



Uptc[®]
Universidad Pedagógica y
Tecnológica de Colombia

ACREDITACIÓN INSTITUCIONAL
DE ALTA CALIDAD
MULTICAMPUS

RESOLUCIÓN 3910 DE 2015 MEN / 6 AÑOS

Evaluación de las propiedades estructurales, magnéticas y ópticas del sistema $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ obtenido por método de reacción de estado sólido

Yeison Daniel Molina Monsalve

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia

Facultad de Ingeniería, Maestría en metalurgia y ciencias de los materiales

Tunja, Colombia

2021

Evaluación de las propiedades estructurales, magnéticas y ópticas del sistema $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ obtenido por método de reacción de estado sólido

Yeison Daniel Molina Monsalve

Tesis o trabajo de grado presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Magister en metalurgia y ciencias de los materiales

Director

Carlos Arturo Parra Vargas Ph.D.

Codirector:

Chistian Fabian Olivera Varela MSc.

Grupo de Investigación:

Grupo de Física de Materiales

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia

Facultad de Ingeniería, Maestría en metalurgia y ciencias de los materiales

Tunja, Colombia

2022

“Siempre dicen que el tiempo cambia las cosas, pero en realidad se tienen que cambiar por uno mismo”

Andy Warhol”

A mi madre
Por inspirarme y ser mi motivación para ser
cada día mejor.

A mi padre
Por ser una gran persona, humilde y sencilla.

Agradecimientos

Agradezco al doctor Carlos Parra por permitirme desarrollar mi trabajo de grado de maestría en el grupo de Investigación de Física de Materiales de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, y a su equipo de trabajo por su colaboración y asesoría en el desarrollo de esta investigación, especialmente a Christian Varela por su dedicación, acompañamiento y esmero.

Resumen

El granate de aluminio lutecio (LuAG), presenta una estructura prometedora como anfitrión de diferentes tierras raras, permitiendo su aplicación en diferentes dispositivos debido a sus propiedades ópticas. El LuAG dopado con Ce³⁺ es un fósforo de color amarillo, ampliamente utilizado como conversor en diodos emisores de luz (LED). En el presente trabajo se obtuvo una nueva serie de granates Lu₃Al_{5-x}Fe_xO₁₂:Ce³⁺ ($0,0 \leq x \leq 4,5$) mediante el método de reacción en estado sólido a 1200 °C. Los materiales obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X, refinamiento de Rietveld, espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis, espectroscopía de absorción, espectroscopía de fotoluminiscencia, microscopia electrónica de barrido (SEM), EDX y magnetometría de muestra vibrante (VSM). El dopaje con Fe³⁺ permitió obtener materiales en fase pura a temperaturas y tiempos por debajo de los reportados anteriormente. Por otro lado, los materiales alcanzaron una absorción de azul mejorada y una emisión ajustable de verde a naranja. Estas propiedades ópticas son atribuibles a un fenómeno de desplazamiento hacia el rojo debido a un aumento de la división del campo cristalino en los niveles de energía de Ce³⁺. Además, los fósforos obtenidos exhibieron un alto rendimiento cuántico (55–67 %), excelente estabilidad de fotoluminiscencia térmica (hasta 200°C) y alta conversión de color, lo que hace que los fósforos obtenidos sean candidatos prometedores para aplicación en la fabricación de w-LED.

Debido al dopaje del granate anfitrión LuAG:Ce con iones Fe³⁺ se observó un aumento en el tamaño de la red cristalina y de partícula, también permitió generar propiedades magnéticas, partiendo de una respuesta paramagnética a ferrimagnética, con un valor de magnetización de saturación de ~ 10 emu/g a un campo aplicado relativamente bajo de ~ 1500 Oe.

Lista de Figuras

Lista de Tablas

Contenido

1 Introducción

La luz es la parte de espectro electromagnético que puede ser percibida por el ojo humano, esta tiene impacto sobre la vida sin importar de que fuente provenga. A finales del siglo XIX y principios del siglo XX se dieron avances científicos y tecnológicos en la óptica que dan paso al desarrollo tecnológico de fuentes artificiales entre las que incluyen, la bombilla incandescente; seguido de otras fuentes de iluminación como, las lámparas fluorescentes, halógenas, los diodos Emisores de Luz y recientemente los LED orgánicos [?]. Cada una de estas tecnologías de iluminación ha experimentado un cambio constante debido a pequeñas mejoras en materiales, diseño, calidad de luz, eficiencia energética y la eficiencia en el proceso de fabricación, desde sus inicios hasta la actualidad, la iluminación de estado sólido ha sido líder en la industria de la iluminación, en donde, los dispositivos más conocidos y ampliamente empleados son los LED combinados con fósforos [?, ?].

En la actualidad no existe ningún LED capaz de generar directamente luz blanca, en el diodo emisor de luz blanca (wLED), se obtiene mediante la mezcla de varios colores, que se obtiene de la combinación de emisión de luz azul y un fósforo amarillo, sin embargo, los wLED no pueden alcanzar potencias altas de manera nativa, debido a que, la naturaleza del funcionamiento de estos dispositivos les impide mantener su eficiencia a altas densidades de corriente eléctrica. Los diodos láser (LD) pueden alcanzar potencias elevadas sin perder eficiencia, pero esto conlleva a otra dificultad y es la degradación del fósforo. Por lo tanto, se suele incorporar los fósforos en resinas orgánicas, pero estos materiales no son capaces de

resistir la potencia de un LD. Por lo tanto, es necesario emplear materiales más resistentes, por ejemplo, los materiales cerámicos que presentan una mejor conductividad térmica y estabilidad química a temperaturas mayores que las resinas [?], permitiendo que los diodos emisores de luz tengan aplicaciones tanto para baja potencia como alta potencia, por lo que se usan con gran frecuencia en la industria de comunicación, alimentos y salud, en todas estas aplicaciones, la potencia óptica requerida puede llegar a variar desde menos de un Watt hasta centenas de Watts. La eficiencia de los LEDs, solo se presenta cuando trabajan a bajas densidades de potencia, esto se debe al fenómeno conocido como “Caída térmica”, este fenómeno investiga en LEDs de InGaN de alta calidad, para determinar si sus fallas son causadas por variaciones intrínsecas en la recombinación o por efectos de transporte [?].

Existen diferentes tipos de procesos para la fabricación de wLEDs, que se basan en la conversión de longitud de onda o la mezclas de LEDs de diferente color. El método de conversión de longitud de onda se basa en mezclar un componente de longitud de onda larga con un componente de longitud de onda más corta, en donde se han empleado combinaciones de LED azul o UV con fósforos amarillos y mezclas de fósforos verdes y rojos. Los fósforos de aluminato llaman la atención debido a su eficiencia de conversión cuántica, buena reproducción cromática y amplio rango de excitación. Los fósforos de aluminato más conocidos son $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ y sus variaciones. El primer pc-wLED se fabricó combinando el fósforo de granate de itrio aluminio dopado con cerio $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce) de color amarillo con un chip de InGaN emisor de luz azul, mediante una mezcla equilibrada de estos componentes se logra producir la apariencia de luz blanca, sin embargo, la luz resultante tiene ausencia del componente rojo, de tal manera que su temperatura de color es alta y presenta un índice de reproducción cromática (CRI) bajo [?, ?].

Los fósforos utilizados en los wLED tienen un papel importante en la determinación de la calidad de la luz blanca, estos consisten en una matriz y un activador. Para obtener una fuente de luz de estado sólido de alta calidad, los fósforos utilizados en LED deben pre-

sentar características básicas como: el espectro de excitación, que combina los chips LED que muestran una gran intensidad de absorción de luz azul. Existen métodos para diseñar y desarrollar los fósforos LED, que incluyen la investigación y evaluación de diferentes fósforos anfitriones para wLED (tales como granates, (oxo) nitruro, aluminato, borato, silicato, sulfuros, fosfatos etc.) [?].

Los dispositivos en su mayoría los pc-wLEDs se basan en YAG:Ce³⁺, como material de luminiscencia que emite luz amarilla, en varios estudios se ha usado al YAG:Ce y sus modificaciones de composición bajo la siguiente ecuación (Y, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂:Ce, sustituyendo átomos con la finalidad de alterar el comportamiento y determinar las características de funcionamiento. Los fósforos dopados con Ce siguen siendo los más óptimos para la fabricación de dispositivos LED comerciales debido a que se obtiene una combinación de alta eficiencia luminosa y excelente rendimiento, por lo tanto, se puede inferir que los fósforos dopados con Ce³⁺ permiten ajustar las propiedades de luminiscencia y emisión, lo que facilita adaptarse a diferentes aplicaciones [?].

La familia de compuestos de silicato juegan un papel importante en el diseño de nuevos fósforos, especialmente los silicatos que cristalizan en forma ortorrómbica, (A, B)₂SiO₄ A,B= Ca, Sr, Ba, han recibido interés debido a su uso potencial como unidades estructurales básicas los silicatos [SiO₄] pueden constituir estructuras cristalinas complejas, que contienen una amplia variedad de grupos aniónicos, a través de diferentes métodos de conexión. Entre estas, las fases (A, B)₂SiO₄, A₃SiO₅, Li₂ASiO₄ y Ca₃Sc₂Si₃O₁₂ son comunes y sus propiedades de luminiscencia y aplicaciones como fósforos LED. Los silicatos activados con tierras raras se utilizan ampliamente como fósforos wLED estos tienen composiciones químicas y estructuras cristalinas versátiles, propiedades de luminiscencia ajustables, algunos de los fósforos de silicato sintetizados son Ca₃Sc₂Si₃O₁₂, A₃B₂C₃O₁₂, M₅(Si₃O₉)₂ y Ca₃Si₂O₇ [?].

Actualmente, se encuentra el fósforo de fluoruro activado por Mn⁴⁺, como K₂SiF₆:Mn⁴⁺ y BaSiF₆:Mn⁴⁺, que se usan para mejorar la reproducción del color para wLED. El fósforo de Mn⁴⁺ puede absorber la luz azul y mostrar una emisión roja de tipo líneas originada en la transición d-d de Mn⁴⁺.

Se han reportado muchos materiales de fosfato prometedores, entre ellos, los fósforos de cloropatita Ca₅(PO₄)₃Cl:Eu²⁺ de tipo apatito que tienen una larga historia de uso en la industria de iluminación y exhibición, sin embargo, la absorción óptima de estos fósforos dopados con Eu rara vez coincide con la emisión de LEDs azules, es decir, la mayoría de estos solo podrían producirse con chips LED n-UV en el rango de longitud de onda 350-420 nm. Los boratos también juegan un papel importante en la familia de materiales luminiscentes y han atraído mucha atención debido a su estabilidad, potencial síntesis de bajo costo y características que los hacen amigables con el medio ambiente, por ejemplo, se conoce la sinterización de LiSr₄(BO₃)₃, NaSr₄(BO₃)₃, NaSrBO₃, Na₃SrB₅O₁₀, NaSrB₅O₉ y NaBa₄(BO₃)₃ [?].

El fósforo rojo Li₂MgGeO₄:Mn⁴⁺ se sintetizó mediante un método de estado sólido a alta temperatura en aire. La banda de fotoluminiscencia más fuerte se presenta a 671 nm en el rango de 600-750 nm, este proceso se debe a la transición ²E del ión Mn⁴⁺ y los espectros PLE (fotoluminiscencia de excitación) muestran un pico de banda ancha en 323nm dentro del rango 220-550 nm debido a las transiciones ⁴A₂ del ión Mn [?]. Los fósforos rojos comerciales, como los nitruros activados con Eu²⁺, oxinitruros, sulfuros y fluoruros activados con Mn⁴⁺ tienen dificultad para ser introducidos en la matriz de vidrio para obtener el rojo YAG:Ce³⁺ + PiG (PiG = fósforo en vidrio). Además, tal distribución aleatoria de los fósforos en la matriz de vidrio da como resultado la reabsorción de fotones y reducirá la eficiencia de emisión [?]. Una estrategia alternativa para resolver esos problemas es la exploración de configuración geométrica para lograr una emisión de banda ancha y altamente eficiente de wLED, Lee et al. y Ying 2016 desarrollaron una nuevo diseño de configuración para disminuir la superposición espectral cortando y volviendo a ensamblar para obtener 2

piezas (2-PiG) y 4 piezas (4-PiG), LuAG:Ce³⁺ + PiG y CaAlSiN₃:Eu²⁺ + PiG. Donde, se observa el apilamiento de capa de fósforo rojo con recubrimiento en YAG:Ce³⁺ + PiG para obtener una emisión blanca cálida con una alta eficiencia luminosa, Chen et al. desarrollaron la misma configuración de apilamiento por acoplamiento secuencial de YAG:Ce³⁺ + PiG y YAG:Mn⁴⁺/Mn²⁺ + PiG con un chip azul InGaN para producir blanco cálido de esta manera se puede dar a conocer los diferentes tipos de síntesis con dopaje con Mn⁴⁺ y su función a la producción de LEDs [?, ?].

Los fósforos dopados con Eu²⁺ y Ce³⁺ se convierten en los materiales dopantes más sobresalientes en el campo la fabricación de fósforos para wLED. Los fósforos rojos dopados con Eu³⁺ son otra serie de importantes sistemas de fósforo, especialmente los fósforos rojos basados en tungstatos/molibdatos. En los tungstatos o molibdatos sustituidos con Eu³⁺ y sus soluciones sólidas, el espectro contiene una amplia banda de absorción que va desde 250 a 400 nm y esta banda se atribuye a la transición de oxígeno a tungsteno/molibdeno [?, ?].

Los granates de lutecio aluminio (LuAG) se han sintetizado por diferentes métodos, sin embargo, existen falencias como la elevada temperatura requerida en el proceso (más de 1400°C) o la necesidad de equipos costosos y sofisticados. Por otro lado, el LuAG no cuenta con propiedades magnéticas como el YIG, limitando su campo de aplicación. El trabajo de investigación realizado permitió conocer el efecto de sustituir cationes Al³⁺ por cationes Fe³⁺ sobre las propiedades estructurales, magnéticas y ópticas del granate Ce^{3+}:Lu₃Al₅O₁₂.}

Los granates naturales y sintéticos forman una familia de materiales que se relacionan en su estructura y propiedades físicas, lo que genera su aplicabilidad, principalmente en los ámbitos eléctrico, magnético y óptico. Estas propiedades son influenciadas principalmente por su composición química como por las modificaciones estructurales, generadas a través de sustituciones isomórficas en la red cristalina [?]. La versatilidad en la composición y los

métodos empleados para su obtención, convierten a los granates en materiales útiles en una gran variedad de aplicaciones en dispositivos de última generación. Entre los materiales tipo granate se destacan los constituidos por elementos de tierras raras, estos presentan características prominentes como una alta estabilidad térmica, elevada dureza, isotropía óptica y alta conductividad térmica [?, ?, ?, ?, ?, ?].

Algunos ejemplos relevantes de granates derivados de elementos de tierras raras, son el granate hierro-lutecio ($\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), el cual presenta propiedades magnéticas que permiten su aplicación en dispositivos aisladores de microondas, circuladores, rotadores de Faraday y filtros de onda [?, ?, ?], lo que ha conllevado a un amplio estudio y aplicabilidad; por otro lado el granate de aluminio-lutecio dopado con cerio ($\text{Ce}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), presenta propiedades ópticas que permiten su potencial aplicación en una amplia variedad de dispositivos emisores de luz, como una red de acogida para medios de ganancia en láseres de estado sólido, cristales de centelleo y materiales luminiscentes para lámparas de descarga y dispositivos LED [?, ?, ?, ?, ?]. Pese a las múltiples aplicaciones potenciales, estos materiales se encuentran restringidos en su campo de acción, por presentar solo un tipo de propiedad. Una característica adicional y muy importante que presentan los granates que contienen lutecio, es el denominado fenómeno de “corte cuántico”, proceso por el cual un fotón de alta energía se transforma en dos fotones de menor energía [?]. El proceso de corte cuántico es de particular interés al poder convertir una radiación de longitud de onda corta tipo ultravioleta visible (UV-vis) en dos o más emisiones de infrarrojo cercano (NIR), un proceso de gran importancia para mejorar la eficiencia de conversión de las celdas solares de silicio las cuales presentan una baja eficiencia en la región del ultravioleta visible [?].

En últimos años el desarrollo de diodos emisores de luz blanca (w-LED) ha proporcionado un recurso importante para reducir el gasto energético a través de la sustitución de las fuentes de iluminación convencionales [?], en este sentido, el método más común para crear la

luz blanca es la conversión parcial de la luz azul emitida por el granate de aluminio-lutecio dopado con cerio ($\text{Ce:Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) [?]. Si bien, la conversión de la luz azul es una ruta de generación de luz blanca, económica y eficiente, se han demostrado los potenciales daños de la emisión residual azul para la salud visual [?], así como, la deficiente reproducción de color debido a la deficiencia del componente rojo, lo cual limita su aplicación en iluminación doméstica, adicional a ello el lutecio carece de propiedades magnéticas aprovechables, por lo cual le ha visto rezagado frente a investigaciones de los granates le aluminio-itrio ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), que debido a su versatilidad magneto-óptica, es apto para aplicaciones de alta frecuencia, microondas, circuladores, aisladores y dispositivos de cambio de fase [?, ?].

Chenyao Zhao y Yotong Duan en el año 2020, realizaron estudios de síntesis y caracterización de propiedades de cerámicas en donde se tiene como componente el LuAG, en este estudio se preparan cerámicas transparentes mediante una reacción de estado sólido a alta temperatura en una atmósfera de O_2 . De acuerdo con los espectros PL y las curvas de disminución de la emisión, la energía se transfirió de Ce^{3+} a Mn^{2+} a través de una transición no radiactiva. Mediante el control de la concentración de Mn^{2+} - Si^{4+} iones, la luz emitida cambió de verde a naranja. Por lo tanto, las cerámicas transparentes LuAG co-dopadas con Ce y Mn de color ajustable son adecuadas para aplicación en la fabricación de los LED blancos [?]. Este tipo de estudio se puede comparar con el de Bing Yan, Yi Wei; donde proporciona una visión para lograr una modulación de emisión de rojo, sin embargo, la modulación de la posición de pico espectral y el ancho de banda siguen siendo desafíos cruciales. Se diseño la transferencia de energía $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ en el anfitrión de granate $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG). Por otro lado, LuAG: Eu^{3+} exhibe propiedades anti-templado térmico; es decir, la intensidad máxima alcanza el 166 % a 200°C de la intensidad inicial a 25°C. La transferencia de energía de $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$, el rendimiento de enfriamiento térmico de Mn^{4+} se mejora drásticamente. Las intensidades de pico de fotoluminiscencia a 668 nm para LuAG:0.01Mn⁴⁺ y LuAG: 0.05 Eu³⁺, 0.01Mn⁴⁺ retienen 3.26 % y 26 % a 200°C de la intensidad original a 25°C [?].

En el año 2018 el autor Florián Baur y Thomas; ponen en marcha un proyecto donde los fósforos emisores de rojo de banda estrecha tienen un gran potencial para aumentar la eficacia luminosa de los LED de color blanco cálido si su espectro de emisión alcanza un pico entre 610 y 630 nm y la reabsorción de la luz emitida por el fósforo LED verde a amarillo, ejemplo LuAG:Ce o YAG:Ce. El polvo se calcino a 1000°C durante 4 horas en aire, este polvo resultante mostró un color amarillo ligeramente verdoso, donde la decoloración es probablemente el resultado de la formación de U⁵⁺, la mezcla se sintetizo varias veces a 1100°C en O₂ hasta conseguir un cambio de color a amarillo claro, el mineral se trituro en un molino hasta convertirlo un fino polvo negro y se dispersó en una solución 10:1 de 90 % de H₂SO₄ y 30 % de H₂O₂ , la mezcla se mantuvo a 90°C con agitación durante 3 días, la eficiencia cuántica definida como la relación entre los fotones absorbidos y el número de fotones emitidos se determinó en un 78 % con una excitación de 410 nm. Los materiales de tipo fluoruro dopado con Mn⁴⁺ dominan la búsqueda de tales fósforos novedosos. En este trabajo observa la sensibilización de la fotoluminiscencia de Eu³⁺ por cationes de uranilo en K₄(UO₂)Eu₂(Ge₂O₇). al obtener estos resultados de enfoque que produce un fósforo con una eficacia luminosa de 260 lm W_{opt}⁻¹ con un punto de color CIE 1931 de x = 0,647 e y = 0,349 la simulación de los espectros de los LED y de un LED blanco cálido preparado a partir de un LED de 465 nm con una cúpula compuesta por YAG:Ce y K₄(UO₂)Eu₂(Ge₂O₇) revela que el pcLED blanco muestra una eficiencia lumínica de 360 lm W_{opt}⁻¹; la simulación de espectros LED basado en un LED de 465 nm con una cúpula de silicio que comprende YAG:Ce y K₄(UO₂)Eu₂(Ge₂O₇)₂ revela que el pcLED blanco cálido muestra una eficacia luminosa ultra alta de 360 lm W_{opt}⁻¹ mientras se mantiene un CRI alto, estos resultados subrayan que el catión uranilo es un sensibilizador adecuado para los fósforos LED emisores de rojo activados por el activador muy eficiente y estable Eu³⁺. [?, ?]

El autor Run Xiang y sus colaboradores en el año 2016 sintetizaron material mediante dos

pasos principales; un nuevo LuAG:Ce³⁺ fósforo en vidrio (Lu-PiG) que se combina con la capa de fósforo rojo CaAlSiN₃:Eu²⁺ se sintetizó mediante las técnicas de co-sinterización a baja temperatura y serigrafía, que se demostró experimentalmente para reemplazar el convertidor de fósforo convencional basado en polímeros y se realizó el ajuste de cromaticidad para el fósforo LuAG:Ce³⁺. Las placas de Lu-PiG se prepararon mediante la técnica de co-sinterización a una baja temperatura, en este proceso incluían los fósforos comerciales LuAG:Ce³⁺ [?, ?].

Shangjun yu y QI Chen en el año 2020 nos introduce en la aparición del led blanco (YAG:Ce³⁺) este se ha convertido en uno de los fósforos más usados en la fabricación de LEDs, aun así se evidencian contaminación baja en la síntesis de este material, el presente articulo realizan un procedimiento donde se caracteriza patrones de materiales para sinterizar una nueva luz Led, los materiales usados tienen óxidos de tierras raras, monóxido de manganeso, oxido de aluminio, sílice, alcohol, estos tipos de reactivos se usan sin necesidad de ser purificados, los materiales propuestos se prepararon por el método de fase sólida a alta temperatura, los elementos restantes se colocaron en un depósito de molienda en constante agitación por 10 horas para garantizar la mezcla de materiales, se secó la mezcla 80 grados centígrados durante 245 horas para obtener el precursor se molió y pasó por un tamiz de 200 mallas; se calcino a 1.500°C durante 4 horas, por consiguiente de caracterizo, esto patrones se obtuvieron a temperatura ambiente usando la radiación, la morfología de precursor y de los productos restantes fueron recogidos; los rendimiento ópticos de las muestras se realizaron en condiciones idénticas, entre los resultados del estudio podemos apreciar que el fósforo sigue siendo la fase pura como dosis de Mn²⁺/Si⁴⁺; el fósforo sigue siendo la estructura del granate de aluminio y gadolinio cuando se calcina a 1.500°C lo que indica que el dopaje de Y³⁺ es eficaz para estabilizar la estructura de granate. [?]

En continuación con la fabricación de fosforo a partir de granate; Big Yan; Yin Wei en el

2020 menciona el trabajo realizado con fósforo de granate LUAG ajustable en rojo mediante transferencia de energía Eu³⁺ - Mn⁴⁺ y su uso para en la aplicación de sensores ópticos de termometría; los fósforos emisores de rojo desempeñan en la iluminación, pico de emisión óptimo se sitúa en 620-630 nm; midiendo este factor se puede deducir que posee alto rendimiento cuántico de luminiscencia, estabilidad térmica, forma e intensidad espectral, de la misma manera estabilidad física, estos fósforos pueden tener aplicaciones potenciales de sensores ópticos; este diseño de la transferencia de energía Eu³⁺-Mn⁴⁺ pude lograr una emisión de color desde el rojo al naranja, los resultados obtenidos en el estudio nos dicen que el Lu₃Al₅O₁₂ es conocido como un tipo de granate típico con una estructura altamente simétrica y rígida, dando como resultado factores de fiabilidad aceptables, indicando la incorporación de Eu³⁺ y Mn⁴⁺ no influye en la estructura cristalina del huésped LuAG, realizando la síntesis de este tipo de mineral se pueden observar en el estudio que se ha conseguido un fosforo de granate LuAG:Eu³⁺, Mn⁴⁺ ajustable mediante el diseño de la transferencia de energía Eu³⁺ Mn⁴⁺ siendo esta en particular una transferencia de energía positiva para la mejora del apagado térmico de Mn⁴⁺; dando a conocer la sensibilidad de la temperatura que indica los fósforos LuAG:Eu³⁺; Mn⁴⁺ teniendo potencial en sensores ópticos de termometría. [?]

Los materiales multiferroicos magnetoeléctricos (MD) son compuestos que muestran la coexistencia de ordenes eléctricos y magnéticos, y una variedad de fenómenos de acople entre la polarización y la magnetización; estas propiedades permitirían la aparición de nuevas tecnologías, tales como dispositivos espintrónicos ajustables con un campo eléctrico, sensores magnéticos sin enfriamiento, y memorias magneto-eléctricas, por lo tanto este tipo de materiales han atraído mucho interés recientemente debido a la coexistencia de órdenes ferro-eléctrico, ferromagnético y ferro-elástico. La posibilidad de ajustar la permitividad dieléctrica por un campo magnético externo abre nuevas perspectivas para la comprensión básica de materiales multiferroicos y para el diseño de dispositivos basados en ellos. Pero el campo magnético requerido para producir este efecto es bastante alto, en el orden de varios

teslas. Sin embargo, para la utilización de este efecto en los dispositivos antes mencionados, se requiere de materiales que exhiban un efecto MD a campos magnéticos bajos ($<1\text{T}$). Obtener el efecto MD con un pequeño campo magnético externo no es común y tales materiales MD son todavía raros. Los granates de hierro de tierras raras (RIG) con sus propiedades sorprendentemente interesantes atraen una atención significativa. Se encontró que los materiales que pertenecen a esta clase exhiben un efecto magneto-dieléctrico relativamente bueno incluso para un bajo campo magnético aplicado. En campos magnéticos bajos, se han informado efectos MD inducidos con valores que alcanzan el 13% a 0,5 T y 10 K en $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ y 3% para $H<0.2\text{T}$ por debajo de 30 K en $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. [?] Sin embargo, la mayoría de las aplicaciones prácticas exigen un efecto MD a temperatura ambiente.

El $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ es uno de los compuestos que exhiben una respuesta MD a un campo bajo a temperatura ambiente, pertenece a la familia RIG, tiene simetría cúbica con el grupo espacial Ia(3d). La celda unitaria de $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ está compuesta por grupos de lutecio-oxígeno y hierro-oxígeno que forman tres sitios dodecaédricos (LuO_8), tres tetraédricos (FeO_4) y dos octaédricos (FeO_6). Los iones Fe^{3+} ocupan la posición Wyckoff 16a en el sitio octaédrico (0 0 0) y la posición Wyckoff 24d en el sitio tetraédrico (0,375 0 0,25). Los iones Fe^{3+} en los sitios octaédricos y tetraédricos se denominan Fe^{1o} y Fe^{2t} , respectivamente. Los iones Lu se distribuyen sobre la posición de Wyckoff 24c (0,125 0 0,25) en el sitio dodecaédrico y el O está en el sitio de 96 h (-0,0255 0,0592 0,1514). Los iones Fe en los sitios tetraédricos y octaédricos contribuyen a las propiedades magnéticas que se acoplan de forma anti-paralela entre sí. El Lu en el sitio dodecaédrico no posee momento magnético debido a la ausencia de electrones desapareados ya que Lu tiene una configuración $4f^{14}$. En general, el material se reconoce y se evidencia como un material MD monofásico y, por lo tanto, debe tener una anomalía dieléctrica a la temperatura de ordenamiento magnético (independientemente del tipo de ordenamiento magnético). [?]

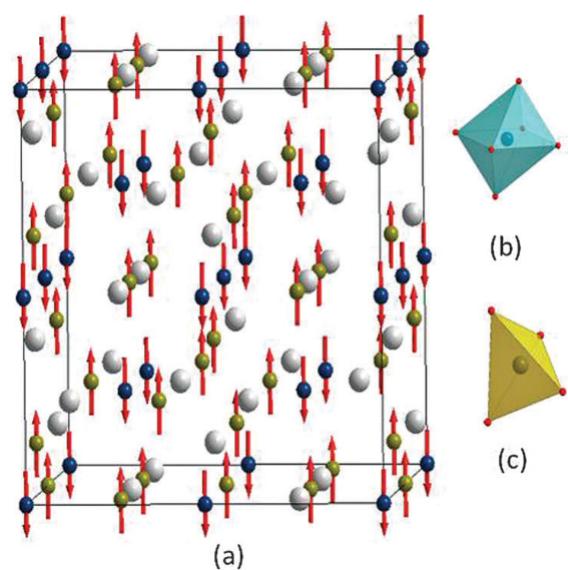


Figura 1-1: (a) Estructura magnética del $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Vista de (b) Octaedro y (c) tetraedro

2 Experimental

2.1. Obtención de los materiales $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$

Los granates de $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ dopados con Fe^{3+} se prepararon mediante un método de reacción en estado sólido, utilizando precursores de alta pureza ($\geq 99,99\%$) en polvo: Lu_2O_3 , Fe_2O_3 , Al(OH)_3 y CeO_2 . Los precursores fueron previamente calcinados a 800°C durante 2 horas para eliminar impurezas volátiles, estas mezclas estequiométricas según la composición granate $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ con $y x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0$ y 0.45 , se trituraron y prensaron en pastillas bajo una presión axial de 2.5 MPa y se sinterizaron a 1200°C durante 20 horas [?]. Además, se utilizó carbón activo para proporcionar una atmósfera reductora.

2.2. Caracterización

2.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de DRX se registraron en un equipo PANalytical X’Pert PRO-MPD con configuración Bragg-Brentano, usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), y un paso de escaneo de 0.02° en el rango 2θ 15 – 75° . Los datos registrados se utilizaron para análisis semi-cuantitativo de las fases cristalinas, se utilizó el software X’Pert HighScore versión 3.0 en conjunto con la base de datos PDF2-2004, para la determinación de las fases constituyentes. El análisis estructural se realizó mediante el método de refinamiento de Rietveld, utilizando

los paquetes de software GSAS14 y PCW15. La visualización en 3D de la celda unitaria resultante se realizó con el paquete de software VESTA16.

2.2.2. Reflectancia Difusa y Absorción Óptica

Los espectros de reflectancia difusa y absorción óptica se obtuvieron usando un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR.

2.2.3. Fotoluminiscencia y Eficiencia Cuántica

Los espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente y la fotoluminiscencia dependiente de la temperatura se midieron con un espectrofotómetro Hitachi F-7000, usando una lámpara Xe de 150 W como fuente de luz. La eficiencia cuántica externa se midió utilizando una esfera de integración recubierta de sulfato de bario como estándar de reflectancia en el mismo espectrofotómetro.

2.2.4. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Las medidas de magnetización fueron realizadas en un magnetómetro de muestra vibrante VersaLab de Quantum Design, en función de la temperatura y en función de un campo aplicado para un rango de 50 a 300 K y para campos magnéticos hasta 30 kOe. Se empleó el método ZFC-FC para medidas de la magnetización en función de la temperatura.

2.2.5. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La morfología de las muestras se observó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando el equipo JEOL JSM 6490-LV en 2k, 5k, 10k, 20k y 90k aumentos. El análisis de espectrometría dispersiva de energía semicuantitativa (EDS) se realizó utilizando un detector de elementos múltiples. Antes del análisis MEB, las muestras se recubrieron con grafito para

mejorar la conductividad.

3 Análisis Estructural

3.1. Análisis Preliminar

Los difractogramas obtenidos fueron analizados con el programa X’Pert®High Score, en donde, se realizó un análisis preliminar para determinar la correcta sinterización del granate mediante la comparación con los registros de la base de datos PDF 2 (2004). A partir de los resultados obtenidos se determinó que para el material sin sustitución de aluminio (con $x=0.0$ $\text{Al}_5\text{Lu}_3\text{O}_{12}$) hay presencia de la fase cristalina correspondiente al granate de lutecio aluminio-LUAG ($\text{Al}_5\text{Lu}_3\text{O}_{12}$) como fase mayoritaria, identificada con el código de fichero 01-073-1368, que tiene como características: estructura cúbica y grupo espacial Ia-3d (230). Además, se encontró presencia de óxido de lutecio (Lu_2O_3) con código 01-086-2475 como fase minoritaria, de estructura cristalina cubica, grupo espacial Ia-3d (206). La muestra el patrón de difracción del $\text{Al}_5\text{Lu}_3\text{O}_{12}$, en el cual se logran identificar las fases presentes en el material. Este análisis preliminar se realizó para todos los patrones de DRX obtenidos de cada material del sistema $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, con la finalidad de confirmar la presencia del granate como fase mayoritaria; las imágenes de los resultados se presentan en el Anexo ??.

Los difractogramas obtenidos de cada uno de los materiales del sistema $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($0.0 \leq x < 4.5$) se agruparon y se presentan en la Figura ???. Donde, se pudo determinar mediante análisis gráfico que se tiene un ligero desplazamiento de las señales de difracción hacia ángulos inferiores de 2θ (ver parte derecha de la Figura ??), lo que se relaciona con

el aumento de la concentración de Fe_3^{3+} . Esta variación se atribuye al radio iónico del Fe^{3+} ($r = 6.75 \text{ \AA}$) que es mayor al radio del Al^{3+} ($r = 5.85 \text{ \AA}$) [?]. También se observaron señales del difractograma que indican la presencia de fases cristalinas secundarias para valores de x menores o iguales a 2.0 ($x \leq 2.0$) marcadas en la con (*).

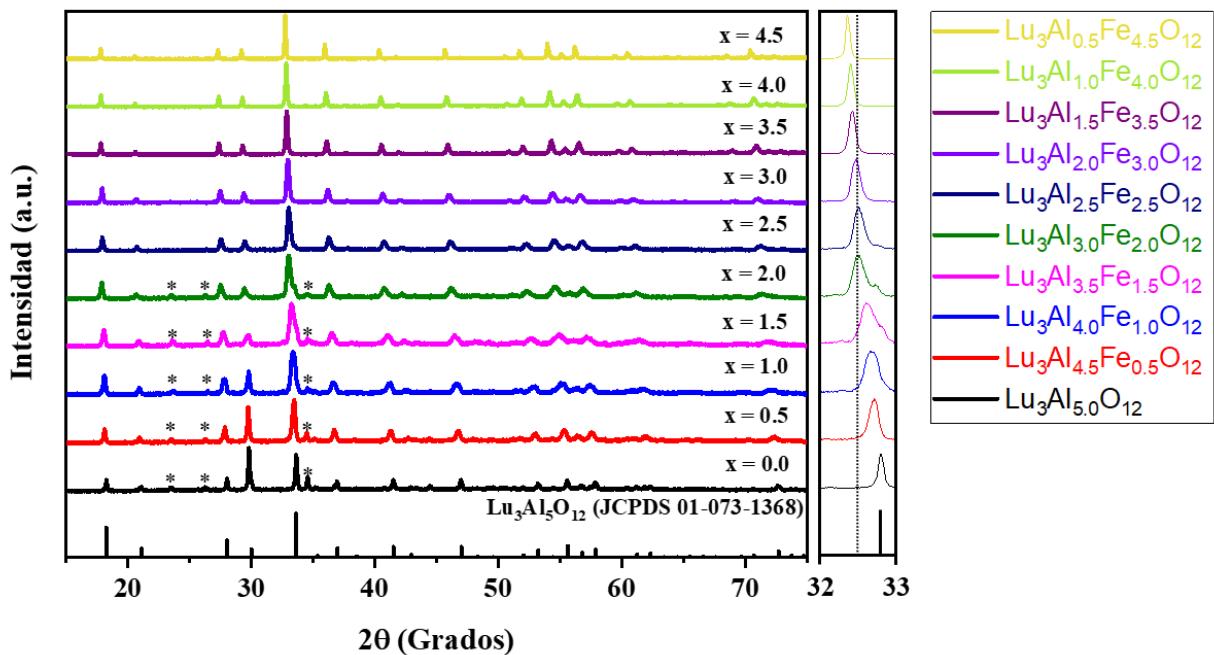


Figura 3-1: Patrones DRX de las muestras $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ con $0.0 \leq x < 4.5$; (*) Indica las señales de difracción asociados a las fases cristalinas secundarias. Panel derecho: difractogramas ampliados en el rango de 2θ 32–33°.

En la Figura ?? se presenta la región ampliada de 32 a 34 grados de la señal principal de los difractogramas del sistema $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, en donde, se aprecia mejor la similitud de cada una de las señales obtenidas y la tendencia del desplazamiento hacia valores menores de 2θ , también se indica en la figura la relación de los difractogramas con el aumento de la concentración de Fe^{3+} y la disminución de Al^{3+} .

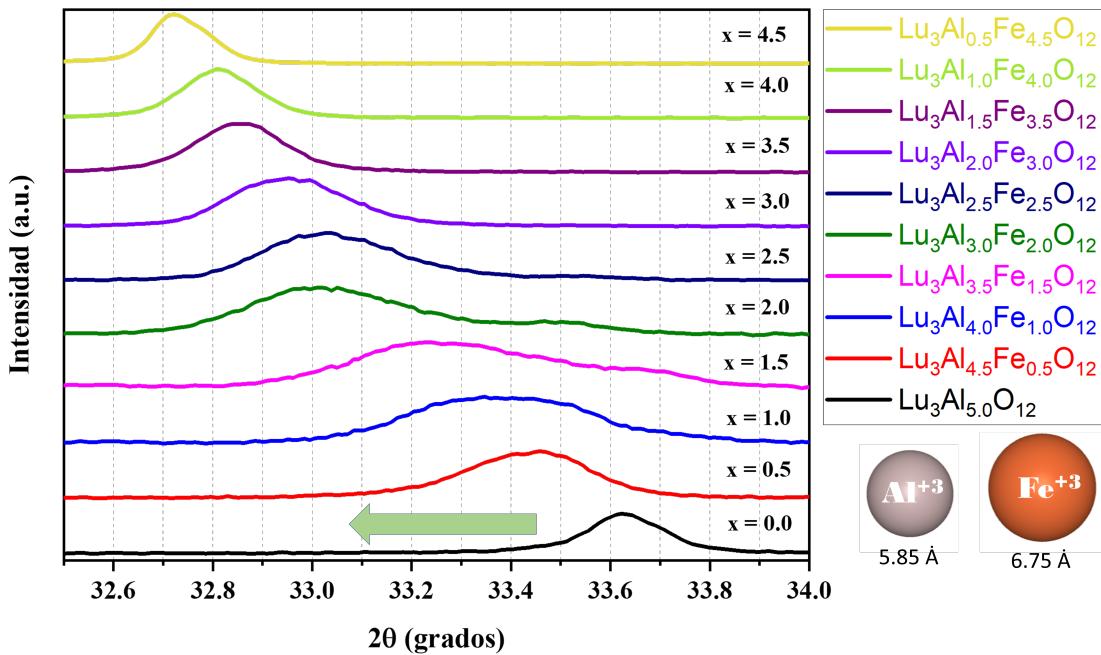


Figura 3-2: Región ampliada de la señal principal del sistema de los patrones DRX de las muestras $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ en el rango de 2θ 32 – 33°

3.2. Refinamiento Rietveld

El análisis preliminar realizado con el programa X’Pert®High Score permitió identificar las fases cristalinas presentes en cada material, y sirvió como punto de partida para proceder con un análisis más detallado mediante el método de refinamiento Rietveld, apoyado en el uso del software PCW y GSAS, con la finalidad de determinar los parámetros estructurales y la composición de todas las muestras producidas para el sistema $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5$ y 4.5). En la Figura ?? se pueden observar los difractogramas refinados para $x=0.0$ y $x=4.5$ los demás se presentan en el Anexo ???. Los símbolos (x) representan el patrón experimental, la línea roja el patrón refinado, las barras verticales (|) representan las posiciones de Bragg de cada fase identificada, en verde se muestra el ruido,

en azul la diferencia entre el patrón experimental y el teórico.

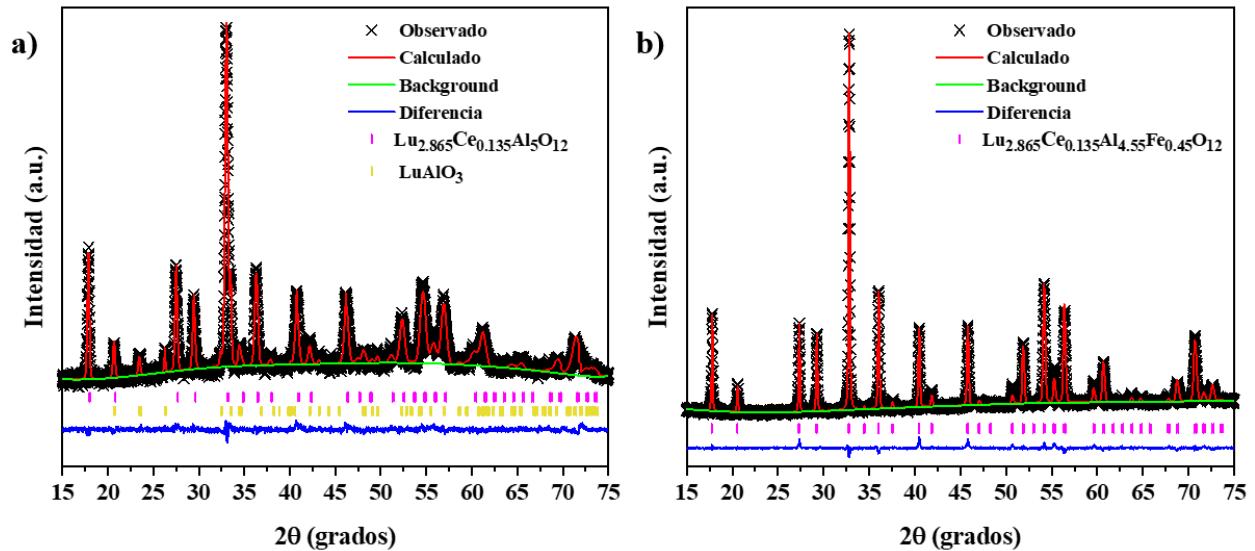


Figura 3-3: Patrones refinados de DRX para muestras del sistema $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$, con a) $x=0.0$, b) $x=4.5$

Los datos estructurales y los factores residuales de cada una de las muestras se pueden ver en la Tabla 2. Datos estructurales y factores residuales de las muestras de $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, donde se determinó la presencia como fase cristalina principal el granate $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (JCPDS 01-073-1368) con estructura cubica y grupo espacial I3d (230). Para concentraciones bajas de Fe^{3+} ($0.0 \leq x \leq 4.5$) se identificó como fase secundaria el LuAlO_3 (JCPDS 00-024-0690). Sin embargo, se obtuvieron materiales de fase única partir de valores de x mayores o iguales a 2.5 ($x \geq 2.5$), lo que se le atribuye a la menor temperatura de fusión del precursor de Fe^{3+} comparada con la del Al^{3+} , la cual favoreció la difusión iónica y la formación la estructura del granate.

En la Figura ?? a) se presenta la relación entre el parámetro de red de la celda unidad y el aumento de la concentración Fe^{3+} , donde se tiene una tendencia lineal hacia la expansión de

la celda unidad, que se puede relacionar con el desplazamiento de las señales de DRX y también confirma la sustitución de Fe^{3+} por Al^{3+} en la estructura del granate, al relacionarse con la Ley de Vegard, que indica que el parámetro de red de la estructura cristalina resultante es una media ponderada de los constituyentes [?, ?]. En la Figura ?? b) podemos observar representación en tres dimensiones (3D) de la celda unidad siguiendo los datos obtenidos del refinamiento para el sistema granate $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, donde, los átomos de Lu y Ce ocupan los sitios 24(c) formando un dodecaedro, los átomos de Al y Fe ocupan los sitios 24(d) formando un tetraedro, y los sitios 16(a) formando un octaedro.

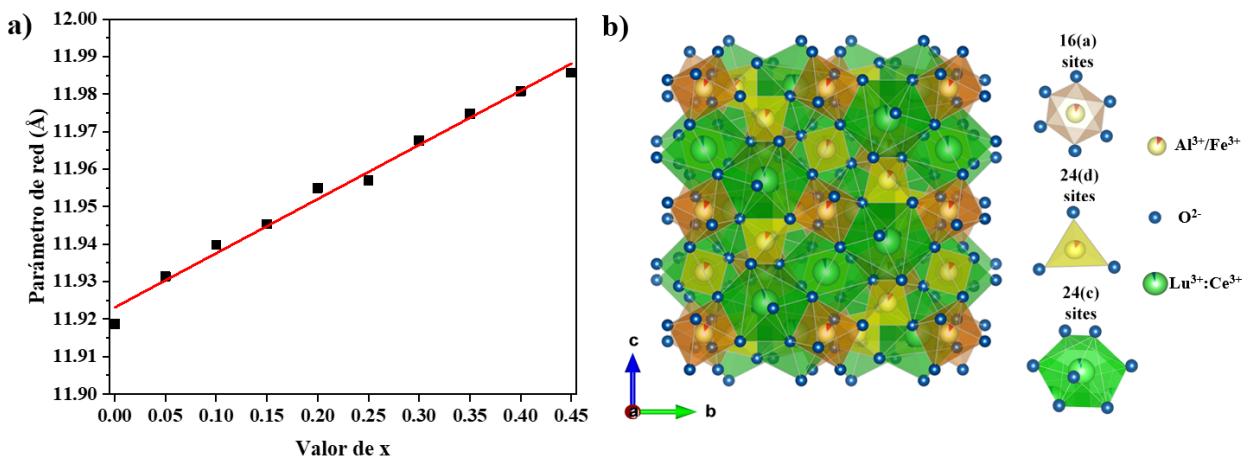


Figura 3-4: Parámetro de red a como función de la concentración de Fe^{3+} (valor de x) y una vista en 3D de la celda unitaria del sistema granate $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$

3.3. Espectroscopia del Infrarrojo cercano

Se registraron espectros de absorción en la región de infrarrojos cercanos (NIR) para verificar la modificación de las bandas electrónicas y vibratorias, generadas por la inserción Fe^{3+} en la estructura del granate. En La Figura ?? se presentan los espectros NIR para las muestras

del sistema $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0.0$ y 4.5).

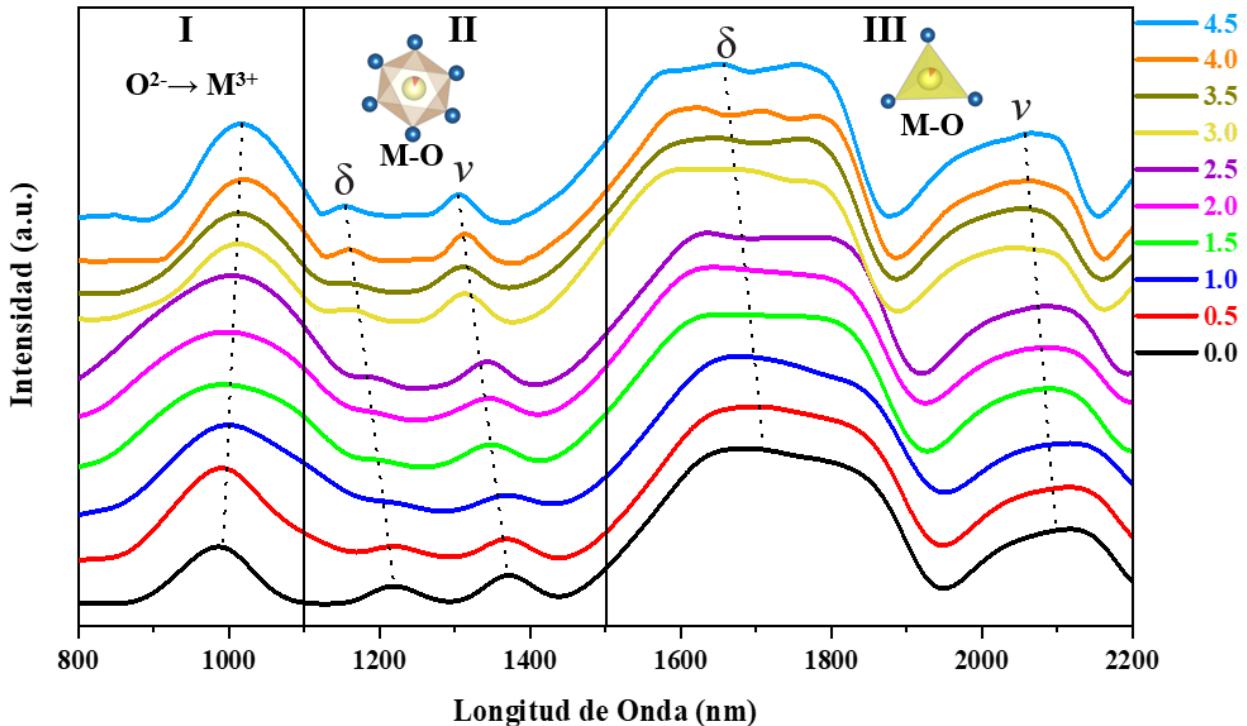


Figura 3-5: Espectros de absorción en la región NIR para las muestras $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($0.0 \leq x \leq 4.5$)

Los espectros se pueden separar en tres regiones principales, a las que se atribuyen: absorción electrónica debido a la transferencia de carga oxígeno-metal (I), y absorciones vibratorias atribuidas al estiramiento (ν) y flexión (σ) de la unión metal-oxígeno en configuraciones octaedro (II) y tetraedro (III). Las bandas asociadas a la transferencia de carga oxígeno-metal se encuentran en el rangopectral 800 - 1100 nm [?]. Al aumentar la concentración Fe^{3+} , la banda exhibió un desplazamiento hacia longitudes de onda más largas (disminución de la energía), esto se atribuye a las variaciones en los poliedros locales y la mezcla de estados excitados [?]. Los cationes trivalentes exhiben un mayor radio iónico efectivo cuando están

en configuración octaédrica, y existe una mayor repulsión electrostática de los seis átomos de oxígeno que los rodean. Entonces, las bandas atribuidas a la absorción vibracional de la configuración octaédrica se ubican en longitudes de onda más cortas que las de la configuración tetraédrica [?]. La longitud de onda de las absorciones vibratorias es proporcional al poder de polarización del catión en una configuración octaédrica o tetraédrica. El catión Fe^{3+} tiene un poder de polarización menor (4.76) que el Al^{3+} (5.66) [?], por lo tanto, una mayor concentración de Fe^{3+} en los granates condujo a una disminución progresiva en la longitud de onda de las absorciones vibratorias.

4 Caracterización Óptica

4.1. Reflectancia Difusa

En la Figura ?? se puede observar los espectros de reflectancia difusa de las muestras $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$. Donde el material con $x = 0.0$ mostró una reflectancia intensa en la región visible (300-800 nm), que disminuye en la región ultravioleta (200-300 nm). El aumento de la concentración de Fe^{3+} generó una disminución progresiva de la reflectancia en la región visible, así como un fenómeno de desplazamiento del rojo, esto se puede atribuir a la reducción de energía de banda [?].

Los valores de la energía banda prohibida (E_g) se estimaron mediante extrapolación lineal de los diagramas de Tauc [?], que se determinaron mediante la Ecuación ?? [?].

$$[(F(R)h\nu)^n = A(h\nu - E_g)] \quad (4-1)$$

donde, A es una constante proporcional, $h\nu$ es la energía del fotón, n es el coeficiente que denota la naturaleza de la transición ($n = 2$ para transiciones directas permitidas, $n = 2/3$ para transiciones directas prohibidas, $n = 1/2$ para transiciones indirectas permitidas y $n = 1/3$ para transiciones indirectas prohibidas) [?], y $F(R)$ es la función Kubeka-Munk (ver Ecuación ??) [?], en el que R es la reflectancia:

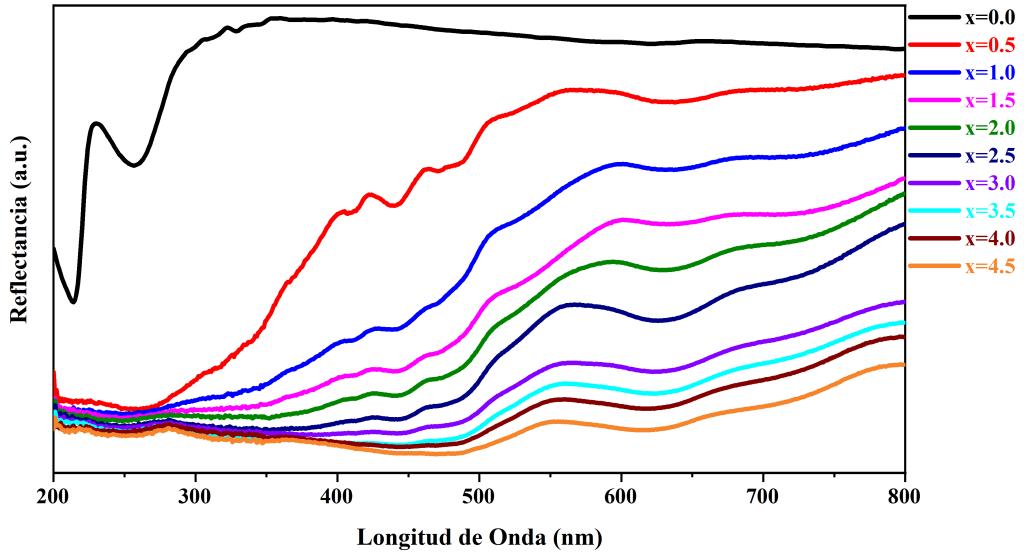


Figura 4-1: Espectros de reflectancia difusa de las muestras de $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (4-2)$$

En la Figura ?? a) y b) se puede observar las gráficas de Tauc para las muestras del sistema $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$. Los datos experimentales se ajustaron bien con $n = 2$, lo que indica la existencia de transiciones directas permitidas. La E_g disminuyó progresivamente conforme al aumento en la concentración Fe^{3+} (ver Figura ?? c), lo que se relaciona con el incremento del valor para el parámetro de red [?]. En un semiconductor cúbico, la E_g disminuye proporcionalmente al cuadrado del parámetro de red [?], esto se puede atribuir a la energía de enlace de la disminución de valencia al aumentar la distancia interatómica, requiriendo menos energía para liberar los electrones de la banda de conducción.

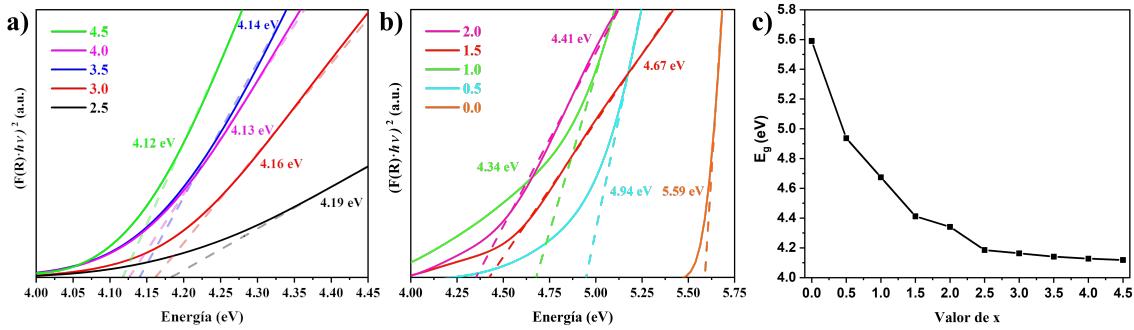


Figura 4-2: a) y b) Gráficas de Tauc de las muestras del sistema $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ y c) E_g en función de la concentración de Fe^{3+}

4.2. Espectro de Absorción

En la estructura granate, los cationes Ce^{3+} se encuentran en los sitios dodecaédricos, generando un estado doblemente degenerado (2E_g) y un estado triplemente degenerado (2T_g), con un campo cristalino habitual que se divide (ε_0) entre el nivel más bajo ($5d_1$) y el nivel más alto ($5d_5$). Sin embargo, los niveles de $5d_1$ y $5d_2$ del estado 2E_g se dividen más que los de coordinación cúbica u octaédrica, lo que lleva a una división adicional del campo cristalino [?] (Δ_{1-2}). Como resultado, todas las muestras exhibieron tres bandas de absorción en la región UV-Vis (Figura ??). Las bandas ubicadas en el rangopectral de 200-230 nm son atribuibles a las transiciones superpuestas $4f$ ($2F_{5/2}$) $\rightarrow^2 T_g$ ($^5d_{5,4,3}$) y las bandas restantes ubicadas alrededor de 350 y 450 nm corresponden a las transiciones $4f$ ($^2F_{5/2}$) $\rightarrow^2 E_g$ (5d_2) y $4f$ ($^2F_{5/2}$) $\rightarrow^2 E_g$ ($5d_1$), respectivamente [?].

Al aumentar la concentración de Fe^{3+} en las muestras, las bandas asociadas a las transiciones $4f$ ($^2F_{5/2}$) $\rightarrow^2 T_g$ ($5d_{5,4,3}$) y $4f$ ($^2F_{5/2}$) $\rightarrow^2 E_g$ ($5d_2$) mostraron un desplazamiento hacia longitudes de onda más corta (desplazamiento hacia el azul). Por el contrario, la banda asociada a la transición $4f$ ($^2F_{5/2}$) $\rightarrow^2 E_g$ ($5d_1$) mostró un desplazamiento hacia longitudes de

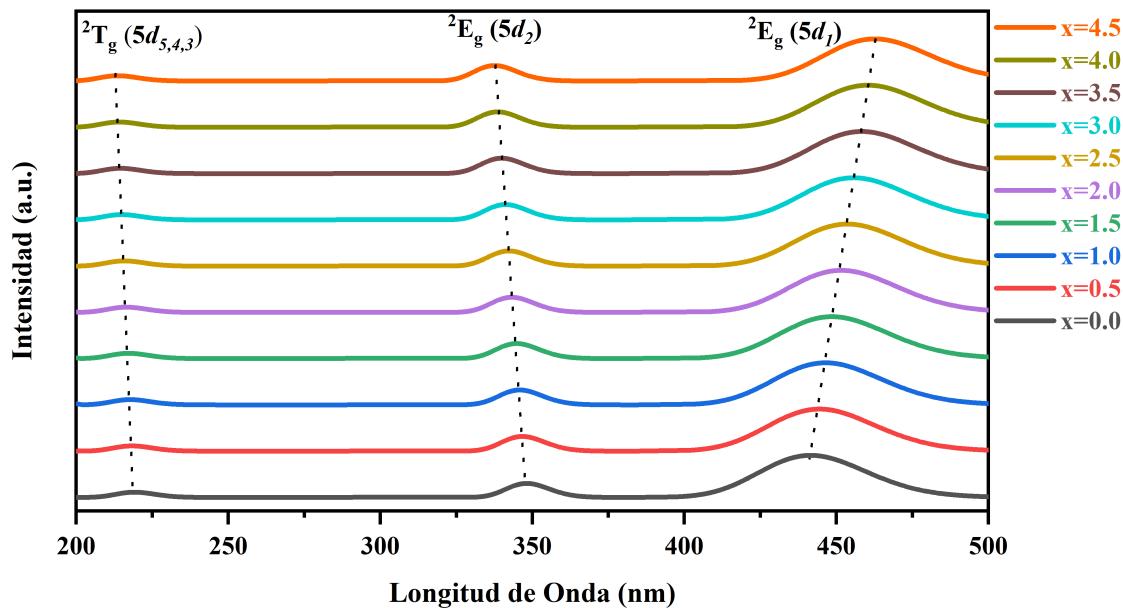


Figura 4-3: Espectros de absorción en la región UV-Vis para las muestras de $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($0.0 \leq x \leq 4.5$)

onda más largas (desplazamiento hacia el rojo). La energía de los niveles $5d$ es muy sensible a las variaciones estructurales [?], y la energía de separación del campo cristalino [?]. El dopaje con Fe^{3+} generó la intensificación de las energías (ε_0) y Δ_{1-2} , aumentando la energía de las $^2T_g(5d_{5,4,3})$ y los niveles $2E_g(5d_2)$, pero disminuyendo la energía del nivel $2E_g(5d_1)$. La longitud de onda de las bandas de absorción y los valores de las energías (ε_0) y Δ_{1-2} se presentan en la Tabla ???. Con base en cálculos teóricos, realizados por Chen et al [?]. Se estableció que la inserción de cationes más grandes en la estructura del granate genera un fuerte efecto compresivo, lo que lleva a la generación de orbitales moleculares híbridos a partir del orbitales d del metal y el orbital 2p del oxígeno.

Esta hibridación de orbitales conduce a una fuerte disminución de la energía de banda prohibida (E_g) debido a la expansión de la banda de conducción, la reducción de la masa efectiva

Tabla 4-1: Longitud de onda (nm) y energía (eV) de los estados excitados para Ce³⁺ en materiales Lu₃Al_{5-X}Fe_xO₁₂:Ce³⁺, y energías de separación de campo cristalino ε_0 y Δ_{1-2}

Valor de X	Banda de Absorción (nm)					$\varepsilon(eV)$	Δ_{1-2} (eV)
	5d5	5d4	5d3	5d2	5d1		
0.0	209 (5.93 eV)	219 (5.66 eV)	228 (5.44 eV)	348 (3.56 eV)	442 (2.81 eV)	2.63	0.75
0.5	208 (5.95 eV)	218 (5.68 eV)	227 (5.46 eV)	347 (3.58 eV)	444 (2.79 eV)	2.67	0.79
1.0	208 (5.97 eV)	218 (5.69 eV)	227 (5.47 eV)	346 (3.59 eV)	446 (2.78 eV)	2.69	0.81
1.5	207 (5.99 eV)	217 (5.71 eV)	226 (5.48 eV)	345 (3.60 eV)	448 (2.76 eV)	2.72	0.83
2.0	206 (6.01 eV)	216 (5.73 eV)	225 (5.50 eV)	343 (3.61 eV)	452 (2.75 eV)	2.75	0.87
2.5	206 (6.02 eV)	216 (5.74 eV)	225 (5.51 eV)	342 (3.62 eV)	454 (2.73 eV)	2.78	0.89
3.0	205 (6.05 eV)	215 (5.77 eV)	224 (5.53 eV)	341 (3.63 eV)	456 (2.72 eV)	2.81	0.91
3.5	205 (6.06 eV)	215 (5.78 eV)	224 (5.54 eV)	340 (3.65 eV)	458 (2.71 eV)	2.84	0.94
4.0	204 (6.07 eV)	214 (5.79 eV)	223 (5.56 eV)	339 (3.66 eV)	460 (2.69 eV)	2.86	0.97
4.5	204 (6.09 eV)	214 (5.80 eV)	223 (5.57 eV)	338 (3.67 eV)	462 (2.68 eV)	2.89	0.99

del electrón y una intensificación de la energía del campo cristalino [?].

4.3. Fotoluminiscencia

Las muestras de Lu₃Al_{5-X}Fe_xO₁₂:Ce³⁺ con x ≥ 1.5 exhibieron fotoluminiscencia bajo irradiación azul (436 nm), exhibiendo bandas asimétricas en el rangopectral de 450–650 nm (Figura ?? a). Las bandas de emisión fueron decomolucionadas en dos perfiles gaussianos (como se muestra en el inserto de la Figura ?? a. las cuales son atribuidas a transiciones desde el nivel más bajo de $^2E_g(5d_1)$ a los estados fundamentales $^2F_{5/2}$ y $^2F_{7/2}$, respectivamente [?]. Los anchos de banda obtenidos fueron considerablemente amplios debido al fuerte acoplamiento fonónico [?], e indican efectos de campo cristalino en los estados excitados del

Ce^{3+} [?]. Además, la inserción de Fe^{3+} provocó un desplazamiento de las bandas de emisión, lo que sugiere que las bandas se deben a una transferencia de carga no relajada entre los cationes Ce^{3+} [?].

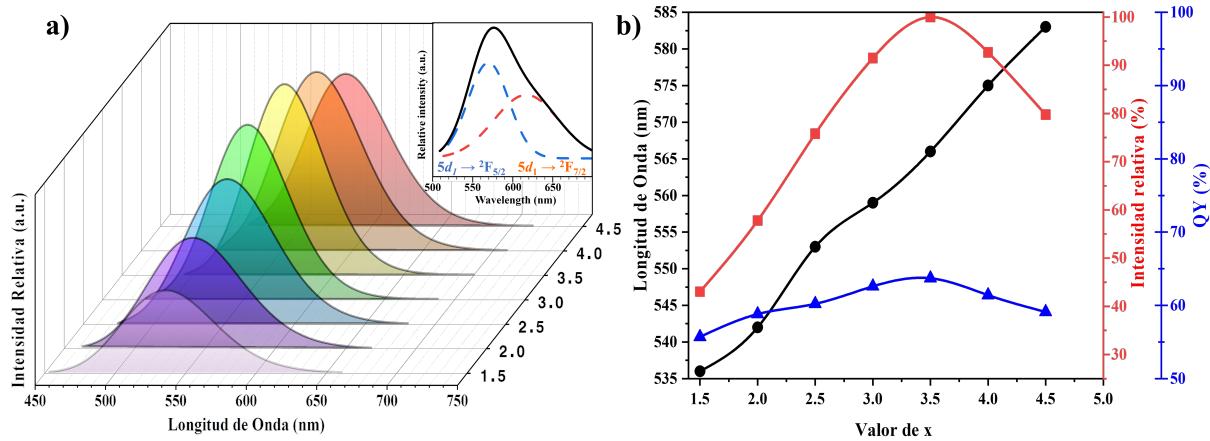


Figura 4-4: Espectros de fotoluminiscencia bajo excitación de 436 nm de las muestras $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ con $1.5 \leq x \leq 4.5$ (a). Longitud de onda, intensidad de emisión y rendimiento cuántico de la banda de emisión en función del valor x (b). perfiles gaussianos atribuidos a las transiciones más bajas de $^2E_g(5d_1) \rightarrow ^2F_{5/2}$ y $^2E_g(5d_1) \rightarrow ^2F_{7/2}$ de Ce^{3+}

Se observó un ligero desplazamiento hacia el rojo al aumentar la concentración de Fe^{3+} (Figura ?? b), que se atribuye a la energía Δ_{1-2} intensificada, generando una menor separación entre el nivel más bajo de $^2E_g(5d_1)$ y los estados fundamentales $4f(^2F_{5/2}$ y $^2F_{7/2})$ [?, ?]. Como se informó anteriormente, la inserción de Fe^{3+} condujo a la expansión de la celda unidad y, por lo tanto, se esperarían fenómenos de desplazamiento hacia el azul [?, ?], y se ajusta a los resultados presentados en trabajos de investigación similares, en los que se insertan cationes más grandes en las estructuras del granate huésped [?, ?, ?]. Además de la energía Δ_{1-2} intensificada, el desplazamiento al rojo de los espectros de emisión puede atribuirse al

Tabla 4-2: Banda de emisión y desplazamiento de Stokes de Lu₃Al_{5-x}Fe_xO₁₂:Ce³⁺

Valor de x	Banda de Emisión (nm)	Desplazamiento de Stokes (nm)	Desplazamiento de Stokes (eV)
1.5	536 (2.31 eV)	88	0.45
2.0	542 (2.29 eV)	90	0.46
2.5	553 (2.24 eV)	99	0.49
3.0	559 (2.22 eV)	103	0.50
3.5	566 (2.19 eV)	108	0.51
4.0	575 (2.16 eV)	115	0.54
4.5	583 (2.13 eV)	120	0.55

aumento del desplazamiento de Stokes (SS) dentro de los estados fundamentales y el estado excitado más bajo ($5d_1$). La energía de desplazamiento de Stokes es proporcional al grado de interacción electrón-fonón [?]. Entonces, la interacción electrón-fonónica se haría más fuerte al aumentar la concentración de Fe³⁺, lo que conduciría a un aumento en el desplazamiento de Stokes. La banda de emisión de los materiales y los valores del desplazamiento de Stokes se presentan en la Tabla ??.

Para aplicaciones de w-LED, el rendimiento cuántico (QY) es un parámetro importante en la evaluación de fósforos empleados para fabricación de w-LED. El QY se midió por debajo de 436 nm y se calculó usando la ecuación ?? [?].

$$\eta_{QY} = \frac{\int L_s}{\int E_R - \int E_s} \quad (4-3)$$

Donde L_s es el espectro de emisión de la muestra, E_s y E_R representan la luz de excitación con y sin la muestra en la esfera integradora, respectivamente. El valor para η_{QY} de los materiales aumentó progresivamente, alcanzando un máximo del 64 % para el material con x = 0.35 (Figura 82 b). Aunque los valores de η_{QY} no son tan altos como los del granate comer-

cial $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, son más altos que los reportados en otros estudios y podría mejorarse ajustando las propiedades estructurales y morfológicas. El aumento de la concentración de Fe^{3+} también generó una mayor intensidad de emisión debido a la absorción mejorada a 436 nm (Figura ?? b), alcanzando un máximo cuando $x = 3.5$.

Los valores máximos de η_{QY} y de intensidad de emisión cuando $x = 3.5$ pueden atribuirse a modos de fonón inaccesibles debido a la inserción de un sustituyente grande como Fe^{3+} en la estructura rígida [?]. ($x = 4.0$ y 4.5) se deben al hecho de que la inserción de Fe^{3+} en la estructura anfitrión generó la expansión del parámetro de red, aumentando la probabilidad de transferencia no radiativa entre cationes Ce^{3+} [?]. La distancia crítica (R_c) entre cationes Ce^{3+} determina cuál mecanismo es responsable de la extinción, el valor de (R_c) se estimó utilizando la siguiente ecuación [?]:

$$R_c \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{-3} \quad (4-4)$$

Donde V es el volumen de celda unitaria de la red del anfírion ($V = 1797,57\text{\AA}^3$), N es el número de sitios dopantes disponibles en la celda unitaria ($N = 24$) y X_c es la concentración de cationes Ce^{3+} ($X_c = 0,045$). El valor de R_c fue de $14,70\text{\AA}$ aproximadamente, lo que implica que la extinción de la concentración se debe a la interacción eléctrica multipolar [?, ?].

Las coordenadas de cromaticidad CIE se determinaron a partir de los espectros de emisión de las muestras y se calculó la pureza del color usando la siguiente ecuación [?]:

$$\text{PurezaColor} = \sqrt{\frac{(x - x_n)^2 + (y - y_n)^2}{(x_i - x_n)^2 + (y_i - y_n)^2}} \times 100\% \quad (4-5)$$

Tabla 4-3: Coordenadas cromáticas CIE y pureza color para las muestras $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($1,5 \leq x \leq 4,5$)

Valor de x	Coordenadas CIE		Pureza del Color
	x	y	
0.15	0.3112	0.6002	77.7 %
0.20	0.3504	0.5917	82.3 %
0.25	0.3893	0.5710	88.1 %
0.30	0.4201	0.5508	93.1 %
0.35	0.4291	0.5504	93.1 %
0.40	0.4612	0.5321	94.8 %
0.45	0.4817	0.510	95.2 %

Donde (x, y) son las coordenadas de cromaticidad CIE; (x_n, y_n) se refiere a las coordenadas de cromaticidad CIE para el color blanco y (x_i, y_i) son las coordenadas de la longitud de onda dominante.

La Tabla ?? enumera las coordenadas de cromaticidad CIE y la pureza del color bajo excitación de 436 nm para los materiales $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$. Se pudo observar que el dopaje con Fe^{3+} permite aumentar la pureza del color hasta un 95,2% ($x = 4.5$).

Por otro lado, el diagrama de cromaticidad CIE presentado en la Figura ?? muestra que la emisión se ajustó de verde a naranja por el dopaje Fe^{3+} en los granates.

Los materiales obtenidos exhibieron una gran conversión de color y una alta pureza de color bajo radiación de luz azul, demostrando sus potenciales aplicaciones en w-LED. Además, según el análisis óptico, la Figura ?? muestra una representación esquemática del efecto del

dopaje con Fe^{3+} sobre los niveles de energía de Ce^{3+} en los granates $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$.

Relación entre Temperatura y Fotoluminiscencia. Al trabajar con w-LED, la capa de fósforo puede alcanzar temperaturas de hasta 150°C. Entonces, la estabilidad térmica del fósforo es el parámetro más importante para evaluar su desempeño para aplicaciones w-LED, especialmente aquellos que emplean en su fabricación chips que emiten luz azul. Los espectros de fotoluminiscencia en función de la temperatura para el fósforo $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (para $x = 3.5$) bajo una excitación de 436 nm se presentan en la Figura ?? a) La intensidad de emisión disminuyó gradualmente de 25 a 200°C debido a los fenómenos de apagamiento (ver gráfico anexo a Figura ?? a). A 150°C, la intensidad de emisión fue del 82,36 % de la intensidad inicial, lo que sugiere un rendimiento prometedor en el rango de temperatura de funcionamiento de los w-LED. Por otro lado, la longitud de onda se mantuvo casi sin cambios, lo que demuestra la alta estabilidad de la emisión de color. El ligero desplazamiento hacia el azul es atribuible a la excitación asistida por fonones activada térmicamente [?]

La energía de activación (ΔE) se calculó mediante la ecuación Arrhenius (??) [?].

$$I = \frac{I_0}{1 + Ae^{-\Delta E/K_B T}} \quad (4-6)$$

Donde I e I_0 indican la intensidad de emisión a la temperatura T y la temperatura inicial (en escala absoluta), respectivamente. A es una constante y K_B es la constante de Boltzmann ($8,62910^{-5} \text{eV}^{-1}$). ΔE se determina mediante el valor absoluto de la pendiente para la gráfica de $\ln[(I_0/I) - 1]$ en función a $1/K_B T$ (Figura ?? b). El valor obtenido de ΔE fue de $0,346 \text{eV}$, que es relativamente alto y muestra propiedades térmicas sobresalientes.

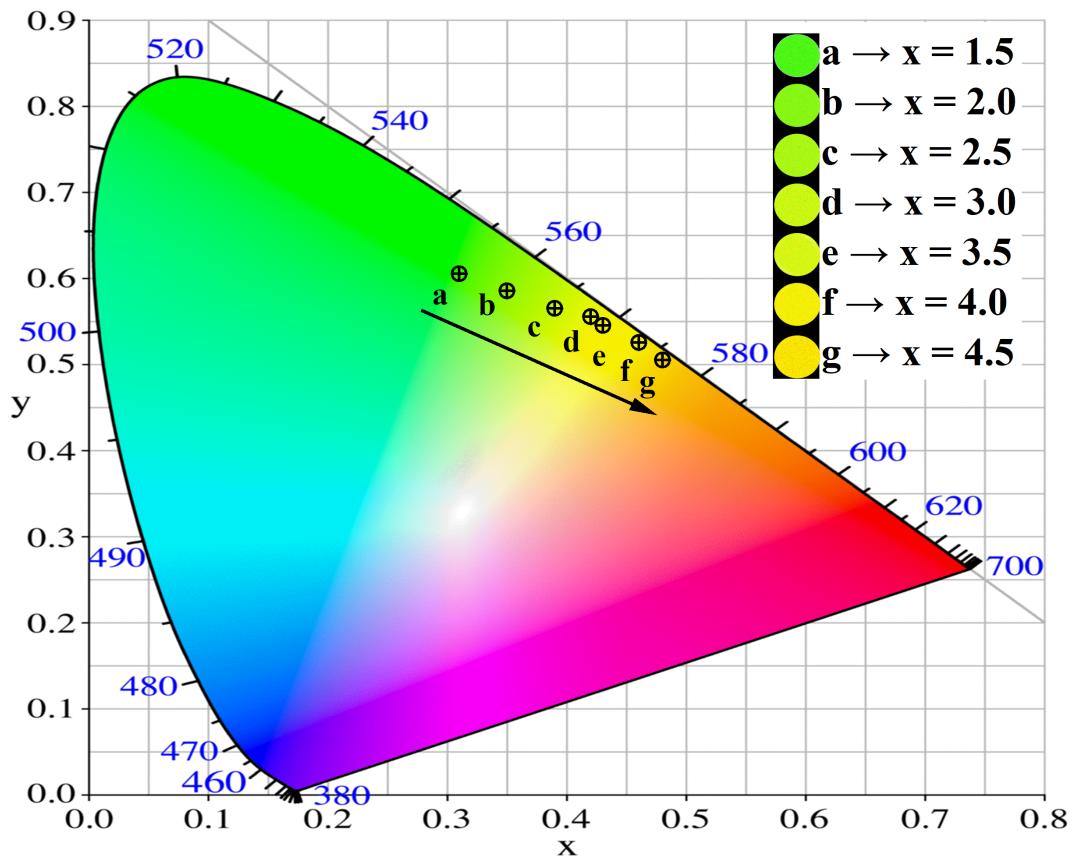


Figura 4-5: Diagrama de cromaticidad CIE para las muestras de $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$
 $(1.5 \leq x \leq 4.5)$

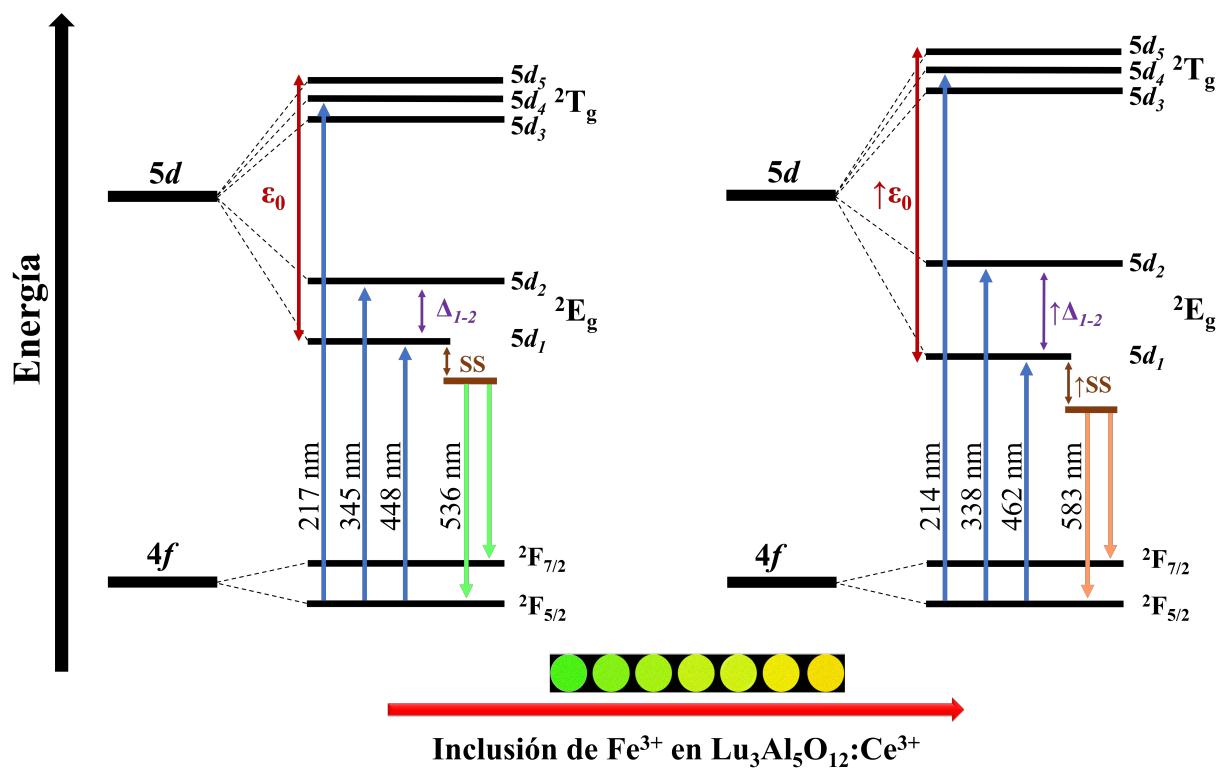


Figura 4-6: Efecto de la sustitución de Fe^{3+} por Al^{3+} sobre los niveles de energía de Ce^{3+} en los granates $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$

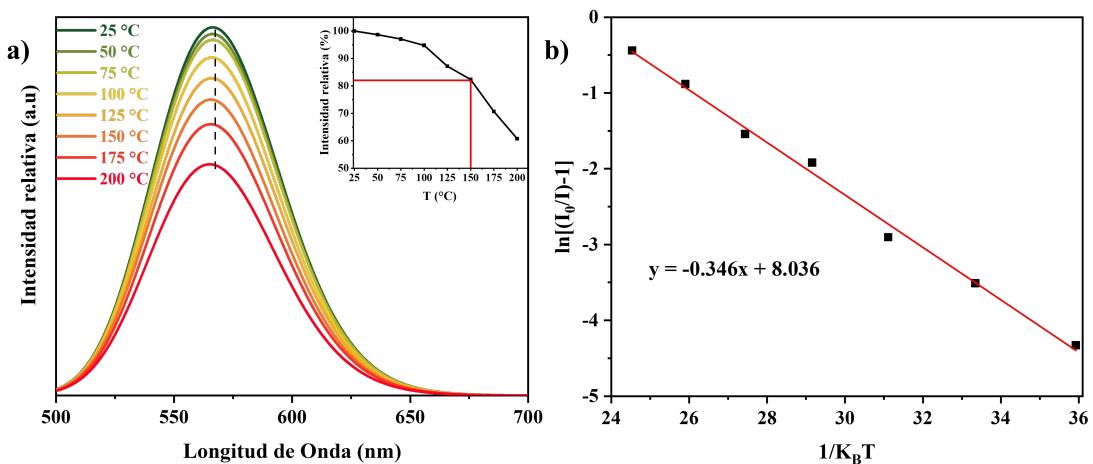


Figura 4-7: Espectros de fotoluminiscencia en función de la temperatura para el fósforo $\text{Lu}_3\text{Al}_{1.5}\text{Fe}_{3.5}\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($x = 3.5$) bajo excitación de 436 nm, a) Intensidad de emisión relativa en función de la temperatura. b) Gráfica de $\ln[(I_0/I) - 1]$ en función de $1/K_B T$

5 Caracterización Morfológica y Composicional

Se eligieron las muestras con $x=0.0, 0.5, 2.5$ y 4.5 para realizar la caracterización morfológica y composicional con aumento desde los $2k$ a los $90k$, con el fin de ver la variación en la microestructura a medida que se aumentaba la inclusión de Fe^{3+} , además se obtuvieron micrografías con EDX para determinar las características superficiales de los materiales.

En la Figura ?? se presentan las micrografías obtenidas con electrones secundarios que proporcionan información topográfica de cada muestra, en donde, se observó la formación de agregados con formas irregulares y bordes bien definidos.

En la Figura ?? se muestran las micrografías a 90.000 aumentos, en donde, se observa poco espacio entre partículas, lo que permite confirmar que el proceso de prensado para obtener las pastillas de cada muestra favoreció la cinética de densificación. Sin embargo, no se obtuvo la misma densificación para todas las muestras debido a variación en la composición química y el tamaño de partícula de los precursores [?]. El proceso de prensado ayudó en la difusión y reacción entre los precursores permitiendo la formación de la fase cristalina deseada y llevó a una reducción en la temperatura y tiempo de sinterización [?].

Por medio del software ImageJ se determinó el tamaño promedio aproximado de partícula

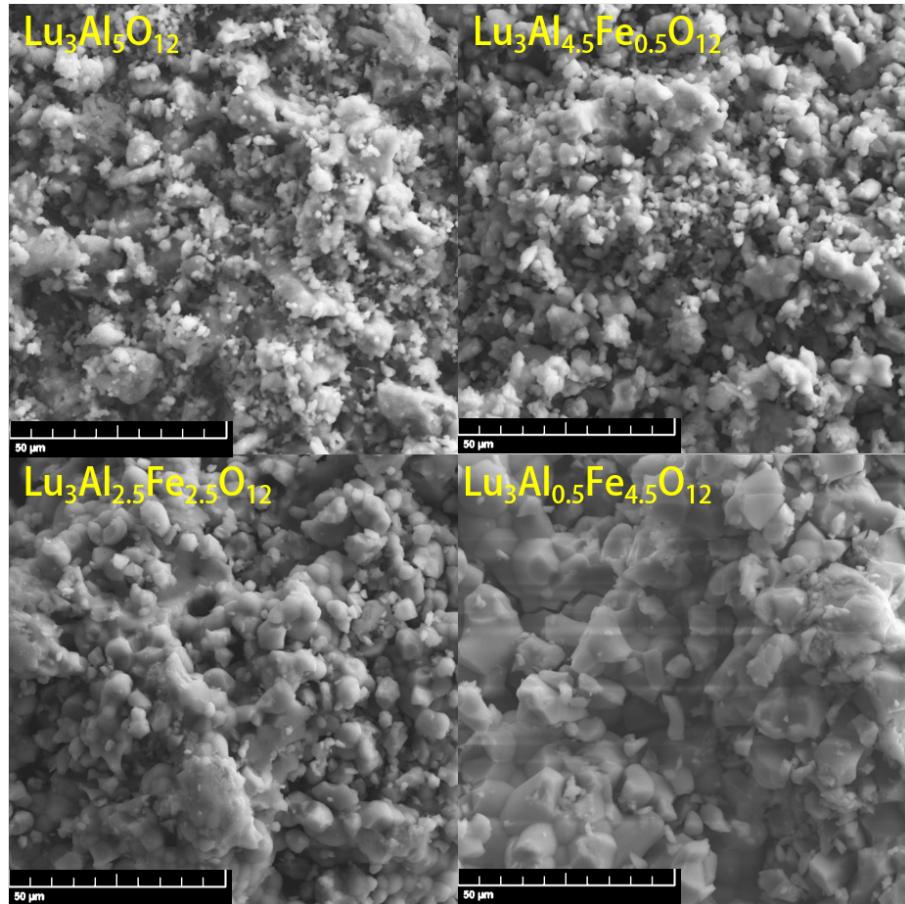


Figura 5-1: Micrografías con electrones secundarios a 20.000 aumentos para los materiales $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ con $x=0.0, 0.5, 2.5$

de las muestras del sistema $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ con $x = 0.0, 0.5, 2.5$ y 4.5 obtenidos por el método cerámico utilizando las imágenes tomadas a 20.000 aumentos. En el Anexo ?? se muestran las distribuciones aproximadas de tamaño de partícula obtenidos para cada uno de los materiales del sistema. En donde, se observó un aumento del tamaño de las partículas a medida que se aumentó el dopaje con Fe^{3+} (ver Figura ??). Por lo tanto se pudo determinar que el tamaño de partícula aumentó cuando el Fe^{3+} se incorporó dentro de la estructura cristalina del granate LUAG, por lo tanto, se evidencia una relación entre el tamaño de grano con los radios iónicos. Se sabe que el radio iónico del Fe^{3+} es mayor que el del Al^{3+} . También

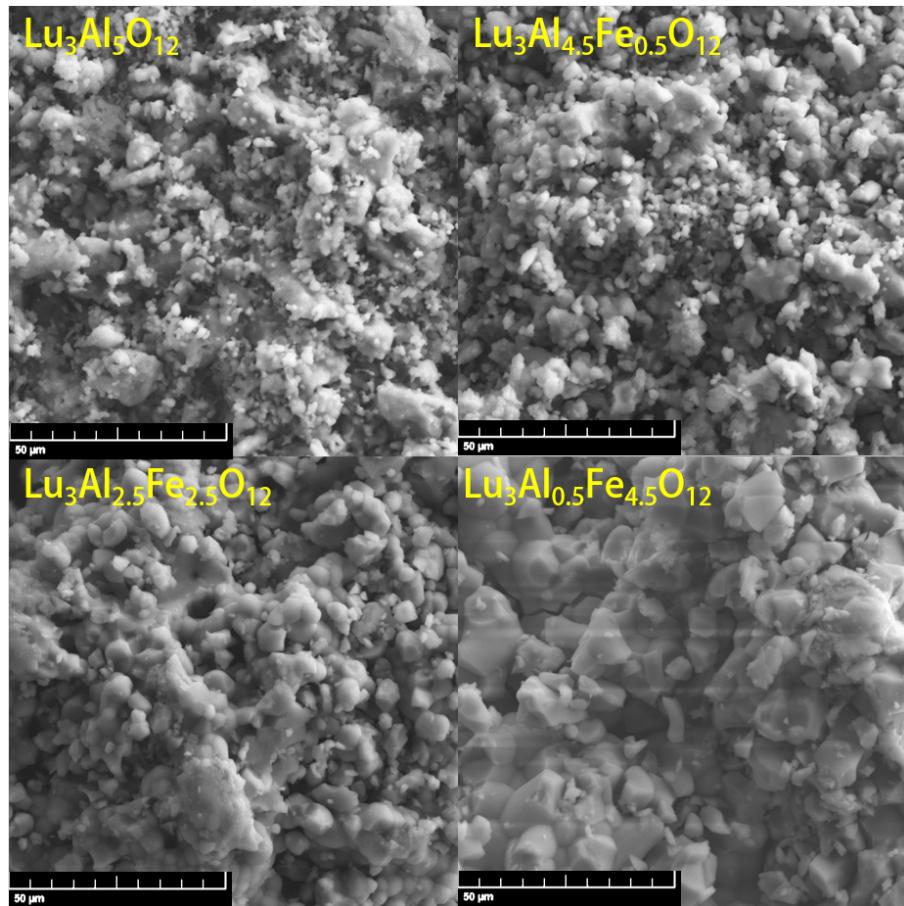


Figura 5-2: Micrografías con electrones secundarios a 90.000 aumentos para los materiales $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ con $x=0.0, 0.5, 2.5$

se identifica que el tamaño de partícula presenta un comportamiento similar al tamaño de cristalito calculado mediante el refinamiento Rietveld de los patrones obtenidos por DRX [?].

En la Figura ?? se presentan las micrografías con electrones retro dispersados, en donde, se puede apreciar que para los materiales $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ y $\text{Lu}_3\text{Al}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{12}$ se observan partículas con una tonalidad más clara que se asocia con la presencia de la fase secundaria LuAlO_3 que se identificó mediante la difracción de rayos X y el refinamiento Rietveld; igualmente se confirma la pureza para $x \leq 2.5$, mediante las micrografías de los materiales $\text{Lu}_3\text{Al}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{12}$

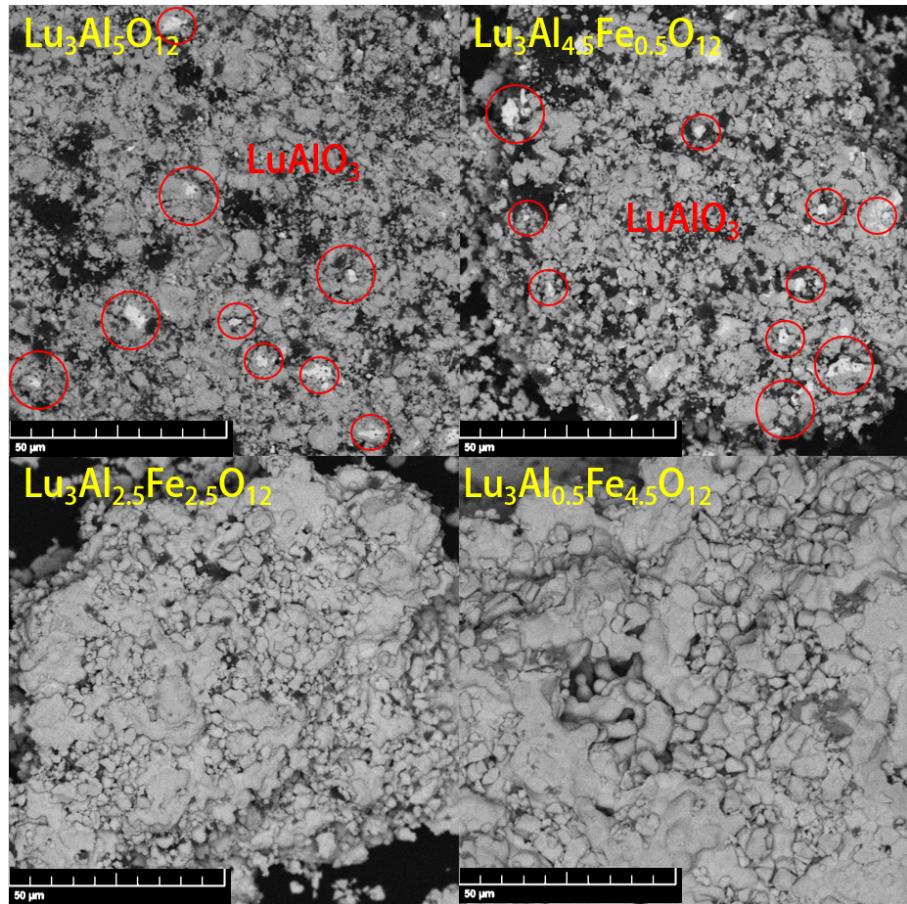


Figura 5-3: Micrografías con electrones retrodispersados a 10k aumentos. En círculos rojos se señala la presencia de la fase secundaria (LuAlO₂)

y Lu₃Al_{0.5}Fe_{4.5}O₁₂, donde, se tiene uniformidad en la composición de todas las partículas.

Mediante los resultados del análisis semicuantitativo de EDX (ver Anexo ??) para las muestras con x=0.0, 0.5, 2.5 y 4.5 se construyó la Tabla ?? donde se presentan los porcentajes atómicos comparados con los porcentajes teóricos según la fórmula química. En la Tabla ?? se lista la relación lutecio-hierro con el fin de observar mejor la diferencia, de ahí se puede inferir que el proceso de sinterización fue adecuado, ya que permitió obtener materiales con una relación aproximada a lo esperado.

Tabla 5-1: Porcentaje atómico teórico y experimental obtenido de los resultados de EDX

Valor de x	Formula	% Atomico Teorico (Experimental)			
		Lu	Al	Fe	O
0.0	Lu ₃ Al ₅ O ₁₂	15(23.63)	25.0(26.79)	-	60(49.58)
0.5	Lu ₃ Al _{4.5} Fe _{0.5} O ₁₂	15(16.47)	22.5(20.16)	2.5(2.4)	60(60.97)
2.5	Lu ₃ Al _{2.5} Fe _{2.5} O ₁₂	15(22.40)	12.5(10.43)	12.5(13.2)	60(53.96)
4.5	Lu ₃ Al _{4.5} Fe _{0.5} O ₁₂	15(20.81)	2.5(2.63)	22.5(27.1)	60(49.44)

Tabla 5-2: Proporción Fe/Lu teórica y experimental mediante los resultados de EDX

Valor de x	Formula	Proporción Fe/Al		Diferencia
		Teórica	Experimental	
0.0	Lu ₃ Al ₅ O ₁₂	0.00	0.00	0.00
0.5	Lu ₃ Al _{4.5} Fe _{0.5} O ₁₂	0.11	0.12	0.01
2.5	Lu ₃ Al _{2.5} Fe _{2.5} O ₁₂	1.00	1.27	0.27
4.5	Lu ₃ Al _{4.5} Fe _{0.5} O ₁₂	9.00	10.31	1.31

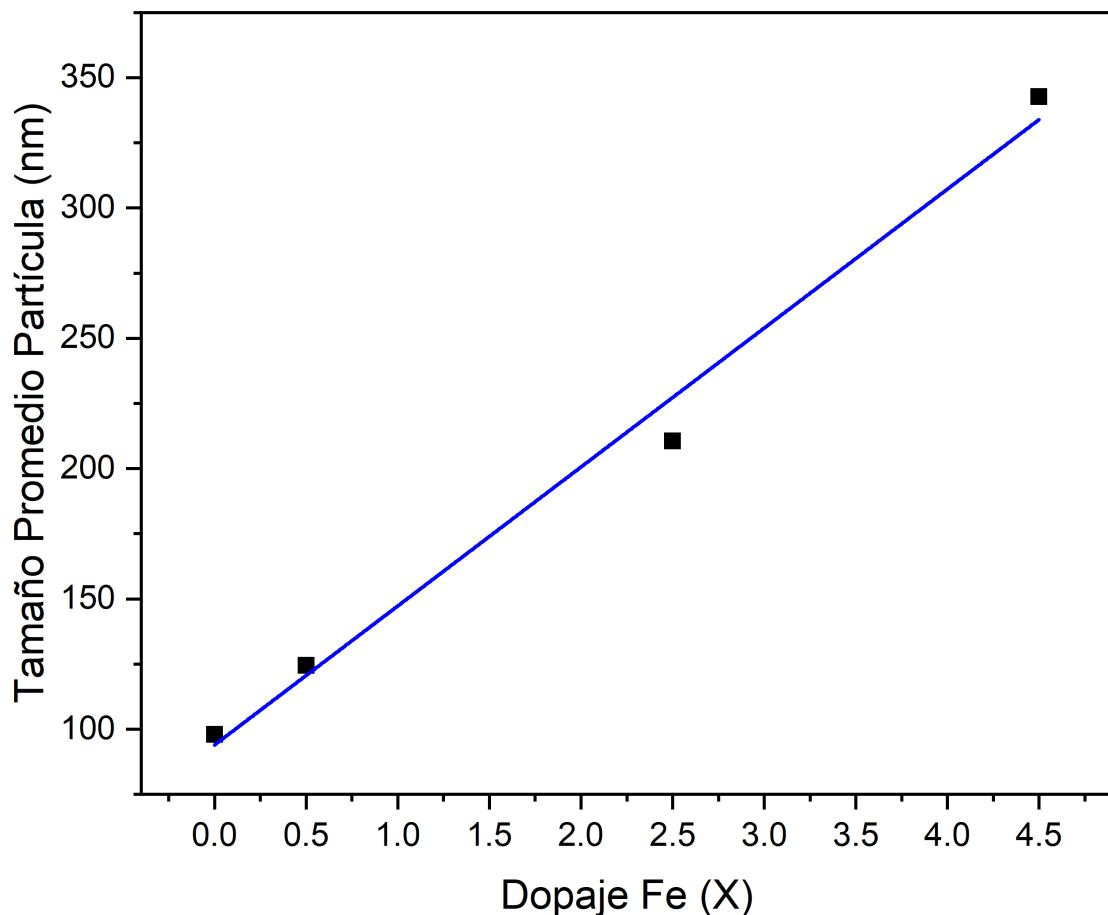


Figura 5-4: Tamaño de partícula en función del dopaje con Fe^{3+}

6 Caracterización Magnética

Para la caracterización magnética se determinaron curvas de magnetización en función de la temperatura a diferentes campos magnéticos (100 Oe a 25 kOe) y magnetización en función del campo magnético (entre -30 kOe a 30 kOe) a diferentes temperaturas, para el sistema $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$.

En la Figura ?? se muestran las curvas para los compuestos con $x \leq 1,5$ en las cuales se aplicaron los procedimientos ZFC (enfriando en ausencia de campo magnético, aplicando el campo a bajas temperaturas y midiendo mientras la temperatura aumenta) y FC (midiendo mientras se enfriaba en presencia de campos magnéticos) bajo la aplicación de un campo $H = 1$ kOe. El comportamiento observado evidencia una característica típicamente paramagnética, con un decrecimiento abrupto a bajas temperaturas y asintótico a altas temperaturas.

Se percibe una pequeña diferencia entre las curvas ZFC y FC, este comportamiento puede estar asociado a efectos de anisotropía de forma debido al carácter granular de los materiales, ya que no todos tienen la misma forma con lo cual puede afectarse el acoplamiento magnético entre ellos, haciendo que los espines magnéticos respondan de manera diferente a la aplicación del campo entre los diferentes granos de diversos tamaños y formas presentes, resultando en un pequeño aumento de la susceptibilidad, pero también en un efecto de desorden que genera irreversibilidad entre los dos procedimientos de medida (ZFC y FC) [?]. La curva de susceptibilidad para los cuatro sistemas son esencialmente la misma, salvo por una pequeña

Tabla 6-1: Parámetros obtenidos después del ajuste del inverso de la susceptibilidad

Muestra	χ_0 $emu \cdot mol^{-1}$	θ_{CW} (K)	C $emuK \cdot mol^{-1}$	μ_{eff}^{exp} μ_B	$\mu_{eff}^{cal}(\mu_B)$ Fe ²⁺	Fe ³⁺
x = 0	$1,802 \times 10^{-4}$	–	–	–	0.0	0.0
x = 0.5	$5,184 \times 10^{-4}$	-2.82	1.00	2.81	4.74	4.19
x = 1.0	$0,179 \times 10^{-4}$	-9.29	1.65	3.62	6.71	5.92
x = 1.5	$1,550 \times 10^{-3}$	-2.58	2.65	4.59	8.22	7.25

bifurcación observable para un valor de temperatura de 71.77 K para el compuesto con x = 0. Lo cual es atribuido a efectos de anisotropía de forma relacionada con el carácter granular del material conforme se evidenció en el análisis presentado en ???. Las curvas obtenidas a 1 kOe se ajustaron a la fórmula de Curie- Weiss en el rango de temperatura de 150–400 K. El rango de ajuste dependió de la muestra debido al efecto de campo cristalino.

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0 + \frac{C}{T - \theta_{CW}}} \quad (6-1)$$

Empleando la Ecuación ??, se obtuvo la constante de Curie C, la temperatura de Curie- Weiss θ_{CW} y la susceptibilidad paramagnética independiente de la temperatura χ_0 (ver Tabla ??) [?]. El valor de la constante C se utilizó para calcular el momento magnético efectivo de los compuestos. La muestra x = 0.5 muestra una mayor contribución paramagnética, lo que sugiere una heterogeneidad local [?].

Es evidente que la extrapolación de la recta del inverso de la susceptibilidad no corta con el eje de la temperatura en el origen, por lo cual se establece que los materiales no presentan totalmente una respuesta paramagnética, como lo muestra el recuadro de la Figura ?? para el compuesto con x = 1.0. Este tipo de comportamiento es típico de materiales antiferro-

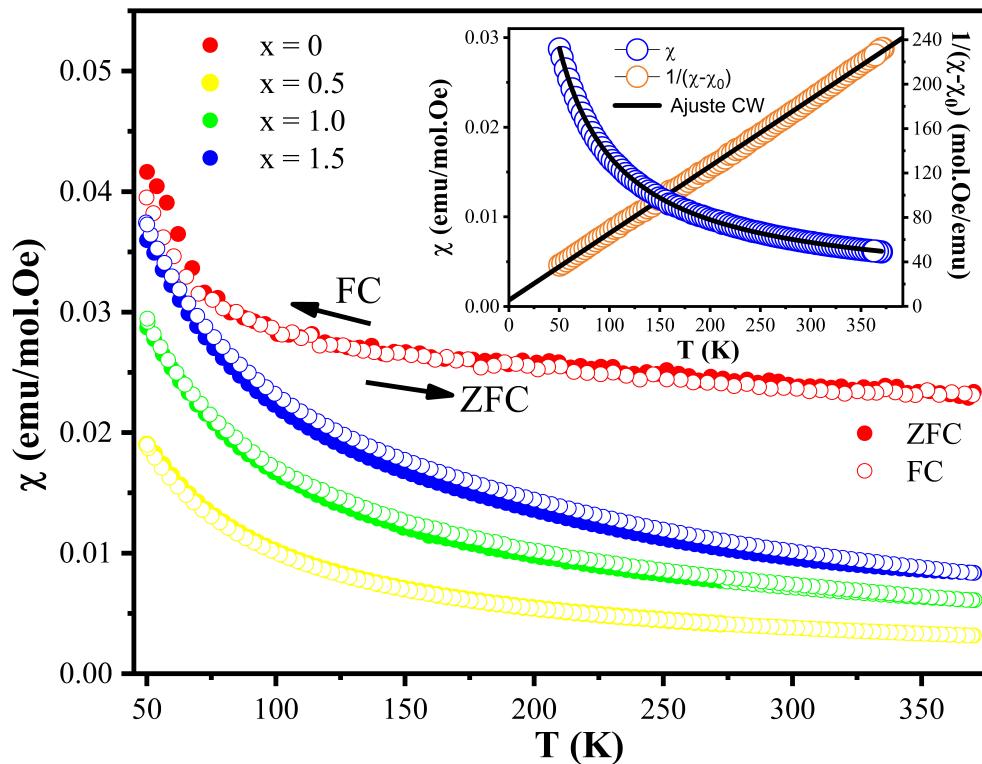


Figura 6-1: Comportamiento de la susceptibilidad en función de la temperatura bajo la aplicación de un campo magnético $H = 1$ kOe para los compuestos $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ con $x \leq 1.5$. Recuadro: Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para el sistema con $x = 1.0$.

magnéticos, lo cual puede confirmarse con el valor negativo de θ_{CW} . Además de que los iones Fe^{+3} , en los dos sitios diferentes (a) y (d), están fuertemente acoplados antiferromagnéticamente por sus propias interacciones mutuas [?].

El momento efectivo experimental se determinó con la fórmula $\mu_{eff}^{exp} = 2,82(C)^{1/2}$ y el valor teórico del momento efectivo, (μ_{eff}^{cal}), se calculó de acuerdo con la ecuación ??.

$$\mu_{eff}^{cal} = \sqrt{x \cdot (\mu_{eff}^{teo} Fe^{3+/2+})^2} \quad (6-2)$$

Los resultados obtenidos de los momentos efectivos según la Tabla ??, son menores que los esperados de la contribución del momento magnético de solo espín para el hierro ($Fe^{2+} = 6.71 \mu_B$ y $Fe^{3+} = 5.92 \mu_B$). Esto se puede atribuir al método de síntesis y a factores que promueven cambios en el orden magnético de los movimientos catiónicos debido a distorsiones estructurales que modifican el momento magnético neto [?]. Como vacantes de oxígeno que dan como resultado la creación de un estado de valencia mixto para el hierro Fe^{2+}/Fe^{3+} , resaltando que el ion Fe^{2+} evidencia un momento magnético más bajo en comparación con Fe^{3+} , por lo que su presencia da como resultado una disminución del momento magnético en los compuestos [?].

La Figura ?? muestra las curvas de magnetización en función de la temperatura a diferentes campos magnéticos (100 Oe a 25 kOe) para los sistemas con $x \geq 2.0$, donde se emplearon los procesos ZFC-FC. A modo general las curvas termomagnéticas demostraron una disminución no lineal de la magnetización con el aumento de la temperatura y una disminución de la magnetización a menor campo magnético, esto es atribuido a que el orden de los momentos magnéticos de los átomos se encuentra en un estado aleatorio [?]. Al observar los recuadros de la Figura ?? es evidente que para un campo de $H = 100$ Oe los compuestos presentaron un comportamiento diferente en comparación con valores mayores de H .

El comportamiento presentado a $H = 100$ Oe es concordante con nanopartículas Fe_3O_4 [?, ?]. De esta manera, para el proceso ZFC la muestra se enfriá a baja temperatura (~ 50 K), donde el momento magnético neto es insignificante, ya que el momento magnético de cada partícula individual está orientado al azar. Cuando se aplica el campo magnético externo, los momentos orientados aleatoriamente comienzan a alinearse en la dirección del campo.

Por lo tanto, el momento magnético neto aumenta gradualmente y alcanza el máximo marcado como T_{irr} (229.58, 111.77, 274.78, 304.35 y 364.75 K para $x = 2.0, 3.0, 3.5, 4.0$ y 4.5 , respectivamente).

La temperatura a la que la magnetización es máxima se conoce como temperatura de bloqueo (T_B). La cual se define como la temperatura a la que la energía térmica está en equilibrio con la energía de los momentos magnéticos alineados [?]. A medida que la temperatura aumenta más que la temperatura de bloqueo, la energía térmica comienza a destruir la alineación de los momentos y, por lo tanto, resulta en una disminución de la magnetización por encima de T_B (197.5, 67.7, 164.5, 172.2 y 159.2 K, para $x = 2.0, 3.0, 3.5, 4.0$ y 4.5 respectivamente). Además, cabe señalar a partir de los gráficos, las curvas FC y ZFC se comportan de manera similar por encima de la temperatura de bloqueo, que es diferente para todas las muestras.

La Figura ?? muestra los resultados de magnetización en función del campo magnético a temperatura ambiente ($T = 300K$) de todos los compuestos. Se observó que las propiedades magnéticas de las muestras cambiaban al aumentar x . Los resultados obtenidos para los sistemas con $x = 0.5, 1.0$ y 1.5 (Ver Figura ??a) evidenciaron un comportamiento paramagnético con una coercitividad nula para $x = 0.5$ y una alta coercitividad para $x = 1.0$ y 1.5 con valores de H_c 632.5 y 505.1 Oe respectivamente [?]. Por otro lado, para los compuestos con $x = 2.0, 2.5$ y 3.0 , muestran un comportamiento ferromagnético que es más pronunciado a mayor contenido de Al. Para los sistemas con $x = 3.5, 4.0$ y 4.5 , las curvas obtenidas son típicas de materiales ferrimagnéticos, atribuido a la interacción de superintercambio dominante entre los sitios (a) y (d) del Fe que hacen que sus momentos magnéticos sean antiparalelos [?]. Los resultados de los parámetros magnéticos son influenciados por el tamaño de partícula de los sistemas [?]. Fue evidente que a mayor tamaño de partícula mayor fue el valor de M_s (1.02, 3.90 y 10.38 emu/g para 3.5, 4.0 y 4.5 respectivamente), además de que los valores obtenidos son menores a los reportados.

Los resultados muestran que la concentración de Al afecta la magnetización de saturación, M_s , y coercitividad, H_c , de las muestras. Los valores de M_s aumentan a medida que aumenta la concentración de Al. Por tanto, la reducción de M_s en relación con lo reportado es el resultado de que los iones de Al paramagnéticos sustituyen a los iones de Fe ferromagnéticos, lo que disminuye el momento magnético neto resultante de la interacción de superintercambio entre los sitios (a) y (d) del granate. El valor creciente de la coercitividad a mayor contenido de x se debe a la forma y anisotropía magnetocristalina de granos grandes. Para un tamaño de grano más grande la anisotropía desaparecerá, pero la anisotropía magnetocristalina permanecerá [?] (ver Figura ??).

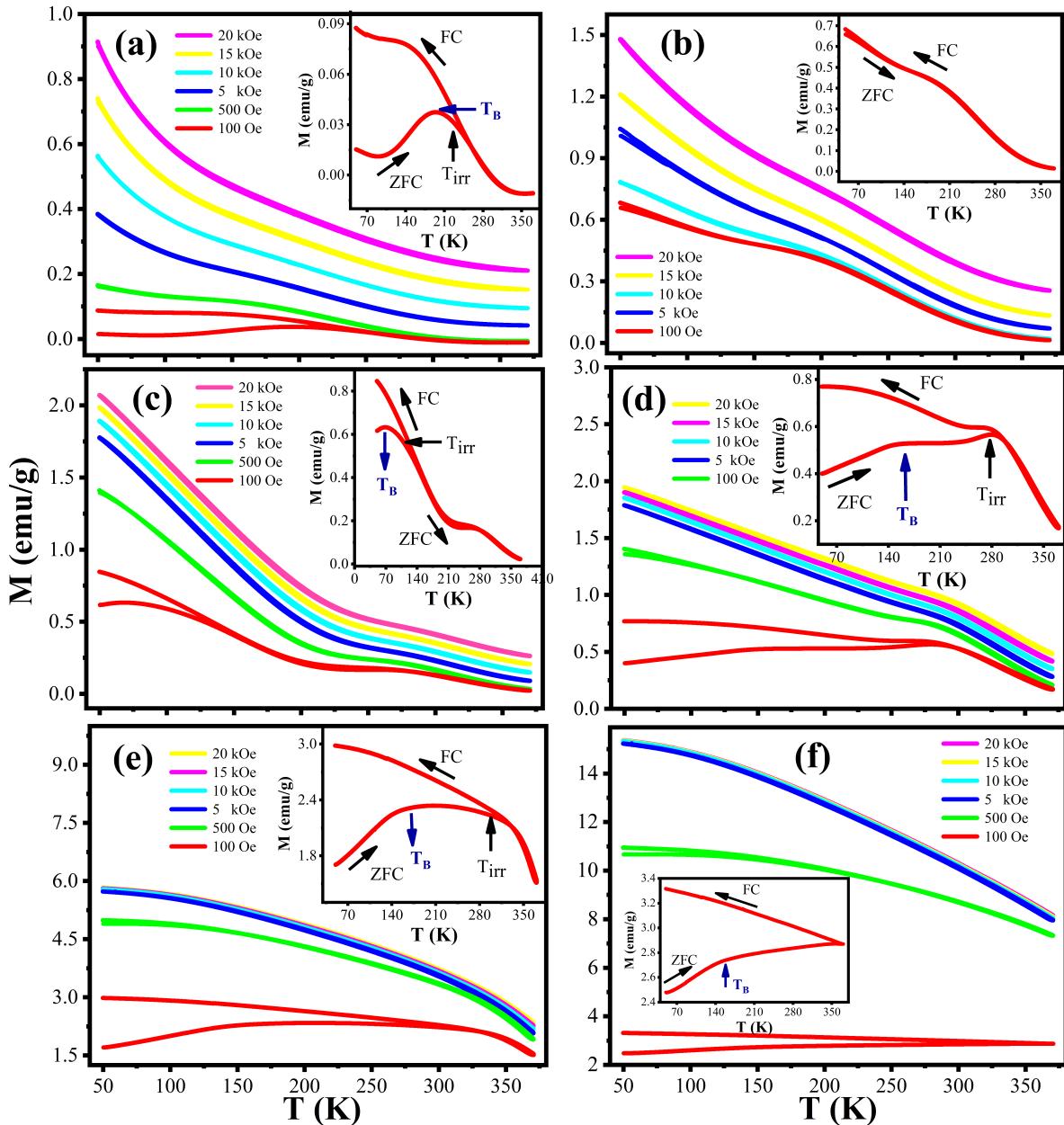


Figura 6-2: Curvas de magnetización ZFC-FC a diferentes campos magnéticos (100 Oe a 25 kOe) del sistema $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ con $x \geq 2.0$. Recuadros: Ampliación de las curvas con un campo de $H = 100$ Oe. (a) $x = 2.0$, (b) $x = 2.5$, (c) $x = 3.0$, (d) $x = 3.5$, (e) $x = 4.0$ y (f) $x = 4.5$.

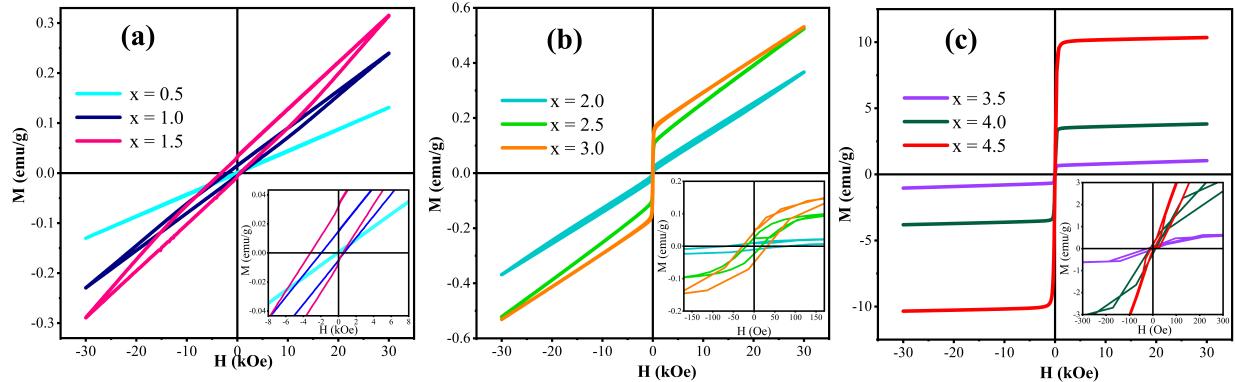


Figura 6-3: Curvas de magnetización en función del campo magnético a temperatura ambiente del sistema $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ con (a) $x \leq 1,5$, (b) $x \leq 3,0$ y (c) $x \leq 4,5$.

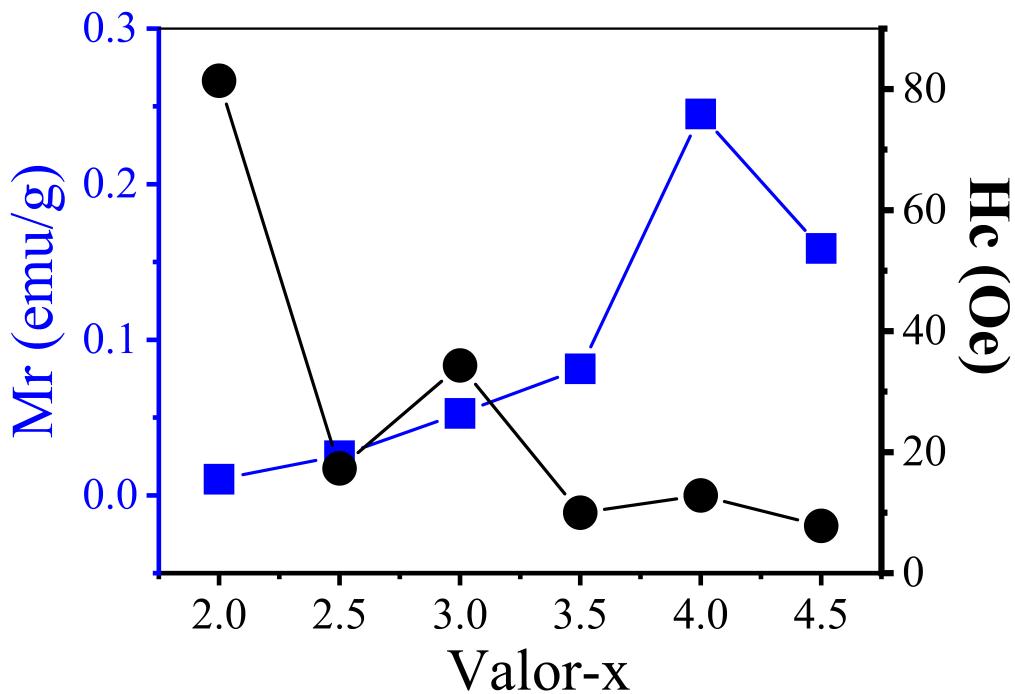


Figura 6-4: Magnetización de saturación en función de la concentración para muestras de granate $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ con $x \geq 2,0$.

7 Conclusiones y recomendaciones

7.1. Conclusiones

Se produjeron nuevos granates basados en el sistema $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ mediante el método de reacción en estado sólido a 1200 °C durante 20 h. El dopaje Fe^{3+} mejoró la pureza de los materiales, obteniendo fase pura para valores de $x \geq 2,5$. Se observó una expansión de la celda unidad y modificaciones en la energía de las absorciones vibracionales al aumentar la concentración de Fe^{3+} , lo que confirma la adecuada inserción del Fe^{3+} en la estructura del huésped. El análisis óptico indicó que el dopaje con Fe^{3+} condujo a una fuerte reducción de la banda prohibida y la intensificación de la energía del campo cristalino, que eran atribuibles a la presencia de orbitales moleculares. Además, la fotoluminiscencia de emisión se ajustó de verde a naranja debido a las modificaciones en los niveles de energía de Ce^{3+} . Los materiales obtenidos exhibieron propiedades ópticas, como alta conversión de color, estabilidad térmica, rendimiento cuántico y pureza de color, que permiten sus posibles aplicaciones en la producción de w-LED.

Los resultados de caracterización morfológica realizados por medio de microscopía electrónica de barrido MEB y el software ImageJ, mostraron que el tamaño de partículas con forma irregular aumenta de manera proporcional a la inclusión del Fe^{3+} dentro de la estructura del granate, que se relaciona directamente con el aumento del tamaño del cristalito identificado mediante el refinamiento Rietveld, obteniendo materiales con tamaños entre 100 y 350 nm.

La inclusión de Fe dentro de la estructura del granate LuAG:Ce ajusto la respuesta magnética de los materiales, pasando por paramagnética, ferromagnética blanda y ferromagnética. Se observó que a mayor tamaño de partícula se tiene un mayor valor de magnetización de saturación, logrando 10 emu/g a un campo de 1500 Oe. Para los materiales con respuesta ferrimagnética ($x \geq 3,5$) se evidencia una disminución de los valores de Mr y Hc a medida que aumenta la temperatura. Se observa un aumento significativo de Hc a medida que la temperatura disminuye, lo que indica que el material se vuelve magnéticamente más duro a menor temperatura.

A Análisis de DRX mediante X'Pert HighScore

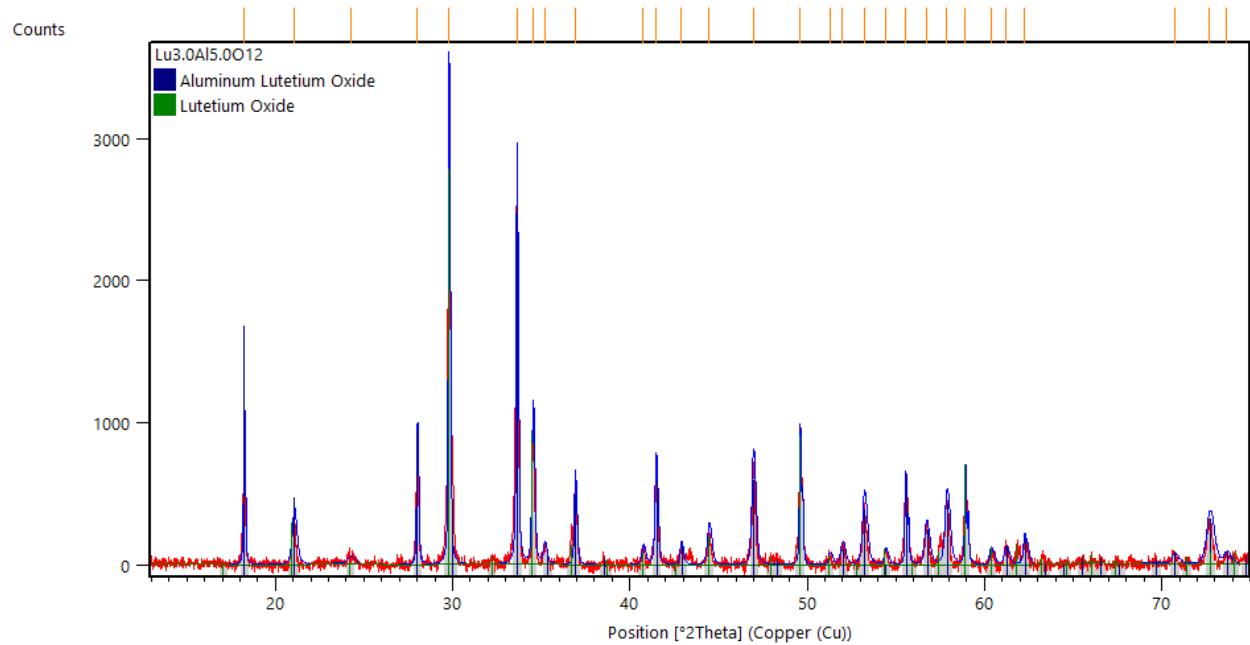


Figura A-1: Análisis del patrón de difracción de rayos X de la muestra $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{5.0}\text{O}_{12}$

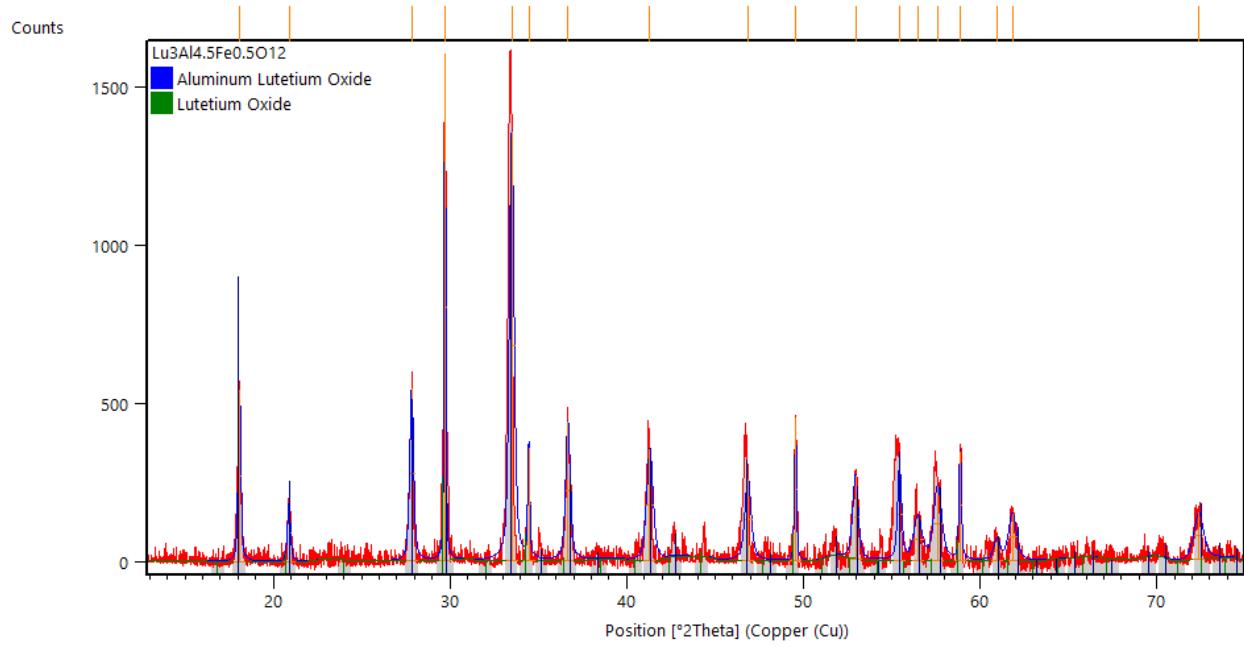


Figura A-2: Análisis del patrón de difracción de rayos X de la muestra $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{12}$

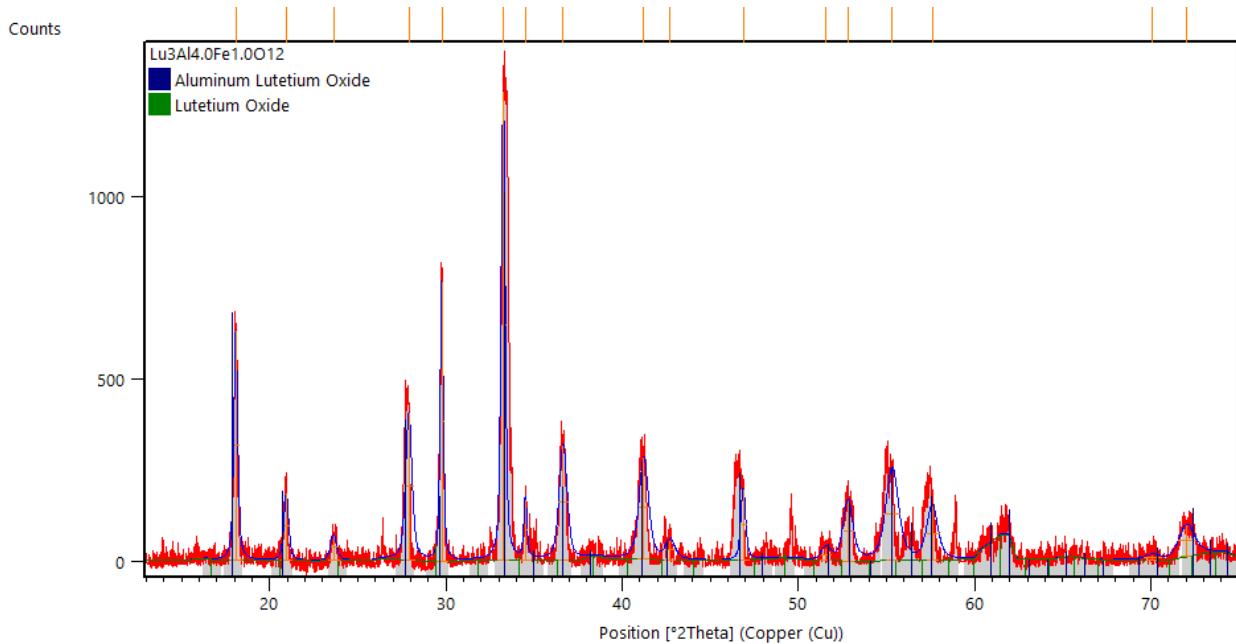


Figura A-3: Análisis del patrón de difracción de rayos X de la muestra $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{4.0}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_{12}$

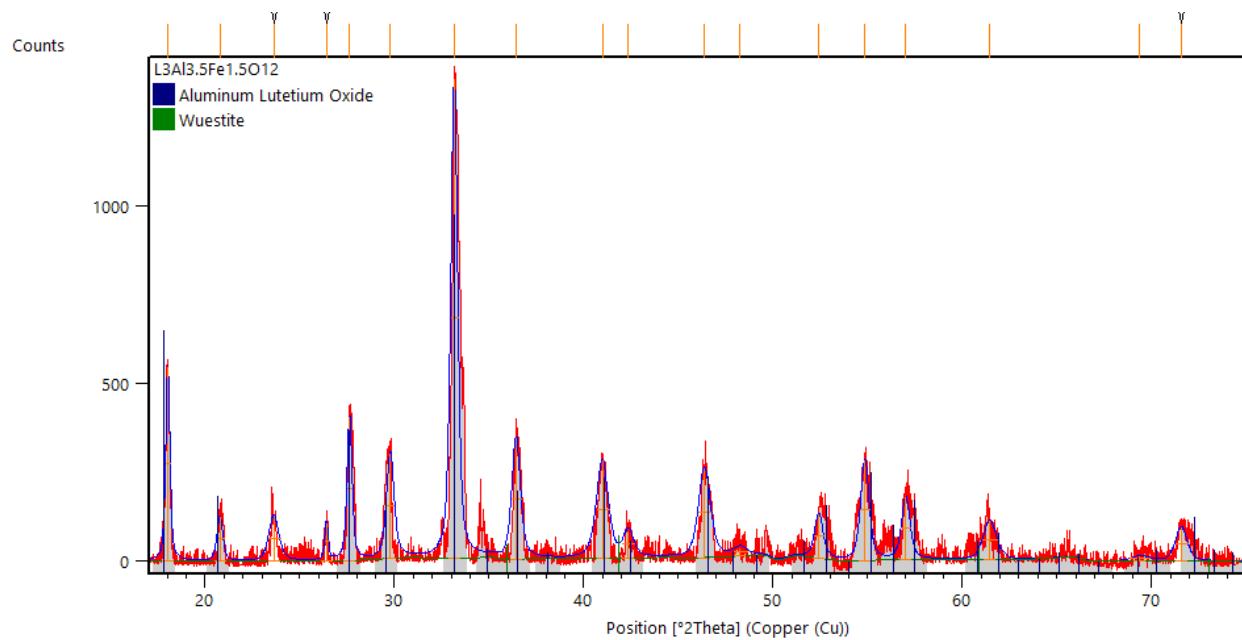


Figura A-4: Análisis del patrón de difracción de rayos X de la muestra $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{3.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{12}$

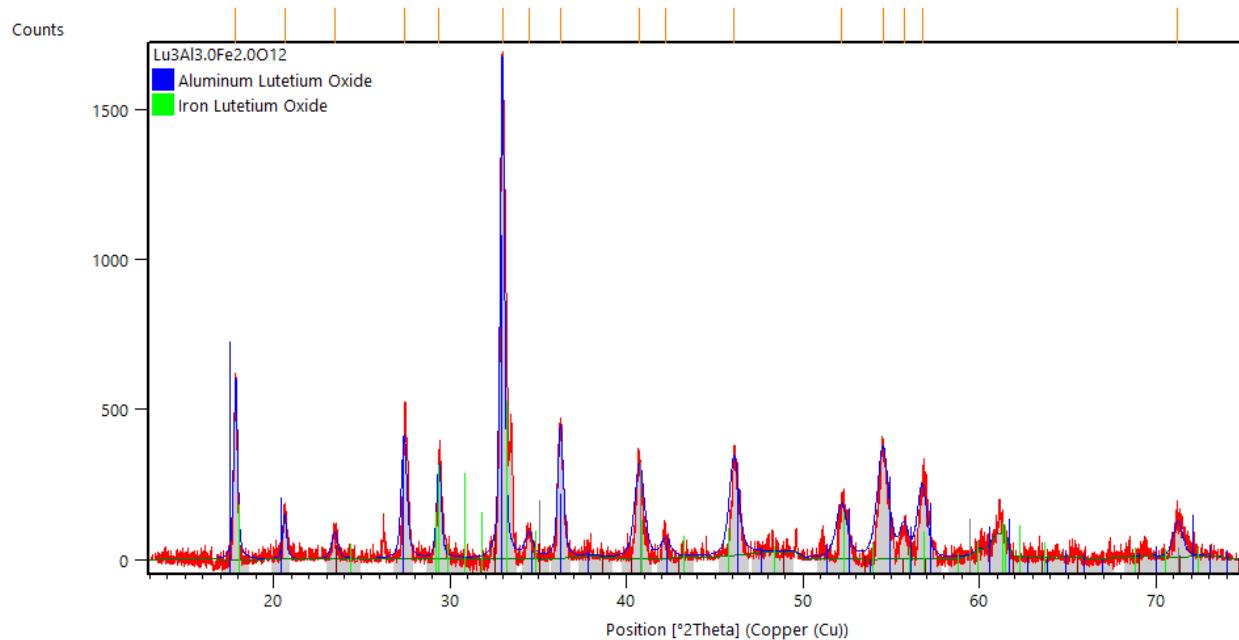


Figura A-5: Análisis del patrón de difracción de rayos X de la muestra $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{3.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_{12}$

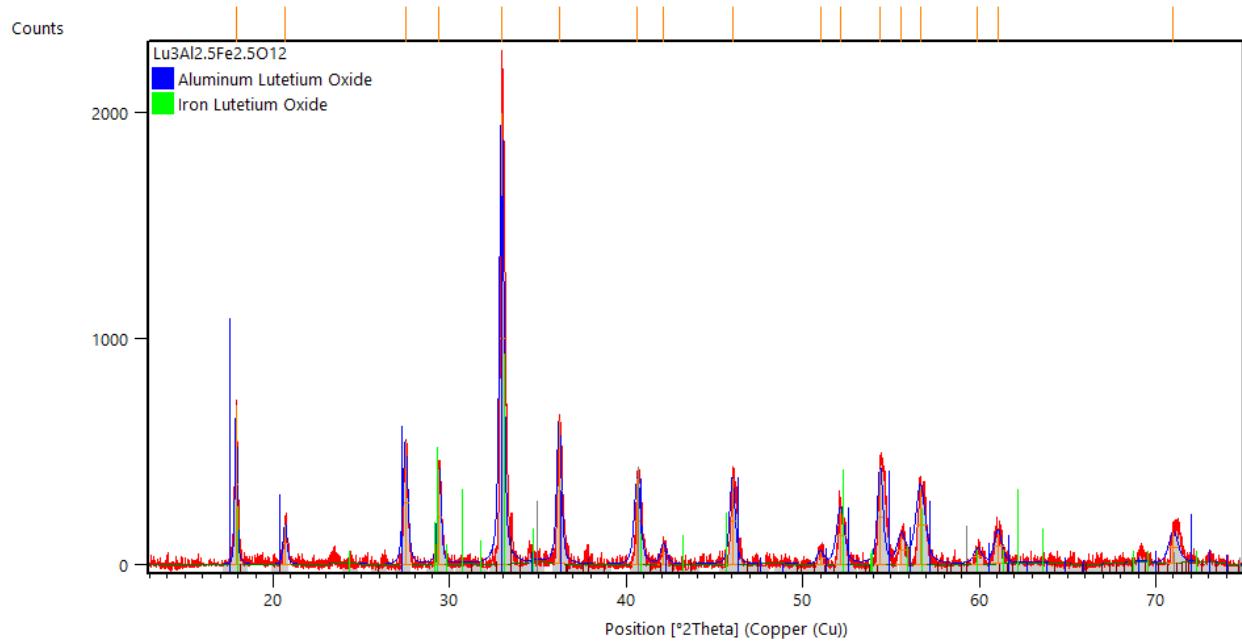


Figura A-6: Análisis del patrón de difracción de rayos X de la muestra $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{12}$

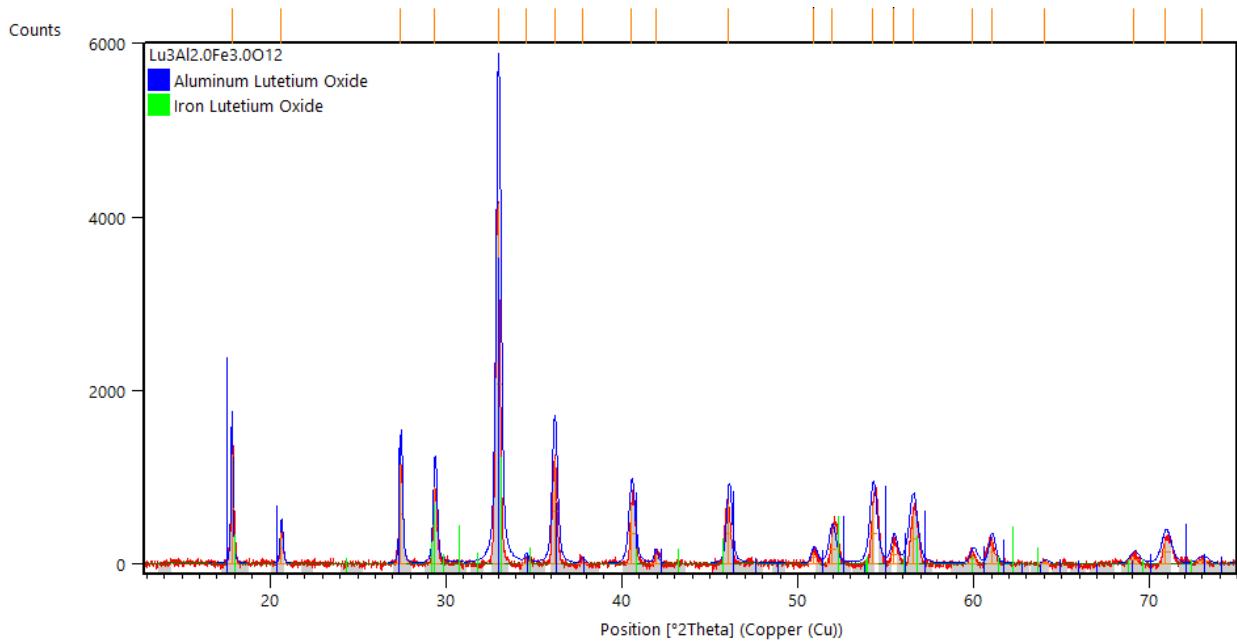


Figura A-7: Análisis del patrón de difracción de rayos X de la muestra $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{2.0}\text{Fe}_{3.0}\text{O}_{12}$

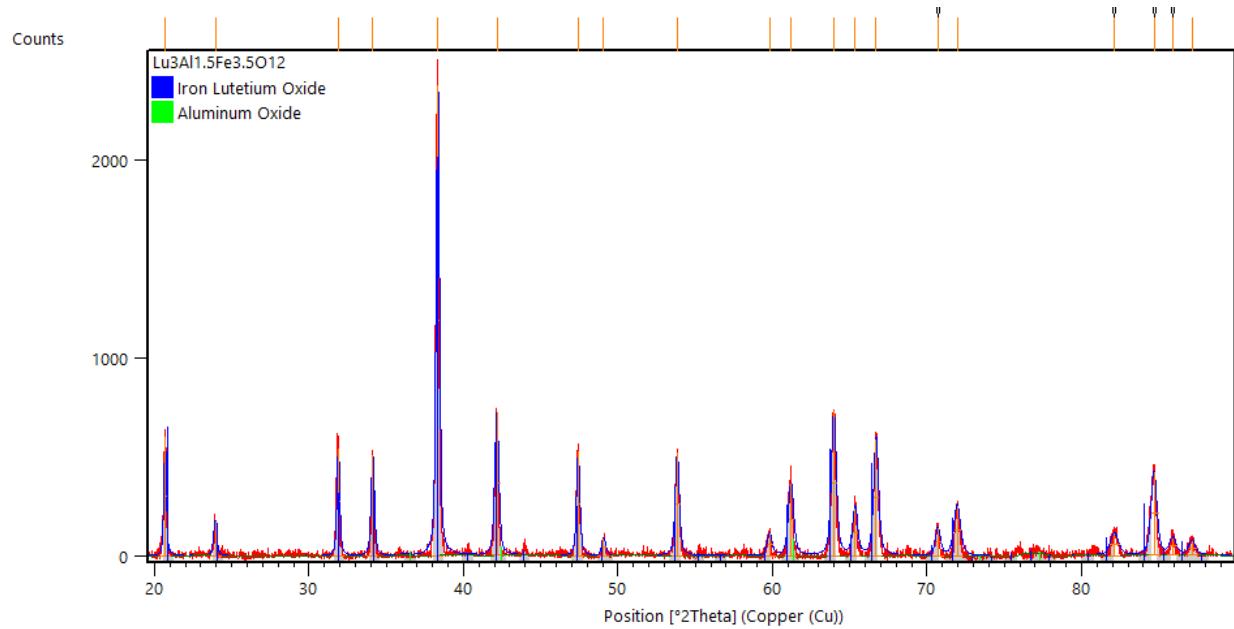


Figura A-8: Análisis del patrón de difracción de rayos X de la muestra Lu_{3.0}Al_{1.5}Fe_{3.5}O₁₂

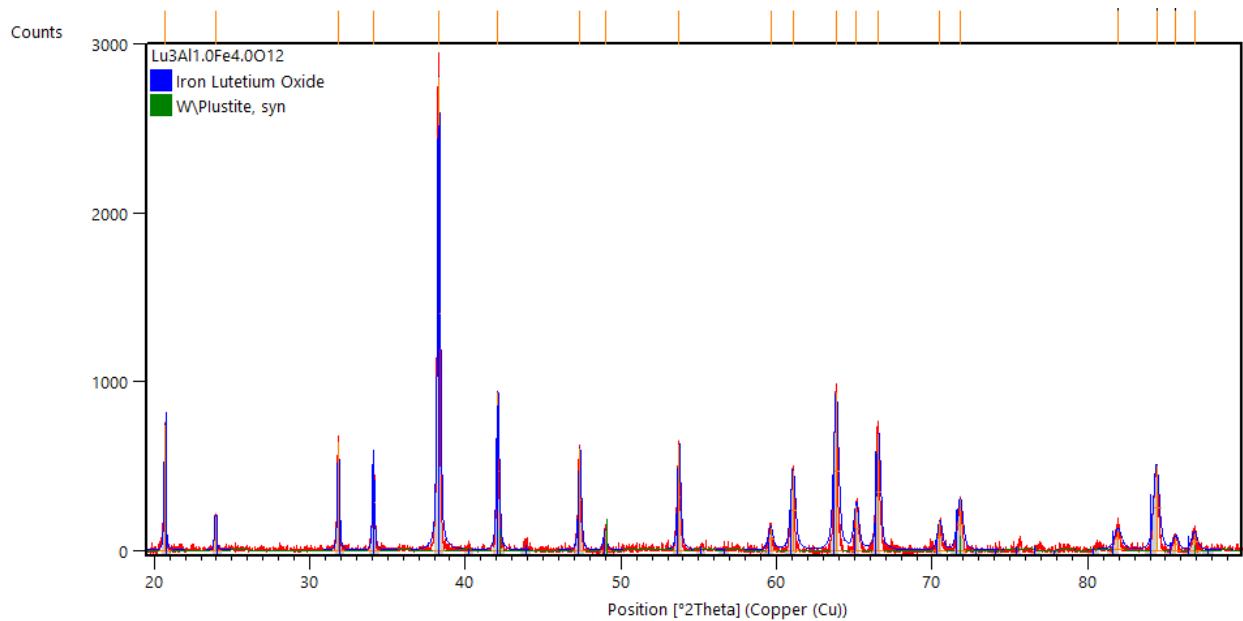


Figura A-9: Análisis del patrón de difracción de rayos X de la muestra Lu_{3.0}Al_{1.0}Fe_{4.0}O₁₂

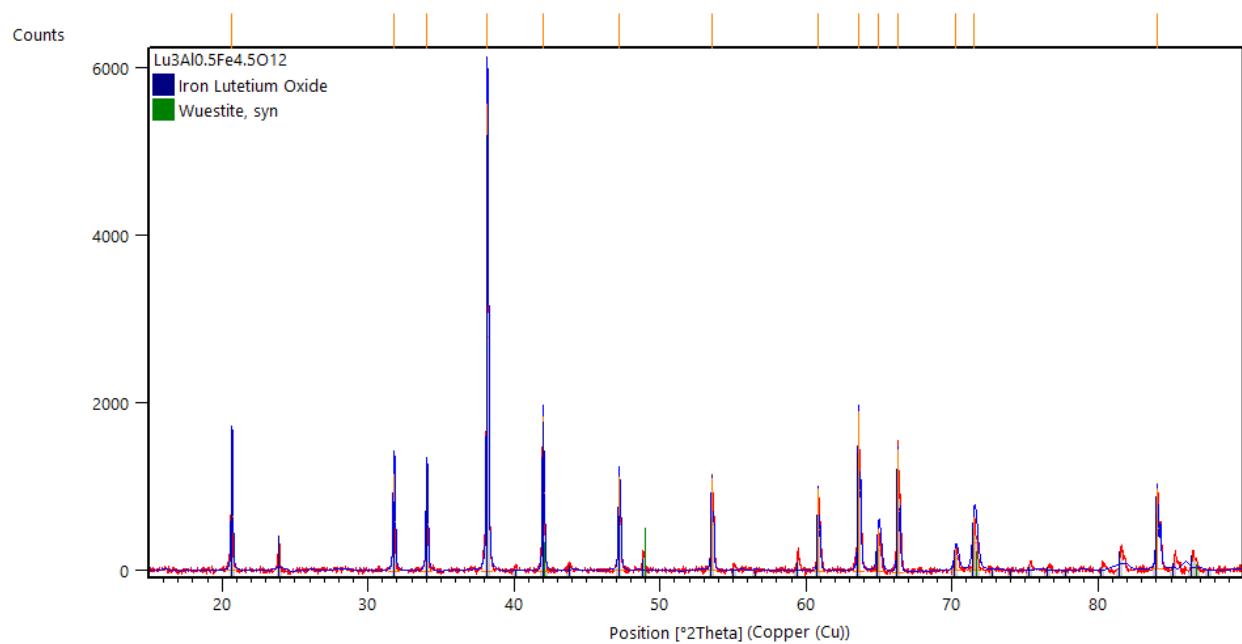


Figura A-10: Análisis del patrón de difracción de rayos X de la muestra Lu_{3.0}Al_{0.5}Fe_{4.5}O₁₂

B Refinamiento Rietveld

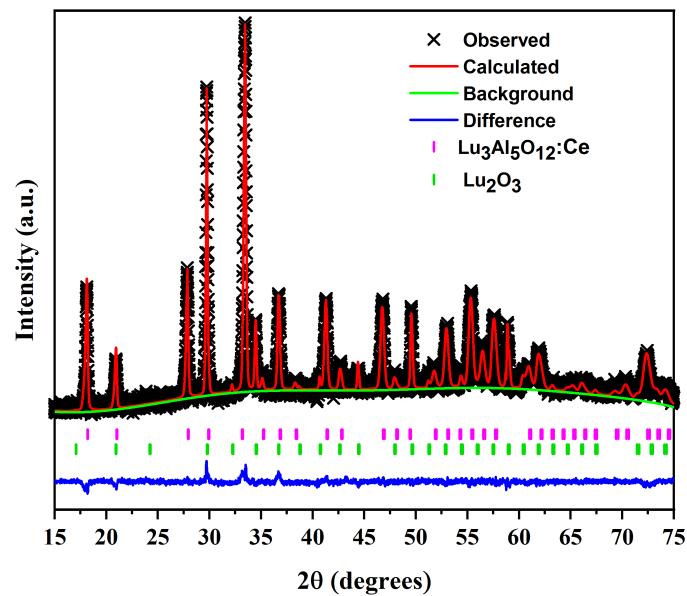


Figura B-1: Resultados de refinamiento Rietveld de a $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{5.0}\text{O}_{12}$

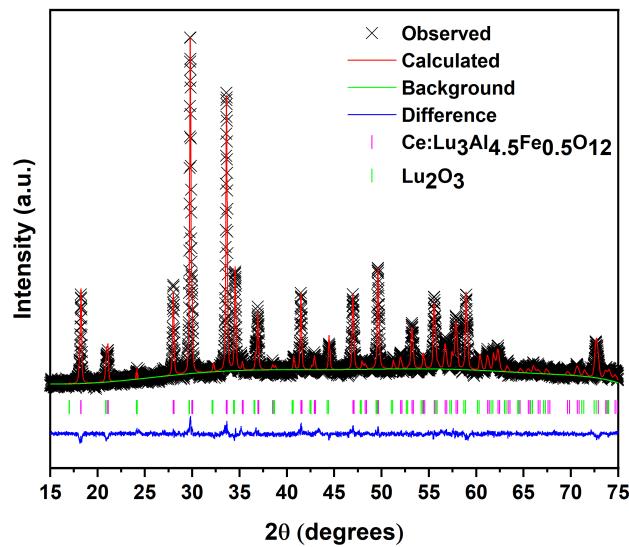


Figura B-2: Resultados de refinamiento Rietveld de $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{12}$

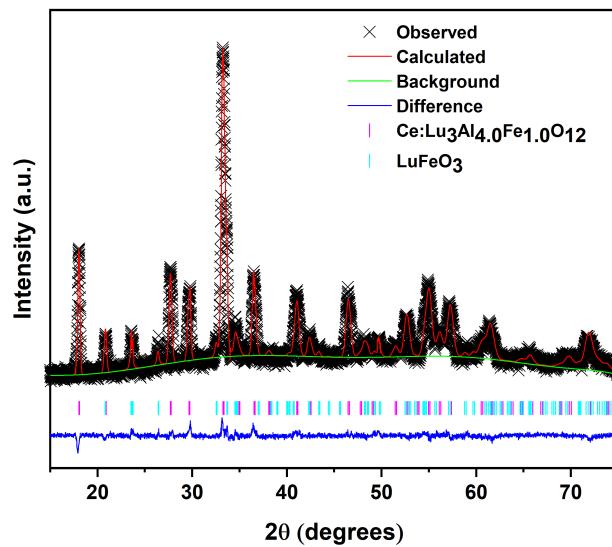


Figura B-3: Resultados de refinamiento Rietveld de $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{4.0}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_{12}$

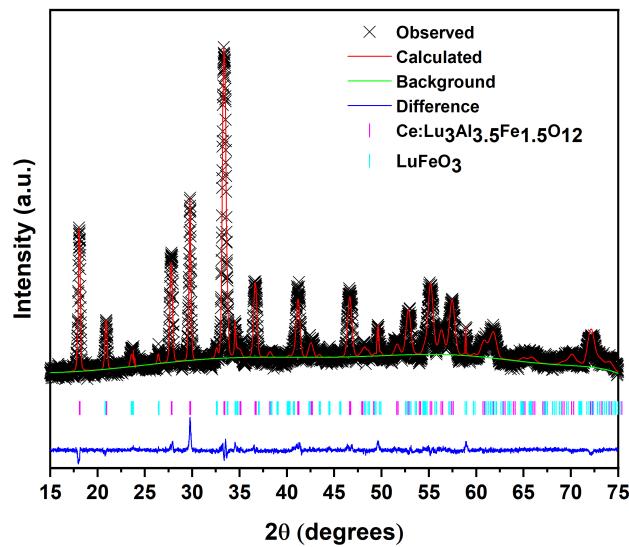


Figura B-4: Resultados de refinamiento Rietveld de $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{3.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{12}$

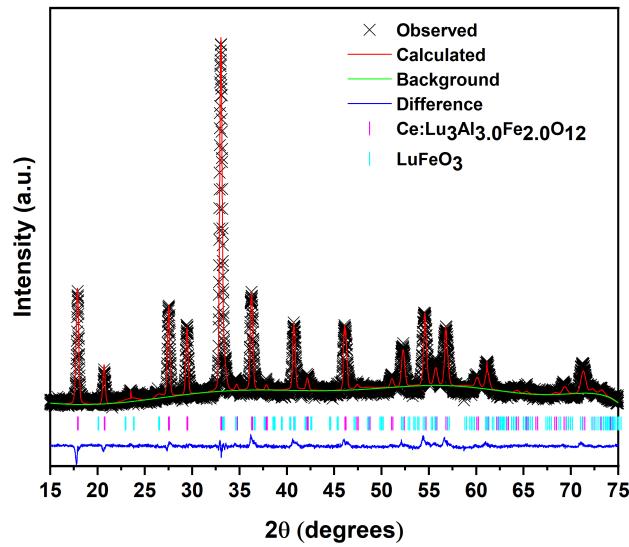


Figura B-5: Resultados de refinamiento Rietveld de $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{3.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_{12}$

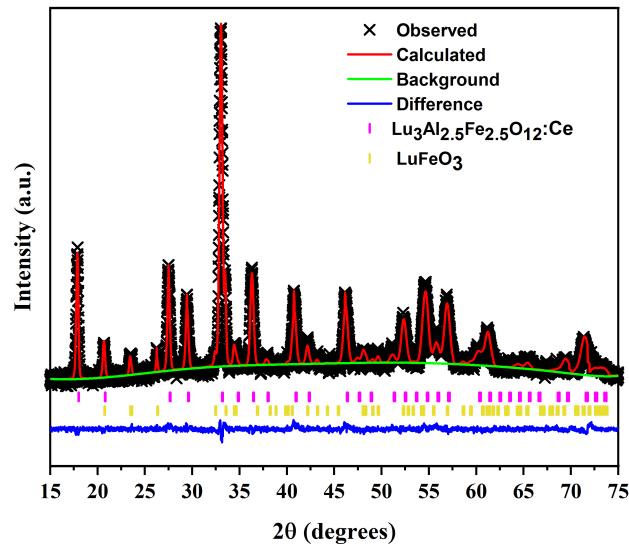


Figura B-6: Resultados de refinamiento Rietveld de Lu_{3.0}Al_{2.5}Fe_{2.5}O₁₂

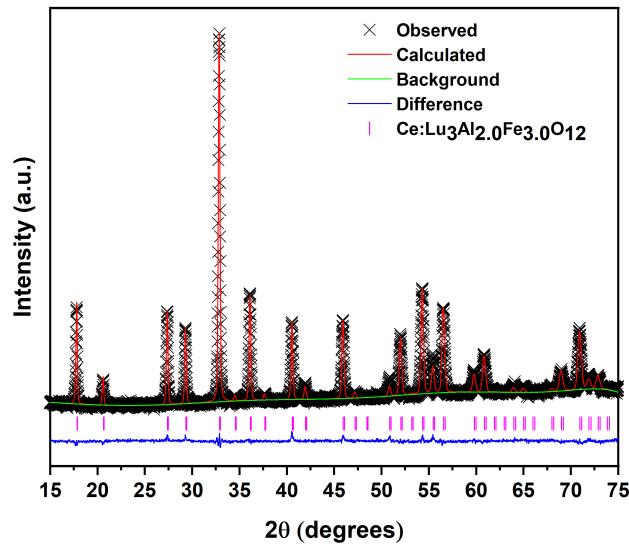


Figura B-7: Resultados de refinamiento Rietveld de Lu_{3.0}Al_{2.0}Fe_{3.0}O₁₂

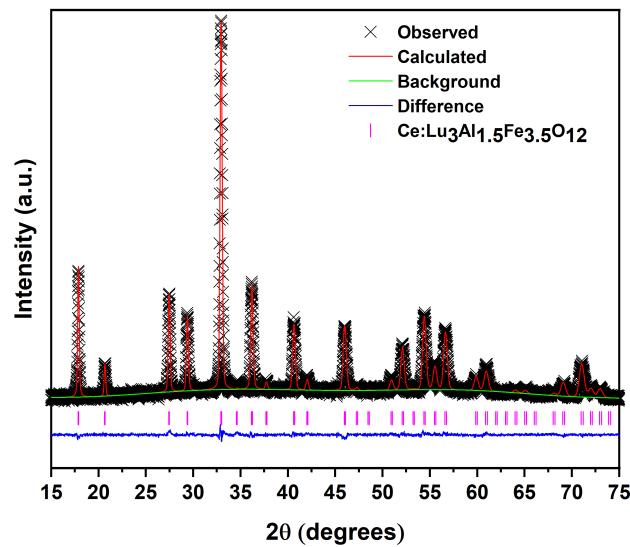


Figura B-8: Resultados de refinamiento Rietveld de $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{1.5}\text{Fe}_{3.5}\text{O}_{12}$

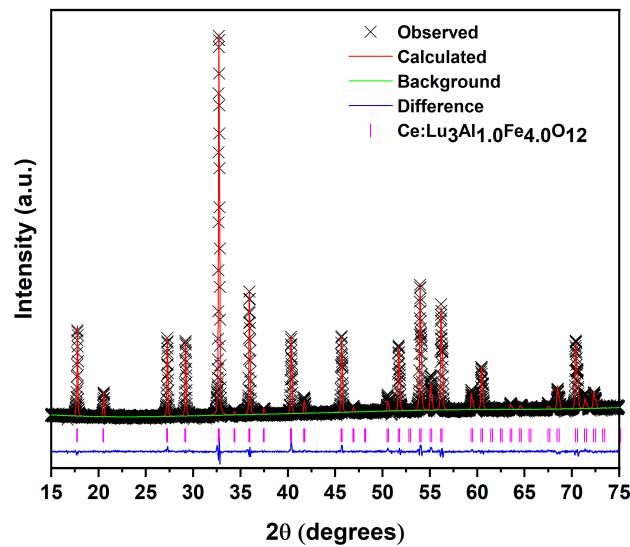


Figura B-9: Resultados de refinamiento Rietveld de $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{1.0}\text{Fe}_{4.0}\text{O}_{12}$

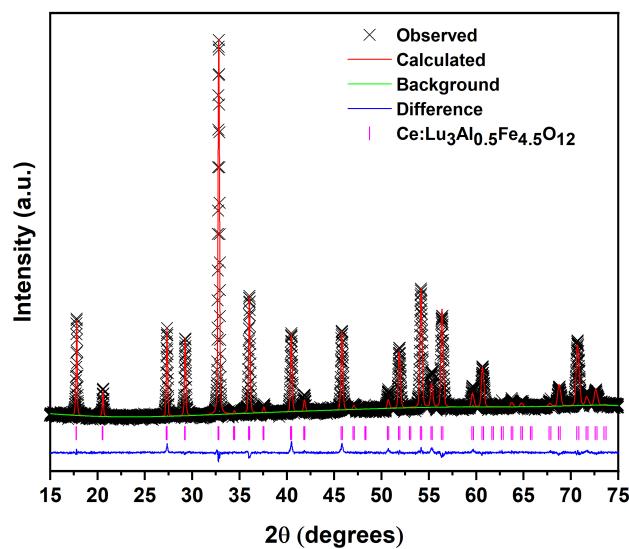


Figura B-10: Resultados de refinamiento Rietveld de $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{4.5}\text{O}_{12}$

C Microscopía Electrónica de Barrido

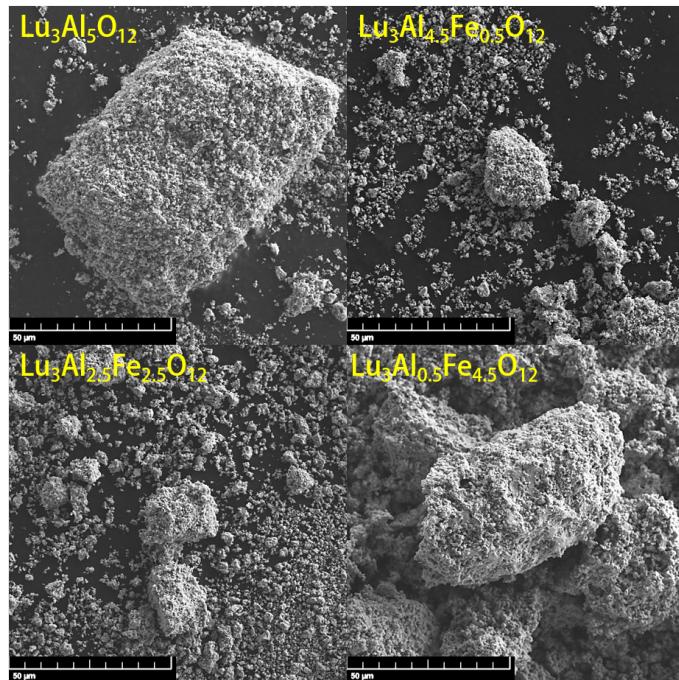


Figura C-1: Microscopia con electrones secundarios a 2.000 aumentos de los materiales $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{4.5}\text{O}_{12}$ con $x=0.0, 0.5, 2.5$ y 4.5

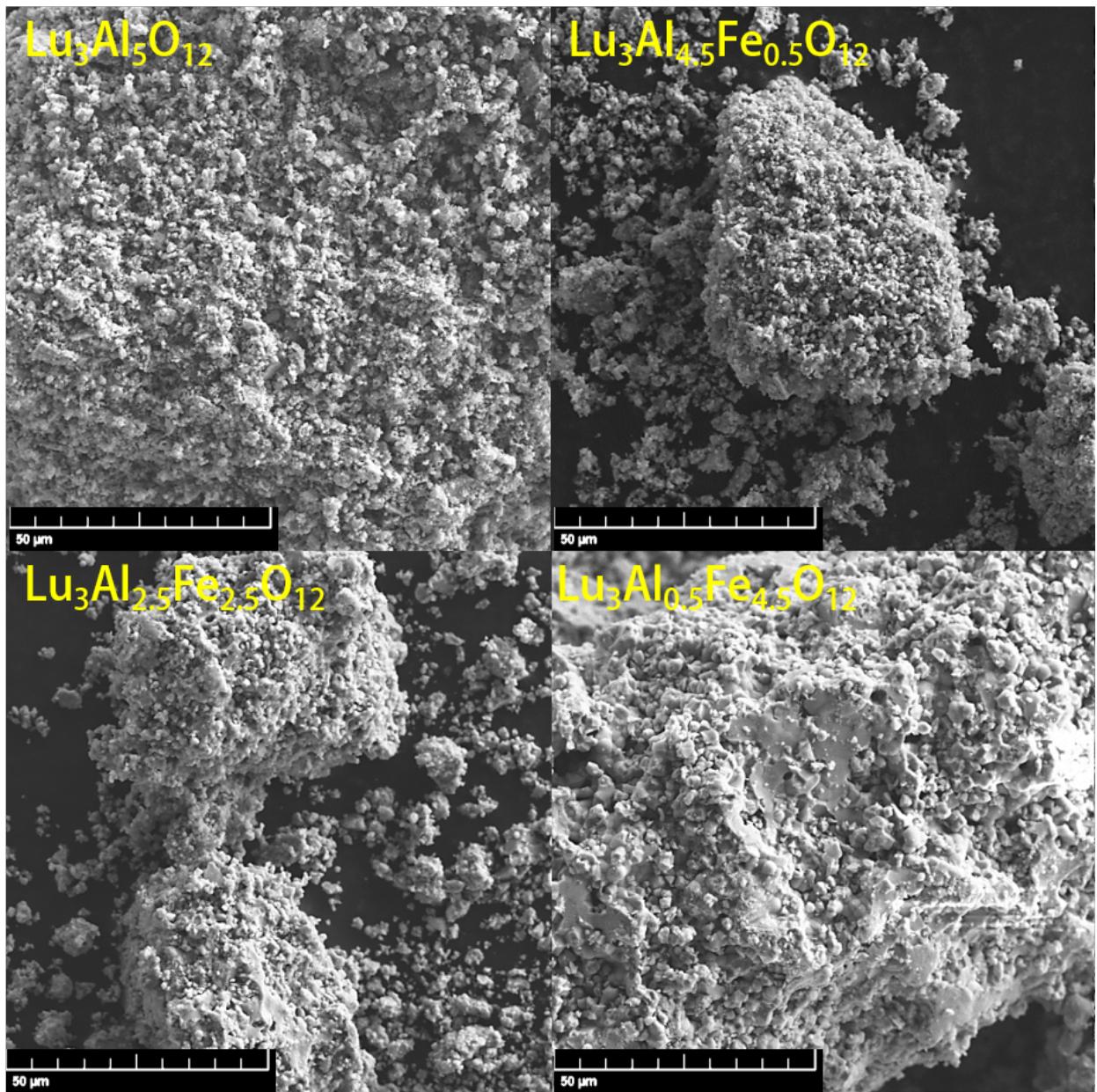


Figura C-2: Microscopía con electrones secundarios a 5.000 aumentos de los materiales $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{4.5}\text{O}_{12}$ con $x=0.0, 0.5, 2.5$ y 4.5

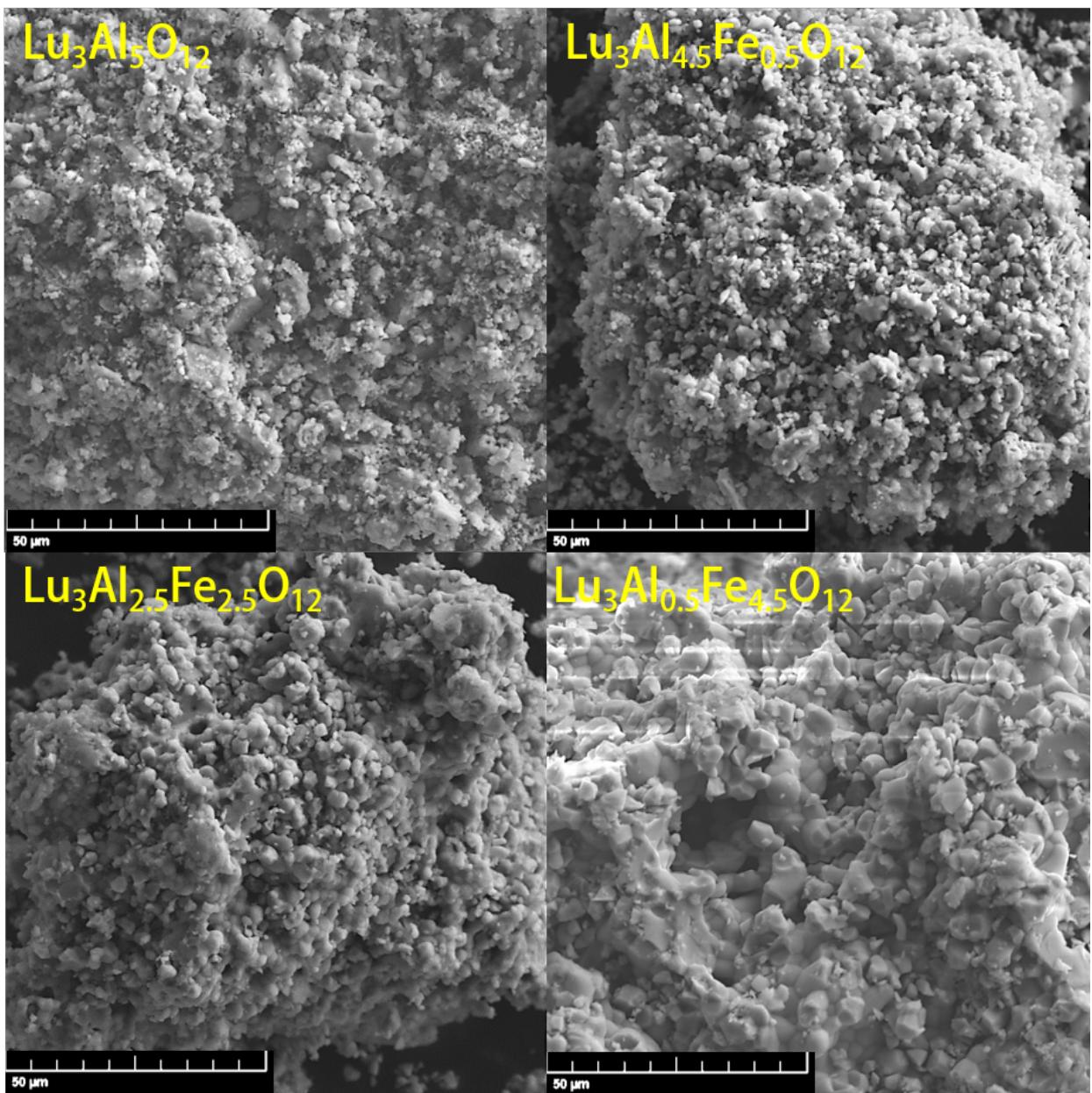


Figura C-3: Microscopia con electrones secundarios a 10.000 aumentos de los materiales $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{4.5}\text{O}_{12}$ con $x=0.0, 0.5, 2.5$ y 4.5

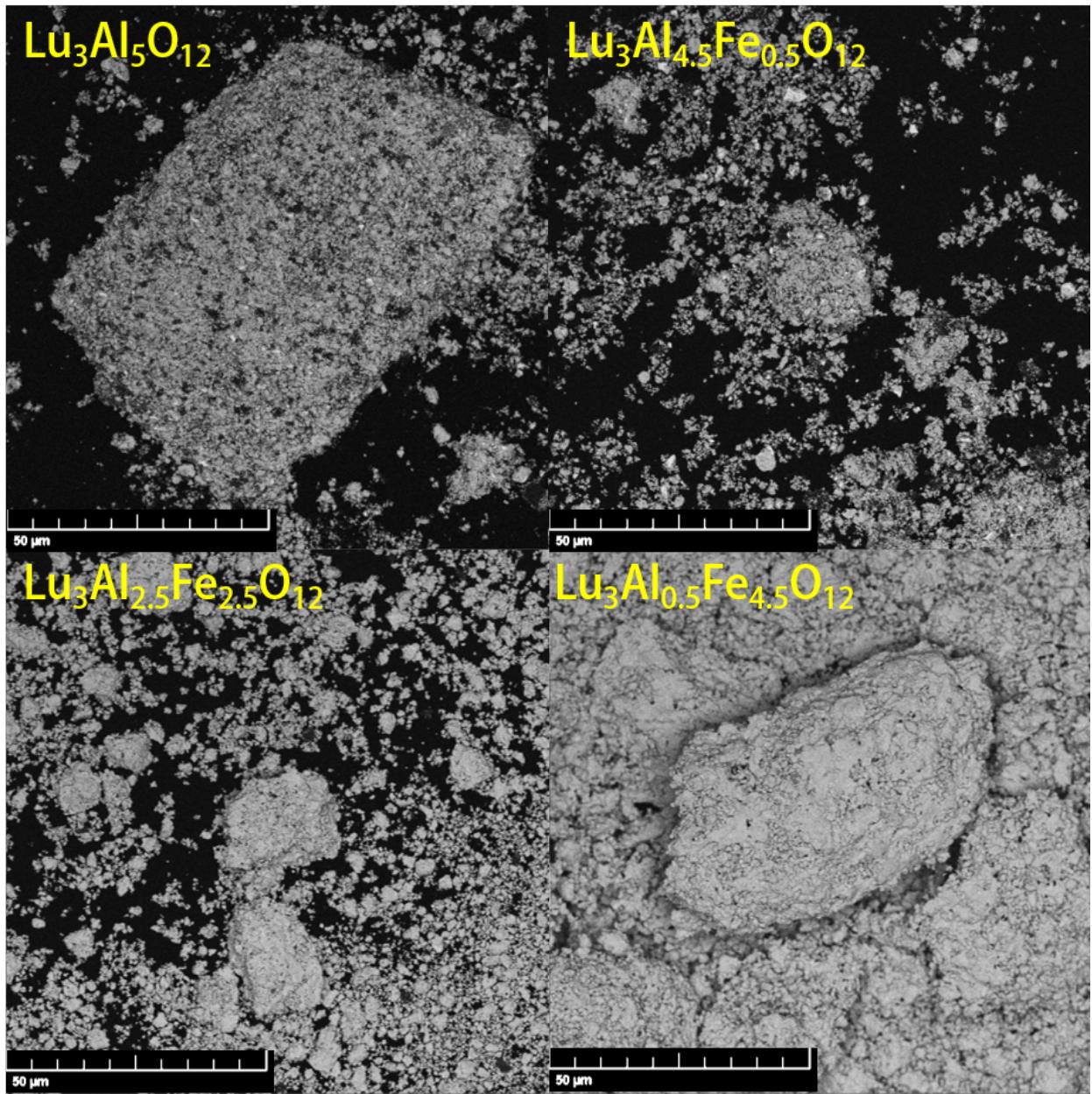


Figura C-4: Microscopia con electrones retrodispersados a 2.000 aumentos de los materiales $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{4.5}\text{O}_{12}$ con $x=0.0, 0.5, 2.5$ y 4.5

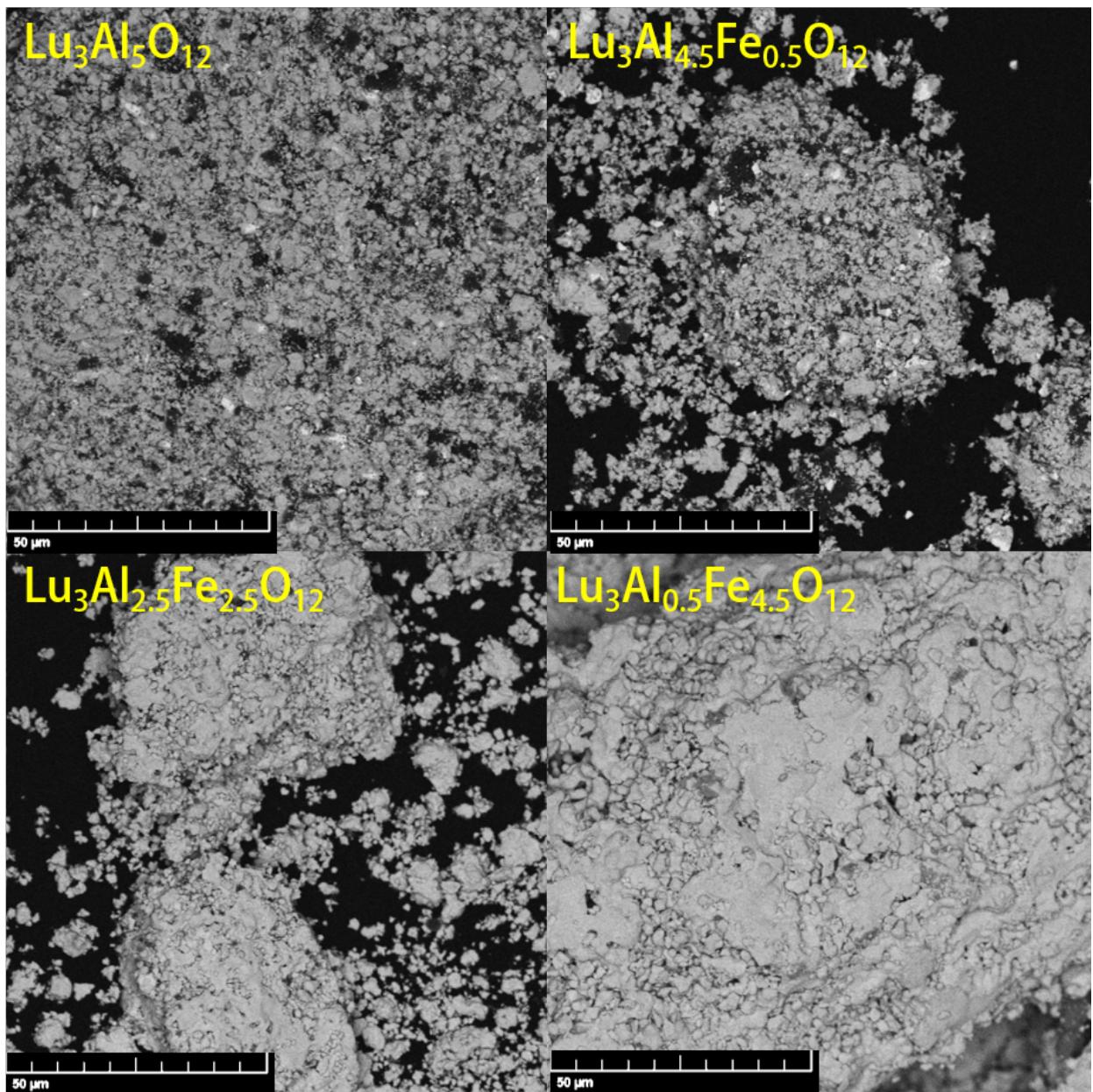


Figura C-5: Microscopia con electrones retrodispersados a 5.000 aumentos de los materiales $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{4.5}\text{O}_{12}$ con $x=0.0, 0.5, 2.5$ y 4.5

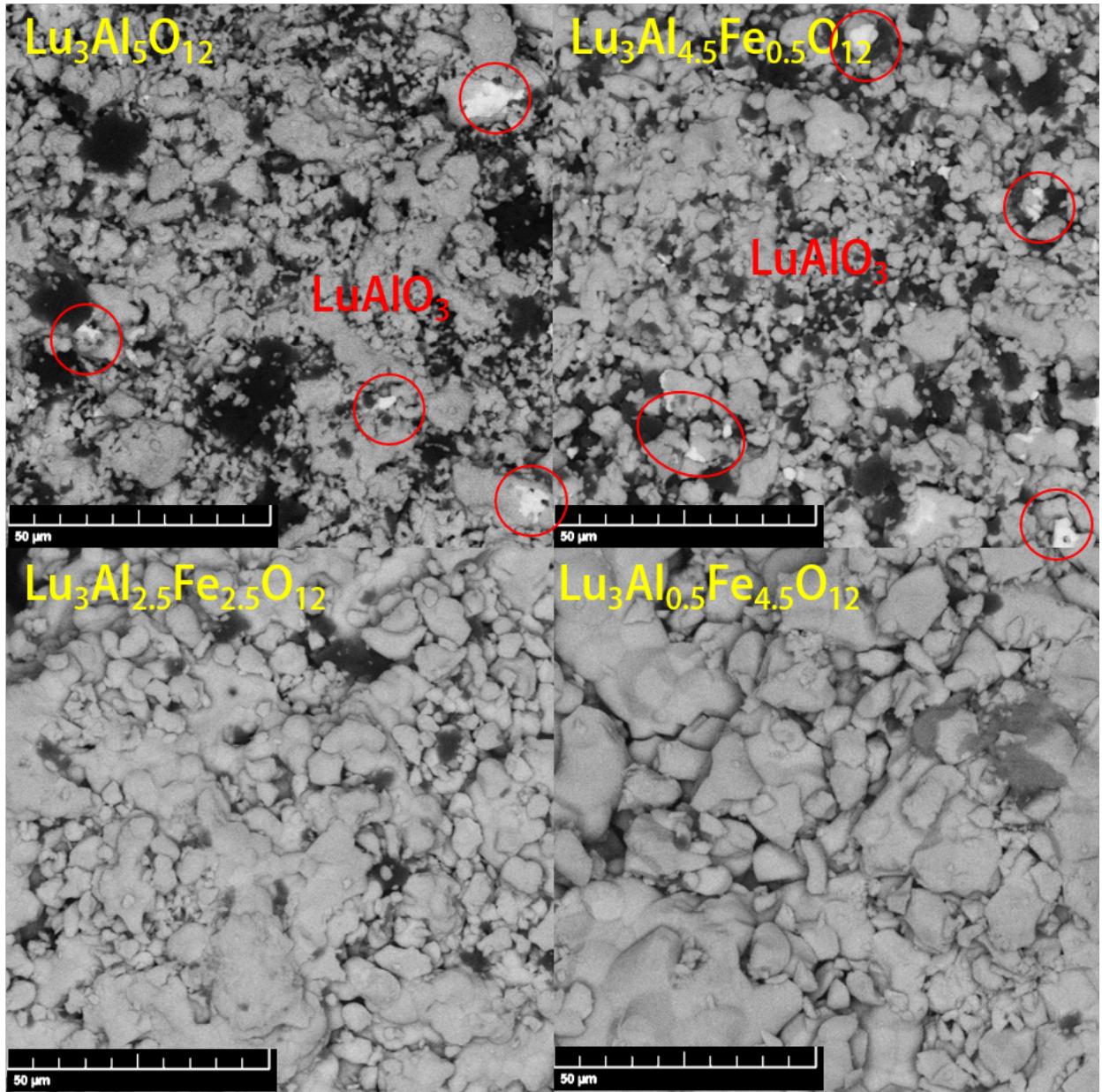


Figura C-6: Microscopia con electrones retrodispersados a 20.000 aumentos de los materiales $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{4.5}\text{O}_{12}$ con $x=0.0, 0.5, 2.5$ y 4.5

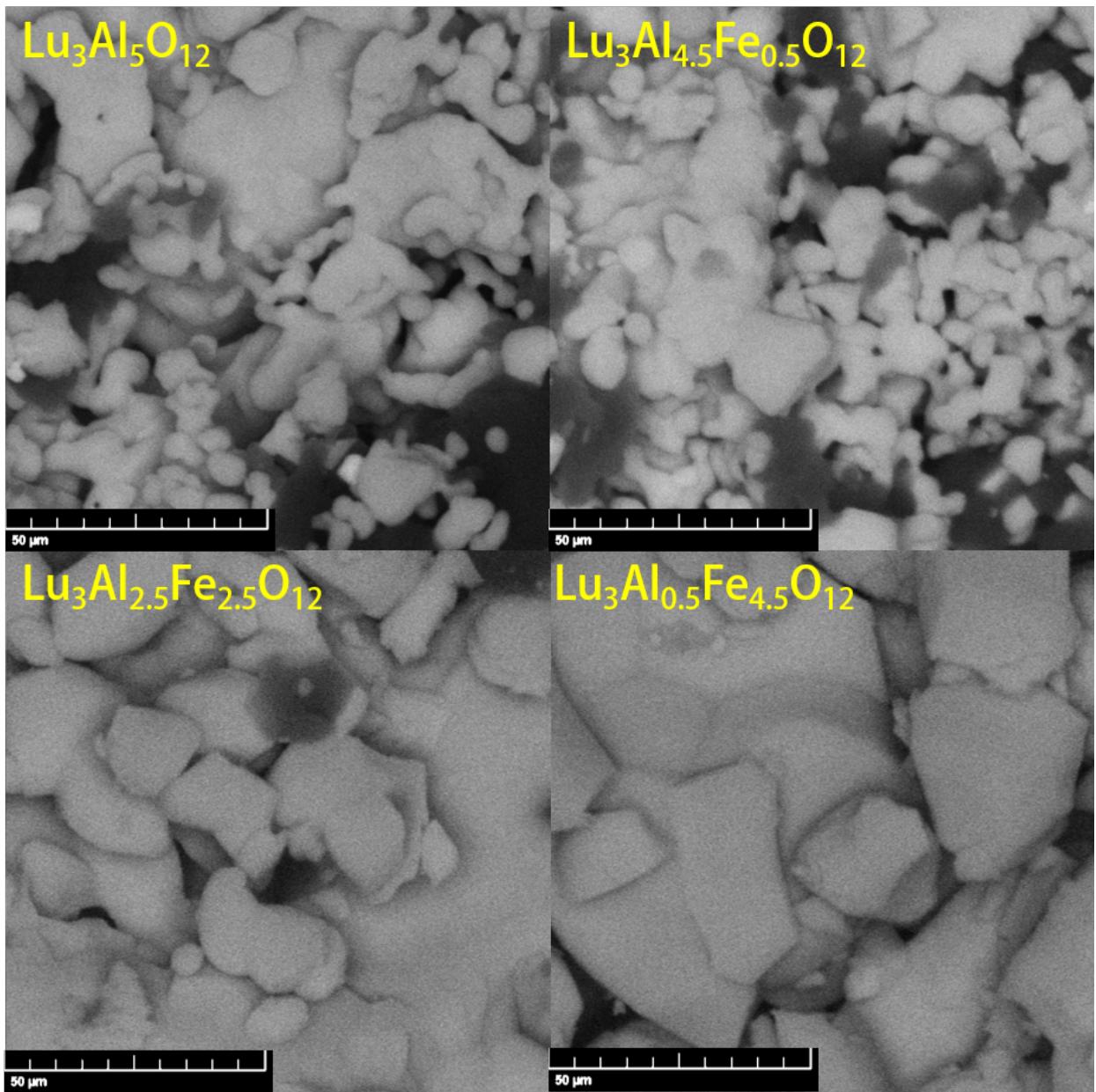


Figura C-7: Microscopia con electrones retrodispersados a 2.000 aumentos de los materiales $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{4.5}\text{O}_{12}$ con $x=0.0, 0.5, 2.5$ y 4.5

D Tamaño de Partícula

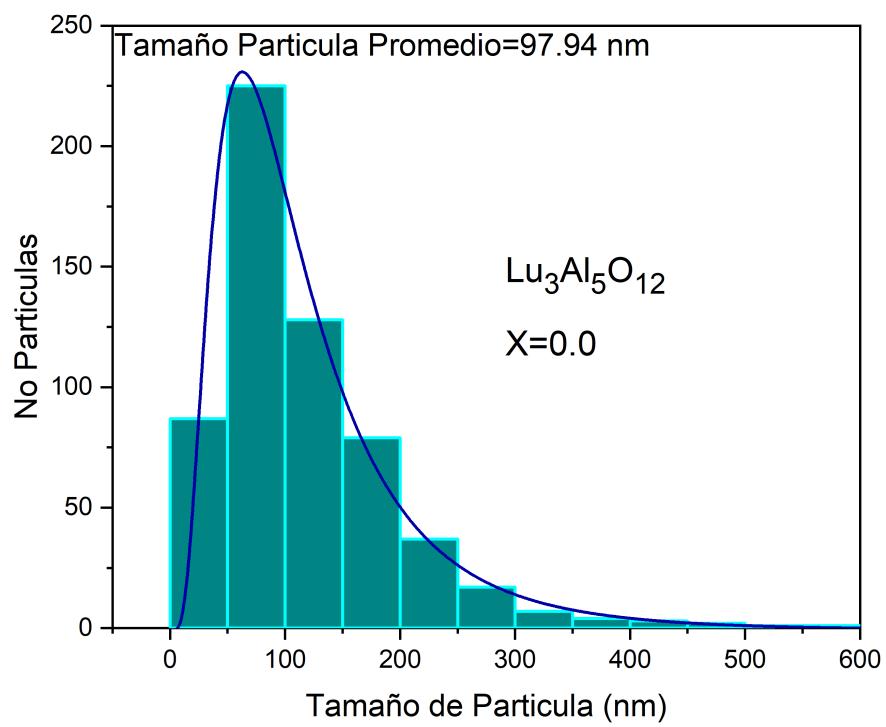


Figura D-1: Distribución del tamaño de partícula para $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{5.0}\text{O}_{12}$ medida mediante ImageJ

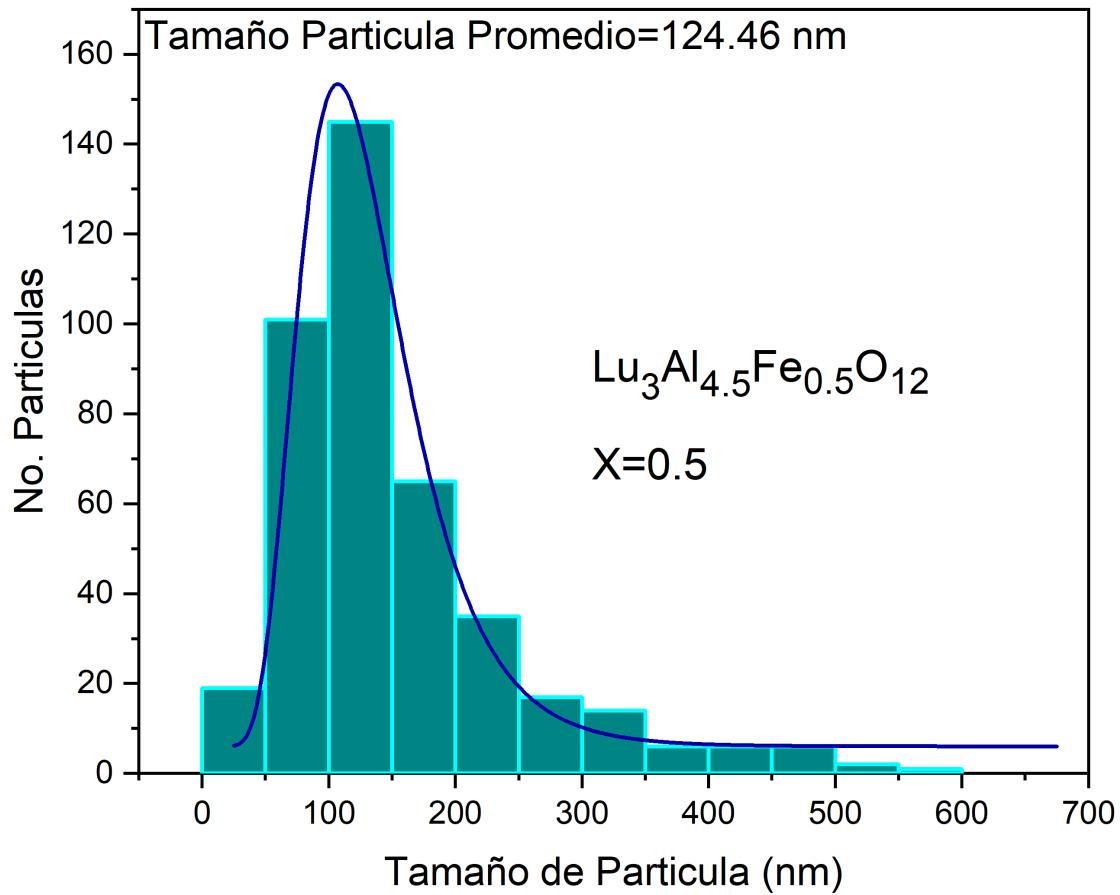


Figura D-2: Distribución del tamaño de partícula para $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{12}$ medida mediante ImageJ

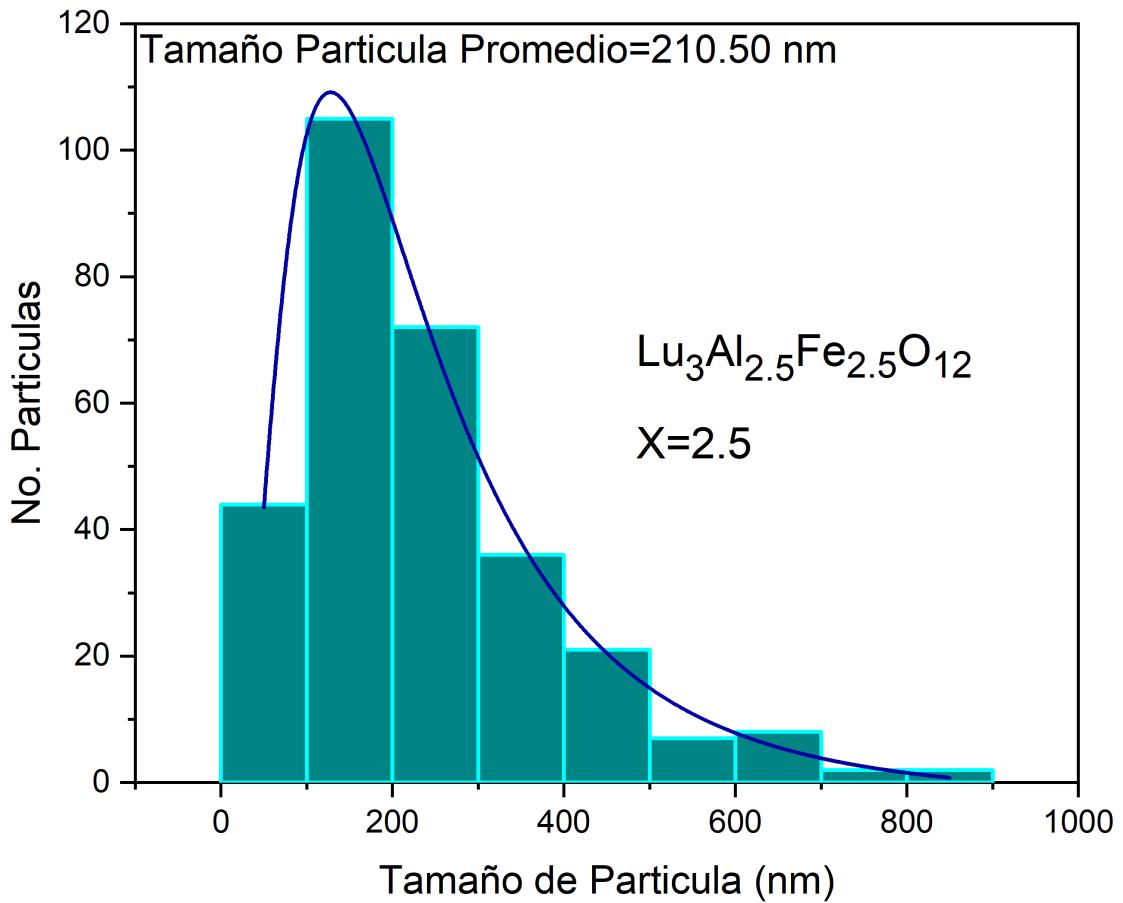


Figura D-3: Distribución del tamaño de partícula para $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{12}$ medida mediante ImageJ

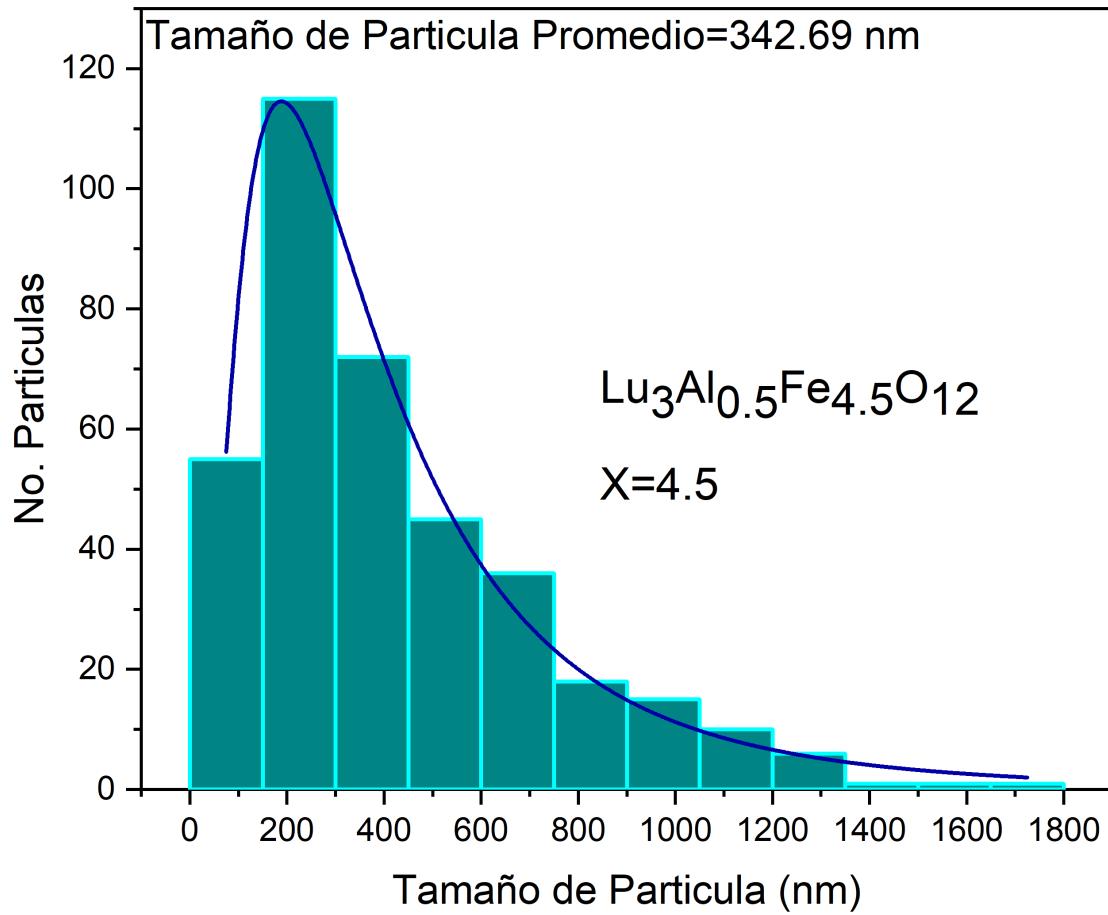


Figura D-4: Distribución del tamaño de partícula para Lu_{3.0}Al_{0.5}Fe_{4.5}O₁₂ medida mediante ImageJ

E EDX

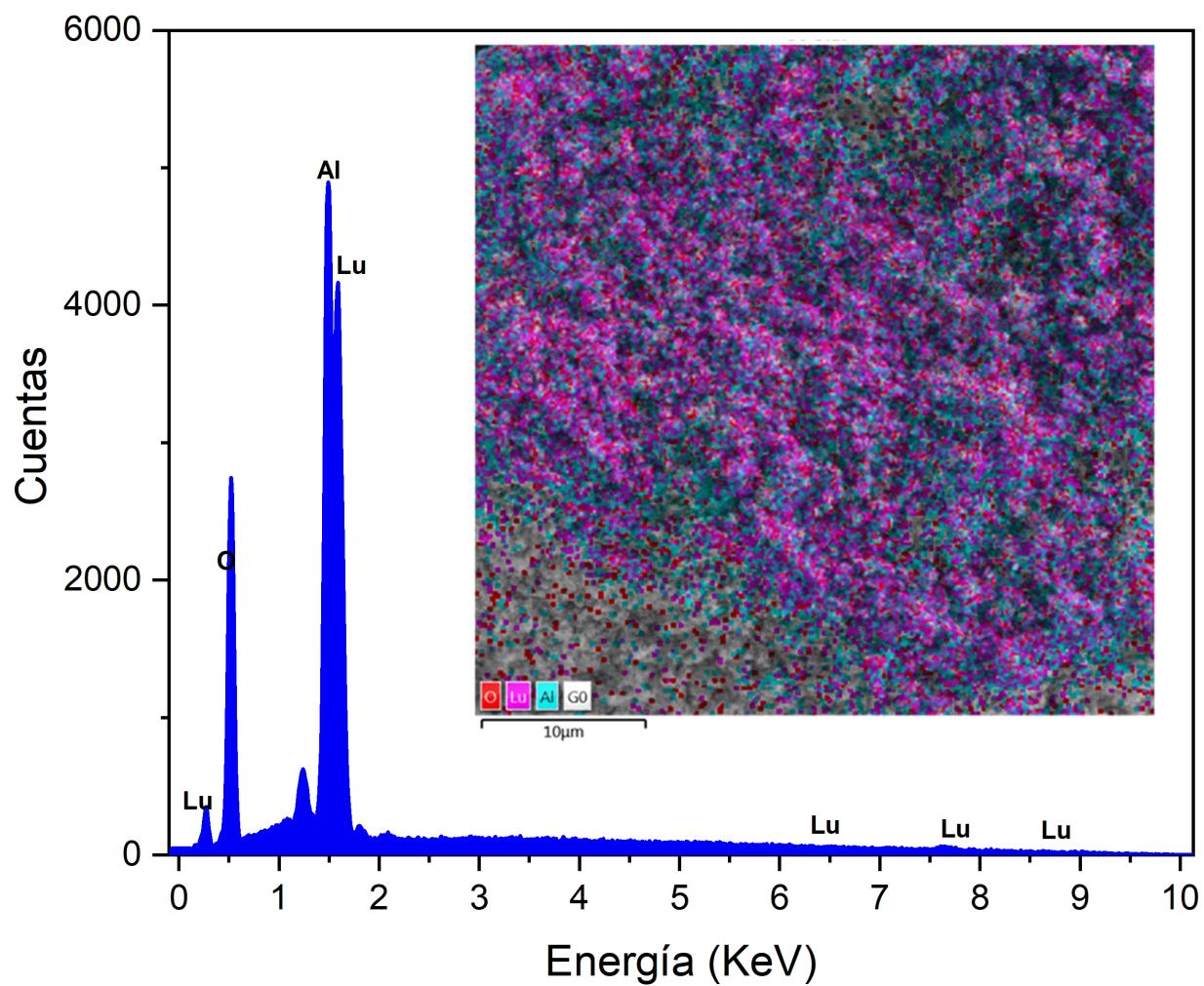


Figura E-1: EDX de $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{5.0}\text{O}_{12}$

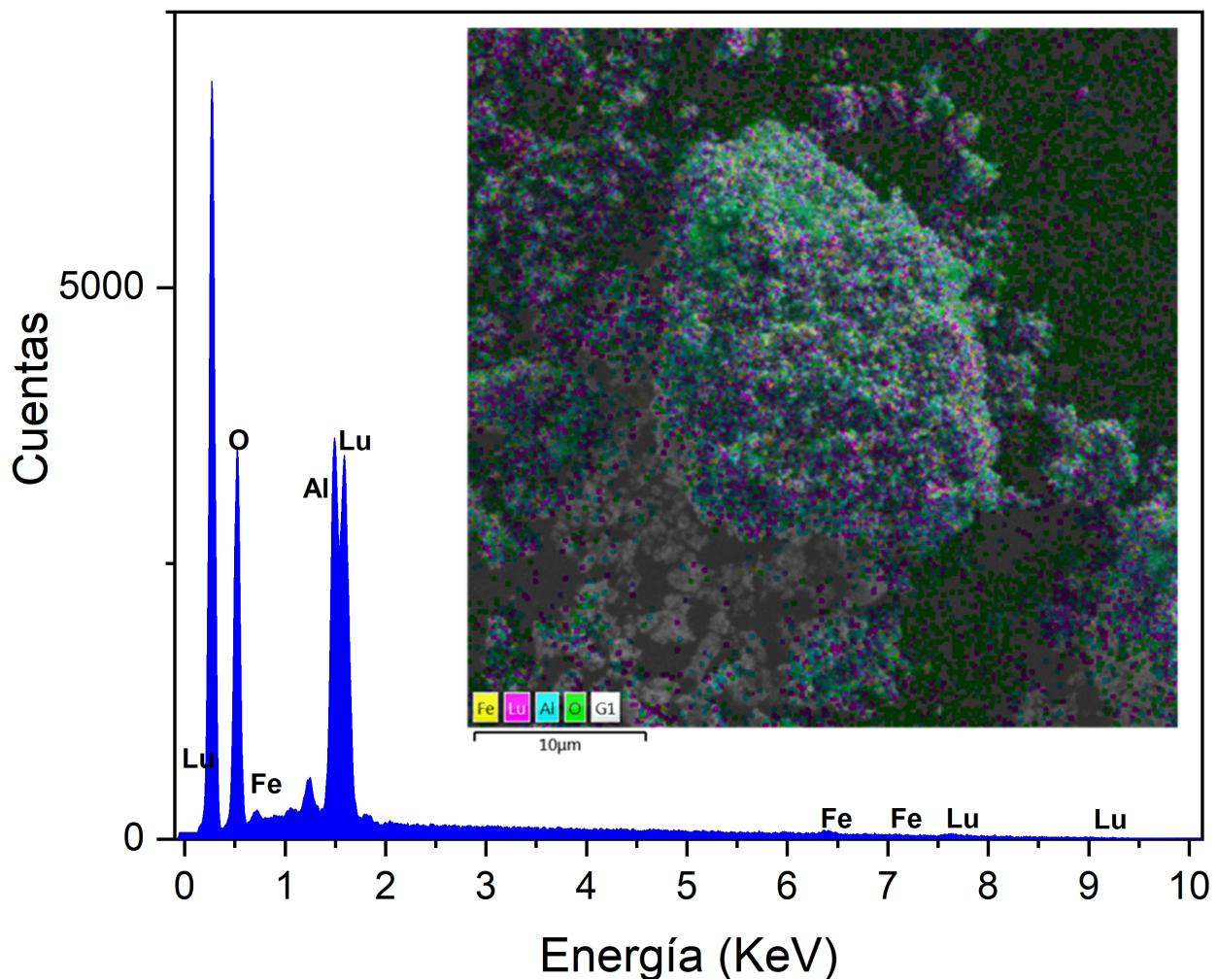


Figura E-2: EDX de $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{12}$

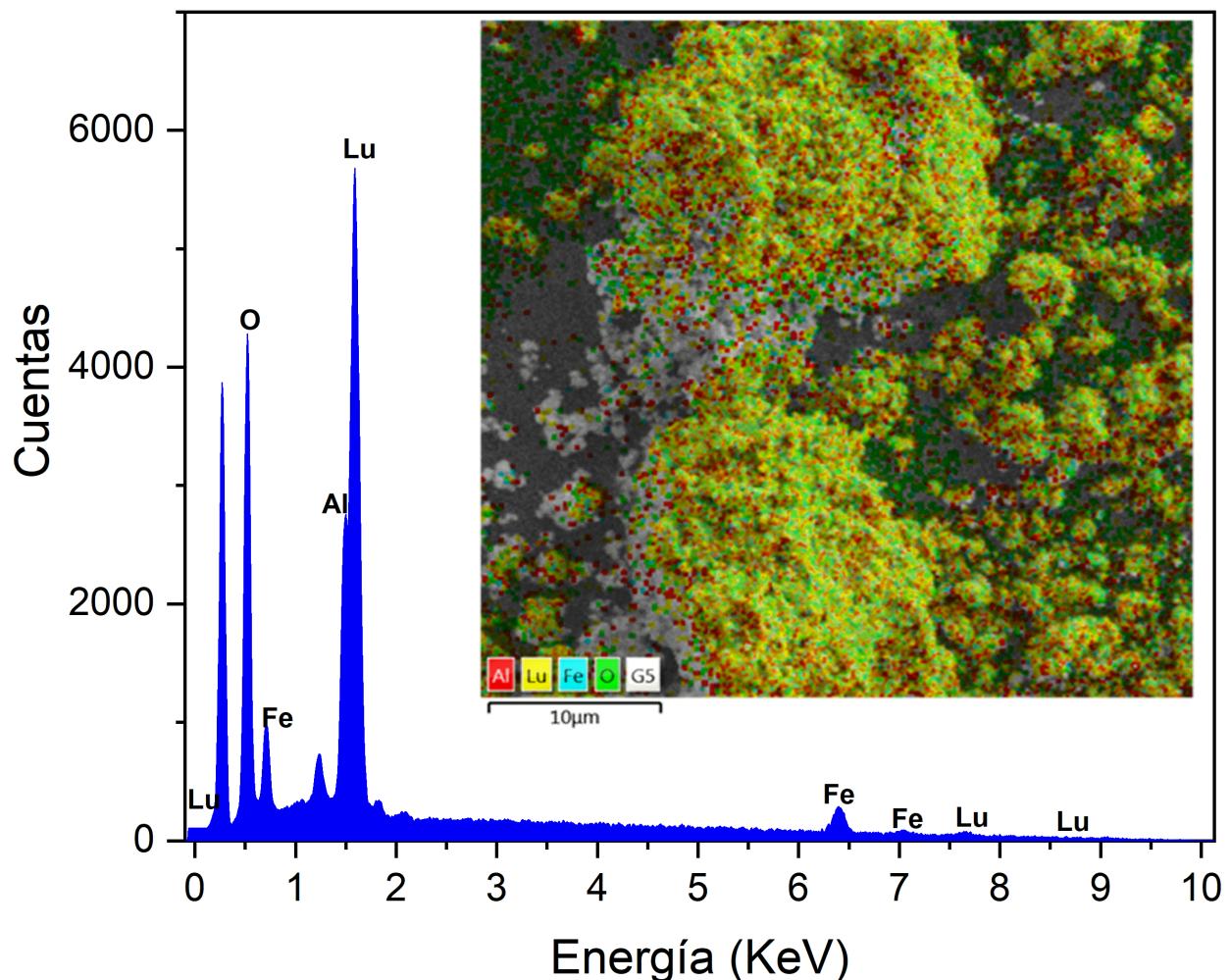


Figura E-3: EDX de $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_{12}$

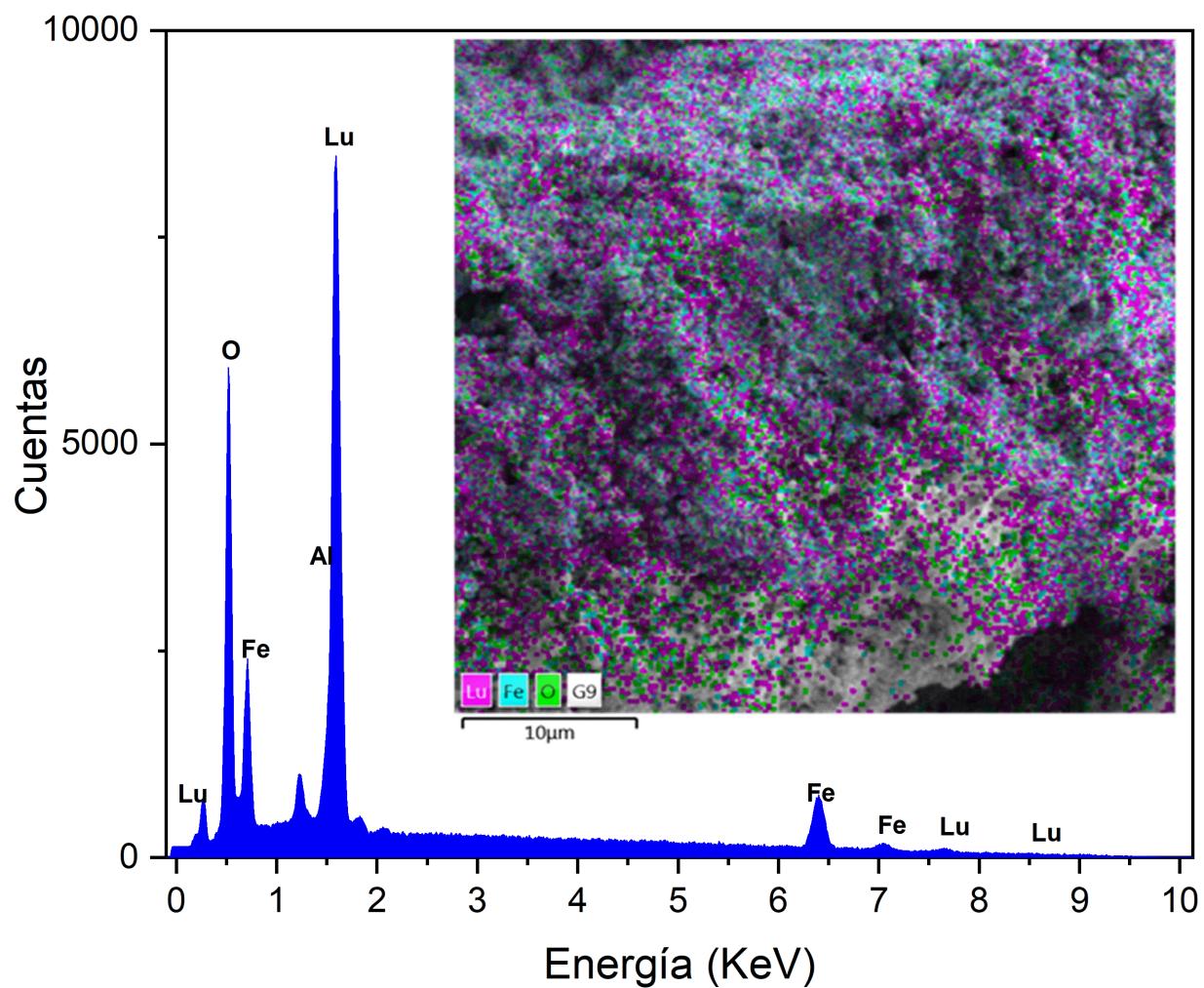


Figura E-4: EDX de $\text{Lu}_{3.0}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{4.5}\text{O}_{12}$