

LUMINISCENCIA DEL FÓSFORO ROJO LaNbO_4 : $\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ SINTETIZADO POR VÍA HÚMEDA

Demonte, Adrián^A

^AÁrea de Química General e Inorgánica, Departamento de Química, Facultad de Ingeniería Química,
Universidad Nacional del Litoral

Área: Ciencias Exactas

Sub-Área: Química

Grupo: X

Palabras clave: LaNbO_4 : $\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$, síntesis, luminiscencia

INTRODUCCIÓN

Los fósforos inorgánicos son materiales que se caracterizan por la emisión de luz en el rango visible y también en otras regiones espectrales. Debido a esto, encuentran aplicación en pantallas de plasma (PDPs) y de cristales líquidos (LDCs), sistemas de imágenes biomédicas, control para la falsificación de billetes y diodos emisores de luz (LEDs), entre otras. Tales fósforos consisten en una red huésped (óxido, oxinitruro, nitruro, haluro, oxihaluro, etc) dopada con iones de tierras raras y/o metales de transición que actúan como centros emisores. Actualmente, el luminóforo rojo comercial es un oxisulfuro de itrio dopado con europio ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$), que no es estable y no tiene una elevada eficiencia. Entre los posibles sustitutos y de especial interés para la generación de luz blanca (WLEDs), Huang y col. (2010) propusieron al óxido LaNbO_4 dopado con Eu^{3+} y co-activado con Bi^{3+} . Esta red huésped se destaca por su gran estabilidad térmica y química, por su baja o nula toxicidad y por sus diferentes variantes estructurales (o polimorfos) en función de la temperatura.

En un trabajo previo (Demonte y Aguiar, 2015), se demostró que existe una estrecha interrelación entre el procedimiento de síntesis del ortonio de lantano y el polimorfo obtenido. Particularmente, el método que combina el uso de soluciones acuosas estables de La (III) y Nb (V), con alcohol polivinílico (PVA) y sacarosa, resultó el más adecuado para estabilizar a temperatura ambiente el polimorfo de alta temperatura de LaNbO_4 , con estructura tipo *Scheelita*. Además, con la combinación de agentes coordinantes y poliméricos seleccionada, se mejoró la retención del dopante Bi^{3+} , problema que ya había sido detectado por Salim (2015) y que habitualmente no es mencionado en la bibliografía. Consecuentemente, en vista de los avances realizados, se propuso extender la aplicación de la síntesis desarrollada para obtener ahora el fósforo rojo LaNbO_4 : $\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ y abordar el análisis de sus propiedades luminiscentes.

OBJETIVOS

En este trabajo se detalla la síntesis y luminiscencia del fósforo rojo LaNbO_4 : $\text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$. Particularmente, se analiza el efecto de la temperatura de calcinación para dos composiciones diferentes de Eu^{3+} y Bi^{3+} .

Proyecto: CAI+D 2011 Materiales luminiscentes y coloreados basados en niobatos y tantalatos de tierras raras.

Director del proyecto: Dra. Silvia Alconchel.

Director del cientibecario: Dra. Silvia Alconchel.

METODOLOGÍA

Los fósforos se prepararon por el método PVA-sacarosa siguiendo el procedimiento publicado anteriormente (Demonte y Aguiar, 2015). Brevemente, el mismo consiste en formular soluciones mezcla de los componentes metálicos con alcohol polivinílico (PVA), sacarosa y ácido láctico, según la composición nominal de la red huésped y el contenido de los dopantes ($\text{La}_{1-x-y}\text{NbO}_4: \text{Eu}^{3+}_x/\text{Bi}^{3+}_y$; $x = 0, 0,01$ y $0,25$; $y = 0, 0,01$ y $0,10$). La solución de europio se preparó por pesada exacta del reactivo Eu_2O_3 (Aldrich 99,5 %) y posterior disolución en HNO_3 . Las mezclas multimetálicas se evaporaron a sequedad y se secaron en estufa a 80°C . Los residuos sólidos obtenidos sin bismuto se calcinaron en mufla a 800 y 1200°C durante 4 h. Mientras que aquellos que incluyeron este dopante se calcinaron sólo a 800°C , notándose al final una coloración superficial amarilla-naranja.

La identificación de todos los fósforos se llevó a cabo por difracción de rayos X (XRD), utilizando un difractómetro Shimadzu XD-D1 y la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Las propiedades luminiscentes se analizaron por espectroscopía de fotoluminiscencia (PLS), empleando un espectrofotómetro Hitachi F-7000, equipado con una lámpara de Xenón de 150 W.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La **Figura 1** muestra los diagramas XRD del fósforo rojo $\text{La}_{0,75}\text{NbO}_4: \text{Eu}^{3+}_{0,25}$ calcinado a distintas temperaturas. Se incluyen además los difractogramas simulados del polimorfo tetragonal y monoclinico de LaNbO_4 , con estructura tipo *Scheelita* y *Fergusonita*, respectivamente. A 800°C se identificó como fase mayoritaria el polimorfo tetragonal estable a alta temperatura (**Fig. 1A**). El ensanchamiento observado a ambos lados del pico máximo centrado en $2\theta \sim 28^\circ$, junto a otras señales, se asignó a la presencia de la forma monoclinica estable a temperatura ambiente. No se detectaron picos correspondientes a Eu_2O_3 ni a otras fases secundarias. Al aumentar la temperatura de calcinación a 1200°C , se hizo evidente la transformación de la forma tetragonal hacia la forma monoclinica, sin observar otras fases (**Fig. 1B**). Estos resultados permiten inferir que el ion activador Eu^{3+} ($x = 0,25$) se ha incorporado en la estructura de la red huésped. Asimismo, el corrimiento observado de los difractogramas hacia ángulos mayores respecto a los patrones indicados en cada caso, afirma lo expuesto anteriormente. La diferencia de radio iónico entre el La^{3+} ($0,116 \text{ nm}$) y Eu^{3+} ($0,107 \text{ nm}$) genera una disminución del espaciado interplanar “d”

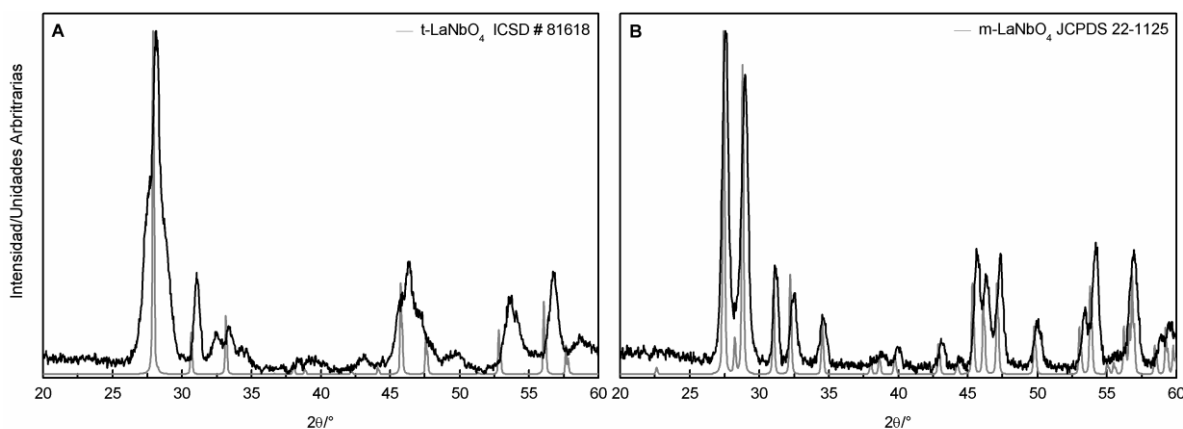


Figura 1: Diagramas XRD del fósforo rojo $\text{La}_{0,75}\text{NbO}_4: \text{Eu}^{3+}_{0,25}$ calcinado a 800°C (A) y 1200°C (B), durante 4 h.

respecto de la matriz sin dopante. Este fenómeno deriva así en un aumento del ángulo “ θ ” conforme a lo establecido por la ley de Bragg ($2d\text{sen}\theta = n\lambda$). Huang y col. (2010) también detallaron un análisis similar para el fósforo $\text{La}_{0,65}\text{NbO}_4: \text{Eu}^{3+}_{0,25}, \text{Bi}^{3+}_{0,10}$, preparado por el método cerámico a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. A diferencia de estos autores, con el método PVA-sacarosa y a $800\text{ }^\circ\text{C}$ se notó que posiblemente no todo el Bi^{3+} se haya incorporado en la red. La coloración naranja observada sobre la superficie del óxido blanco resultante daría cuenta de la segregación del elemento. Este problema de retención del co-activador en la matriz no se percibe visualmente a altas temperaturas de calcinación (Salim, 2015). De igual modo, se interpretaron los resultados correspondientes a los fósforos rojos $\text{La}_{0,99}\text{NbO}_4: \text{Eu}^{3+}_{0,01}$ y $\text{La}_{0,98}\text{NbO}_4: \text{Eu}^{3+}_{0,01}, \text{Bi}^{3+}_{0,01}$. Al disminuir la concentración de los dopantes, los efectos de desplazamientos de las señales XRD y su ensanchamiento, así como también la coloración del óxido con bismuto, fueron significativamente menores.

La **Figura 2** detalla los espectros PL que corresponden al fósforo rojo analizado previamente. Los espectros de excitación (**Fig. 2A**) se caracterizaron por una amplia e intensa señal centrada en 275 nm , atribuida al solapamiento entre las bandas de transferencia de carga $\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ y $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$. Las señales agudas observadas en la región entre 350 y 550 nm , son típicas de las transiciones internas 4f-4f del ion Eu^{3+} . Aquellas de mayor intensidad corresponden a las transiciones ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (394 nm) y ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (465 nm). Por su parte, los espectros de emisión excitados con la banda de transferencia de carga (CTB) (**Fig. 2B**) o con $\lambda = 394\text{ nm}$ (no mostrados), sólo revelaron las señales características del Eu^{3+} correspondientes a las transiciones ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, \text{etc.}$) acorde a su excitación. Particularmente, la emisión a 615 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, dipolo eléctrico) resultó mucho más intensa que la emisión a 596 nm asignada a la transición ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (dipolo magnético), lo que permite concluir que el ion Eu^{3+} ocupó los sitios de la red t/m- LaNbO_4 con asimetría. El efecto del aumento de la temperatura de calcinación se vio reflejado en un importante aumento de la intensidad de todas las señales. Mientras que, el descenso en el contenido de Eu^{3+} ($x = 0,01$) provocó una disminución de las intensidades, detectándose además la emisión azul de la matriz con excitación CTB. Tal emisión fue registrada a $\sim 400\text{ nm}$ con una intensidad máxima para $x = 0$, en concordancia con otros autores (Hsiao y col., 2007; Naidu y col. 2012; Salim, 2015). Esta emisión azul decreciente con el aumento del contenido de Eu^{3+} se debe a una transferencia de la energía absorbida por la matriz hacia el emisor rojo.

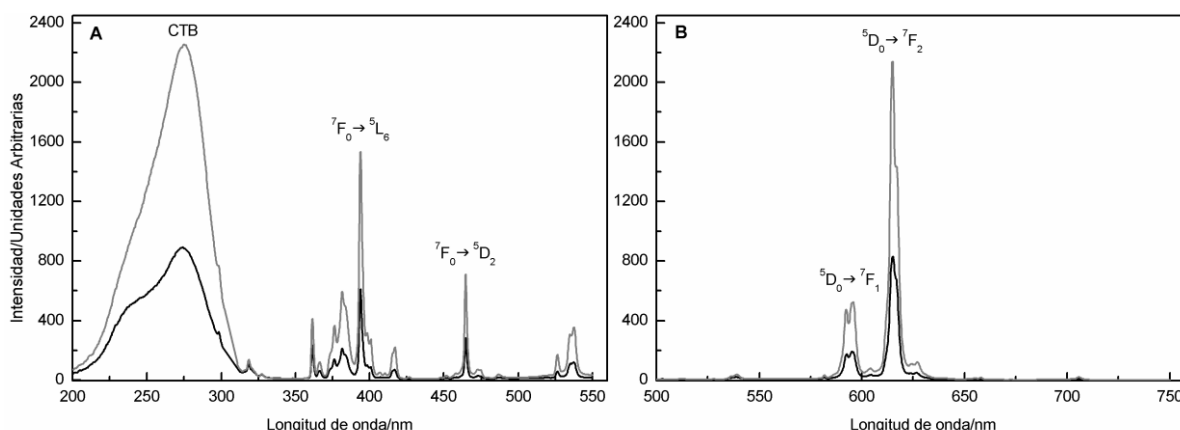


Figura 2: Espectros PL del fósforo rojo $\text{La}_{0,75}\text{NbO}_4: \text{Eu}^{3+}_{0,25}$ calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (línea negra) y $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (línea gris), durante 4 h. (A) Excitación ($\lambda_{\text{EM}} = 615\text{ nm}$) y (B) Emisión ($\lambda_{\text{EX}} = 275\text{ nm}$).

La incorporación de un co-activador o sensibilizador de la luminiscencia, tal como el ion Bi^{3+} , analizada sólo para una temperatura de calcinación de 800 °C, introdujo principalmente cambios en los espectros de excitación. Para las dos composiciones preparadas, $\text{La}_{0,65}\text{NbO}_4: \text{Eu}^{3+}_{0,25}, \text{Bi}^{3+}_{0,10}$ y $\text{La}_{0,98}\text{NbO}_4: \text{Eu}^{3+}_{0,01}, \text{Bi}^{3+}_{0,01}$, se registró una banda adicional a 300 nm asignada a la transferencia de carga $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$. Esta banda fue de mayor intensidad que la CTB de la matriz. Por ende, utilizando esta longitud de onda como excitación fue posible aumentar la intensidad de emisión de luz roja respecto al fósforo no dopado con Bi^{3+} . Este comportamiento fue también informado por Huang y col. (2010) y Freiria y col. (2016), con diferencias en cuanto a la relación entre composición e intensidades de la banda de transferencia de carga $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$.

CONCLUSIONES

El método de síntesis PVA-sacarosa resultó exitoso para sintetizar el fósforo rojo $\text{LaNbO}_4: \text{Eu}^{3+}/\text{Bi}^{3+}$ con composiciones variables y diferentes estructuras predominantes de la red huésped. En base al análisis efectuado se demostró que los iones La^{3+} fueron sustituidos por el activador Eu^{3+} , dando la emisión roja característica y suprimiendo la emisión azul de la matriz LaNbO_4 para $x = 0,25$. El co-activador Bi^{3+} , también incorporado en la red, extendió e intensificó la excitación en la región del ultravioleta cercano. Sin embargo, se notaron dificultades en cuanto a su retención en función de la temperatura de calcinación. Las mismas podrían explicar ciertas diferencias en los espectros PL publicados y por ende en su interpretación.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Demonte, A., Aguiar, A.**, 2015. Síntesis, polimorfismo y dopantes en LaNbO_4 . XIX Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Universidad Nacional del Litoral. Grupo X, Resumen extendido 4.1.5.
- Freiria G., Nassar E., Verelst M., Rocha L.**, 2016. Influence of the electrostatic filter field on particle size control of $(\text{La}_{0,98}\text{Eu}_{0,01}\text{Bi}_{0,01})\text{NbO}_4$ red phosphor prepared using spray pyrolysis. *Journal of Luminescence*, 169, 844-849.
- Hsiao Y., Fang T., Chang Y.S., Chang Y.H., Liu C., Ji L. Jywe W.**, 2007. Structure and luminescence properties of LaNbO_4 synthesized by sol-gel process. *Journal of Luminescence*, 126, 866-870.
- Huang, J., Zhou, L., Liang, Z., Gong, F., Han, J., Wang, R.**, 2010. Promising red phosphors $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ for LED solid-state lighting application. *Journal of Rare Earths*, 28, 356-360.
- Naidu S., Boudin S., Varadaraju U., Raveau B.**, 2012. A crystal chemical approach to tuning of emission properties in rare earth doped ternary niobates. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 1088-1093.
- Salim, M.F.**, 2015. Estudio de niobatos luminiscentes dopados con bismuto. Trabajo Final (tesina) de la carrera de Licenciatura en Química, Universidad Nacional del Litoral.