambda' = 1 \quad (A15)$$

## Apéndice B

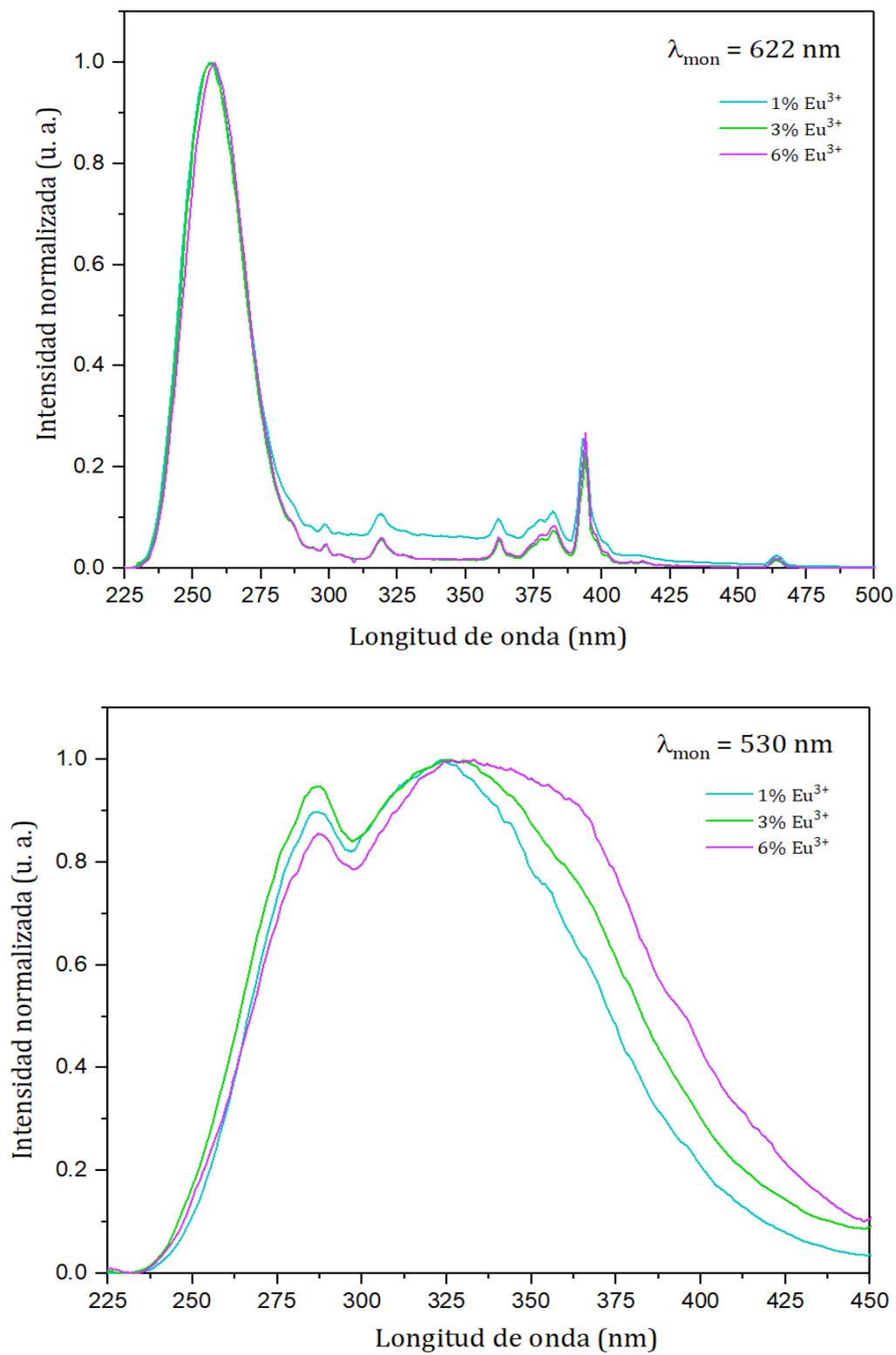
### Caracterización por espectroscopia de fluorescencia, variación de concentración y tiempo.

En este apartado se presentan los espectros de excitación que complementan los espectros de emisión presentados en las secciones 3.1.3 y 3.1.4. Estos espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

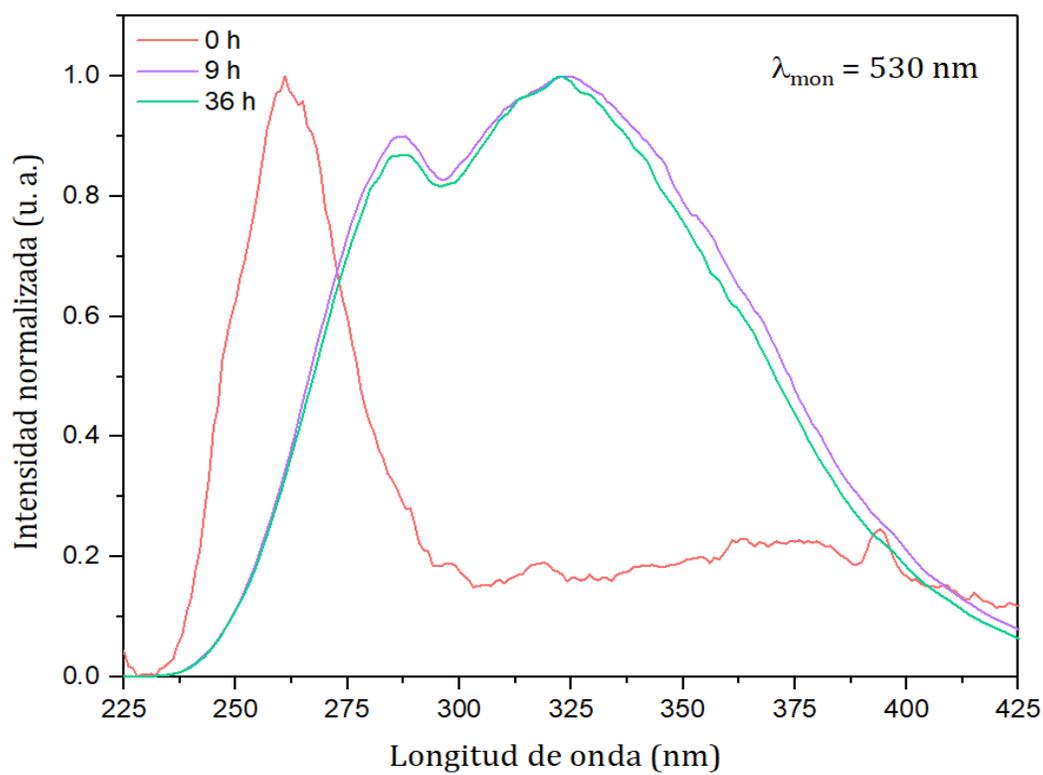
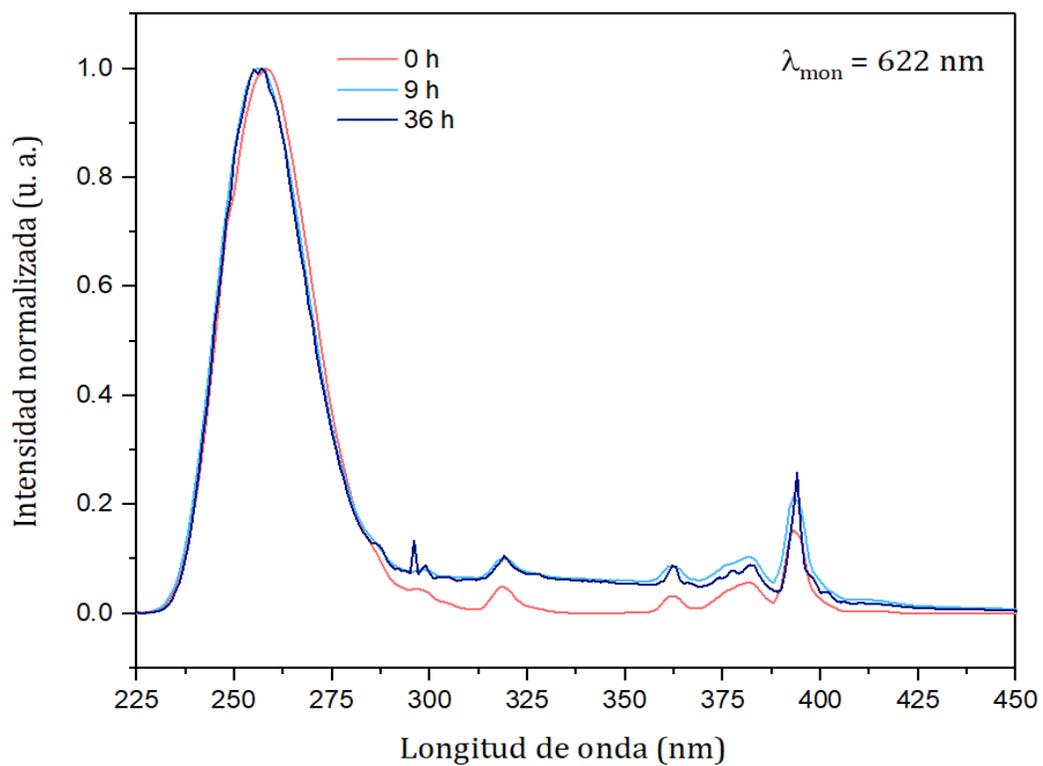
Primero se muestran las gráficas correspondientes a los materiales con diferentes concentraciones de  $\text{Eu}^{3+}$ . La Figura B1 muestra los espectros del sistema  $\text{Y}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.01, 0.03$  y  $0.06$ ), reducido durante 9 horas a una temperatura de  $850\text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera de  $\text{H}_2$  puro. Las longitudes de monitoreo utilizados son aquellos relacionados a los iones  $\text{Eu}^{3+}$  ( $622\text{ nm}$ ) y a los iones  $\text{Eu}^{2+}$  ( $530\text{ nm}$ ). Para el segundo sistema,  $\text{Y}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{SiO}_5$ , no es posible presentar una comparación entre espectros, ya que como se ha mencionado en secciones previas, sólo se logró reducir la muestra dopada con  $1\%$  de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Las Figuras B2 y B3, representan los espectros de excitación de las muestras  $\text{Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Si}_2\text{O}_7$  y  $\text{Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{SiO}_5$ , respectivamente, reducidos durante diferentes tiempos. Para los pirosilicatos se utilizaron como longitudes de monitoreo  $622\text{ nm}$  y  $530\text{ nm}$  mientras que para los ortosilicatos se usaron  $627\text{ nm}$  y  $530\text{ nm}$ .

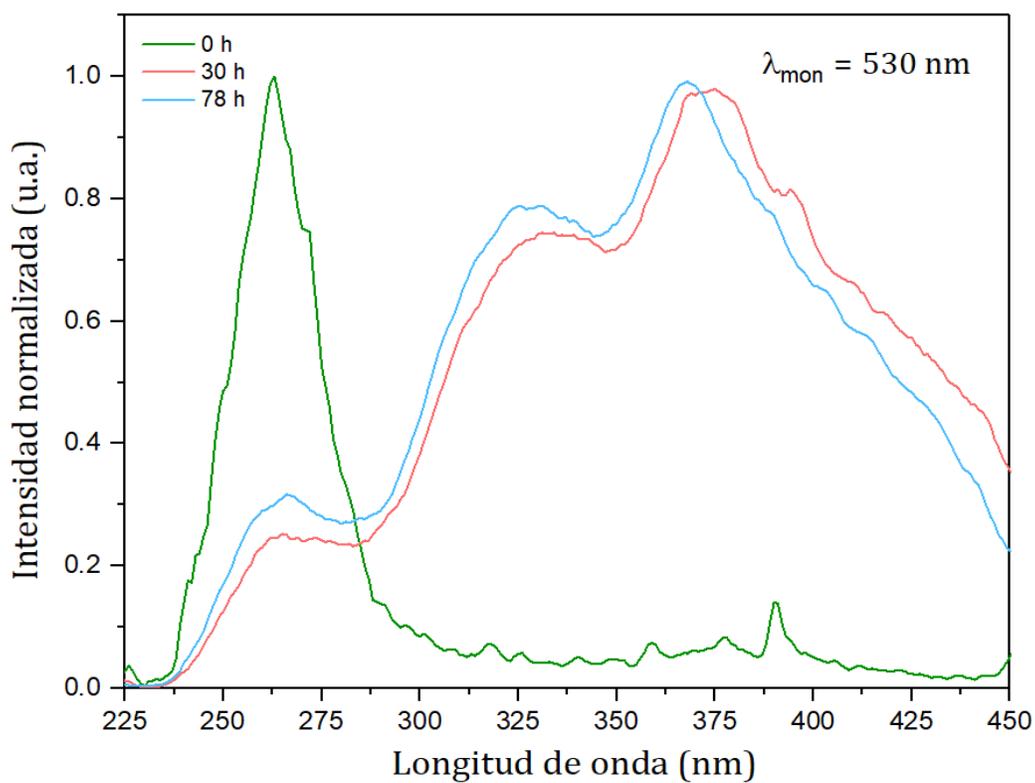
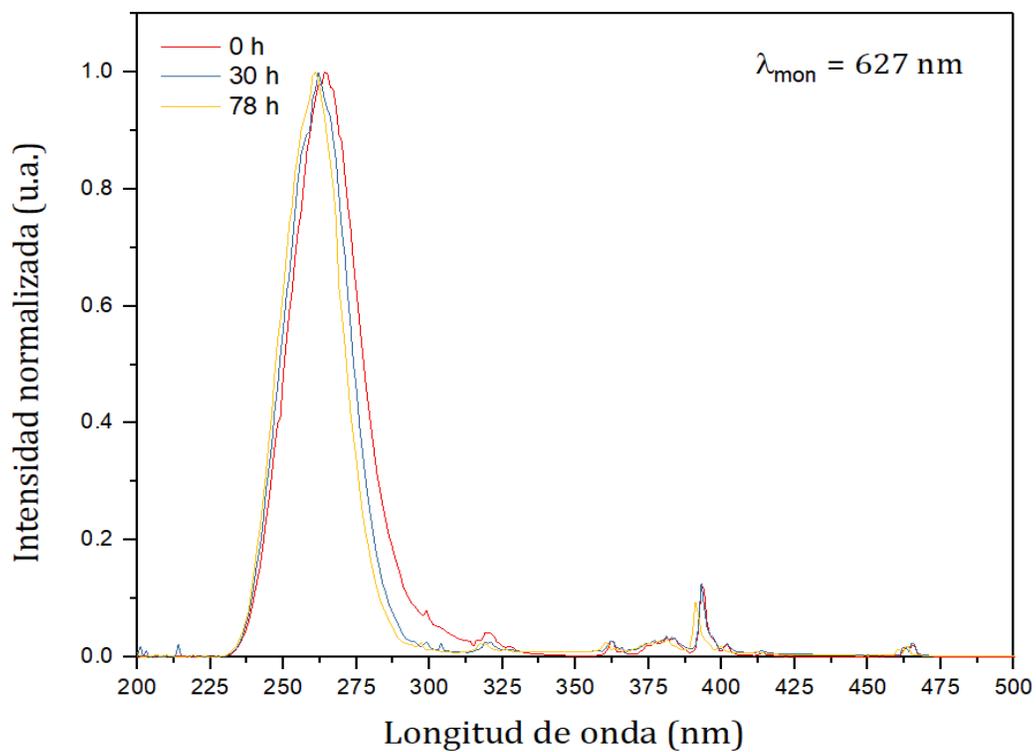
No hay una diferencia significativa entre todos los espectros de excitación, solo se observa un ligero desplazamiento de los valores máximos de algunas bandas.



**Figura B1.** Espectros de excitación del sistema  $\text{Y}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.01, 0.03$  y  $0.06$ ) después de la reducción utilizando una longitud de monitoreo de 622 nm (gráfica superior) y 530 nm (gráfica inferior).



**Figura B2.** Espectros de excitación del material  $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$  reducido a diferentes tiempos, utilizando una longitud de monitoreo de 622 nm (gráfica superior) y 530 nm (gráfica inferior).

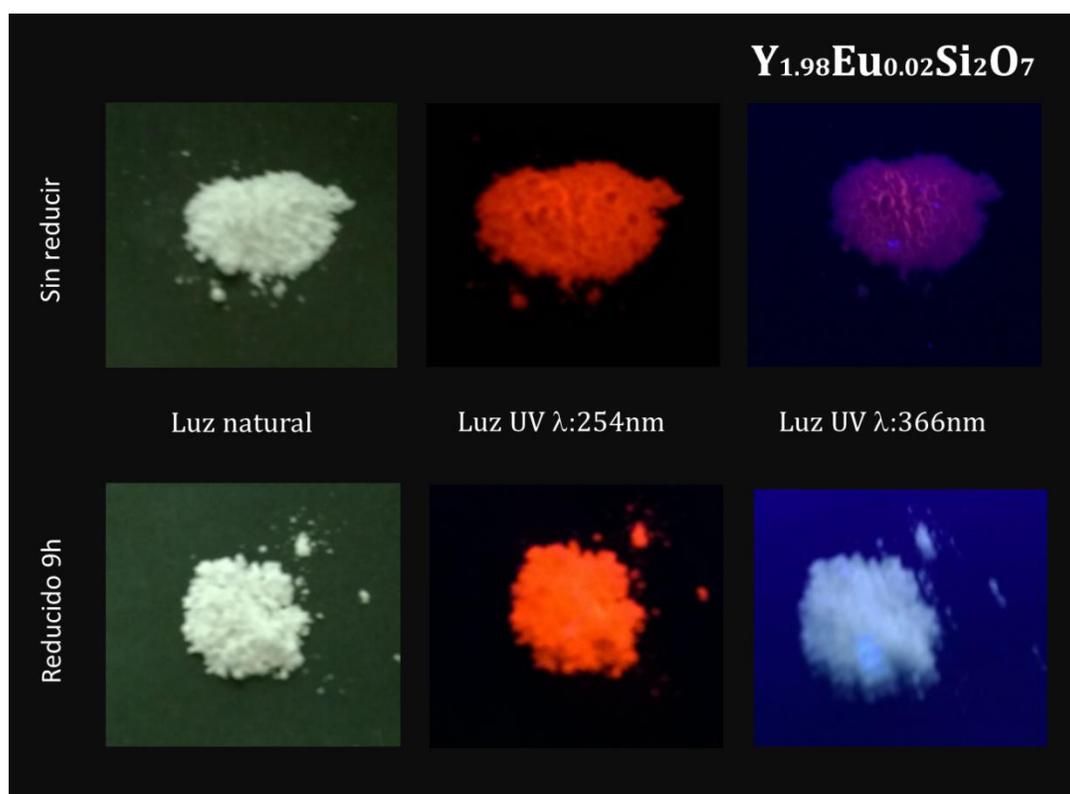


**Figura B3.** Espectros de excitación del sistema  $\text{Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{SiO}_5$  reducido a diferentes tiempos, utilizando una longitud de monitoreo de 627 nm (gráfica superior) y 530 nm (gráfica inferior).

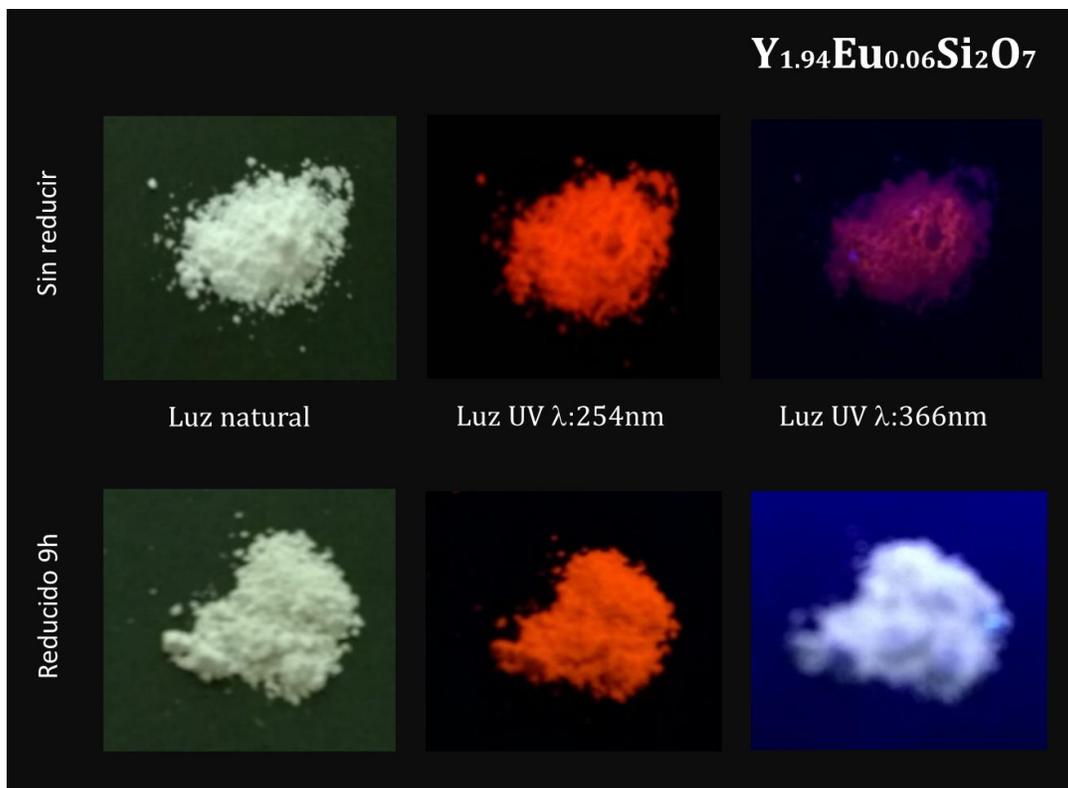
## Apéndice C

### Imágenes de algunos de los materiales sintetizados

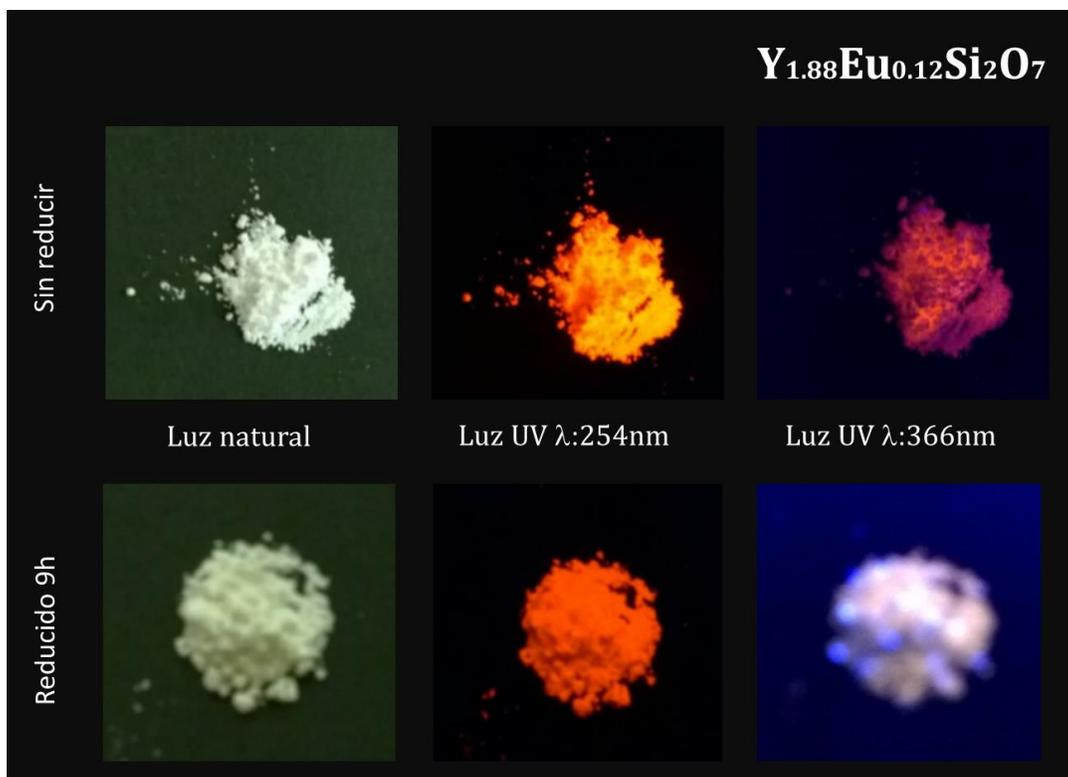
En este anexo se muestran algunas fotografías ilustrativas de los dos sistemas estudiados bajo el efecto de luz natural y luz ultravioleta de dos diferentes longitudes de onda, 254 nm y 366 nm, valores muy cercanos a los utilizados para obtener los espectros de emisión.



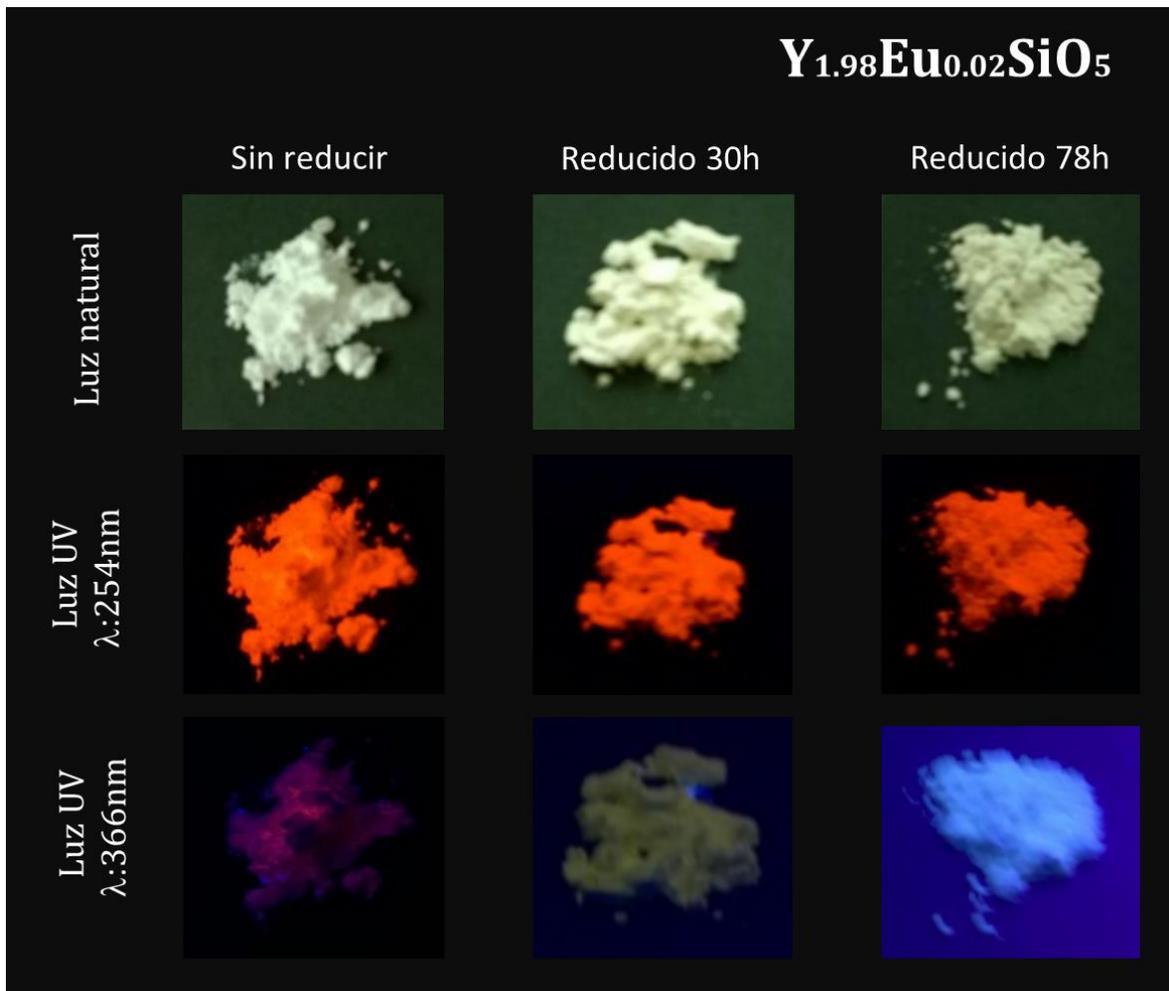
**Figura C1.** Fotografía del sistema  $Y_{1.98}Eu_{0.02}Si_2O_7$  sin reducir y reducido durante 9 horas en atmósfera reductora de  $H_2$  puro a una temperatura de 850 °C, bajo la luz natural y luz ultravioleta.



**Figura C2.** Fotografía del sistema  $Y_{1.94}Eu_{0.06}Si_2O_7$  sin reducir y reducido durante 9 horas en atmósfera reductora de  $H_2$  puro a una temperatura de 850 °C, bajo la luz natural y luz ultravioleta.



**Figura C3.** Fotografía del sistema  $Y_{1.88}Eu_{0.12}Si_2O_7$  sin reducir y reducido durante 9 horas en atmósfera reductora de  $H_2$  puro a una temperatura de 850 °C, bajo la luz natural y luz ultravioleta.



**Figura C4.** Fotografía del sistema  $Y_{1.98}Eu_{0.02}SiO_5$  sin reducir y reducido en atmósfera reductora de  $H_2$  puro a una temperatura de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , bajo la luz natural y luz ultravioleta.

# Apéndice D

## Artículo de investigación derivado de este proyecto

Journal of Alloys and Compounds 765 (2018) 747–752



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>



### Reduction of $\text{Eu}^{3+}$ to $\text{Eu}^{2+}$ in $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and $\text{X1-Y}_2\text{SiO}_5$ and their luminescent properties



Azucena Arias Martínez<sup>a,\*</sup>, Rubén Arroyo-Murillo<sup>a</sup>, Katleen Korthout<sup>b</sup>, Dirk Poelman<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I), San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Ciudad de México 09340, Mexico

<sup>b</sup> LumiLab, Department of Solid State Sciences, Ghent University, Krijgslaan 281, S1, B-9000 Ghent, Belgium

#### ARTICLE INFO

Article history:  
Received 14 February 2018  
Accepted 6 April 2018  
Available online 7 April 2018

Keywords:  
Inorganic materials  
Phosphors  
Optical properties  
Rare earth  
Sol-gel processes  
Optical spectroscopy

#### ABSTRACT

Due to its bright tunable emission, Eu-doped yttrium silicates are very interesting materials for LED applications. The microparticles of  $\alpha\text{-Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Si}_2\text{O}_7$  and the low-temperature phase of  $\text{Y}_{1.98}\text{Eu}_{0.02}\text{SiO}_5$  (X1) were prepared by sol gel technique. Then, the samples were reduced at high temperatures using pure hydrogen as reduction agent. The materials obtained were characterized by X-Ray diffraction, Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive X-Ray and Photoluminescence spectroscopy. The presence of  $\text{Eu}^{2+}$  in the materials after the reduction was confirmed by the blue-green band emission and the wide absorption band, observed only in the excitation spectra of the reduced samples. These bands are congruent with the information previously reported in the literature. A red shift of the broadband emission of  $\text{Eu}^{2+}$  doped  $\alpha\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  system was observed compared to previously reported results. Also, the luminescent properties of  $\text{Eu}^{2+}$  host in  $\text{X1-Y}_2\text{SiO}_5$  are presented for first time. The relative contribution of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  depends on the excitation wavelength leading to a tunable emission phosphor with potential application in white LEDs. Summarizing, the reduction of Eu ions in yttrium silicates is presented in this work, leading to a tunable emission phosphor with potential application in white LEDs.

© 2018 Published by Elsevier B.V.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

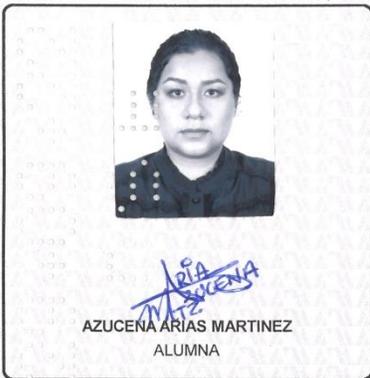
No. 00174

Matrícula: 2123803049

Síntesis y caracterización de silicatos de itrio dopados con  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$  con posible aplicación a diodos emisores de luz blanca.

Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 16:00 horas del día 9 del mes de noviembre del año 2021 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

- DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ
- DR. CELSO VELASQUEZ ORDOÑEZ
- DR. MANUEL GARCIA HIPOLITO
- DR. CARLOS DAVID HERNANDEZ PEREZ
- DR. FEDERICO GONZALEZ GARCIA



Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: AZUCENA ARIAS MARTINEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

*Aprobar*

REVISÓ

MTRA. ROSALVA FERRANO DE LA PAZ  
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ

VOCAL

DR. CELSO VELASQUEZ ORDOÑEZ

VOCAL

DR. MANUEL GARCIA HIPOLITO

VOCAL

CANCELADO

DR. CARLOS DAVID HERNANDEZ PEREZ

SECRETARIO

DR. FEDERICO GONZALEZ GARCIA