

Síntesis de pigmentos luminiscentes de aluminatos de tierras raras con estructura perovskita

Chávez García María de Lourdes*, Barrera González Adail, Aguillón Rodríguez Paola,
Alejo Hernández Moisés Alejandro, Rodríguez González Abigail, Vera Sánchez Mayra

Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio de Cerámica, Facultad de Química. Av. Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: marilu@unam.mx

Recibido:

04/agosto/2019

Aceptado:

08/septiembre/2019

Palabras clave:

Perovskita, pigmento,
luminiscencia

Keywords:

Perovskite, pigment,
luminescence

RESUMEN

El propósito de este trabajo fue la síntesis de nuevas composiciones con estructura tipo perovskita con propiedades de color y luminiscencia, de: $\text{Pr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$, $\text{Eu}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$, $\text{Gd}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$, $\text{Er}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$, por medio de la metodología de combustión de geles, el proceso se optimizó para desarrollar una combustión efectiva. Los pigmentos se caracterizaron para una estructura de tipo perovskita por difracción de rayos X de polvos (DRX) y espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR). La coloración de los pigmentos de $\text{Pr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$ fue amarilla, $\text{Eu}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$ y $\text{Gd}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$ blanca y $\text{Er}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$, rosa, con un tamaño de partícula de 43 a 54 nm. Los pigmentos se aplicaron sobre piezas cerámicas sin vidriar, hasta la temperatura máxima de este estudio de 900°C, comprobando su termoestabilidad. Los pigmentos al exponerlos a luz UV mostraron luminiscencia a longitudes de 254 nm y 365 nm.

ABSTRACT

The aim of this work was the synthesis of new ceramic pigments with perovskite structure: $\text{Pr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$, $\text{Eu}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$, $\text{Gd}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$, $\text{Er}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$, by the gel combustion methodology; this process was optimized to obtain effective combustion of the gel. The products obtained were characterized by X-ray diffraction (DRX) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The color observed for $\text{Pr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$ was yellow; for $\text{Eu}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$ and $\text{Gd}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$ white and for $\text{Er}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$ pink; with crystal size of 43-54 nm. The pigments were applied on unglazed ceramic pieces, to observe their thermostability at 900°C maximum temperature of this work. The pigments exposed to UV light were luminescence to wavelength of 254 nm and 365 nm.

Introducción

La demanda de pigmentos cerámicos con toxicidad baja o nula es un campo de investigación que está creciendo, en especial en los esmaltes para revestimientos de cerámicas para paredes y pisos, así como de cuerpo de gres porcelánico sin esmaltar (Costa et al., 2009). En México, la industria de los pigmentos y colorantes ha representado el 4% de la industria química nacional, la cual está unida fuertemente a las importaciones, creando un déficit comercial mayor a los EUA \$ 100 mil al año. La industria nacional de pigmentos se ha sustentado en los derivados del TiO_2 , con una representación del 87.6% de la producción total, mientras los pigmentos orgánicos el 12.4%, en 2018 (ANIQ). Por lo que, nuestro país requiere el panorama de los colorantes con investigación de pigmentos nuevos.

Los materiales cerámicos, con base en tierras raras están siendo investigados, debido a la versatilidad de la composición en sus estructuras, lo que los hacen adecuados en aplicaciones avanzadas en: pigmentos, fotoluminiscencia, magnéticas, materiales termo resistentes y catálisis, por mencionar algunas. Dentro de este campo no son muchas las investigaciones con tierras raras para el desarrollo de pigmentos cerámicos y la obtención de nuevos fotoluminiscentes. Los cuales podrían sustituir algunos tóxicos, debido a que la mayoría se preparan, con base en cationes de metales de transición como son el cobalto, el cromo, níquel, entre otros muchos. Y, con métodos novedosos de síntesis como la combustión de geles, en comparación con el tradicional método cerámico, el cual consume energía, generadora de contaminación (Chen et al., 2018; Lopjur et al., 2016).

Los aluminatos de tierras raras están siendo una alternativa en la obtención de pigmentos cerámicos nuevos con propiedades adicionales como la luminiscencia y sin toxicidad. En los materiales, las tierras raras imparten propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, catalíticas, dando valor estratégico, por lo que a nivel mundial han sido y continuarán siendo fundamentales para la sustentabilidad energética del futuro. Debido a su relevancia en nuestro país se han desarrollado innovaciones científicas en la búsqueda de tierras raras para su explotación (Coordinación de Innovación y Desarrollo). Los aluminatos de tierras raras con estructura de perovskita han sido estudiados por sus aplicaciones electrónicas, magnéticas, ópticas, y estructurales; en comparación con sus propiedades pigmentantes, los cuales son escasos (Grazenaite, 2018).

Los aluminatos de tierras raras son materiales funcionales inorgánicos con propiedades multifuncionales con aplicaciones extraordinarias y amplias.

La perovskita de GdAlO_3 con 4% at de Eu^{3+} fue sintetizada por primera vez, por reacción en estado sólido en pastillas (sobre los 90 MPa) a temperaturas aproximadas de 1350°C por 5 a 6 h en aire para investigar sus propiedades luminiscentes termoestables (Lopjur et al., 2016). Desde el punto estructural la perovskita ofrece ventajas debido a que los dos sitios catiónicos, en el caso del GdAlO_3 , del Gd y el Al para la sustitución aliovalente, lo que ayuda en la creación de sitios vacantes, en donde se alojen otro tipo de cationes, como son el Eu^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} en los sitios de Gd^{3+} y, en los de Al^{3+} por Cr^{3+} (Matos et al., 2010), perdiendo una serie de combinaciones creando un abanico de propiedades en el caso presente, de color y luminiscencia (Droseros et al., 2019).

El propósito de este trabajo fue investigar nuevas composiciones de aluminatos de tierras raras, por medio del método de combustión de geles, por el ahorro energético que significa, para estudiar sus propiedades de color y luminiscentes. Su caracterización se hará por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR), lámpara de UV y aplicación del color sobre piezas cerámicas sin vidriar.

Método gel-Combustión

El método de combustión de geles produce polvos finos de tamaño nanométrico, homogéneos y de pureza alta; su procesamiento se lleva a cabo a temperaturas de bajas, con tiempos cortos de reacción y montaje experimental sencillo, lo que conlleva costos bajos de síntesis. En comparación con otras metodologías, como cerámico o de estado sólido, cuyo requerimiento son temperaturas superiores a los 1000°C y tiempos prolongados de reacción. El método de combustión parte, de preferencia de los nitratos metálicos, disueltos en agua, junto con un combustible orgánico, como la urea, que es uno de los más utilizados, la reacción se desarrolla con agitación continua de 30 a 50°C hasta la formación de un gel. A continuación el sistema se somete a la temperatura de combustión de la urea a, aproximadamente, a 500°C , hasta la ignición, con la generación de una llama brillante que se propaga en el sistema en segundos, finalmente se obtiene una espuma sólida, la cual se moltura para su caracterización (Chavarriaga Miranda & Restrepo Baena, 2017).

Metodología

Material

Los reactivos utilizados fueron grado analítico: óxido de gadolinio, Gd_2O_3 ; óxido de europio, Eu_2O_3 ; óxido de erbio Er_2O_3 ; óxido de praseodimio, Pr_2O_3 nitrato de aluminio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Agua desionizada, H_2O ; ácido nítrico, HNO_3 ; alúmina, Al_2O_3 y, urea CH_4NO_2 , como combustible.

Equipo

Difracción de rayos X de polvos (DRX)

La caracterización de las fases se realizó, en un difractómetro Siemens D5000, radiación de $\text{CuK}\alpha 1$ filtrada con Ni, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, con una constante de tiempo de 0.4 s, una constante de paso angular de 0.02 a 30 Kv y 25 mA, de 10° a 70° de 2θ .

El tamaño de las partículas se calculó con la ecuación de Scherer:

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$$

Ecuación 1. Ecuación de Scherer.

donde k es la constante de Scherer (0.94), λ es la longitud de onda de los rayos X (1.54060 \AA), B es el ancho medio máximo, θ es el ángulo de Bragg de la señal con intensidad más alta del difractograma (Upadhyay et al., 2015).

Espectroscopía de absorción infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La identificación de los modos de vibración, de los compuestos, se efectuó en un equipo Fourier, Bruker Vector 22 FTIR, en infrarrojo medio de 4000 a 400 cm^{-1} .

Síntesis 1. Al_2O_3 con 4 g urea

La síntesis de $\text{Pr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$ y $\text{Eu}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$ se inició con el pesaje estequiométrico de los óxidos metálicos; los cuales se disolvieron con HNO_3 adicionado por goteo, con agitación constante, hasta su disolución, figura 1a. Con adición posterior de agua desionizada y 4g de urea como combustible; la agitación se continuó con calentamiento a 40°C para promover la formación de un gel, una vez obtenido, el sistema se sometió a la temperatura de combustión de la urea, aproximadamente a los 500°C , figura 1b. Al cabo de 5 min se inició la ignición del gel, con una flama débil que se propagó por el sistema, figura 1c, para finalmente obtener, en unos segundos, la formación de una espuma seca, figura 1d. La cual se molturó para la caracterización del producto sólido por DRX y FTIR.

Síntesis 2. Al_2O_3 con 8 g urea

Síntesis 3. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ con 10 g urea

En un segundo intento, por encontrar las condiciones de síntesis y mejorar la reacción, debido a que la combustión para la síntesis de los compuestos: $\text{Pr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$, $\text{Eu}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$, con alúmina y 4 g de urea, no se observó la flama esperada, se decidió aumentar la cantidad de combustible a 8 g. Con estas condiciones se presentó una flama más intensa, aunque la espuma seca no mostró homogeneidad, con porciones de los óxidos

precursores sin reacción. Con el objetivo de concretar la síntesis se aumentó a 10 g la cantidad de urea y se substituyó la alúmina por nitrato de aluminio. A partir de estas condiciones se obtuvo la combustión esperada con una flama brillante y la formación de una espuma seca homogénea, de forma casi instantánea. Con esta metodología y condiciones se sintetizaron los compuestos de $\text{Er}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$ y $\text{Gd}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$. El producto sólido de cada una de las reacciones se caracterizó por FTIR y DRX, para hacer el seguimiento y comprobar la eficiencia de los procedimientos empleados.



a) b) c) d)

Figura 1. Método de combustión de geles en la obtención de los pigmentos.

Los compuestos sintetizados por combustión de geles, fueron sometidos a 900°C , durante 12 h, para finalizar la cristalización, para ser estudiados por DRX y FTIR.

Resultados y discusión

Caracterización

Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización del $\text{Pr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$ por DRX, no fue sencilla debido a que son composiciones nuevas, el análisis de las señales se identificaron, con una fase de composición de tipo perovskita: $\text{Pr}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{AlO}_3$ ($d_{hkl}(\text{Å}): 3.760_3, 2.652_x, 1.880_3$; JCPDS 04-014-2973), figura 2. La caracterización del $\text{Eu}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$, por DRX, fue similar a las de europio praseodimio, las distancias interplanares se definieron en coincidencia con la de una fase perovskita del tipo $\text{Gd}_{0.05}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ ($d_{hkl}(\text{Å}): 2.637_x, 3.735_8, 1.520_3$; JCPDS 00-064-0716), figura 2.

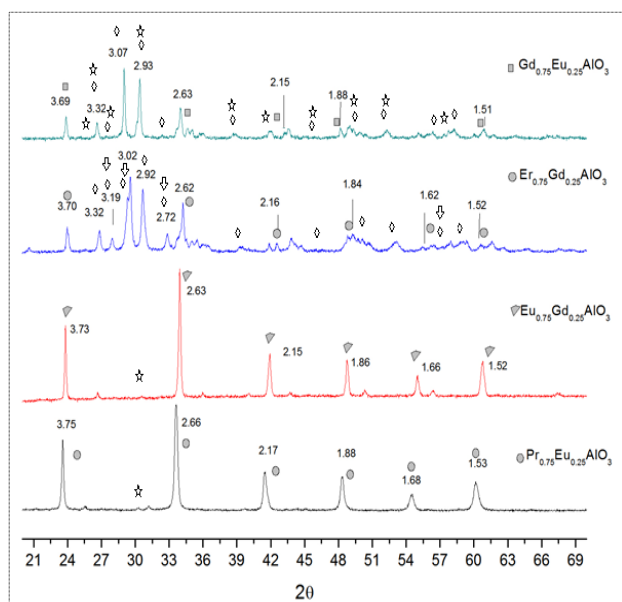
En la composición $\text{Gd}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$ se obtuvo una mezcla de fases, con la perovskita deseada, con las señales de una fase de composición de $\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{AlO}_3$ ($d_{hkl}(\text{Å}): 2.636_x, 3.732_5, 2.620_3$; JCPDS 04-014-2973), junto con las señales de los óxidos precursores, de Gd_2O_3 ($d_{hkl}(\text{Å}): 2.961_x, 2.820_7, 2.752_7$, JCPDS 00-012-0474) y Eu_2O_3 ($d_{hkl}(\text{Å}): 2.976_8, 2.843_8, 2.778_x$; JCPDS 00-034-0072), figura 2.

El difractograma del $\text{Er}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$ se identificó con ErAlO_3 ($d_{hkl}(\text{Å}): 3.710_5, 2.611_x, 2.581_3$; JCPDS 00-024-

0396), y la mezcla de las fases de los óxidos precursores de gadolinio y erbio: ($d_{hkl}(\text{Å})$: 2.961_x; 2.820₇; 2.752₇; JCPDS 00-012-0474) y ($d_{hkl}(\text{Å})$: 2.637₄; 3.045_x; 1.864₄; JCPDS00-008-0050), respectivamente.

Los cuatro pigmentos estudiados presentaron las señales características de una fase de estructura de tipo perovskita; sólo las composiciones $\text{Gd}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$ y $\text{Er}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$, estuvieron acompañadas de los óxidos precursores, que, al ser sometidas a temperatura, de 900°C, por 12 h, sus señales mostraron por DRX una disminución, indicativas de que, la temperatura no fue suficiente.

La metodología empleada se mejoró, por medio del uso de un 100% y 150% más de la cantidad de urea calculada teóricamente; debido a las pérdidas de la misma, debido a que las reacciones se llevaron a cabo de forma abierta por medio de un mechero Bunsen en una campana de seguridad. El cambio de reactivo al nitrato de aluminio ayudó en la solubilidad y dispersión homogénea en la formación del gel, lo que ayudó en la disminución de la energía de activación de la combustión, en vez de usar alúmina como precursor que es una sustancia refractaria difícil de reaccionar.



◇ Gd_2O_3 ; ☆ es Eu_2O_3 ; ▽ es Er_2O_3

Figura 2. Difractogramas de rayos X de los pigmentos sintetizados después de la calcinación 900°C, 12 h.

Espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR)

El análisis FTIR para $\text{Eu}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$ y $\text{Pr}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$ con alúmina y nitrato de aluminio, como precursores, con 10g de urea, figura 3(c-f), mostró señales entre 650 cm^{-1} y 700 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones de estiramiento, relacionadas a los enlaces M-O; las bandas en 498 y 512 cm^{-1} se correlacionaron al enlace debidas a Eu-O, 400 cm^{-1} al Gd-O y 423 cm^{-1} al Pr-O (Upadhyay et al.,

2015). Por medio de los espectros se comprobó que la síntesis, con el nitrato de aluminio tuvo un desempeño mejor, que con la alúmina.

Los $\text{Gd}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$ $\text{Er}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$, por FTIR, figura 3(a y b), preparados con el nitrato de aluminio y 10g de urea, mostró señales a 535 y 587 cm^{-1} atribuidas a las vibración de los enlaces Gd-O; a 435 cm^{-1} del Eu-O; en 552 cm^{-1} del Er-O y a 437 cm^{-1} para Gd-O. Así como, las bandas situadas a menos de 600 cm^{-1} se relacionaron a las interacciones M-O, (M = Gd^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} y Eu^{3+} (Saine & Husson, 1984). En cuanto a las señales múltiples se atribuyeron a los precursores, debido a que la temperatura de cristalización no fue suficiente.

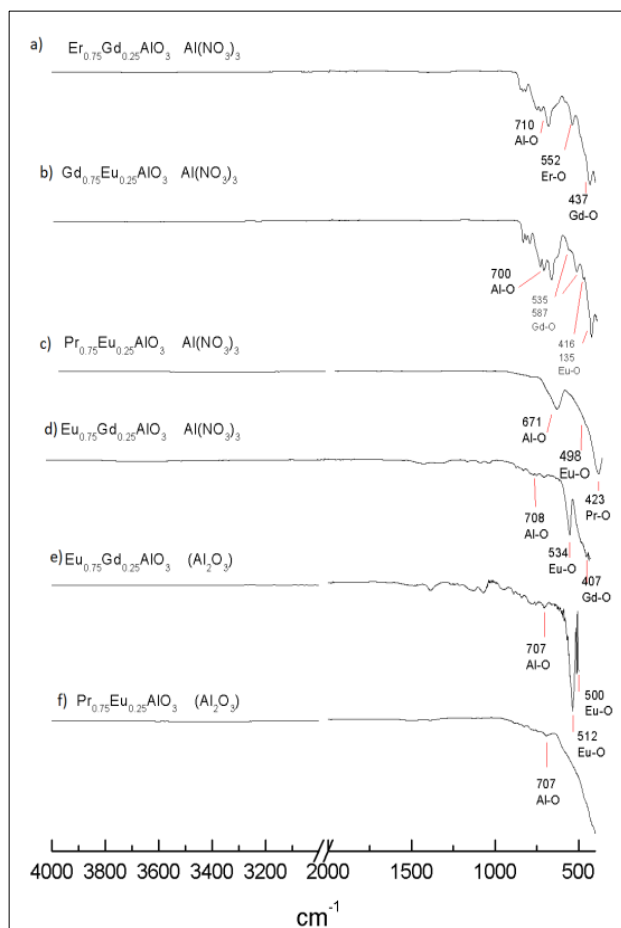


Figura 3. Espectros FTIR para los pigmentos a 900°C, 12h, con 10 g de urea.

Coloración y luminiscencia

Las propiedades de los pigmentos cambiaron con relación a las condiciones experimentales de síntesis, según se observa en la tabla 1. En el caso del pigmento de $\text{Pr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$ la coloración y la luminiscencia presentó un color marrón, junto con la ausencia de luminiscencia, cuando se usó alúmina tanto con 4 g, como con 8 g de urea. Al cambiar de alúmina al nitrato de aluminio como

precursor, junto con un aumento de la urea a 10 g, su coloración se tornó de marrón a amarillo y presentó luminiscencia, expuesto a luz UV de 254 nm.

En cuanto al pigmento $\text{Eu}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$, tuvo una coloración blanca, con luminiscencia a 254 nm, independiente de las condiciones de reacción, tabla 1. El $\text{Gd}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$ presentó una coloración blanca y el $\text{Er}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$ rosa, ambos fueron luminiscentes a 365 nm, tabla 2.

Tabla 1. Características de coloración y luminiscencia para $\text{Pr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$ y $\text{Eu}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$.

Metodología	Pigmento	Luminiscencia a $\lambda=254\text{nm}$.	Pigmento	Luminiscencia a $\lambda=254\text{nm}$.
	$\text{Pr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$		$\text{Eu}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$	
4g Urea y Al_2O_3		No presenta.		
8g Urea y Al_2O_3				
10g Urea y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$				

Tabla 2. Características de coloración y luminiscencia para $\text{Er}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$ y $\text{Gd}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$.

Metodología	Pigmento	Luminiscencia $\lambda=365\text{nm}$.	Pigmento	Luminiscencia $\lambda=254\text{nm}$.
	$\text{Gd}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$		$\text{Er}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$	
10g Urea y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$				

Aplicación sobre cerámica

Los pigmentos de $\text{Pr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$, $\text{Eu}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$, $\text{Gd}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$, $\text{Er}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$ se aplicaron en piezas cerámicas sin vidriar, a 900°C , por 48 h, con el objetivo de probar su termoestabilidad, una de las características de los pigmentos cerámicos.



Figura 4. Pigmentos sobre cerámica, a 900°C .

El estudio de los pigmentos sobre las superficies cerámicas fue exitoso, debido a que su color es estable térmicamente hasta la temperatura máxima del estudio presente a los 900°C , figura 4; lo que indicó que no se dio una reacción sobre el medio utilizado, estas dos características son importantes en un pigmento.

Conclusiones

Se sintetizaron nuevas composiciones de perovskitas cúbicas: $\text{Pr}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$, $\text{Eu}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$, $\text{Gd}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$ y $\text{Er}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$, por el método de combustión de geles. Confirmadas por sus análisis de DRX y FTIR.

El color de los pigmentos de $\text{Pr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$ amarillo, $\text{Eu}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$ blanco, $\text{Gd}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$ blanco $\text{Er}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$ rosa, fue estable hasta los 900°C , temperatura máxima de este trabajo. En cuanto a la coloración del $\text{Pr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$ cambió de marrón a amarillo, en función de las condiciones de reacción. Los cuatro pigmentos a longitudes de onda 254 nm y 365 nm mostraron comportamiento fotoluminiscente. Las perovskitas se aplicaron como pigmentos sobre piezas cerámicas sin vidriar, soportando la temperatura máxima de este trabajo de 900°C , sin cambio de color, ni reacción superficial en el medio, lo que comprobó su termoestabilidad.

Las perovskitas $\text{Gd}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{AlO}_3$ y $\text{Er}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{AlO}_3$, por DRX y FTIR, presentaron señales adicionales de los óxidos precursores, por lo que se sugiere aumentar la temperatura y el tiempo de cristalización hasta la obtención de una fase.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento del Proyecto PAPIME (DGAPA PE2077189) y del Proyecto PAIP (5000-9038) de la Facultad de Química ambos de la UNAM. Los autores agradecen a la M. en C. Salcedo y a la Q. Gutiérrez, de la USAI, Facultad de Química, UNAM.

Referencias

- ANIQ - Anuario Estadístico de la Industria Química, Volumen y producción Pigmentos y cerámicos. (n.d.). Retrieved July 1. (2019). from http://www.aniq.org.mx/webpublico/notas/anuarioesta_disticoiq.asp
- ANIQ-Estadísticas de la IQ. (n.d.). Retrieved July 1. (2019). From http://www.aniq.org.mx/webpublico/Informacion_IQ.asp#home. *Coordinación de Innovación y Desarrollo - UNAM*. (n.d.). Retrieved July 1, 2019, from http://www.innovacion.unam.mx/comunicado_114.html

Chavarriaga Miranda, E. A., & Restrepo Baena, O. J. (2017). Obtención de Pigmentos Inorgánicos para la Industria Cerámica por Síntesis Alternativa de Combustión en Solución. *Scientia et Technica*, 20, 3, 234.

Chen Q., Li J., & Wang W. (2018). Synthesis and luminescence properties of Tb³⁺/Eu³⁺ co-doped GdAlO₃ phosphors with enhanced red emission. *Journal of Rare Earths*, 36, (9), 924–930. <https://doi.org/10.1016/J.JRE.2018.01.014>

Coordinación de Innovación y Desarrollo-UNAM. (Accesed: 1st July 2019). Available at http://innovacion.unam.mx/comunicado_114.html.

Costa C., Ribeiro M.J., Hajjaji W., Seabra M.P., Labrincha J.A., Dondi M., Cruciani G. (2009) Ni-doped hibonite (CaAl₁₂O₁₉): A new turquoise blue ceramic pigment, *Journal of the European Ceramic Society* 29, 2671-2678.

Droseros N., Dănekamp B., Tsokkou D., Boix P. P., Banerji N. (2019). Charge injection and trapping at perovskite interfaces with organic hole transporting materials of different ionization energies. *APL Materials*, 7 (4).

Grazenaite E., Jasulaitiene V., Ramanauskas R., Kareiva A. (2018). Sol-gel synthesis, characterization and application of lanthanide-doped cobalt chromites (CoCr_{2-x}Ln_xO₄; Ln = Tm³⁺ and Yb³⁺). *Journal of the European Ceramic Society*, 38 (9), 3361–3368.

Lojpur V., Čulubrk S., Medić M., Dramicanin M. (2016). Luminescence thermometry with Eu³⁺ doped GdAlO₃. *Journal of Luminescence*, 170, 467–471.

Matos M.G., Calefi P.S., Ciuffi K.J., Nassar E.J. (2011). Synthesis and luminescent properties of gadolinium aluminates phosphors. *Inorganica Chimica Acta*, 375, (1), 63–69.

Saine M. C., Husson E. (1984). Etude vibrationnelle d'aluminates et de gallates de terres rares-IV. Aluminates de samarium et d'euporium. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 40 (8), 733–738.

Upadhyay K., Tamrakar R. K., Dubey V. (2015). High temperature solid state synthesis and photoluminescence behavior of Eu³⁺ doped GdAlO₃ nanophosphor. *Superlattices and Microstructures*, 78, 116–124.